

TECNOLÓGICO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE TIANGUISTENCO

DIVISIÓN DE INGENIERÍA AMBIENTAL

OPCIÓN IX

TESIS

APROVECHAMIENTO DE LOS RESIDUOS DEL MAÍZ PARA
LA EXTRACCIÓN DE AZÚCARES REDUCTORES Y CELULOSA

**Qué para obtener el Título de
INGENIERO AMBIENTAL**

PRESENTA:
CRISTIAN MANUEL OLIVARES CATZOLI

DIRECTOR:
DR. JULIO CÉSAR GÓMORA HERNÁNDEZ

ASESOR:
DR. FREDY CUELLAR ROBLES.

NOVIEMBRE 2024

El presente trabajo se realizó en las instalaciones del Tecnológico de Estudios Superiores de Tianguistenco, en el laboratorio de Instrumental de la División de Ingeniería Ambiental y en el Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental del Instituto Tecnológico de Toluca como parte del proyecto DIDT/CI2024/07 titulado *“Revalorización del rastrojo de maíz bajo el esquema de biorefinería de segunda generación”* bajo la responsabilidad del Dr. Julio César Gómora Hernández.

Este trabajo de investigación fue registrado con el título “Aprovechamiento de los residuos del maíz para la extracción de azúcares reductores y celulosa”, con el número ACA-IA/PI-027 ante la Academia de Ingeniería Ambiental.

El trabajo se inscribe en la línea de investigación: Ingeniería Ambiental y Energías Renovables del Programa de Ingeniería Ambiental del Tecnológico de Estudios Superiores de Tianguistenco

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	iv
ABSTRACT	v
INTRODUCCIÓN	vi
Planteamiento del problema, justificación, hipótesis y objetivos	viii
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	ix
JUSTIFICACIÓN	xi
OBJETIVOS	xii
OBJETIVO GENERAL	xii
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	xii
HIPÓTESIS	xii
Capítulo 1.	1
Generalidades.....	1
GENERALIDADES	2
1. Biomasa Lignocelulósica.....	2
1.1 Celulosa	3
1.2 Hemicelulosa.....	4
1.3 Lignina	6
2. Biomasa lignocelulósica	7
3. Tratamientos de la biomasa lignocelulósica.....	8
3.1 Tratamiento mecánico	8
3.2 Tratamiento térmico	9
3.3 Tratamiento con vapor de agua.....	9
3.4 Tratamiento ácido.....	9
3.5 Tratamiento alcalino.....	10
4. Hidrólisis	10

ÍNDICE FIGURAS

Figura 1. 1 Conformación de la matriz lignocelulósica (Cai et al., 2017).	2
Figura 1. 2. Estructura molecular de la celulosa (Sherpa et al., 2017).....	4
Figura 1. 3. Estructura molecular de la hemicelulosa.....	4
Figura 1. 4. Diferentes monómeros presentes en las cadenas principal y lateral de la hemicelulosa (González-Muñoz et al., 2011).....	5
Figura 1. 5. Estructura química de la lignina	6
Figura 1. 6. Estructura de la biomasa lignocelulósica (Peña & López, 2020)	8
Figura 1. 7. Esquema de procesos termoquímicos para la transformación de la lignina y sus productos potenciales (Brebú & Vasile, 2010).....	14
 Figura 2. 1. Diagrama de la metodología utilizada en el presente trabajo ...	15
Figura 2. 2. Recolección del rastrojo de maíz	16
 Figura 3. 1. Comportamiento de la concentración de azúcar en función del tiempo de reacción durante la hidrólisis con ácido fosfórico.....	21
Figura 3. 2. Comportamiento del pH en función del tiempo de reacción durante la hidrólisis con ácido fosfórico	22
Figura 3. 3. Comportamiento del FSC en función del tiempo de reacción durante la hidrólisis con ácido fosfórico	23
Figura 3. 4. Comportamiento de la concentración de azúcares en función del FSC durante la hidrólisis con ácido fosfórico.....	24
Figura 3. 5. Comportamiento de la concentración de azúcar en función del tiempo de reacción durante la hidrólisis con ácido sulfúrico.....	25
Figura 3. 6. Comportamiento del pH en función del tiempo de reacción durante la hidrólisis con ácido sulfúrico	26
Figura 3. 7. Comportamiento del FSC en función del tiempo de reacción durante la hidrólisis con ácido sulfúrico	27
Figura 3. 8. Comportamiento de la concentración de azúcares en función del FSC durante la hidrólisis con ácido sulfúrico	28
Figura 3. 9. Comportamiento de la concentración de azúcar en función del tiempo de reacción durante la hidrólisis con ácido clorhídrico	29
Figura 3. 10. Comportamiento del pH en función del tiempo de reacción durante la hidrólisis con ácido clorhídrico.....	30

Figura 3. 11. Comportamiento del FSC en función del tiempo de reacción durante la hidrólisis con ácido clorhídrico.....	31
Figura 3. 12. Comportamiento de la concentración de azúcares en función del FSC durante la hidrólisis con ácido clorhídrico	32
Figura 3. 13. RM utilizado para la extracción de azúcares y celulosa obtenida después del tratamiento químico.....	34
Figura 3. 14. Espectro FT-IR del RM y de la celulosa extraída.....	35
Figura 3. 15. a) Termogramas y b) derivada de la masa del RM y de la celulosa extraída	36

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3. 2. Producción de azúcares reductores a partir de diferentes materiales	32
Tabla 3. 3. Bandas de absorción en biomasa de estudio	35

RESUMEN

El maíz al ser uno de los cultivos predominantes a nivel mundial, genera una cantidad considerable de residuos que, al no ser tratados adecuadamente, propician efectos adversos en la salud humana y en el ambiente. Debido a su alto contenido de carbohidratos, los residuos generados durante la cosecha del maíz se pueden utilizar para la producción de productos de valor agregado.

En el presente trabajo, se estudió la extracción de azúcares reductores y de celulosa mediante un proceso químico secuencial ácido-alcalino de baja severidad utilizando los residuos del maíz como materia prima. En la primera etapa se utilizaron los ácidos sulfúrico, fosfórico y clorhídrico para la extracción de azúcares provenientes de la fracción de celulosa y hemicelulosa, posteriormente el sólido remanente de la hidrólisis más eficiente se sometió a un tratamiento alcalino en presencia de peróxido de hidrógeno para purificar la celulosa, la cual se caracterizó mediante espectroscopia de Infrarrojo y análisis termogravimétrico.

La concentración de azúcares más alta fue de 38.89 g/L observada en el experimento con ácido sulfúrico al 10%v, durante 180 minutos y a una temperatura de 100°C. El ácido fosfórico resultó ser el menos eficiente con tan solo una producción de 9.37 g/L a la misma temperatura y tiempo de reacción. La celulosa extraída mostró características interesantes como una coloración blanquecina, morfología particulada y dureza. De acuerdo con el análisis por FTIR, el tratamiento alcalino fue eficiente para eliminar la hemicelulosa y lignina de los residuos del maíz. El análisis termogravimétrico corroboró la eliminación de la lignina y una alta resistencia térmica de la celulosa extraída; > 400 °C.

Esta investigación verificó la viabilidad de la extracción de celulosa y aporta un nuevo enfoque para la revalorización de los residuos del maíz.

