

GENERACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN EL OLOTE, MEDIANTE LA OXIDACIÓN EN HÚMEDO

OBTAINING OF ORGANIC COMPOUNDS, THROUGH THE WET OXIDATION OF CORNCOB

JHON ALEXANDER CÓRDOBA, MSc¹, EZEQUIEL DELGADO, PhD², GUILLERMO TORÍZ, PhD²

RESUMEN

Se examinó la conversión química del olate para obtener productos químicos de valor que se pueden usar como base en la producción de fertilizantes. La conversión química consistió en una etapa de oxidación húmeda en medio alcalino, usando H_2O_2 , a presión (siete y nueve bares), temperaturas de 150°C y 170°C, con tiempos de 60 y 90 minutos. De las variables analizadas (pH, temperatura, tiempo, presión, hidromódulo y concentración de oxidante), se encontró que desde el punto de vista estadístico, el tiempo de reacción es la única variable que tiene un efecto significativo sobre el incremento de los grupos carboxílicos. Esta investigación demostró que es posible dar un valor añadido a un residuo agrícola de bajo costo como el olate, obtenido por conversión química a temperaturas entre 150°C a 170°C y 7 a 10 bares de presión. La generación de estos grupos en el producto, lo hace interesante como base para una posible utilización en la elaboración de fertilizantes orgánicos.

Palabras clave: Aldehídos; Grupos carboxilos; Temperatura; Tiempo.

ABSTRACT

Chemical modification of corncob was carried out as a basis for fertilizer production. The chemical modifications consisted in a stage wet oxidation under alkaline hydrogen peroxide (H_2O_2). Experimental conditions ranges were: temperature (150°C-170°C), pressure (7-10 bares) and reaction time (60-90 min). Reaction time was the only variable that had a significant effect on the increase of carboxylic groups from all the variables studied (pH, temperature, time, pressure, and water/corncob ratio and oxidant concentration). This research showed that it is possible to give added value to a low-cost agricultural waste such as corncob, achieved by chemical conversion at temperatures between 150-170°C and 7-10 bar pressure. The generation of carboxylic groups in the product, makes it valuable as a basis for possible use in organic fertilizer production.

Keywords: Aldehydes; Carboxyl groups; Corncob; Organic fertilizer.

INTRODUCCIÓN

Los materiales lignocelulósicos no maderables, son atractivos por su bajo costo y alta disponibilidad en diversos climas y localidades. Se ha reconocido por largo tiempo que es posible producir fertilizantes orgánicos de lenta liberación controlada a partir de la reacción de estos materiales (y los ácidos orgánicos generados en ellos) (Coca *et al.* 1984, Martínez *et al.* 1992, Radlein *et al.* 1997, Simon *et al.* 2005).

El olate que es el residuo producido o subproducto luego de desgranar la mazorca del maíz (*Zea mays*), es decir su tronco hace parte de esa gama de materiales y se considera, en este estudio, como materia prima potencial para la obtención de productos químicos de valor agregado. Sin embargo, el principal impedimento para su utilización es la falta de una tecnología o procedimiento de bajo costo para degradar su fracción recalcitrante. Entre los procedi-

1. Estudiante de doctorado, Centro Universitario de Ciencias Biológicas y Agropecuarias, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México. e-mail: jalexanderc@yahoo.es

2. Dr. Profesor-Investigador, Departamento de Madera, Celulosa y Papel, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México. e-mail: ezedelfor@gmail.com torizgmo@gmail.com

Fecha de recibido: Agosto 2, 2010

Fecha de aprobación: Noviembre 25, 2010

mientos de bioconversión tradicionales, se utilizan por lo general métodos químicos (hidrólisis con ácidos minerales) y/o enzimáticos. También se han propuesto otros métodos para la conversión de biomasa, como la explosión con vapor, tratamientos con ozono, oxidación húmeda, degradación hidrotérmica en condiciones subcríticas y supercríticas (Miyazawa *et al.* 2008), y pre tratamientos con peróxidoalcalino (Yamashita *et al.* 2010), entre otros.

En algunas investigaciones se ha sometido corteza de pino a un proceso de oxidación con ácido nítrico, seguido de una amoniación en fase gas en lecho fluidizado, generando un producto con un contenido de nitrógeno de 8% (Coca *et al.* 1984). También, mediante oxiamoniación de corteza de pino en un reactor de lecho fluidizado, se ha podido obtener una fijación de nitrógeno de 12.7% con aire amoníaco como la fase gaseosa (Martínez *et al.* 1992).

La literatura actual muestra un interés por los procesos de oxidación en húmedo, donde utilizan además del peróxido de hidrógeno, ozono, oxígeno y/o aire (Yamashita *et al.* 2010, Ramírez 2002, Schutt y Abraham 2004, Quintana *et al.* 2008). En la oxidación húmeda, se presenta una fase de reacción entre la materia orgánica y el oxígeno. La oxidación con peróxido de hidrógeno en medio alcalino (NaOH), parece funcionar muy bien cuando se trata de minimizar la producción de compuestos solubles, teniendo una gran aplicación en los procesos de blanqueo de pulpa de alto rendimiento (Casey 1990).

La oxidación que se realiza con peróxido ocurre por diferentes rutas. Un curso de acción se da mediante el ataque electrófilo sobre el anillo bencénico de la lignina y otro de carácter nucleófilo se presenta sobre la cadena lateral, por los iones perhidroxilos, OOH⁻, encargados de atacar de manera principal los grupos cromóforos de la lignina (Yamashita *et al.* 2010, Quintana *et al.* 2008, Kadla

et al. 2001, García *et al.* 2004). La primera ruta de reacción forma quinonas (Sarkanen y Ludwing 1971), y si el proceso continúa se da el rompimiento del anillo aromático y la producción de ácidos dicarboxílicos de bajo peso molecular (Casey 1990). La ruta de ataque por mediación de los iones OOH⁻, provoca reacciones químicas en los sitios con densidad electrónica positiva, en particular sobre unidades de fenil-propeno, donde hay ausencia o presencia de un grupo carbonilo (Gierer 1985, García 2003).

La ventaja que tiene la acción de este ión perhidroxilo (OOH⁻), es la eliminación de los grupos cromóforos electrófilos de la estructura de la lignina, sin degradar ni disolver la materia lignocelulósica (Andrews y Singh 1979). Sin embargo, las reacciones que ocurren no se conocen a detalle, lo que obedece a cuestiones de complejidad en las estructuras de la lignina (García *et al.* 2004, García 2003). A pesar de que el H₂O₂ tiene la ventaja de no producir sales residuales, precipitados o gases, el peróxido de hidrógeno se utiliza poco como agente oxidante en la industria química orgánica, por su alto costo. Sin embargo, el perfeccionamiento de los procesos de fabricación del peróxido de hidrógeno ha permitido un incremento en la producción mundial y un descenso en los precios, por lo que su empleo es cada vez mayor.

Por otro lado, la distribución de productos de degradación que se generan en la oxidación húmeda dependerán en gran medida de la temperatura de reacción, la presión y el tiempo, que se consideran variables importantes (Miyazawa *et al.* 2008, Xiang y Lee 2000, Xiang y Lee 2001). Teniendo en cuenta estos criterios, algunos autores han propuesto utilizar un parámetro de severidad, también conocido como la reacción de coordenadas (Ro), que se puede definir como un efecto combinado entre la temperatura y el tiempo de reacción sobre los tratamientos (Miyazawa *et al.* 2008, Xiang y Lee 2001), y recomiendan que sea mucho más comprensible el factor de severidad, que la cinética de reacción clásica.

sica, porque ésta carece de sentido mecanicista en los sistemas de reacción complejos tales como el tratamiento hidrotérmico de materiales lignocelulósicos, entre otros. El parámetro de severidad se utiliza para predecir la distribución de productos y comparar la reactividad de los polisacáridos a diversas condiciones (Garrote 2007).

