

Recibido 13 de diciembre de 2018 // Aceptado 02 de agosto de 2019 // Publicado online 26 de mayo de 2021

Caracterización de residuos agroindustriales de algodón mediante espectrometría de emisión atómica de plasma por microondas

MENDOZA, S.M.¹

RESUMEN

La actividad agroindustrial genera grandes cantidades de subproductos vegetales que se consideran residuos por su escaso valor comercial. Durante el proceso de desmote de algodón se generan residuos lignocelulósicos que son atractivos para la producción de energías alternativas. Para optimizar esta aplicación resulta necesario contar con datos técnicos actualizados. Por ello, este trabajo presenta los resultados obtenidos al caracterizar distintas fracciones de residuos de desmote de algodón y limpieza de semillas mediante la técnica de espectrometría de emisión atómica de plasma por microondas. Se muestra el potencial de la técnica analítica para estudiar este tipo de materiales y se reporta sobre la presencia de constituyentes minerales y contaminantes tales como K, Ca, P, Mg, Na, Al, Fe, Mn, Zn, Cr y Pb.

Palabras clave: residuos de algodón, desmote de algodón, análisis químico elemental, MP-AES.

ABSTRACT

The agro-industrial activity generates large amounts of vegetable by-products, which are considered waste due to their low commercial value. The cotton ginning process generates lignocellulosic residues that are attractive for the production of alternative energies. Optimization of this application requires updated technical data.

Therefore, this work presents the results from the characterization of different fractions of cotton gin waste and seed cleaning, using the microwave-plasma atomic emission spectrometry technique. It shows the potential of the analytical technique to study this type of materials and reports on the presence of mineral constituents and contaminants such as K, Ca, P, Mg, Na, Al, Fe, Mn, Zn, Cr and Pb.

Keywords: cotton waste, Cotton ginning, elemental chemical analysis, MP-AES.

¹Universidad Tecnológica Nacional (UTN), Facultad Regional Reconquista y CONICET. Calle 44 N.º 1000, 3560 Reconquista, Santa Fe, Argentina. Correo electrónico: smendoza@frq.utn.edu.ar

INTRODUCCIÓN

El cultivo del algodón es una actividad que se remonta a tiempos inmemoriales. El algodón se distingue entre los demás cultivos agrícolas gracias a las múltiples aplicaciones productivas que ofrece. Los principales eslabones que constituyen la cadena de valor algodонера son la producción primaria, seguida de la etapa de desmote, que luego deriva en procesos industriales donde la fibra se convierte en telas, la semilla en aceite o alimento vacuno, la fibrilla en algodón hidrófilo y el línter en excipientes medicinales, por citar algunos.

El proceso de desmote es una etapa de transformación agroindustrial del algodón en bruto que consiste principalmente en separar la fibra de la semilla. Esta etapa se lleva a cabo en las desmotadoras, que reciben y concentran la cosecha de los productores primarios de su región. La fibra es preparada y prensada en fardos para luego ser comercializada. La semilla tiene varios destinos, como por ejemplo la industria aceitera, el uso ganadero como forraje y la siembra. El proceso de desmote genera un volumen importante de subproductos de escaso valor, constituidos por fibrillas, restos vegetales y cascarillas. En etapas de separación posteriores, también se generan subproductos lignocelulósicos, eventualmente más ricos en cascarillas o bien en fibras. Tal es el caso del deslintado, proceso agroindustrial por el cual se extrae el línter (fibras muy cortas) de la semilla.

A menudo los subproductos que derivan de la actividad agrícola se tratan como residuos ya que suelen tener poco valor comercial. La producción algodонера no es ajena a esta situación. En la etapa de desmote se generan residuos en abundancia que no siempre tienen un fin específico, transformándose en un problema medioambiental, de higiene y seguridad. La acumulación de residuos del desmote de algodón tradicionalmente se solía mitigar mediante incineración a cielo abierto o mediante rellenos de terrenos. Pero estas prácticas ya no son aceptables debido a su impacto negativo sobre el medioambiente (Zabanitou *et al.*, 2000). De manera alternativa, han sido utilizados para hacer composta (Tejada *et al.*, 2003), como fuente de biomasa para abastecer sistemas de gasificación, y como fuente de fibra en dietas de engorde de ganado (Arroquy, 2018). Actualmente se están llevando adelante diversas líneas de investigaciones destinadas a mejorar la producción de bioetanol, a la generación de energía por biodigestión y a lograr aplicaciones de mayor valor agregado (Shen *et al.*, 2008; Holt *et al.*, 2000). Es así que resulta imprescindible contar con datos técnicos que permitan optimizar el uso de estos subproductos. Entre los datos técnicos de interés, un aspecto importante es conocer la composición química elemental. Si bien existe literatura general acerca de la composición química de materiales lignocelulósicos, no hay reportes actualizados sobre las características de la producción algodонера de la región Litoral de Argentina.