ABSTRACT

Corn is one of the most predominant crops worldwide, which generates a wide kind of waste during corn harvesting. The non-adequate corn wastes disposal promotes several risks on the environment and human health. Due to its carbohydrate content, this residue can be used as raw material for value-add products production like monomeric sugars, bio-based plastics and cellulose derivatives.

In this work, simultaneous extraction of reducing sugars and cellulose was studied through a low-severity acid-alkaline sequential chemical process using corn waste as raw material. For sugar production, three different acids were used: sulfuric, phosphoric and hydrochloric acids at different temperatures and reaction times. The solid obtained after the most efficient acid hydrolysis was treated by alkaline-oxidative hydrolysis to produce a crystalline cellulose derivative which was analyzed by analytical techniques.

The maximum sugar production: 38.89 g/L was detected with hydrochloric acid at 100 °C and after 180 minutes reaction time. Phosphoric acid achieved the lowest sugar production yielding a maximum of 9.37 g/L at the same operational conditions. Solid sample obtained after sulfuric acid hydrolysis was used to extract cellulose by alkaline treatment. The extracted cellulose showed interesting properties like white color, particulate morphology and high mechanical resistance. FTIR analysis suggested that alkaline treatment was able to remove lignin and hemicellulose from corn residue. This fact was supported by thermal study. The thermal resistance of the obtained material was higher than 400 °C.

This research proposed a novel processes to extract monomeric sugars and cellulose using mild sequential chemical treatment employing corn residue as raw material.

INTRODUCCIÓN

El maíz es uno de los cultivos más importantes a nivel mundial para la alimentación humana y animal. Sin embargo, su producción genera grandes cantidades de residuos agrícolas, principalmente en forma de hojas, tallos, cáscaras y mazorcas, que suelen desecharse a la intemperie, incinerarse o emplearse de una manera inadecuada. Estos residuos, comprenden una parte de los comúnmente conocidos como residuos lignocelulósicos, que están compuestos principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, lo que los convierte en una fuente valiosa para la obtención de compuestos de alto valor agregado, como azúcares reductores y derivados de la celulosa.

Los azúcares reductores, como la glucosa, pueden extraerse mediante procesos de hidrólisis a partir de la celulosa y la hemicelulosa presentes en la biomasa. Estos azúcares sirven como precursores para la producción de biocombustibles, productos químicos y bioplásticos, contribuyendo así al desarrollo de la economía circular y sustentabilidad.

La transformación de los residuos del maíz en productos útiles presenta varias ventajas: reduce el volumen de desechos, minimiza el impacto ambiental, y proporciona alternativas sostenibles a los productos derivados de recursos no renovables. Además, el aprovechamiento de los residuos de maíz fortalece la economía local y rural, al ofrecer nuevas oportunidades para la generación de ingresos mediante la valorización de subproductos agrícolas.

Esta investigación se centró en la extracción de azúcares reductores y de celulosa a partir de residuos del maíz, evaluando el efecto de diferentes ácidos, temperatura y el tiempo de reacción sobre la eficiencia de producción de azúcares. Además, estudia la extracción de celulosa mediante un tratamiento alcalino a bajas concentraciones y temperaturas.

El presente trabajo está estructurado en 3 capítulos principales. En el capítulo 1 se describen las generalidades que sustentan la investigación abordando temas como azúcares, estructura lignocelulósica, tipos de tratamientos, entre otros. El capítulo 2

describe la metodología que fue utilizada en la investigación para obtener celulosa y azúcares monoméricos de los residuos del maíz. Además, se describe el efecto de los diferentes ácidos sobre la producción de azúcares y la caracterización de la celulosa obtenida.

Planteamiento del problema, justificación, hipótesis y objetivos

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Investigaciones previas mencionan que la producción de maíz en México alcanzó 28.5 millones de toneladas en 2023 de maíz blanco en una superficie de cultivo de más de 7 millones de hectáreas y más de 15 millones de toneladas de maíz amarillo en una superficie de 553 mil hectáreas. Ambos cultivos durante su cosecha producen una gran cantidad de residuos que no son aprovechados y que generalmente son dispuestos de manera errónea a cielo abierto propiciando la contaminación ambiental y afecciones en la salud de los seres humanos.

En la actualidad se ha incrementado significativamente la cantidad de desechos y residuos sólidos, los cuales afectan los ecosistemas de manera rápida, los efectos más importantes que ocasiona la mala disposición de estos residuos es la generación de gases de efecto invernadero, cambio climático, erosión del suelo y malos olores.

El creciente problema de contaminación ambiental, las exigencias modernas de biocombustibles limpios y renovables, la abundante diversidad de biomasa lignocelulósica, su limitado aprovechamiento y su composición química compleja, han orientado la investigación, en el campo de los biocombustibles, hacia el desarrollo de tecnologías que permitan la recuperación óptima de los azúcares contenidos en residuos lignocelulósicos como los producidos durante la cosecha de maíz.

En la actualidad, se ha buscado reemplazar productos derivados del petróleo de uso común como plásticos, ceras, aceites por compuestos biodegradables que mitiguen el impacto ambiental. La celulosa cristalina es un derivado natural que puede utilizarse en una amplia gama de aplicaciones, sin embargo, aún enfrenta algunos desafíos, como la necesidad de desarrollar tecnologías para producir bioplásticos de celulosa de manera eficiente y a bajo costo. Además, es esencial garantizar una extracción de celulosa sostenible, evitando la deforestación y el impacto negativo en los ecosistemas. La transición hacia el uso de celulosa y otros

bioplásticos como reemplazo de los plásticos derivados del petróleo representa una vía prometedora para reducir la contaminación y la dependencia de los combustibles fósiles.

JUSTIFICACIÓN

El maíz es un producto abundante en la agricultura mexicana, durante su cosecha se genera una gran cantidad de residuos conocidos como rastrojo, el cual constituye un serio problema de contaminación ambiental. El rastrojo puede ser utilizado para la producción de azúcares fermentables que son precursores de los biocombustibles, así como otros compuestos de interés comercial tales como derivados de celulosa, bioplásticos, compuestos a base de lignina, alcoholes polialcoholes, aldehídos, entre otros, sin embargo, su estructura recalcitrante es compleja y para aumentar su aprovechamiento debe ser sometida a diversos tratamientos.

Los residuos del maíz son una fuente renovable potencial para su transformación en azúcares y químicos de interés. El aprovechamiento de estos residuos depende de las condiciones de proceso tales como tipo de tratamiento, concentración de reactivo, tiempo de reacción, presión del sistema y temperatura. Tomando como base la filosofía de la economía circular y de cero residuos, se buscan procesos eficientes que disminuyan el impacto ambiental y sean más redituables.

Por ello, el presente trabajo busca aprovechar un recurso natural abundante en el país, que en la actualidad es considerado un desecho para producir azúcares fácilmente fermentables y celulosa con propiedades interesantes que pueda ser utilizada en diferentes sectores, utilizando un proceso químico secuencial ácido alcalino de baja severidad, además se pretende estimar la generación de otros subproductos y la producción a gran escala de azúcares y celulosa a partir de la generación de residuos por hectárea cultivada y de los rendimientos obtenidos en los experimentos a escala laboratorio.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Revalorizar el rastrojo de maíz para la extracción de azúcares fermentables y de celulosa cristalina mediante un tratamiento químico secuencial ácido-alcalino de baja severidad.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- A. Obtener y acondicionar el rastrojo de maíz.
- B. Obtener azúcares reductores mediante la hidrólisis ácida del rastrojo maíz.
- C. Evaluar el efecto de la temperatura, tipo de ácido y tiempo de contacto sobre la producción de azúcares reductores.
- D. Purificar celulosa mediante un tratamiento alcalino a baja temperatura.
- E. Caracterizar la celulosa obtenida.
- F. Estimar la producción de azúcares fermentables y de celulosa a gran escala.