En esta investigación, se planteó la oxidación en húmedo como un proceso de conversión alternativo. El método es interesante por su simplicidad, eficiencia, bajo costo y beneficios ambientales. Además, se quiso demostrar que el manejo apropiado de las variables en la oxidación en húmedo (pH, tiempo de reacción, hidromódulo, temperatura, presión, aplicación de oxidante y/o catalizadores) favorece la producción de ácidos orgánicos y aldehídos. Tales productos serían la base para esperar un fertilizante orgánico con acción prolongada.

En este marco, es posible sugerir que al someter el olote a una oxidación en húmedo en presencia de oxígeno y sales de cobre o en medio alcalino con H_2O_2 , como pre tratamiento en lugar de otros procedimientos de uso extensivo de energía (p.e., la pirólisis), puede modificar la estructura lignocelulósica, romper la estructura de la lignina y alterar la estructura amorfa de la celulosa, dejando un residuo sólido que contiene celulosa y lignina, además de obtener una fracción líquida rica en pentosas (xilanas), cuyo volumen se puede reducir a un mínimo mediante el ajuste de las variables de reacción y así conservar centros activos, que se podrían usar para una reacción posterior con compuestos ricos en nitrógeno NH_4OH y/o H_2NCONH_2 (40% y 46% en peso respectivo), lo que brindaría la posibilidad de obtener diferentes productos químicos nitrogenados, cuya descomposición en el suelo puede conducir a diferentes tasas de liberación del nitrógeno. Tales productos serían la base para esperar un fertilizante con acción prolongada.

MATERIALES Y MÉTODOS

El olote se molió en un molino de navajas, con criba de perforación de 4800 μm de diámetro, y luego se tamizó en un RO-TAP, modelo RX-29.

Caracterización química del olote. Todo el olote retenido en la malla No. 60 (250 μm) se determinó desde el punto de vista químico, siguiendo los métodos Tappi (Technical Association of the Pulp and Paper Industry). Preparación de la madera (T 264 cm 1997), cenizas (T 211 om 1993), extraíbles con solventes orgánicos y agua caliente (T 204 cm 1997, T 207 cm 1999), lignina Klason (T 222 om 1998), holocelulosa (Wise 1946), pentosanos (UM 236 1939, T223 cm 1984) α -celulosa (T 9m- 54 1954), carbohidratos (HPLC), la composición de azúcares se determinó a partir de una muestra del hidrolizado concentrado de holocelulosa. La asignación de los picos se realizó mediante el uso de estándares de glucosa, xilosa y arabinosa. Estas técnicas son aplicables también a materiales lignocelulósicos no maderables. Las determinaciones se realizaron por triplicado, excepto en la determinación de extraíbles en diclorometano y etanol reactivo.

Diseño de experimentos para la oxidación en húmedo del olote en medio alcalino. Para analizar de manera simultánea los factores que podrían influir en el incremento de grupos carboxílicos y considerando los respectivos niveles de cada factor se procedió a plantear un diseño multifactorial de 2^k (2^3) con dos repeticiones, lo que da como resultado 16 combinaciones, siendo la temperatura un factor (dos niveles), la cantidad de peróxido de hidrógeno otro (dos niveles) y por último el tiempo de reacción en el reactor (dos niveles). Estos factores y sus respectivos niveles, se estimaron a partir de ensayos preliminares y de las condiciones empleadas en diferentes publicaciones (Flaig y Söchtig 1973, Flaig 1972, Miletzky y Schiene 1985, Meier *et al.* 1994). Este diseño es útil cuando se piensa que múltiples

factores están influyendo sobre la variable de respuesta.

Oxidación en húmedo del olote. En los tratamientos preliminares se utilizaron muestras de 20 g de olote, en solución de cloruro de cobre (CuCl_2) al 1%. La reacción se condujo bajo una atmósfera de oxígeno (5 bares) a temperaturas de 97°C a 126°C, presiones de 9 y 10 bares y tiempos de 15 a 30 min.

También, se llevaron a cabo tratamientos de oxidación con peróxido de hidrógeno alcalino y con el propósito de incrementar el contenido de grupos carboxílicos, probando y optimizando varias condiciones de acuerdo con la metodología de Gould (1983), con las modificaciones que se describen a continuación. Se experimentó con varios hidromódulos añadiendo 84, 75 y 50 ml de agua desionizada con una relación aproximada de 1:4.5, 1:3.5 y 1:2.5, equivalente a 23%, 26% y 40% (w/v) con respecto al peso del olote, y dependiendo del tratamiento, se añadieron 541 μl y/o 1082 μl de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) al 50%. Asimismo, se fue agregando una solución alcalina de NaOH 1.040 N, hasta completar 6 ml (3% sobre material base seca) y ajustar su pH entre 11 y 11.5, luego se mantuvo en agitación con una varilla de aluminio, hasta que la mezcla se homogenizó.

El material se sometió a diferentes condiciones de temperatura (150°C y 170°C) y presión (7-9 bares). El tiempo de reacción (60 y 90 min) se contabilizó una vez que el reactor alcanzó la temperatura y presión de operación deseada. Todos los tratamientos se llevaron a cabo en un reactor de alta presión tipo PARR N° 4842, equipado con un tanque de oxígeno, un compresor, una cámara de expansión, una conexión para inyectar oxígeno, además de un panel de control que permitió controlar las variables de operación (temperatura y presión). Después del tratamiento, el contenido de humedad en cada muestra se determinó en un equipo secador marca OHAUS serie MB45 a 105°C durante 30

min. También se calculó el rendimiento en masa del material recuperado y se monitoreó el contenido de grupos carboxilos mediante análisis de infrarrojo y titulación polielectrolítica.

Análisis de los compuestos orgánicos, mediante análisis de infrarrojo (FTIR-ATR). Las muestras de olote integral y de los diversos tratamientos (con Cu_2Cl y NaOH) se analizaron en un espectrómetro Perkin-Elmer, modelo Spectrum GX, usando un aditamento PIKE MIRacle de reflectancia total atenuada horizontal (HATR) de reflexión simple y con cristal de diamante. Se obtuvieron espectros por duplicado de 4000 a 700 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y 16 barridos. A los espectros obtenidos se les corrigió la línea base, se suavizaron y normalizaron utilizando el software Spectrum de Perkin-Elmer, versión 3.02.01 (Spectrum 2000).

Determinación del contenido de grupos carboxilos en olote oxidado mediante titulación potenciométrica. Se determinó la presencia de grupos carboxílicos sólo en muestras de 1g de olote oxidado en medio alcalino (NaOH) con H_2O_2 , pues éstas dieron mejores resultados en el análisis FTIR-ATR. Las muestras se acondicionaron siguiendo la norma Tappi 237 om (1993), con algunas modificaciones, porque esta norma se estableció para determinar el contenido de grupos carboxilos en pulpas celulósicas. La determinación de grupos carboxílicos se realizó en un equipo detector de carga polielectrolítica PCD-03 Müttek. El método consiste en cuantificar la demanda aniónica en solución, que se lleva a cabo mediante una titulación polielectrolítica, mediante la técnica del potencial de flujo para detectar el punto final de neutralización de un polielectrolito estándar agregado en exceso a un volumen conocido del filtrado que se obtuvo de la oxidación del olote. El volumen de polielectrolito estándar que neutraliza los grupos ácidos presentes en el filtrado se calcula por diferencia del volumen de polielectrolito que se agregó al inicio.