Entre las técnicas analíticas que se pueden utilizar para determinar la composición química elemental de un material, la espectrometría de emisión atómica de plasma por

microondas (MP-AES) es de particular utilidad. Es una nueva herramienta analítica que permite realizar el análisis multielemental de muestras para identificar metales y algunos no metales. Vale mencionar que, al igual que las técnicas analíticas de su tipo, no permite determinar no metales, tales como oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y carbono. En comparación con las técnicas analíticas instrumentales más difundidas, MP-AES produce espectros más simples que la espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo (ICP-OES) y ofrece una mayor sensibilidad que la obtenida a través de espectros de absorción atómica de llama (Li *et al.*, 2013). Además, MP-AES es más económica que ICP-OES porque utiliza nitrógeno en vez de argón como gas de soporte del plasma. Permite analizar muestras originalmente líquidas o sólidas (previamente digeridas) con una resolución de partes por millón y límites de detección que en muchos casos llega a partes por billón (Karlsson *et al.*, 2015).

En este trabajo se aplica la técnica MP-AES para caracterizar distintas fracciones de residuos lignocelulósicos provenientes de la producción algodонера, generadas durante las etapas de desmote y deslintado. Se reporta sobre la presencia de constituyentes minerales y contaminantes tales como Na, Ca, P, K, Mg, Al, Fe, Mn, Zn, Cr y Pb. También se brinda información acerca del contenido de sólidos totales y de cenizas. Los resultados corresponden a subproductos lignocelulósicos agroindustriales, originados en la región Litoral de Argentina, uno de los principales territorios de Sudamérica dedicados a la producción algodонера.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestras

Se caracterizaron muestras de residuos agroindustriales de algodón en función de su composición química elemental y contenido de cenizas. Las muestras se obtuvieron de uno de los centros industriales que recibe y procesa la mayor producción algodонера de la región Litoral de Argentina, por lo que se asume que son representativas de dicha región. Se analizaron muestras de tres fracciones distintas de residuos, las cuales se generaron en diferentes etapas de procesamiento:

- residuo primario del desmote de algodón: originado en la desmotadora durante la primera etapa de separación de las fibras y las semillas;
- residuos con alto contenido de cascarillas: provenientes de etapas posteriores de separación en la desmotadora;
- residuo del proceso de deslintado: generado durante la limpieza de semillas de algodón y extracción de línter.

Análisis químico elemental

El análisis se llevó a cabo mediante MP-AES a partir de la cenizas de cada muestra, con un equipo marca Agilent, modelo 4200. El instrumento se equipó con una tor-

cha estándar con inyector de tubo de cuarzo, una cámara de nebulización ciclónica de paso doble y un nebulizador concéntrico. Para las determinaciones, se testearon varias líneas espectrales de cada elemento y se seleccionaron aquellas que mostraron ausencia de interferencias (tabla 1). Luego, la cuantificación se realizó mediante calibración de la intensidad de cada señal espectral, utilizando soluciones patrones multielementales.

Elemento	Longitud de onda (nm)
K	769.897
P	213.618
Ca	422.673
Mg	383.829
Mn	403.076
Na	589.592
Fe	259.940
Zn	481.053
Al	396.152
Si	288.158
Cr	425.433
Pb	217.000

Tabla 1. Longitudes de onda seleccionadas para cuantificar cada elemento analizado mediante MP-AES.

Digestión por microondas

Para poder realizar el análisis químico elemental, las cenizas de cada muestra fueron pesadas y tratadas por el método de digestión por microondas con ácido nítrico, durante 10 minutos a 180 °C, siguiendo el protocolo estándar USEPA 3052 (1996). Para ello, se utilizó un digestor de vaso cerrado, marca SCP Science modelo SA, que puede procesar hasta doce muestras en simultáneo. Paralelamente a la digestión de las muestras y a modo de control, se sometió a digestión la solución ácida, como blanco de reactivos.