HIPÓTESIS

La concentración de azúcares reductores obtenida durante la hidrólisis con ácido sulfúrico es mayor en comparación con el ácido fosfórico. Un aumento en la temperatura y en el tiempo de reacción propicia un aumento en la concentración de azúcares. El tratamiento químico secuencial ácido-alcalino a baja severidad permite obtener un derivado de celulosa.

Capítulo 1. Generalidades

GENERALIDADES

1. Biomasa Lignocelulósica

Los materiales lignocelulósicos o también llamados biomasa vegetal, son compuestos orgánicos de biomasa leñosa y herbácea que abundan en la naturaleza. La biomasa lignocelulósica puede presentarse virgen o en forma de residuo, entre la biomasa virgen se incluyen las plantas terrestres como árboles, arbustos y hierba. La biomasa de residuo es producida como subproducto industrial como por ejemplo hojas y tallos de maíz, bagazo de la caña de azúcar, paja, aserrín, entre otros (Hendriks & Zeeman, 2017).

La lignocelulosa es el principal componente de la pared celular de las plantas que está constituida por los tejidos de los vegetales cuyas células son formadas por microfibras de celulosa cubiertas por envolturas de hemicelulosas y sobre las que se deposita la capa externa llamada lignina (Figura 1.1). La morfología de las microfibras depende de la composición y estructura de los constituyentes: celulosa, hemicelulosa y lignina. La biomasa, en su composición, puede variar dependiendo de su origen y tipo (Wang *et al.*, 2017).

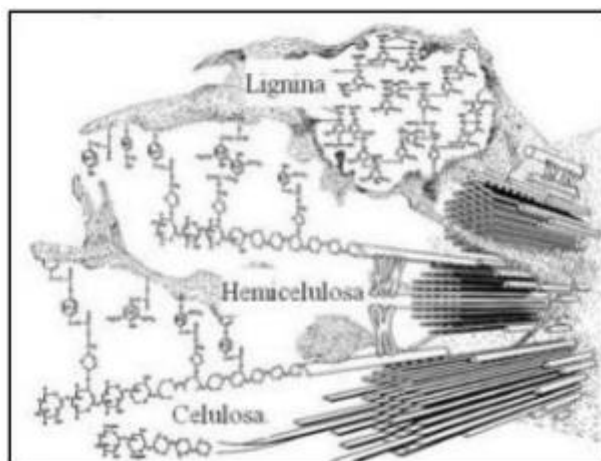


Figura 1. 1 Conformación de la matriz lignocelulósica (Cai *et al.*, 2017).

Los componentes del material lignocelulósico se pueden subdividir en componentes estructurales y secundarios.

A. Componentes estructurales:

Se compone de tres polímeros, la celulosa, hemicelulosa y lignina. Estos polímeros se pueden clasificar en hidratos de carbono (celulosa y hemicelulosa) y un polímero aromático (lignina) (Morales, 2014).

B. Componentes secundarios:

Se constituyen de compuestos fenólicos y compuestos minoritarios. Los compuestos fenólicos mayoritariamente están presentes en la estructura de lignina, pueden ser hidrosolubles o extraíbles en solventes orgánicos. Los compuestos minoritarios en los análisis químicos se establecen como cenizas entre los cuales pueden estar minerales, lípidos y proteínas (Kwietniewska & Tys, 2014).

1.1 Celulosa

La celulosa es un polisacárido estructural que se encuentra en las paredes celulares de las plantas, es un componente importante en la biomasa y puede representar una proporción significativa de la composición de la planta (Li *et al.*, 2017).

La celulosa es el componente orgánico más abundante de la Tierra, es el biopolímero principal de la pared celular de las plantas, es de estructura fibrosa, establecida por un gran número de moléculas de glucosa unidas por enlaces glicosídico, formando cadenas lineales de celobiosa (Dglucopiranosil- β -1,4-D-glucopiranososa) construyendo así un homopolímero de complejas cadenas de enlaces covalentes formadas por puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de las cadenas adyacentes, lo que le confiere una estructura cristalina, pero el empaquetamiento de la celulosa contiene también zonas amorfas. La Figura 1.2 muestra la estructura molecular de la celulosa (Sherpa *et al.*, 2017).

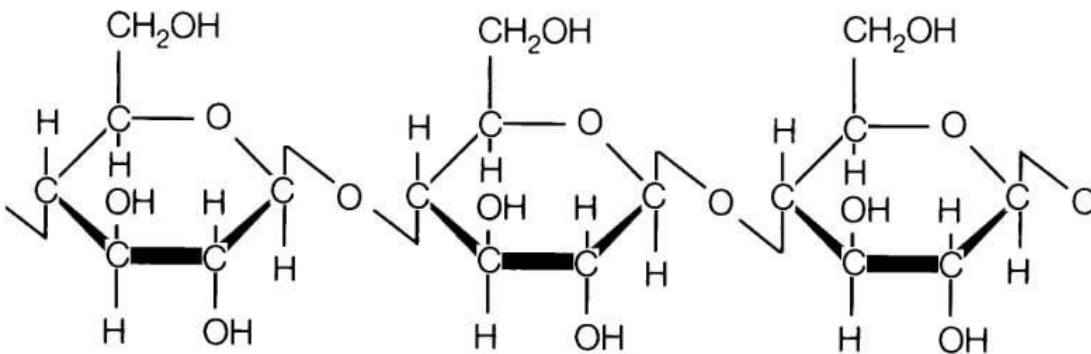


Figura 1. 2. Estructura molecular de la celulosa (Sherpa et al., 2017)

1.2 Hemicelulosa

Otro componente común de la biomasa es la hemicelulosa, que es un polisacárido que se encuentra en las paredes celulares de las plantas. La hemicelulosa es menos estructurada que la celulosa y puede representar una proporción variable de la composición de la biomasa. Las hemicelulosas como se observa en la Figura 1.3 forman cadena ramificadas de menor grado de polimerización que la celulosa y no tienen, por tanto, zonas cristalinas. Además, los puentes de hidrógeno son menos eficaces, haciendo que la hemicelulosa sea un polisacárido más accesible al ataque de reactivos (Casillas, 2010).