Las muestras de olote oxidado (1g) se desminera-

Tabla 1
Composición química del olote integral y libre de extractos

Determinación	Contenido (%)
Cenizas en olote integral	1.5
Extraíbles en diclorometano	0.4
Extraíbles en etanol	2.0
Extraíbles en agua caliente	2.6
Material libre de extractos:	
Cenizas	0.6
Lignina Klason	16.3
Pentosanos	28.7
Holocelulosa	73.0
-Glucosa	40.2
-Xilosa	27.0
-Arabinosa	4.0
α -celulosa (a partir de holocelulosa)	64.8

lizaron de manera previa mediante tratamiento con 100 mL de HCl a 0,1 N, a temperatura ambiente durante 120 min. Luego se lavó con agua desionizada saturada con CO₂ para quitar el exceso de HCl. Posterior a esto, se agregaron 50 ml de una solución de NaHCO₃ y NaCl, y se mantuvo en agitación a temperatura ambiente por 60 min. Se filtró el olote en una malla de 45 μ m y se transfirió a un matraz Erlenmeyer de 125 ml. Muestras de 5 ml del filtrado de cada suspensión, se diluyeron con 5 ml de agua destilada y se colocaron en la celda de medición del equipo Műtek. Con el fin de neutralizar la carga negativa, el filtrado se valoró de manera directa con el polielectrolito catiónico policloruro de dialildimetilammonio (Poli-DADMAC) a una concentración de 0,001 mol/l y a un flujo potencial de 0 mV.

$$c_f = \frac{V_{FP} \cdot C}{V} \cdot 1000$$

donde, C_f es la concentración de carga (mEq/l), V es el volumen de la muestra que se titula (ml), y V_{FP} y C son el volumen de solución (ml) y su concentración (N) respectiva.

Factor de severidad. Cuando se consideró apropiado, las condiciones experimentales se expresaron como un factor de severidad, que se define como la combinación de los efectos de la temperatura y el tiempo de reacción sobre el rendimiento de los tratamientos de oxidación en húmedo.

$$R_o = t \times \exp\left(\frac{T - 100}{\omega}\right)$$

donde t es el tiempo expresado en minutos, T la temperatura expresada en °C y ω (14.75) es una constante numérica determinada experimentalmente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis químico del olote. El análisis de la composición química del olote se describe en la Tabla 1. Aquí se observa que el contenido de holocelulosa es un poco bajo (menor de 80%) y este bajo valor obedece a una solubilización de carbohidratos en el proceso de aislamiento. El contenido de ceniza para el olote integral y para la muestra libre de extractos se encuentra dentro del rango relativo que va de 0.2% a 1.6% (T 211om 1993, Rowell *et al.* 2000, Yang *et al.* 2006), quienes determinaron un rango de 1.5-2% para algunos residuos lignocelulósicos.

Los valores promedio obtenidos contrastan con los que citaron con anterioridad (Rowell *et al.* 2000, Yang *et al.* 2006, Demirbas 1998, Rodríguez 2008), quienes hicieron determinación química a diferentes materias primas no maderables (base material libre de extractos), observándose un valor alto de α -Celulosa y un valor bajo de pentosanos en este estudio (Tablas 2 y 3).

La composición de azúcares de la holocelulosa se determinó por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) a partir de una muestra del hidrolizado concentrado de holocelulosa. La asignación de los picos se realizó mediante el uso de estándares de glucosa, xilosa y arabinosa.

Tabla 2
Composición química de algunos residuos agroindustriales (libre de extractos)

Material	Celulosa (%)	Lignina (%)	Pentosas (%)	Cenizas (%)
Paja de trigo	29.5	16.2	26.3	4.5-9
Paja de avena	31.5	16.2	27.4	6-8
Paja de arroz	28.5	12.2	23.3	15-20
Bagazo de caña	32.5	19.2	27.3	1.5-5
Leucaena ¹	39.4	18.4	-	2.23
Tegassaste ¹	45.4	16.8	-	2.31
Olote ²	33.4	13.2	36.4	1.5-2
Olote ³	44.1	15.2	21.0	0.61
Coníferas	40.5	26.3	4.1	<1
Latifoliadas	38.5	23.3	19.3	<1

Fuente: Rowell *et al.* 2000. 1. Rodríguez 2008. 2. Yang *et al.* 2006. 3. Olote de este estudio

Tabla 3
Composición química de muestras de biomasa (% base seca y libre de extraíbles)

Muestra	Extraíbles					
	Hemicelulosa	Celulosa	Lignina	Cenizas	Alcohol benceno	Dicloro metano
Paja de trigo	39.1	28.8	18.6	13.5	8.0	6.3
Mazorca de maíz	32.0	52.0	15.0	1.0	1.2	1.0
Cáscara de avellana	29.9	25.9	42.5	1.3	3.4	2.5
Rastrojo de maíz	30.7	51.2	14.4	3.7	2.4	1.8
Tallo de tabaco	28.2	42.4	27.0	2.4	10.6	8.7
Hoja de tabaco	34.4	36.3	12.1	17.2	13.1	10.0

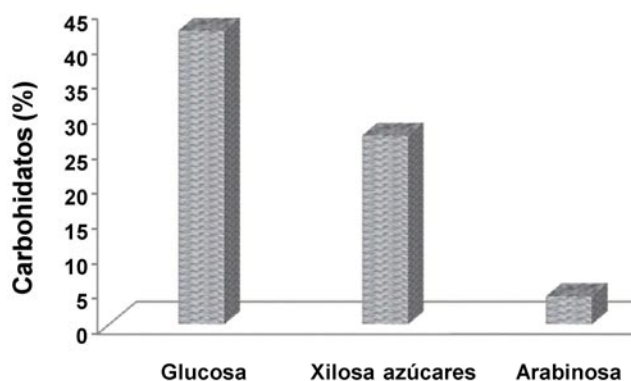
Fuente: Demirbas 1998

La concentración de los azúcares monoméricos se cuantificó a partir del área bajo los picos correspondientes en un diagrama del cromatograma que se obtuvo del estándar y las muestras inyectadas. Los resultados del análisis se presentan en la Gráfica 1 y corresponden al promedio de cuatro hidrolizados de holocelulosa. La presencia de xilosa (27%) y arabinosa (4%) confirman que el olote es un material con un alto contenido de hemicelulosas del tipo pentosas (Yang *et al.* 2006).

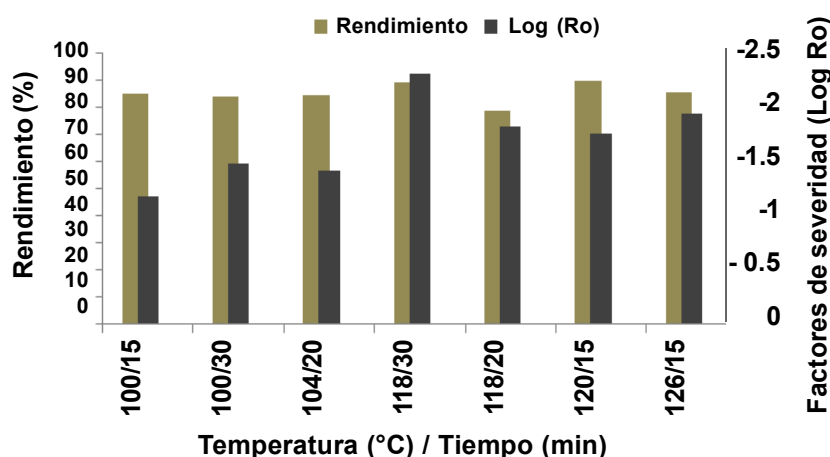
Oxidación en húmedo del olote. En general, ocurren dos tipos distintos de reacción con la biomasa cuando se somete a una oxidación en húmedo en el

rango de temperatura de 120-170°C; una de ellas es la hidrólisis de hemicelulosas y la otra es una solubilización parcial de la lignina. Por tanto, este tipo de tratamientos generan una fracción soluble rica en hemicelulosas y sus productos de la oxidación, además de un residuo de celulosa y lignina. Dependiendo de la severidad del tratamiento (mayor temperatura, presión y tiempo de reacción) la lignina se puede llegar a fragmentar de manera parcial y pasar a la fracción soluble como ácidos orgánicos.