Reactivos y soluciones de calibración

Todas las sustancias y reactivos fueron de grado analítico. Para preparar las soluciones de digestión y de calibración se utilizó agua ultrapura tipo I. Las soluciones de calibración para MP-AES se prepararon a partir de estándares multielementales marca SCP Science.

Cenizas y sólidos totales

Las determinaciones del contenido de sólidos totales y de cenizas se realizaron de acuerdo con los protocolos NREL/TP-510-42621 (Sluiter *et al.*, 2007) y NREL/TP-510-

42622 (Sluiter *et al.*, 2008), respectivamente. Para ello se utilizaron submuestras representativas de 2 gramos, que se trataron en un horno mufla por al menos 12 horas, hasta registrar pesada constante al 0,1 mg. Los valores informados son el promedio de al menos doce muestras en cada caso.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante la técnica MP-AES se determinó la presencia y concentración de varios elementos químicos de las distintas fracciones de residuos de algodón. Estos elementos químicos forman parte de la fracción mineral de los residuos, ya que fueron determinados a partir de las cenizas de cada muestra. La figura 1 resume los resultados obtenidos para el caso de residuos que derivan del proceso desmote de algodón, denominado aquí residuo primario. Esta fracción contiene restos vegetales, fibrillas y cascarillas. Se representa la distribución en partes por millón (ppm) de los elementos analizados, con respecto al peso de cenizas. En la gráfica de la figura 1, "Otros" se refiere a la fracción correspondiente a elementos no analizados y se atribuye mayoritariamente a oxígeno y carbono, presentes en los óxidos y carbonatos de los que forman parte los metales. Se puede observar que los residuos de desmote poseen un alto contenido de potasio, seguido de fósforo y calcio. Las cenizas contienen además cantidades minoritarias de magnesio, sodio, hierro, manganeso, aluminio, silicio y cinc.

Además del residuo primario de desmote antes analizado, en las desmotadoras se obtienen fracciones de residuos con alto contenido de cascarillas. Se denomina comúnmente cascarilla a la parte del vegetal que sostiene el capullo de algodón. En la industria, esta fracción puede provenir de etapas de separación realizadas al residuo primario, así como también del proceso de deslizado. La

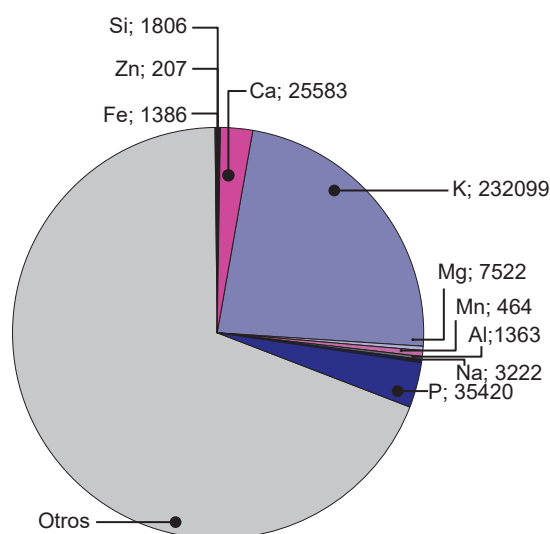


Figura 1. Composición química elemental (en ppm) determinada en cenizas del residuo primario del desmote de algodón.

composición química se muestra en la figura 2. De manera similar al caso anterior, se destaca el contenido de potasio, que aquí representa más del 25% de las cenizas. También hay un alto contenido de fósforo, magnesio y calcio. Cabe notar que esta fracción de residuos es 9 veces más rica en magnesio que el residuo primario de desmote.