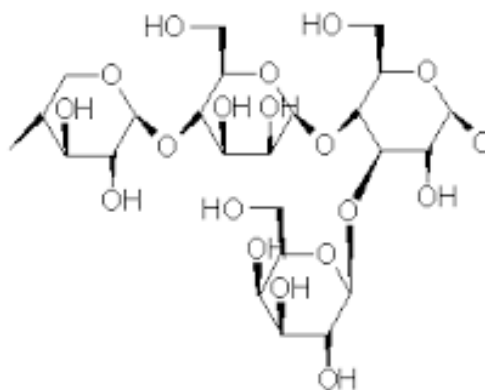


Figura 1. 3. Estructura molecular de la hemicelulosa

La función principal de la hemicelulosa es su interacción con la celulosa y lignina para proporcionar rigidez a la pared celular. Las cadenas de hemicelulosas se asocian con las microfibrillas de celulosa. La hemicelulosa está formada por pentosas (β -D-xilosa, α -L-arabinosa), hexosas (β -D-manosa, β -D-glucosa, α -Dgalactosa) y/o ácidos urónicos (ácidos α -D-glucurónico, α -D-4-O-metilgalactourónico y α -Dgalactourónico). También pueden estar presentes otros azúcares, como la α -ramnosa y la α -Lfucosa, y los grupos hidroxilo de los azúcares pueden estar parcialmente sustituidos con grupos acetilo (González-Muñoz *et al.*, 2011). La Figura 1.4 muestra la estructura de los principales azúcares de celulosa.

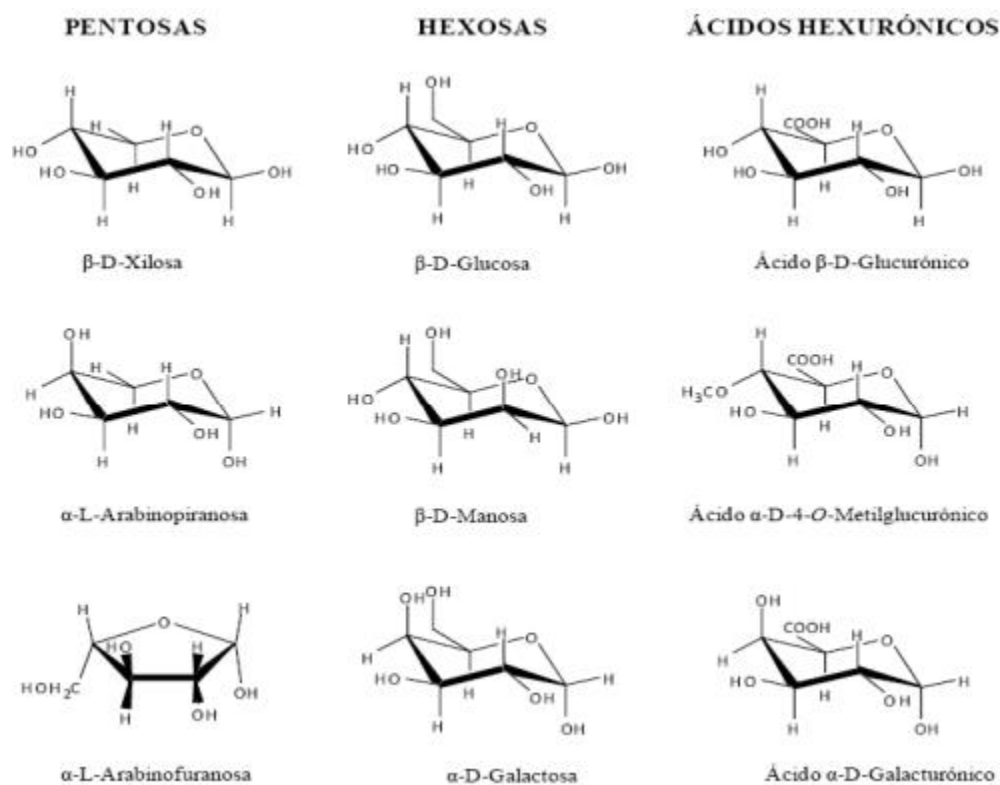


Figura 1. 4. Diferentes monómeros presentes en las cadenas principal y lateral de la hemicelulosa (González-Muñoz *et al.*, 2011)

1.3 Lignina

La lignina es un polímero complejo que se encuentra en las paredes celulares de las plantas. Es un componente estructural importante en la biomasa y puede variar en su proporción dependiendo del tipo de biomasa. La lignina después de la celulosa es la sustancia orgánica más abundante en las plantas, es un polímero altamente ramificado que proporciona el soporte estructural a las paredes de las células de las plantas. La lignina está constituida por unidades de fenilpropano derivados casi exclusivamente de los ácidos p-cumárico, ferúlico y sinápico, unidos entre sí por enlaces C-C o C-O-C, en la Figura 1.5 se puede observar la estructura (Taiz & Zeiger, 2006).

Una de las funciones principales de la lignina es proporcionar soporte estructural para las plantas, ella es quien encierra las moléculas de celulosa y hemicelulosa haciéndolas de difícil alcance, este entrelazamiento es el que causa que el material lignocelulósico sea difícil de hidrolizar sin un pretratamiento, la concentración de cada producto puede variar dependiendo del tipo de planta (Bazarnova *et al.*, 2012).

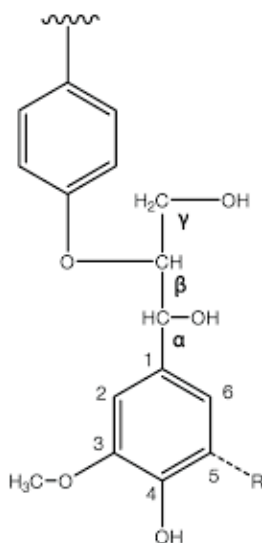


Figura 1. 5. Estructura química de la lignina

Además de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, la biomasa puede contener otros componentes como humedad, materia inorgánica no extraíble y compuestos extraíbles, que pueden contribuir a su composición química.

2. Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica se refiere a la materia seca vegetal compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. Es la materia prima más abundante disponible en la Tierra para la producción de biocombustibles y productos químicos valiosos. La lignocelulosa es una fuente prometedora de energía renovable y puede ser convertida en formas útiles de interés comercial como biocombustibles y productos químicos, a través de procesos bioquímicos o termoquímicos. La pirólisis es un proceso termoquímico que ha recibido un creciente interés en los últimos años. El líquido condensado obtenido mediante este proceso se conoce como "bioaceite", a partir del cual se pueden obtener valiosos productos químicos.

La biomasa lignocelulósica puede clasificarse en diferentes tipos, como biomasa forestal, agrícola, industrial y urbana. La biomasa lignocelulósica es una fuente importante para la industria de la celulosa y el papel, y se utiliza también en la producción de biocombustibles, como el bioetanol. La lignocelulosa es un material complejo, y su procesamiento requiere una combinación de calor, productos químicos, enzimas y microorganismos para superar su recalcitrancia y producir productos útiles y de alto valor (Peña & López, 2020). En la Figura 1.6 se observa la composición típica de un material lignocelulósico.