Oxidación en presencia de CuCl_2 y O_2 . La investigación en su primera etapa se enfocó en la oxi-



Gráfica 1. Azúcares monoméricos presentes en la holocelulosa del olote determinados por HPLC.



Gráfica 2. Rendimiento del material recuperado después de la oxidación en atmósfera de oxígeno y CuCl_2 al 1%.

dación en húmedo en presencia de CuCl_2 como catalizador y en atmósfera de oxígeno, verificando el rendimiento en conjunto de las fracciones soluble y sólida después de la reacción. Asimismo, se hizo una evaluación cualitativa a la producción de ácidos orgánicos en el material sólido mediante el análisis de FTIR.

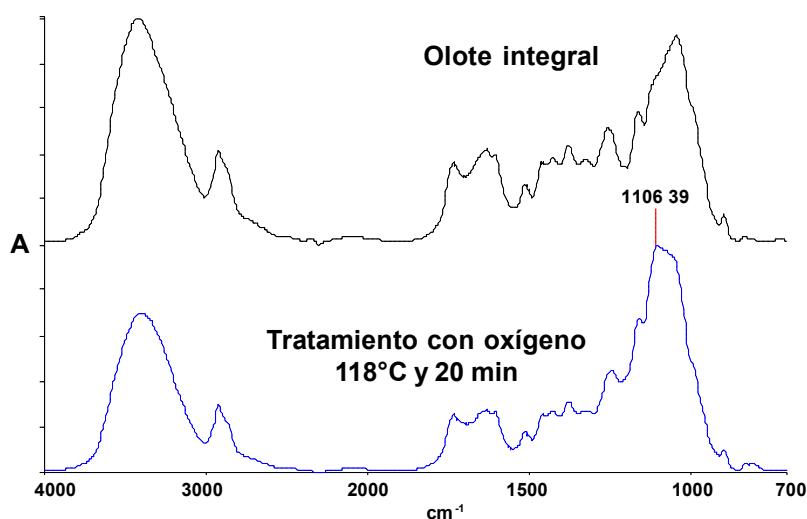
Rendimiento de las fracciones solubles e insolubles en su conjunto. El rendimiento después de la oxidación se presenta en la Gráfica 2 junto con el factor de severidad empleado (Ro). El rendimiento en general fue superior a 80% con excepción del experimento efectuado a 118°C con una duración de 20 min. Se observa que los mejores resultados se encontraron en condiciones donde Ro, fue superior a 1.5 (p. e., combinaciones de 120°C y 15 min, 118°C y 30 min, 126°C y 15 min). En general, se notó que a mayor temperatura (Ro) aumenta de manera proporcional. Fue interesante observar que uno de los mayores rendimientos (90% aproximado) se logró empleando

un Ro superior a 2 (118°C y 30 min).

Sin embargo, una de las importantes desventajas que se observaron en la oxidación en húmedo con CuCl_2 al uno por ciento, fue el uso de las bajas temperaturas (y presiones), teniendo en cuenta que suele ser necesario utilizar altas temperaturas para lograr un alto grado de la oxidación de muchos compuestos orgánicos en un plazo razonable de tiempo; para este caso, se consideró que la temperatura no fue suficiente y por tanto se dio una oxidación parcial, aunque esto era de esperarse porque con el uso de catalizadores lo que se pretendía era reducir el tiempo y las temperaturas de reacción, para evitar un mayor consumo de energía.

Análisis de infrarrojo (FTIR-ATR en sólido) de muestras oxidadas en atmósfera de oxígeno y CuCl_2 (uno por ciento).

La técnica de espectroscopia de infrarrojo se utiliza para detectar de manera cualitativa la presencia de grupos funcionales. En este análisis el enfoque se dirigió a la presencia de grupos aldehídos y ácidos carboxílicos. No se apreciaron diferencias significativas entre el olote integral y los diversos tratamientos oxidativos. La Gráfica 3 muestra con fines comparativos los espectros de olote integral, y los sometidos a reacción con oxígeno y CuCl_2 al 1%. En ellos aparecen las bandas típicas del material lignocelulósico,



Gráfica 3. Espectros ATR-FTIR de olote integral (arriba) y con tratamiento oxidativo a 118°C y 20 min (abajo).

entre las que se encuentran vibraciones a 2900 cm^{-1} (C–H₂), 1730 cm^{-1} (C–O en hemicelulosa), 1600 y 1510 cm^{-1} (anillo aromático de la lignina), 1160 cm^{-1} (C–O–C en carbohidrato) y la banda ancha de los grupos O–H (3700 a 3000 cm^{-1}); a 900 cm^{-1} se tiene la vibración del grupo del carbono anomérico C1–H (Michell y Higgins 2002).

No se observan diferencias apreciables en cuanto a la presencia de grupos funcionales creados durante la oxidación, por pérdidas de algunos fragmentos de bajo peso molecular después del pretratamiento y de algunos volátiles durante el secado de las muestras oxidadas, entre los que podrían estar asociados los ácidos carboxílicos y aldehídos. Sin embargo, es posible que las condiciones que se emplearon no hayan sido suficientes para generar una concentración importante de grupos carboxílicos y aldehídos. Así pues, es de esperar que los grupos funcionales importantes visibles en los espectros de las muestras sigan siendo de sí los mismos de la matriz polimérica inicial.

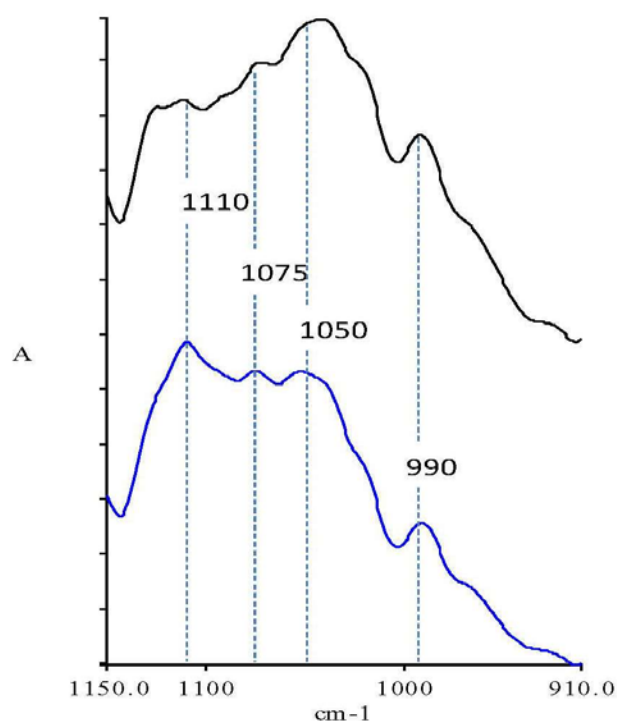
La única diferencia apreciable se tiene en el cambio de intensidad de la banda a 1106 cm^{-1} , que en principio se debería a vibración asimétrica de anillo de carbohidrato (Fengel y Ludwig 1991), lo que indica un aumento en la presencia de estas estructuras. Este incremento obedece a la pérdida de otro material presente en la biomasa que no se puede describir con exactitud; sin embargo, no se observó disminución alguna en las bandas correspondientes a la lignina ni a la celulosa, polímeros que tuvieron alguna modificación en la oxidación, además de las hemicelulosas. Por eso, con el fin de establecer con más precisión las diferencias, se llevó a cabo la deconvolución

de la región de 1150 a 910 cm^{-1} (Gráfica 4), utilizando $\gamma=5.0$, longitud de 85% y un filtro Bessel.