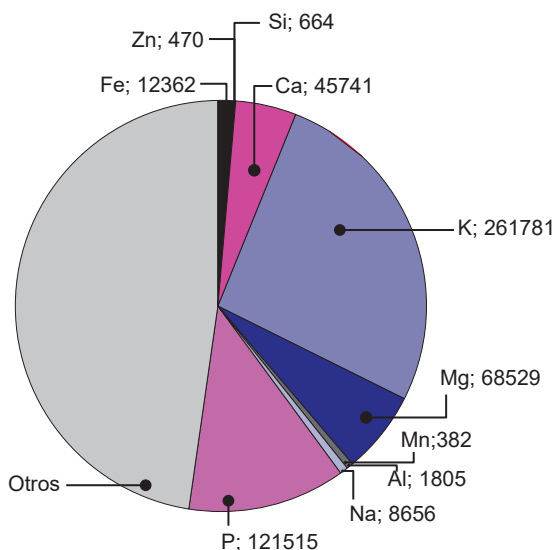


Figura 2. Composición química elemental (en ppm) determinada en cenizas de residuos con alto contenido de cascarillas.

La composición química elemental analizada en las cenizas de residuos del proceso de deslintado se muestra en la figura 3. Si bien el contenido total de metales minerales es similar al residuo primario (fig. 1), la concentración de cada elemento difiere significativamente. En este caso, la concentración de potasio es menor, pero aumenta la de fósforo, calcio y hierro.

Los resultados obtenidos están en línea con otros trabajos, como el de Vassilev *et al.* (2010), que determinaron correlaciones entre los minerales constituyentes de las cenizas, permitiendo asociar los elementos en tres grupos:

- 1) $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{TiO}_2$
- 2) $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{MnO}$
- 3) $\text{K}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{SO}_3 + \text{Cl}_2\text{O}$

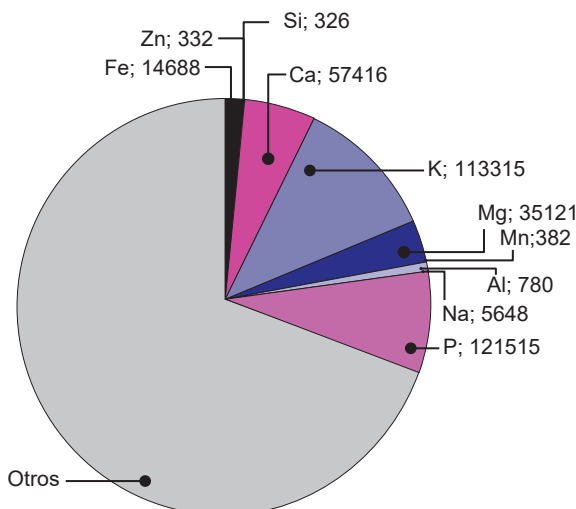


Figura 3. Composición química elemental (en ppm) determinada en cenizas del residuo proveniente del proceso de deslintado.

En las muestras aquí analizadas, el contenido de potasio es significativamente superior a los demás elementos, en concordancia con resultados previos (Vassilev *et al.*, 2010), donde también se encontró una predominancia del grupo 3 en los residuos provenientes de la actividad agrícola. Del presente trabajo se desprende que le siguen en abundancia los elementos del grupo 2 y que se encuentran en menor cantidad los del grupo 1.

En todos los casos, las muestras también revelaron trazas de cromo y plomo, en concentraciones de partes por billón (ppb). Determinar el origen de estos constituyentes antropogénicos escapa a los alcances del presente trabajo.

La tabla 2 proporciona los valores de sólidos totales y el contenido de cenizas de las distintas fracciones analizadas. Se encontró que los residuos primarios del desmote de algodón y la fracción rica en cascarillas poseen un contenido de cenizas similar. Estos resultados están de acuerdo con los rangos de valores reportados en la literatura para cultivos con valor energético (Monti *et al.*, 2008). El residuo de extracción de linter posee un contenido de cenizas muy superior, que cuatricula a los casos anteriores.

Uno de los usos inmediatos que se da actualmente a los residuos del desmote de algodón es su empleo como

Muestras	Sólidos totales (%)	Contenido de cenizas (%)
Residuo primario del desmote de algodón	89,0 ± 1,3	4,7 ± 0,2
Residuo rico en cascarillas	83,8 ± 0,8	5,8 ± 0,8
Residuo de deslintado	79,8 ± 1,0	19,2 ± 1,5
Residuo remanente en caldera	99,7 ± 0,1	17,0 ± 1,6

Tabla 2. Sólidos totales y contenidos de cenizas en diferentes fracciones de residuos.

combustible de calderas. La aplicación resulta de interés ya que reemplaza al uso de la leña, que todavía se adopta a nivel industrial. En caso de utilizar residuos vegetales como forma de energía, aquellas fracciones con mayores contenidos de cenizas y minerales tendrán más tendencias a generar escorias, incrustaciones y corrosión. Desde este punto de vista, de las tres fracciones analizadas, el residuo con alto contenido de cascarillas sería el menos indicado.