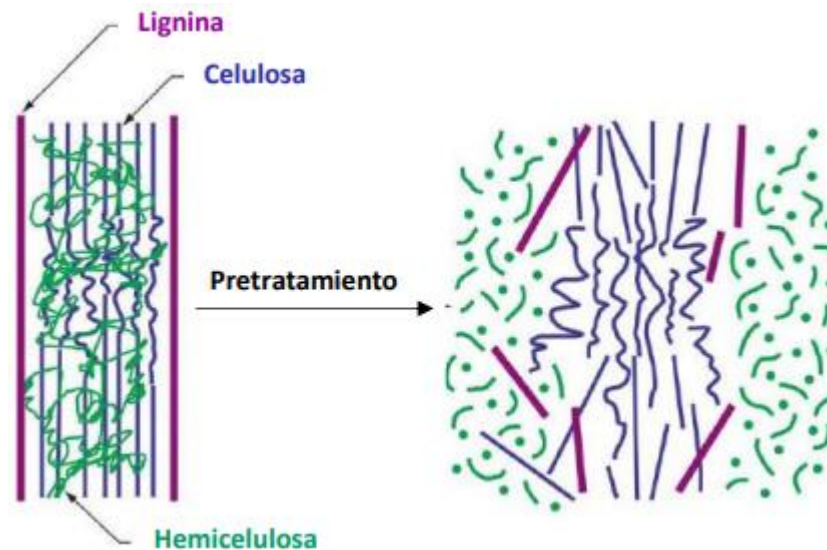


Figura 1. 6. Estructura de la biomasa lignocelulósica (Peña & López, 2020)

3. Tratamientos de la biomasa lignocelulósica

El tratamiento se realiza con el fin de romper la capa de lignina que protege la celulosa y la hemicelulosa, para que la biomasa sea más accesible a la digestión. También ayuda a disminuir la cristalinidad de la celulosa y a aumentar la porosidad. En la actualidad se ha incrementado el uso de la biomasa, en particular la proveniente de residuos agrícolas, convirtiéndose en uno de los puntos clave en el desarrollo sostenible, dado que los residuos son renovables en comparación con la materia prima de origen fósil (Amin *et al.*, 2017).

Para lograr la hidrólisis de la biomasa lignocelulósica se han propuesto pretratamientos los cuales se pueden clasificar principalmente en físicos como: mecánicos y térmicos; y químicos empleando ácidos o bases, así como la combinación de estos (Dupont, 2008).

3.1 Tratamiento mecánico

Consiste particularmente en el corte de la biomasa lignocelulósica en pedazos más pequeños. El objetivo de este pretratamiento es la reducción del tamaño de las partículas, así como de la cristalinidad. La reducción en el tamaño de las partículas

conduce a un aumento de la superficie disponible y una reducción del grado de polimerización. El aumento de la superficie específica, la reducción del grado de polimerización y el corte, son otros factores que aumentan el rendimiento de la hidrólisis de la biomasa lignocelulósica (Abraham *et al.*, 2020).

3.2 Tratamiento térmico

El pretratamiento térmico es un proceso que se utiliza para descomponer la biomasa lignocelulósica en sus componentes básicos, como la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, de manera que puedan ser más fácilmente convertidos en biocombustibles o productos químicos. Algunos de los métodos de pretratamiento térmico incluyen la pirólisis, la gasificación y la hidrólisis a alta temperatura (Bhatia *et al.*, 2020).

3.3 Tratamiento con vapor de agua

El pretratamiento con vapor es un proceso que implica el tratamiento de la biomasa lignocelulósica con vapor de agua a alta presión y temperatura. Este proceso tiene como objetivo descomponer a la lignina y a la hemicelulosa presentes en la biomasa, lo que hace que la celulosa sea más accesible a la hidrólisis enzimática. Durante el pretratamiento con vapor, la biomasa se pone en un recipiente grande, a altas temperaturas (hasta 240 °C) y presión, durante unos minutos. Después de un tiempo, el vapor se libera y la biomasa se enfría rápidamente (Dahunsi, 2019).

3.4 Tratamiento ácido

Es un proceso químico que utiliza ácidos diluidos, como el ácido sulfúrico, para descomponer la lignina y la hemicelulosa presentes en la biomasa lignocelulósica. Este proceso tiene como objetivo hacer que la celulosa sea más accesible a la hidrólisis enzimática, lo que mejora la eficiencia de la conversión de la biomasa en biocombustibles y productos químicos. El pretratamiento de la biomasa lignocelulósica con ácidos a temperatura ambiente se realiza para mejorar la digestibilidad anaerobia. El objetivo es solubilizar la hemicelulosa y parcialmente a la lignina e incrementar el acceso a la celulosa (Perrone, 2015).

3.5 Tratamiento alcalino

Durante el pretratamiento alcalino, las primeras reacciones que tienen lugar son la solvatación y saponificación. Esto provoca que la biomasa se expanda, lo cual la hace más accesible a las enzimas y bacterias. Este proceso tiene como objetivo hacer que la celulosa sea más accesible a las enzimas en la posterior hidrólisis enzimática, lo que mejora la eficiencia de conversión de la biomasa en biocombustibles y productos químicos. La aplicación de estos tratamientos permite disociar el complejo formado por la hemicelulosa, celulosa y lignina para emplear cada una de estas fracciones como materia prima para la obtención de diversos productos químicos.

La hidrólisis alcalina consiste en utilizar soluciones de NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH o amoníaco con el fin de obtener la liberación de diferentes compuestos por medio de la remoción de la lignina. También se refiere a la saponificación de los enlaces intermoleculares entre la lignina y otros compuestos como la hemicelulosa. Se debe tener en cuenta que este tratamiento químico en comparación a otros como la hidrólisis ácida tiene una menor eficiencia para solubilizar compuestos tales como la hemicelulosa (Díaz *et al.*, 2006).

Es importante mencionar que, para obtener una mayor eficiencia de la hidrólisis alcalina, la reacción se debe llevar a cabo a temperaturas altas, a tiempos de residencia de horas o hasta días y altas concentraciones de base.

4. Hidrólisis

La obtención de glucosa a partir de residuos lignocelulósicos se hace por medio de una reacción denominada hidrólisis de tipo convencional, la cual es la descomposición o alteración de alguna sustancia química orgánica por el rompimiento de un enlace en presencia de agua. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo mediante la disociación de una molécula de agua del medio. El hidrógeno del agua se une al oxígeno del extremo de una de las moléculas de azúcar; el OH se une al carbono libre del otro residuo de azúcar. El resultado de esta reacción es

la liberación de un monosacárido y el resto de la molécula que puede ser un monosacárido si se trataba de un disacárido o bien del polisacárido restante si se trataba de un polisacárido más complejo (Blecker *et al.*, 2002).

Las variables de hidrólisis que afectan la producción de azúcares fermentables son la temperatura, la agitación, la concentración del sustrato y el pH. Cada uno de estos factores debe ser evaluado debido a que determinan el porcentaje de azúcar disponible en el proceso fermentativo. En tanto, la combinación del tratamiento químico y el hidrotérmico ha buscado favorecer la velocidad de reacción de la hidrólisis de lignocelulosa (Sarchami & Rehmann, 2014).

Hidrolisis Ácida

Este método puede ser considerado como el tratamiento más aplicado en la obtención de azúcares fermentables, debido a sus altas eficiencias, las cuales oscilan entre el 80 y el 100 %. No obstante, los mayores inconvenientes de este método son la formación de inhibidores como compuestos fenólicos. Por lo general, el uso de ácidos inhibe el crecimiento de bacterias, las cuales son esenciales para la fermentación de los azúcares en etapas posteriores (Rinaldi & Schuth, 2009).

El proceso se desencadena gracias a la unión de un H^+ en las unidades de glucosa, conocido como enlace beta-glucosídico en los carbonos 1-4, lo que genera la ruptura del enlace y la formación de un carbocatión que reacciona con el agua para producir terminales hidroxilo o carboxilo (Nigam, 1994). Los protones atacan los grupos acetilo de la hemicelulosa y forman ácido acético, el cual genera nuevamente un desencadenamiento de protones que atacan los enlaces éter del material lignocelulósico, produciéndose la solubilidad parcial o incluso total de la hemicelulosa con buenos rendimientos a monosacáridos (Lu & Mosier, 2008).