Aunque los espectros parecen ser diferentes en la Gráfica 4, los números de onda coinciden de manera casi perfecta en ambos espectros, pues los carbohidratos absorben con intensidad en esta región y pudieran enmascarar evidencia de otros grupos funcionales.

Otras investigaciones, informan un hombro más o menos marcado en 1720 cm^{-1} para los grupos carboxílicos (Hervas *et al.* 1989, Giusquiani *et al.* 1994); sin embargo, para los espectros del olote de este estudio no es muy representativo por su baja intensidad. En teoría, cualquier generación de grupos carboxílicos por el tratamiento oxidativo se debería observar un aumento en el área bajo la señal de grupos carboxílicos, que debe ser congruente con una correspondiente reducción en la señal de los grupos hidroxilo.

El análisis permite establecer que la oxidación en húmedo utilizando CuCl_2 al 1%, a temperaturas de 118°C y 126°C en un tiempo (15-20 min) produjo un incremento en la presencia de grupos carboxilos, aunque este incremento no fue substancial. Sin embargo, de acuerdo con el objetivo principal del estudio, la concentración de grupos carboxilos parece no ser lo suficiente alta como para proceder a la fijación de nitrógeno en la etapa subsecuente de condensación (Bhar-



Gráfica 4. Deconvolución en la región de 1150 a 910 cm^{-1} de los espectros de olote integral (arriba) y el producto del tratamiento oxidativo a 118°C y 20 min (abajo).

gava *et al.* 2006). Por otro lado, las características del CuCl_2 como catalizador introducen problemas adicionales, como su separación y recuperación, lo que hace que requiera de una etapa adicional con la correspondiente inversión de tiempo y recurso. Aunque se haya utilizado en pequeñas trazas, su permanencia en el producto después de la reacción, puede generar objeciones desde el punto de vista ambiental cuando éste se acumula (Bhargava *et al.* 2006).

Oxidación con H_2O_2 en medio alcalino. En este trabajo, se investigó el empleo del H_2O_2 bajo condiciones alcalinas para producir la oxidación de las hemicelulosas y modificar la lignina, de manera que se pudieran también generar ácidos y aldehídos en la matriz sólida, a partir de estos biopolímeros con el mínimo de pérdidas en el rendimiento. En esta etapa, también se evaluó la producción de ácidos orgánicos de manera cualitativa en el material sólido (FTIR) y cuantitativa con determinación polielec-

trolítica en extractos de olote oxidado con el equipo Mútek.

Un aspecto notorio en la oxidación del olote con H_2O_2 en medio alcalino fue la variación en la coloración y solubilización de azúcares en el reactor al término de la oxidación, del que se desprendía un olor característico, además de un cambio de apariencia en el área superficial del residuo. Como se anticipó al seleccionar este tratamiento oxidante, el rendimiento del material recuperado fue mayor (92% en promedio) comparado con el tratamiento oxidativo con CuCl_2 al uno por ciento (Tablas 4 y 5).

De acuerdo a los Tablas 4 y 5, el rendimiento de material sólido después de la oxidación se incrementa de manera substancial cuando se reduce la cantidad de agua adicionada en la reacción. Es necesario señalar que se pretende recuperar el máximo del material (sólido como soluble) después del tratamiento. Se espera que la oxidación con H_2O_2 en condiciones alcalinas genere una cantidad importante de grupos aldehídos y carboxilo en fragmentos de hemicelulosas y lignina que son solubles en agua, así como una fracción menor de estos grupos en el residuo sólido.

El aspecto del olote oxidado y los rendimientos, permiten dilucidar que el pretratamiento en medio alcalino con NaOH rompió algunos enlaces lignina-carbohidrato, retirando parte de la lignina y de las hemicelulosas del olote, y produciendo un oscurecimiento en el material. Asimismo, el H_2O_2 actuó en el medio al modificar la química de la lignina. Estos cambios se suelen acompañar de una reducción en el grado de polimerización y cristalinidad de la celulosa (Kadla y Chang 2001, García *et al.* 2004, Tuor *et al.* 1995).

De igual manera, se observó una pequeña aceleración en la elevación de la temperatura en algunos experimentos, en especial donde se trabajó con los mayores volúmenes de H_2O_2 , manteniendo siempre su pH en 11 con NaOH (solución al 3%). Bajo este

Tabla 4
Rendimiento del material recuperado después de la oxidación en medio alcalino con 50 ml de agua desionizada

Muestra N°	Olote no oxidado (g)	Olote oxidado (g)	Material recuperado (%)
1	20	19.0	95
2	20	18.9	94
3	20	17.3	86
4	20	19.5	98
5	20	19.3	96
6	20	19.4	97
7	20	18.9	94
8	20	16.0	80
9	20	19.3	97
10	20	18.1	91
11	20	17.1	86
12	20	16.3	82
13	20	16.5	83
14	20	19.1	95
15	20	19.9	99
16	20	19.6	98

Tabla 5
Rendimiento del material recuperado después de la oxidación en medio alcalino con 84 ml de agua desionizada y su contenido de grupos carboxílicos