La tabla 2 también incluye el análisis del contenido de sólidos totales y cenizas de los residuos remanentes en una caldera alimentada con residuo primario de desmote. Basado en estos datos, se calculó que se aprovecha un 76% de la fracción potencialmente combustible. Para el cálculo se consideró que la totalidad de los residuos está formada por materia combustible, excepto el contenido de humedad y de cenizas.

CONCLUSIONES

El presente trabajo resume los resultados obtenidos al caracterizar residuos agroindustriales de algodón mediante la técnica de espectrometría de emisión atómica de plasma por microondas. En todas las fracciones de residuos analizadas se encontró una alta concentración de potasio. En las muestras con alto contenido de cascarillas, el potasio constituyó más del 25% de las cenizas. Se determinó que los residuos primarios del desmote de algodón poseen cenizas ricas en potasio, fósforo y calcio. Mientras que los residuos con alto contenido de cascarillas y aquellos derivados de la extracción de linter poseen además cantidades significativas de magnesio. Otros elementos presentes en concentraciones minoritarias son sodio, hierro, manganeso, aluminio, silicio y cinc. Se confirmó también la existencia de trazas de cromo y plomo.

Complementariamente, se indagó acerca de la eficiencia del uso del residuo primario del desmote de algodón como combustible de calderas. Se encontró que, del material introducido en la caldera, aproximadamente $\frac{3}{4}$ parte fue utilizado para generar energía, quedando el resto como residuo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó mediante el apoyo de la Universidad Tecnológica Nacional (UTN) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

BIBLIOGRAFÍA

- ARROQUY, J.I. 2018. Uso de subproductos de planta de algodón como fuente de fibra en dietas de engorde a corral. *RIA* 44 (1), 23-29.
- HOLT, G.A.; BARKER, G.L.; BAKER, R.V.; BRASHEARS, A. 2000. Characterization of cotton gin byproducts produced by various machinery groups used in the ginning operation. *Transactions of the ASAE* 43(6), 1393-1400.
- KARLSSON, S.; SJÖBERG, V.; OGAR, A. 2015. Comparison of MP AES and ICP-MS for analysis of principal and selected trace elements in nitric acid digests of sunflower (*Helianthus annuus*). *Talanta* 135, 124-132.
- LI, W.; SIMMONS, P.; SHRADER, D.; HERRMAN, T.J.; DAI, S.Y. 2013. Microwave plasma-atomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper, iron, manganese and zinc in animal feed and fertilizer. *Talanta* 112, 43-48.
- MONTI, A.; DI VIRGILIO, N.; VENTURI, G. 2008. Mineral composition and ash content of six major energy crops. *Biomass and Bioenergy* 32 (3) 216-223.
- SHEN, J.; AGBLEVOR, F.A. 2008. Optimization of enzyme loading and hydrolytic time in the hydrolysis of mixtures of cotton gin waste and recycled paper sludge for the maximum profit rate. *Biochemical Engineering Journal* 41 (3), 241-250.
- SLUITER, A.; BAHMES, B.; HYMAN, D.; PAYNE, C., RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D.; WOLFE, J. 2007. Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples. Technical Report NREL/TP-510-42621. National Renewable Energy Laboratory.
- USEPA 2052. 1996. SW-846 TEST METHOD 3052. Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices. (Disponible: <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3052-microwave-assisted-acid-digestion-siliceous-and-organically-based> verificado: diciembre 2018).
- TEJADA, M.; GONZALEZ, J.L. 2003. Effects of the application of a compost originating from crushed cotton gin residues on wheat yield under dryland conditions. *European Journal of Agronomy* 19 (2), 357-368.
- VASSILEV, S.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L.K.; VASSILEVA, C.G. 2010. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* 89, 913-933.
- ZABANIOTOU, A.A.; ROUSSOS, A.I.; KORONEOS, C.J. 2000. A laboratory study of cotton gin waste pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 56 (1), 47-59.