Compuestos obtenidos a partir de la biomasa lignocelulósica

Biocombustibles

Se entiende por biocombustible aquellos combustibles que se obtienen de la biomasa. Los biocombustibles se clasifican en: primera, segunda y tercera generación. Los biocombustibles de primera generación son aquellos provenientes de cultivos agrícolas que también son destinados a la alimentación humana. (Zhang & Zhang, 2019).

Los biocombustibles de segunda generación son combustibles producidos a partir de materias primas que no son fuentes alimenticias, se distinguen de los combustibles de la primera generación porque no compiten con la producción de alimentos. Se producen de materias primas como residuos agroindustriales y gramíneas forrajeras (plantas herbáceas) de alta producción de biomasa (Saydut *et al.*, 2016).

Los combustibles de tercera generación emplean organismos vegetales con poca lignina o con celulosa. Actualmente, utilizan tecnologías que todavía están en etapas de investigación y desarrollo (Aguilar-Rivera, 2007).

Derivados de celulosa

Los derivados de celulosa tales como la metilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa y la carboximetilcelulosa (CMC) se utilizan ampliamente para producir películas debido a sus propiedades adecuadas. La celulosa sola o en combinación con otras matrices se ha empleado en aplicaciones de envasado de alimentos (Baena-González & Hanson, 2017).

Uno de los derivados de celulosa más utilizados hoy en día es la celulosa microcristalina (MCC) la cual tiene una pared celular descompuesta en fragmentos de tamaños que varían de decenas a algunas centenas de micras. Se obtiene mediante una hidrólisis ácida controlada. La MCC se caracteriza por ser un polvo blanco y fino, inodoro, inerte, insoluble en agua, en solventes orgánicos y ácidos diluidos, y parcialmente soluble en álcalis diluidos, generalmente se produce a partir de fibras naturales mediante tratamientos químicos que involucran álcalis y/o bisulfitos para separar la lignina y extraer la hemicelulosa (Sun *et al.*, 2014).

Lignina

La lignina es una clase de polímero orgánico complejo que forma materiales estructurales importantes en los tejidos de soporte de plantas vasculares y de algunas algas. Es uno de los polímeros orgánicos más abundantes en la Tierra, solo superado por la celulosa. Constituye el 30 % del carbono orgánico no fósil y el 20-35 % de la masa seca de la madera. La lignina es insoluble en agua y alcohol, pero soluble en soluciones alcalinas débiles, y se puede precipitar de la solución usando ácido. Su estructura química es un polímero formado mediante la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos (Bazarnova *et al.*, 2012).

La lignina y la celulosa son los principales componentes de la biomasa que pueden ser utilizados en la obtención de productos renovables, como materia prima para biocombustibles y en la identificación de especies maderables (De Souza *et al.*, 2020).

La lignina puede tener muchas aplicaciones dependiendo el tipo del proceso al cual se someta una vez que ha sido extraída. La Figura 1.7 presenta distintos procesos térmicos y termoquímicos usualmente utilizados para darle un valor agregado a la lignina, así como también los productos potenciales que pueden obtenerse.

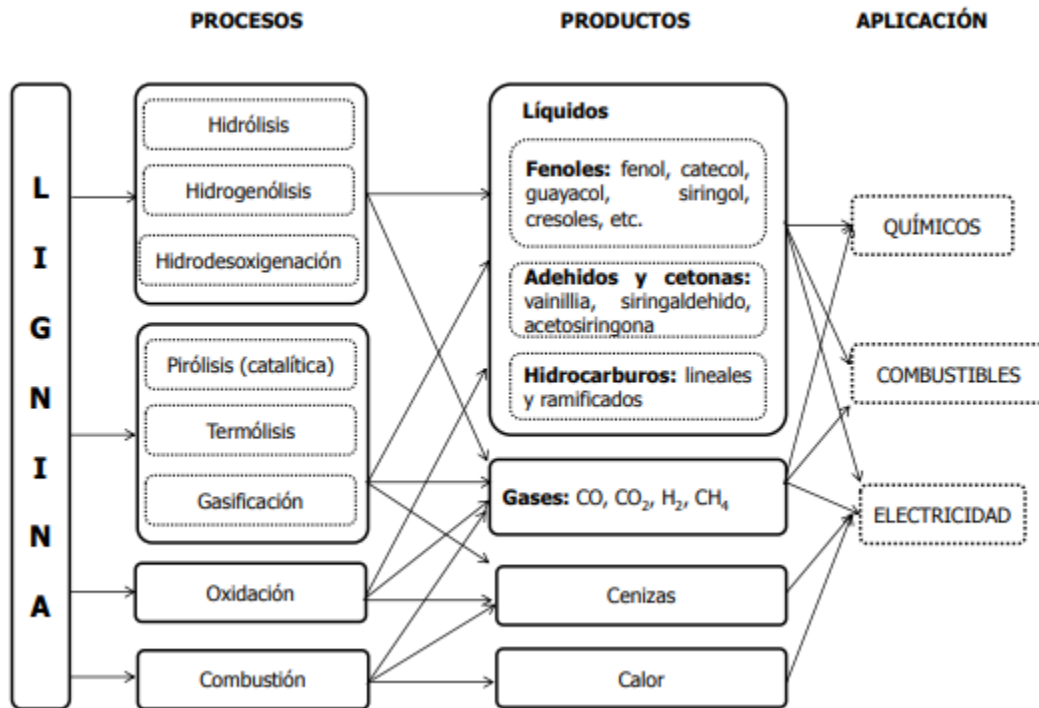


Figura 1. 7. Esquema de procesos termoquímicos para la transformación de la lignina y sus productos potenciales (Brebú & Vasile, 2010)

Capítulo 2.

Desarrollo Experimental

2.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La metodología propuesta para el desarrollo del presente proyecto se muestra en la Figura 2.1.