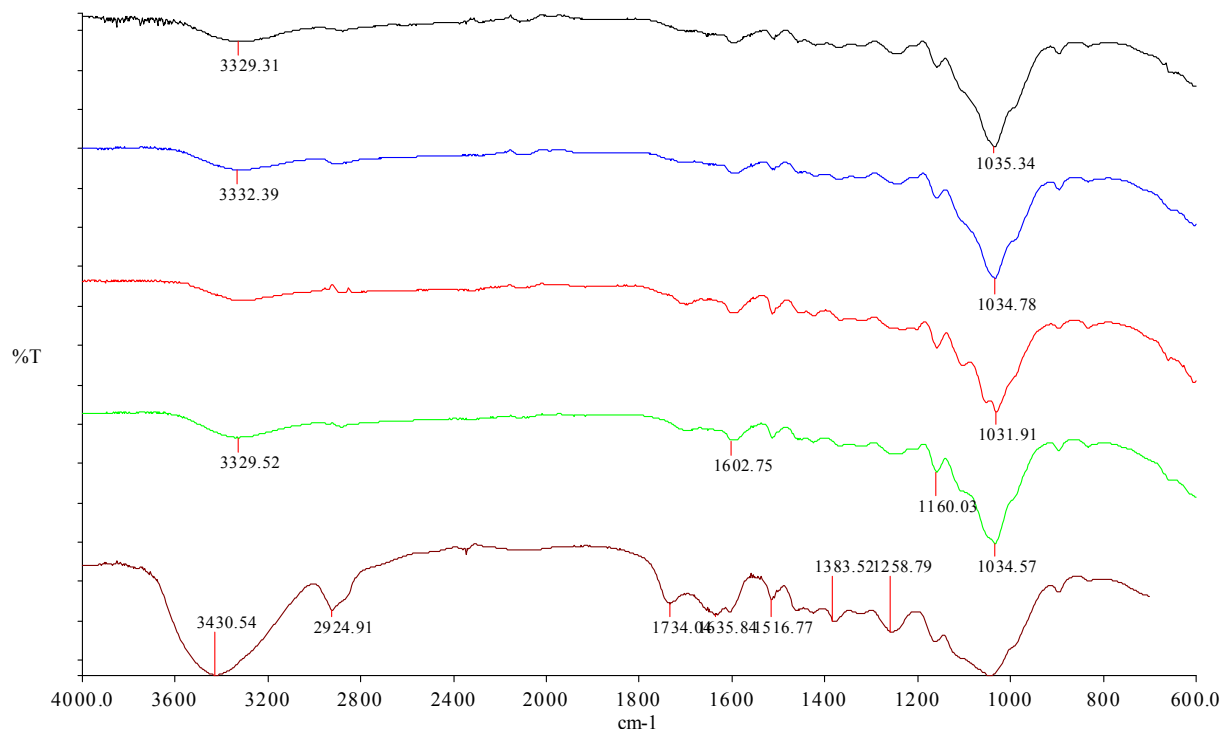
Muestra N°	Olote no oxidado (g)	Olote oxidado (g)	Material recuperado (%)	Contenido COO ⁻ titulación potenciométrica (mEq/20 g)
1	20	19.3	97	10.9
2	20	17.9	90	13.4
3	20	19.0	95	11.4

tratamiento, el contenido de los grupos carboxílicos extraídos del residuo oxidado fue mayor. Este aumento en la temperatura se atribuye a que ocurrió una reacción exotérmica por la presencia del H₂O₂, pues éste alcanza su temperatura de descomposición por encima de 70-80°C, convirtiéndose así en un potente agente oxidante cuando entra en contacto con el olote (García *et al.* 2004).

Análisis de infrarrojo (FTIR-ATR) en muestras de olote oxidado en medio alcalino. De manera

similar a los primeros experimentos con oxígeno en presencia de sales de cobre, no se encontraron diferencias marcadas en los análisis de los espectros para los tratamientos hechos con 84 y 75 ml de agua desionizada, con respecto al olote integral. De la misma manera sucedió con los espectros de los cuatro mejores resultados obtenidos de las 16 combinaciones de la oxidación en húmedo en medio alcalino (Gráfica 5).

La Gráfica 5 permite apreciar una señal muy redu-



Gráfica 5. Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de olote tratado en medio alcalino (IR-ATR).

cida en los tratamientos 4, 5, 8 y 10 en la región 2900 cm^{-1} asignada a estiramientos (C-H_2). Los grupos O-H (3300 a 3430 cm^{-1}) permiten inferir que hubo pérdida de estos grupos por reacción en el tratamiento. Este hecho combinado con la existencia de una banda de tensión próxima a 1050 - 1160 cm^{-1} (C-O-C en carbohidrato) y la absorción de tensión carbonílica hacia la banda de 1600 y 1510 cm^{-1} (anillo aromático de la lignina) señala la presencia de ácidos carboxílicos (Michell y Higgins 2002, Sócrates 1980, Hernández *et al.* 1993).

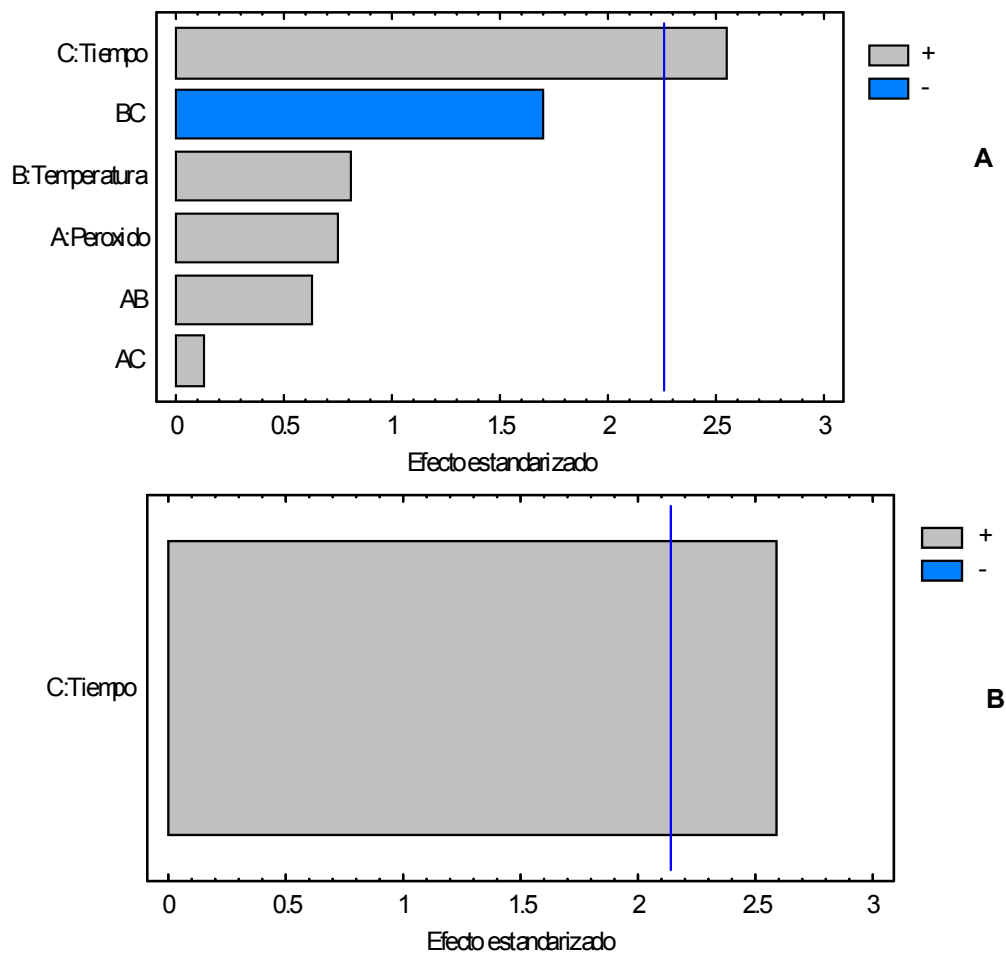
En la región de 895 - 955 cm^{-1} , aunque no es muy claro, aparecen los picos que se asocian a los estiramientos (C-O-C) que confirma la huella digital de carbohidratos de varios miembros de ácidos carboxílicos (Hernández *et al.* 1993).

Se concluye, por tanto, que la espectroscopía FTIR-ATR no es la técnica más adecuada para observar las diferencias entre las modificaciones que se llevaron a cabo en este tipo de material al compararlo con el olote integral. Por esta razón, para notar las

diferencias en los tratamientos, se consideró el uso del equipo Mutek que permite la determinación de grupos carboxilos que se pueden extraer del material sólido en una solución de NaHCO_3 y NaCl a temperatura ambiente mediante una titulación potenciométrica (Tabla 5).

Contenido de grupos carboxilo y análisis estadístico después de la oxidación en húmedo en medio alcalino. Con respecto a la evaluación de los factores que influyeron en el incremento de los grupos carboxílicos en la fase de oxidación en medio alcalino y empleando el programa Statgraphics® plus 5.1 con un nivel de confianza de 95%, se determinó que el único factor que tiene efectos significativos es el tiempo, pues éste presentó un valor de $p < 0.05$, lo que indica que desde el punto de vista estadístico es significativo diferente de cero.