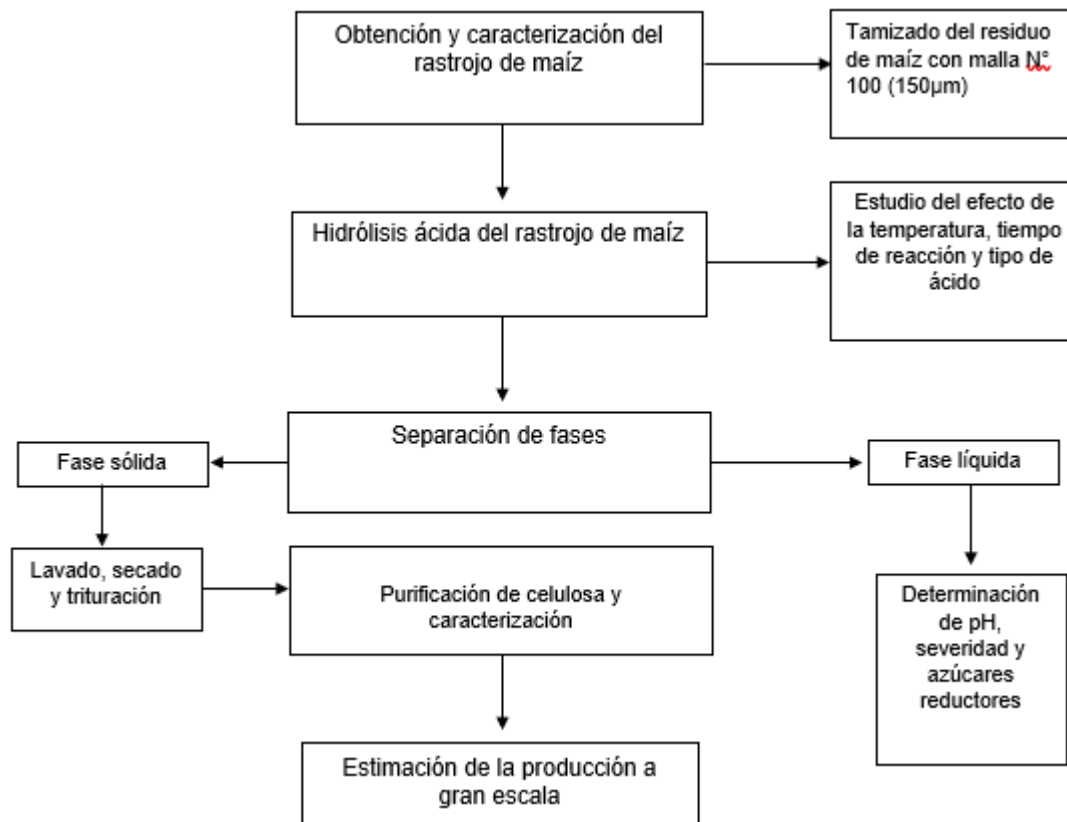


Figura 2.1. Diagrama de la metodología utilizada en el presente trabajo

1. Obtención y caracterización del rastrojo de maíz

El material que se utilizó en el desarrollo del trabajo es el bagazo de maíz también conocido como rastrojo, el cual se observa en la Figura 2.2. El rastrojo se obtuvo de cultivos locales ubicados en el Municipio de Xatlaco, Estado de México, el cual fue sometido a un pretratamiento físico de secado a temperatura ambiente durante 24 horas, con el fin de eliminar la humedad contenida en su interior.



Figura 2. 2. Recolección del rastrojo de maíz

Los residuos fueron molidos en una maquina agrícola y las partículas separadas con una criba de orificios pequeños, después se tamizaron con un ayate, y se hizo una segunda selección de partículas utilizando un tamiz de malla 80 y una tercera con un tamiz del número 100 para obtener las partículas más finas. Las partículas más pequeñas del rastrojo de maíz fueran sometidas a un secado en una estufa a 50 °C durante 24 horas y utilizadas para los experimentos de hidrólisis.

2. Hidrólisis ácida del rastrojo de maíz

Las partículas del rastrojo de maíz fueron sometidos a una hidrólisis química con ácido fosfórico, sulfúrico y clorhídrico a diferentes temperaturas; 80° C, 90° C y 100° C, tomando muestras cada 30 minutos hasta los 180 minutos de tiempo de reacción. Las condiciones de tratamiento ácido se propusieron con base a experimentos previos y búsqueda bibliográfica. La relación sólido-líquido utilizada fue de 1 g de residuo seco y triturado por cada 15 mL de ácido diluido. Para alcanzar la temperatura de operación deseada, se usó una estufa de calentamiento con un control electrónico de temperatura.

Transcurrido el tiempo de reacción deseado, la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró para separar la fase sólida de la líquida. La solución líquida (hidrolizado) se guardó en un tubo de ensayo con taparrosca y se refrigeró,

la muestra sólida se enjuagó con 100 mL de agua destilada y se colocó en una charola para secarla en una estufa durante 24 horas a una temperatura de 50 °C. Los experimentos se realizaron por duplicado en frascos viales de 25 mL.

La fase líquida se utilizó para determinar la concentración de azúcares reductores, el pH final de la solución y el factor de severidad combinado (FSC), mientras que el sólido tratado con las condiciones más eficientes fue sometido a un tratamiento alcalino a baja temperatura para purificar la celulosa presente en el material.

3. Análisis del hidrolizado

El hidrolizado se usó para determinar la concentración de azúcares reductores, el pH final y el FSC. Para la determinación de azúcares se utilizaron tubos de ensayo en donde fue mezclado 100 μ L de hidrolizado con 1900 μ L de agua para alcanzar un volumen final de 2000 μ L y tener una dilución de 1:20. De esta solución, se tomaron 500 μ L con ayuda de una micropipeta y se depositaron en otro tubo de ensayo, para posteriormente mezclarse con 500 μ L del reactivo DNS. Los tubos de ensayo preparados se taparon, agitaron y se colocaron durante 5 minutos en un tanque de calentamiento con agitación a la temperatura de 70 °C para realizar la reacción de oxidación, al término se sacaron y se les agregó 10 ml de agua destilada. De manera adicional, se preparó un blanco mezclando 500 μ L de reactivo DNS y 500 μ L de agua destilada. Las muestras se analizaron en un espectrofotómetro Uv-Vis a la longitud de onda de 540 nm. La curva de calibración se realizó con glucosa a diferentes concentraciones.

El reactivo DNS se preparó disolviendo 30 g de tartrato de sodio y potasio tetrahidratado en 50 mL de NaOH 2 M y se agregó lentamente 1 g de reactivo DNS. El volumen final se completó hasta 100 mL con ayuda de un matraz de aforo.

La determinación del pH se realizó empleando un potenciómetro de la marca Science Med Modelo SM-25CW, previamente calibrado con los buffers 4, 7 y 10. Para ello, se introdujo el electrodo dentro del hidrolizado y se registró el valor dado

por el instrumento. Después de cada lectura el electrodo se enjuagó con agua destilada.

El FSC es una medida de la severidad de la hidrólisis que involucra el efecto combinado del tiempo de reacción, la temperatura y la concentración del ácido en un solo valor numérico, se puede definir matemáticamente como se muestra en la siguiente ecuación.

$$FSC = \log(t * e^{\frac{(T-T_r)}{14.75}}) - pH$$

En Donde T es la temperatura de hidrólisis, T_r la temperatura de referencia (100 °C), 14.75 una constante empírica asociada a la energía de activación y pH la acidez del hidrolizado después de la hidrólisis.

4. Purificación de la celulosa mediante un tratamiento alcalino

El sólido remanente de la hidrólisis llevada a cabo con la severidad más alta se sometió a un tratamiento alcalino en presencia de peróxido de hidrógeno para purificar la celulosa presente en el rastrojo de maíz. El primer tratamiento se llevó a cabo mezclando el sólido remanente de la hidrólisis ácida (10 g) con 200 mL de una solución 0.375 M de NaOH y 5 mL de H_2O_2 2 M, la mezcla se sometió a calentamiento en baño María a 50 °C con agitación constante durante 3 horas. Transcurrido el tiempo de contacto, las fases se separaron por filtración utilizando papel de filtro de poro grueso. El sólido restante se lavó con agua desionizada y se sometió a un segundo tratamiento con volúmenes iguales de NaOH 0.5 M y H_2O_2 2 M. El sólido obtenido al término del segundo tratamiento se lavó con agua desionizada hasta obtener pH neutro, se secó, trituyó y se caracterizó mediante diferentes técnicas.