Los resultados desde el punto de vista estadístico demostraron que cuando se trabaja con una concentración alta de peróxido de hidrógeno y temperatura baja, el contenido de grupos carboxilos se



Gráfica 6. Diagrama de Pareto estandarizado.

incrementa. De igual manera sucede cuando se trabaja con concentraciones bajas de peróxido de hidrógeno y temperaturas bajas, pero prolongando el tiempo de reacción en el reactor. En general, el peróxido de hidrógeno y la temperatura no muestran una influencia directa apreciable en el incremento del contenido de grupos carboxílicos (Gráfica 6). Sin embargo, pueden ser factores importantes en las reacciones de modificación de la naturaleza química de la lignina y la celulosa.

La Gráfica 6A, muestra que el único efecto significativo es el tiempo de reacción para poder incrementar los grupos carboxílicos durante la oxidación, con un nivel de confianza de 95%. Lo que quiere decir que tanto la concentración de peróxido de hidrógeno y la temperatura en cualquiera de sus nive-

les y combinaciones no tienen ningún efecto estadístico significativo apreciable. Por tanto la Gráfica 6B, indica que el único factor que influye es el tiempo de reacción en el que permanece la muestra dentro del reactor.

La Tabla 6 muestra la relación existente entre la temperatura, el tiempo y el factor de severidad aplicado a cada uno de los tratamientos de oxidación en húmedo en medio alcalino, indicando que las condiciones favorables para obtener un buen rendimiento en el material recuperado es llevar a cabo la oxidación húmeda a temperatura de 150°C y 60 minutos. Estas condiciones permitieron obtener rendimientos de hasta 98.5%. Cuando se relaciona el contenido de grupos carboxílicos con el tiempo y el factor de severidad se observa que a mayor tiempo de

Tabla 6
Relación entre el factor de severidad, la temperatura y el tiempo en los tratamientos de oxidación en húmedo en medio alcalino con peróxido de hidrógeno

Sistema de reacción	Cerrado							
	1	2	3	4	5	8	10	15
NaOH (ml)	6	6	6	6	6	6	6	6
H ₂ O ₂ (μl)	541	541	541	1082	541	1082	1082	1082
Temperatura (°C)	150	170	170	150	150	170	170	150
Tiempo (min)	60	60	90	90	90	90	60	60
Log (R ₀ /min)	3.25	3.84	4.02	3.43	3.43	4.02	3.84	3.25
Promedio material recuperado	95	94	84.5	97.5	96.5	81	88.5	98.5
Promedio % carboxilos (mEq/20g)	6.5	7.9	8.7	10.2	9.8	9.8	9.15	6.3

reacción en el reactor y con un factor de severidad por encima de 3.4, se incrementa el contenido de grupos carboxílicos y se obtienen valores promedios de hasta 10.2 mEq/20g. Este hecho coincide con otros trabajos, en donde se comparan métodos químicos de pretratamiento para mejorar la sacarificación de tallos de algodón, que determinaron que la temperatura tiene un efecto significativo en los pretratamientos con hidróxido de sodio, siempre y cuando el tiempo de residencia en la reacción sea de un mínimo de 90 min, utilizando concentraciones de 1% y 2% de NaOH (Silverstein *et al.* 2007). Este mismo efecto se reflejó en un incremento en la fracción soluble, lo que obedece a una solubilización de la lignina en la forma de ácidos carboxílicos y aldehídos de bajo peso molecular (García 2003, Andrews y Singh 1979).

De la misma manera sucede cuando se realiza deslignificación de residuos agrícolas con H₂O₂ en medio alcalino, para mejorar la sacarificación enzimática, en donde, casi 50% de la lignina y la mayoría de las hemicelulosas se solubilizan cuando los residuos se tratan en una solución alcalina con H₂O₂, ajustando su pH 11.5 (Gould 1983).

Con base en los resultados de este estudio, se puede establecer que los tratamientos generan una gran variedad de compuestos orgánicos de cadena corta

y bajo peso molecular, como el ácido acético, que alcanza a ser soluble o volátil de manera fácil y que requiere ser recuperado para fines no sólo de incrementar el rendimiento del producto, sino para preservar los grupos importantes para la reacción subsiguiente de fijación de nitrógeno. De otra manera, estos se pierden en etapas de lavado o se volatilizan en el momento de exponerlo al ambiente.

CONCLUSIONES

En este proceso de oxidación en húmedo, los grupos hidroxilo de las hemicelulosas se oxidaron a aldehídos y carboxilos, que pueden ser capaces de reaccionar de manera posterior con nitrógeno de diversas fuentes. La oxidación del olote con H₂O₂ en medio alcalino mostró ser más eficiente en rendimiento y en la generación de grupos carboxilos, en comparación con el resultado que se obtuvo por el tratamiento con oxígeno en presencia de sales de cobre.

Los resultados muestran que los grupos carboxilos se presentaron en la fracción soluble de los productos de la oxidación y en la fracción soluble extraída de la fracción sólida. El análisis estadístico de los datos experimentales de la reacción de oxidación en medio alcalino mostró que el tiempo es el único factor que tiene impacto significativo sobre la gene-

ración de los grupos carboxílicos.

Por otro lado, la técnica de infrarrojo de reflectancia total atenuada aplicada al análisis de grupos carboxilos en los productos sólidos de la oxidación no detectó diferencias entre los productos de la oxidación con respecto al olote sin tratar. Por último, esta investigación pone de manifiesto que es posible transformar un material lignocelulósico de bajo costo como el olote, para obtener compuestos orgánicos base para producir fertilizantes orgánicos, mediante un método de conversión alternativo como lo es la oxidación en húmedo, método interesante por su simplicidad, eficiencia, bajo costo y beneficios ambientales.

AGRADECIMIENTOS

El autor principal agradece al Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD) por financiar los dos años en que adelantó sus estudios de maestría en México, tiempo en el que se realizó esta investigación.

REFERENCIAS

- Andrews, D., R. Singh. 1979. *Peroxide bleaching. In the bleaching of pulps* (R.P. Singh Ed.). 3rd ed. Atlanta: Tappi Press; p. 211-53.
- Bhargava, S., J. Tardio, J. Prasad, K. Föger, D. Akolekar, S. Grocott. 2006. Wet oxidation and catalytic wet oxidation. *Reviews. Ind Eng Chem Res.* 45: 1221-58.
- Casey, J. 1990. *Pulpa y papel: química y tecnología química*. Volumen 1. México DF: Limusa. p. 30-71.
- Coca, J., R. Álvarez, B. Fuertes. 1984. Production of a nitrogenous humic fertilizer by the oxidation-ammoniation of lignite. *Ind Eng Chem Prod Res Dev.* 23: 620-4.
- Demirbas, A. 1998. Yields of oil products from thermochemical biomass conversion processes. Elsevier Science Ltd. *Energy Convers Mgmt.* 39(7): 685-90.
- Fengel, D., M. Ludwig. 1991. Möglichkeiten und Grenzen der FTIR-Spektroskopie bei der Charakterisierung von Cellulose. Teil 1. Vergleich von verschiedenen Cellulose-fasern und Bakterien-Cellulose. *Das Papier* 45(2): 45-51.
- Flaig, W. 1972. Verwertung eines Abfallproduktes der Zellstoffindustrie als Düngemittel – Eing Beitrag zur umweltfreundlichen Technik. *Landb-Forsch. Völkenrode* 86-93.
- Flaig, W., H. Söchtig. 1973. Wirkung organischer Boden substanzen und Ertragssicherung. *Landb-Forsch. Völkenrode* 23(1): 19-28.
- García, C. 2003. *Tratamiento de impregnación con álcali y peróxido de hidrógeno para reducir el consumo energético en la producción de pastas mecánicas: modificaciones estructurales de la molécula de lignina*. Memoria para optar al grado de doctor, Universidad Complutense, Madrid, España; p. 174-6.
- García, C., A. Brizard, A. Rincón, R. Nieves. 2004. Estudio cinético de la descomposición del peróxido de hidrógeno en condiciones de extrema alcalinidad. *Rev Cien Tecnol Medio Ambiente. II Separata* 2: 1-16.
- Garrote, G., M. Kabel, H. Schols, E. Falqué, H. Domínguez, J. Parajó. 2007. Effects of *Eucalyptus globulus* wood autohydrolysis conditions on the reaction products. *J Agric Food Chem.* 55: 9006-13.
- Gierer, J. 1985. Chemistry of the delignification. Part I: General concept and reactions during pulping. *Wood Sci Technol.* 19: 289-312.
- Giusquiani, P., G. Gigliotti, D. Businelli, A. Macchioni. 1994. Spectroscopic comparison between humic and fulvic acids from urban waste compost and soil. In: *Humic substances in the environment and implications on human health*. N. Senesi, T.M. Miano (eds.). Amsterdam: Elsevier; p. 1303-10.
- Gould, J. 1983. Alkaline peroxide delignification of agricultural residues to enhance enzymatic saccharification. *Biotechnol Bioenginn.* 26: 46-52.
- Hernández T., J. Moreno, F. Costa. 1993. Infrared spectroscopic characterization of sewage sludge humic acids. Evidence of sludge organic matter-metal interactions. *Agrochimica.* 37: 12-7.
- Hervas, L., C. Mazuelos, N. Senesi. 1989. Chemical and physico-chemical characterization of vermicomposts and their humic acid fractions. *Sci Total Environ.* 81/82: 543-50.
- Kadla, J., H. Chang. 2001. The reactions of peroxides with lignin and lignin model compounds. In: *Oxidative delignification chemistry: fundamentals and catalysis*. D. Argyropoulos (ed.). Washington: American Chemical Society; p. 108-28.
- Martínez, G., V. Zúñiga, E. Delgado, A. Camacho, V. González, G. Allan. 1992. Producción de fertilizantes nitrogenados mediante oxi-amoniación en corteza de pino en lecho fluidizado. *Tecnol Ciencia Ed. (IMIQ)* 8(1): 21-6.
- Meier, D., V. Zúñiga, F. Ramírez, N. Hahn, O. Faix. 1994. Conversion of technical lignins into slow-release

- nitrogenous fertilizers by ammoxidation in liquid phase. *Biores Technol* 49: 121-8.
- Michell, A., H. Higgins. 2002. *Infrared spectroscopy in Australian forest products research*. Melbourne: CSIRO Forestry and Forest Products.
- Miletzky, F., R. Schiene. 1985. Über die oxidative Ammonolyse von sulfita-bleiche-Untersuchungen zur kinetic. *ZellstoffPapier*. 34: 186-8.
- Miyazawa, T., S. Ohtsu, T. Funazukuri. 2008. Hydrothermal degradation of polysaccharides in a semi-batch reactor: product distribution as a function of severity parameter. *J Mater Sci*. 43: 2447-51.
- Quintana, M., C. German, J. Velásquez, C. Castro, E. Henao. 2008. Efecto de la oxidación y la desmetilación sobre la capacidad de adsorción de metales en lignina. V Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP. Guadalajara, Jalisco, México. p 1-8.
- Radlein, A., J. Piskorz, P. Majerski. 1997. *Method of producing slow-release nitrogenous organic fertilizer from biomass*. Patent Number 5'676-727. Ontario, Canada.
- Ramírez, C. 2002. *Oxidación de fenoles con peróxido de hidrógeno y ozono*. XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Cancún, México, 27 al 31 de octubre. 1-7 pp.
- Rodríguez, A., A. Pérez, M. De la Torre, E. Ramos, L. Jiménez. 2008. Neural fuzzy model applied to ethylene-glycol pulping of non-wood raw materials. *Biores Technol*. 99: 965-74.
- Rowell, R., J. Han, J. Rowell. 2000. Characterization and factors affecting fiber properties. *En: Natural Polymers and agro-fibers composites preparation, properties and application*. San Carlos: Editorial MATTOSO; p. 115-34.
- Sarkanen, K., C. Ludwing. 1971. *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*. New York: Wiley.
- Schutt, B., M. Abraham. 2004. Evaluation of a monolith reactor for the catalytic wet oxidation of cellulose. *Chem Engin J*. 103: 77-88.
- Silverstein R., Y. Chen, S. Sharma, M. Boyette, J. Osborne. 2007. A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks. *Biores Technol*. 98: 3000-11.
- Simon, O., B. Singh, M. Weil. 2005. *Elaboración y caracterización de lignosulfonatos amonificados a partir de pinzote de banano y aserrín de laurel (Cordia alliodora) para utilizarse como fertilizante de liberación lenta*. Limón-Costa Rica. *EARTH-Tierra Trop*. 1 (1): 21-6.
- Sócrates, G. 1980. *Infrared characteristic group frequencies. Infrared spectrometry*. New York: John Wiley & Sons, Ltd.; 153: 64-7.
- Spectrum [Software]. 2000. Version 3.02.01, Perkin-Elmer.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry. 1939. *Determination of pentosans in pulps and papers*. *UM 236*; p. 1-3.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry. 1954. *Celulosa Cross y Bevan. T 9m- 54*; p. 1.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry. 1984. *Pentosanos en madera. T223 cm*; p. 1-6.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry. 1993. *Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. T 211cm*; p. 1-4.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry. 1993. *Carboxyl content of pulp T 237 cm*; p. 1-3.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry. 1997. *Preparation of wood for chemical analysis. T 264 cm*; p. 1-3.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry. 1997. *Solvent extractives of wood and pulp. T 204 cm*; p. 1-4.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry. 1998. *Acid-insoluble lignin in wood and pulp. T 222 cm*; p. 1-5.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry. 1999. *Water solubility of wood and pulp. T 207 cm*; p. 1-3.
- Tuor, U., K. Winterhalter, A. Fiechter. 1995. Enzymes of white-rot fungi involved in lignin degradation and ecological determinants for wood decay. *J Biotechnol*. 411: 1-17.
- Wise, L., M. Marphy, A. D'Adieco. 1946. Chlorite holocellulose, its fractionation and beating on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. *Paper Trade J*. 122: 2-35.
- Xiang, Q., Y. Lee. 2000. Oxidative cracking of precipitated hardwood lignin by hydrogen peroxide. *Biochem Biotechnol*. 84-86: 153-62.
- Xiang, Q., Y. Lee. 2001. Production of oxychemicals from precipitated hardwood lignin. *Biochem Biotechnol*. 91-93: 71-80.
- Yamashita, Y., M. Shono, C. Sasaki, Y. Nakamura. 2010. Alkaline peroxide pretreatment for efficient enzymatic saccharification of bamboo. *Carbohydrate Polymers*. 79: 914-20.
- Yang, R., C. Zhang, H. Feng, W. Yang. 2006. A kinetic study of xylan solubility and degradation during corncob steaming. *Biosys Enginn*. 93(4): 375-82.