5. Caracterización de la celulosa obtenida

La caracterización de la celulosa obtenida se llevó a cabo mediante Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) en un espectrómetro IR Varia 640 en un rango espectral de 400 a 4000 cm^{-1} con 16 scans y una resolución de 4 cm^{-1} .

La estabilidad térmica del olote se analizó en un termoanalizador TA TGA550 utilizando un caudal de nitrógeno de 20 ml min^{-1} y una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ con un rango de temperatura de 25 a 600 $^{\circ}\text{C}$. Se utilizó la primera derivada de la curva de pérdida de masa para estimar la tasa de pérdida máxima.

6. Estimación de la producción a gran escala

Tomando como base los rendimientos máxicos de los experimentos de hidrólisis ácida y alcalina, así como la generación de residuos por hectárea cultivada, se extrapoló la producción de azúcares y celulosa a gran escala. La idea de este escalamiento es cuantificar los productos químicos producidos bajo el esquema de biorefinería utilizando como materia prima los residuos generados de uno de los cultivos más abundantes en el país.

Capítulo 3.

Resultados y discusión

Las muestras obtenidas a partir de la reacción de hidrólisis ácida consisten en un sólido compuesto por celulosa, trazas de hemicelulosa y lignina ácido no soluble, y de un hidrolizado constituido por compuestos solubles como los azúcares fermentables y productos de descomposición tales como aldehídos y ácidos orgánicos de bajo peso molecular.

3.1 Hidrólisis ácida del rastrojo de maíz

3.1.1 Ácido Fosfórico

La mayor producción de azúcares reductores durante la hidrólisis con ácido fosfórico fue de 9.13 g/L observado en el experimento a 100 °C y 180 minutos, esta concentración fue mayor que lo determinado a 80 y 90 °C. Además, se observó que al aumentar el tiempo de contacto la concentración de azúcares incrementó para todas las temperaturas, tal y como se observa en la Figura 3.1.

En general, un aumento en el tiempo y temperatura provoca un aumento en el rendimiento de azúcar, esto es debido a la combinación simultánea de ambas variables que hace que la hidrólisis sea más severa.

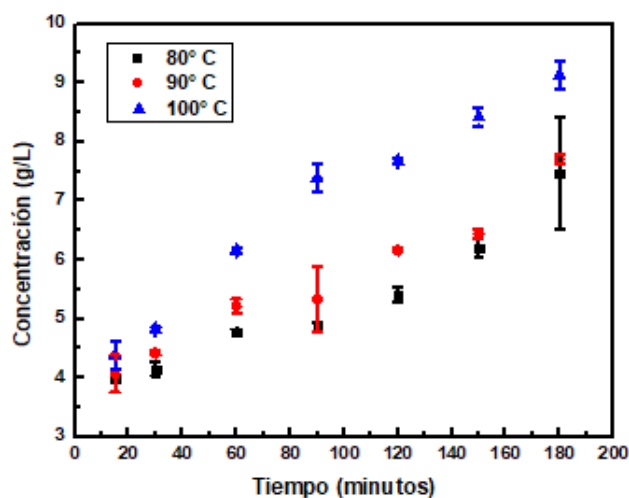


Figura 3. 1. Comportamiento de la concentración de azúcar en función del tiempo de reacción durante la hidrólisis con ácido fosfórico

Como se observa en la Figura 3.2, el pH disminuye ligeramente al aumentar el tiempo de contacto. Esto se debe a la disociación del ácido dado por la temperatura a lo largo del tiempo, y también puede atribuirse a la formación de ácidos orgánicos de bajo peso molecular como el acético. Si bien la temperatura y el tiempo no afectan el pH de manera significativa, el conocer su valor permite determinar el FSC que da una medida de la severidad del tratamiento ácido dado por las variables de operación principales; temperatura, tiempo y pH.

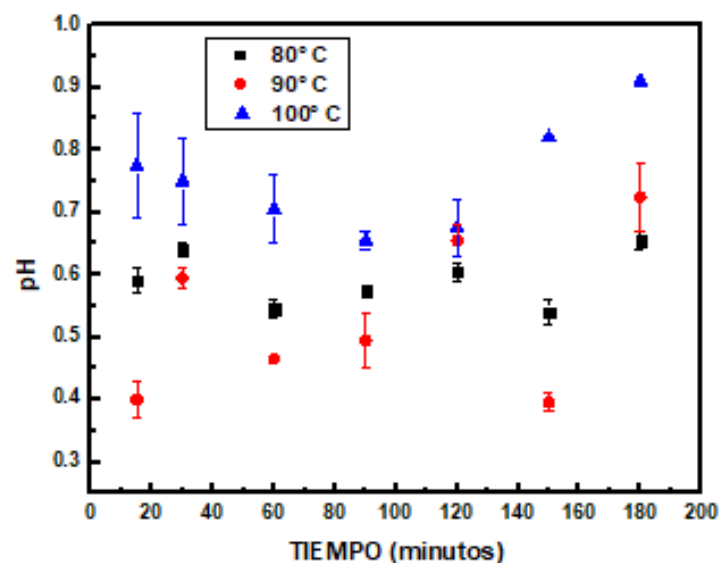


Figura 3. 2. Comportamiento del pH en función del tiempo de reacción durante la hidrólisis con ácido fosfórico

Los promedios del FSC en función del tiempo de reacción se muestran en la Figura 3.3. Se observa que el valor más alto de FSC es de 1.64 observado a la temperatura más alta de 100° C en un tiempo de 180 de minutos, además se observa que a menor temperatura se alcanzó menor severidad con un valor de -0.003 a una temperatura de 80° C y 15 minutos.

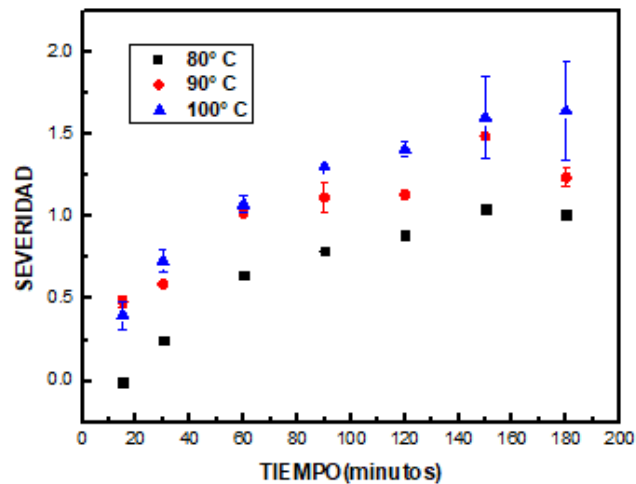


Figura 3. 3. Comportamiento del FSC en función del tiempo de reacción durante la hidrólisis con ácido fosfórico

En la Figura 3.4 se observa que a la temperatura mayor se obtienen tanto los valores de severidad como la producción de azúcar más altos. A 100° C se alcanzó un valor alto del FSC 1.64 en un tiempo de 180 minutos que se asoció con la producción máxima de azúcares 9.13 g/L, se puede observar que a menor temperatura se obtienen los rendimientos bajos, a una temperatura de 80° C se obtuvo la severidad más baja -0.003 asociado a la menor producción de azúcar 3.99 g/L.

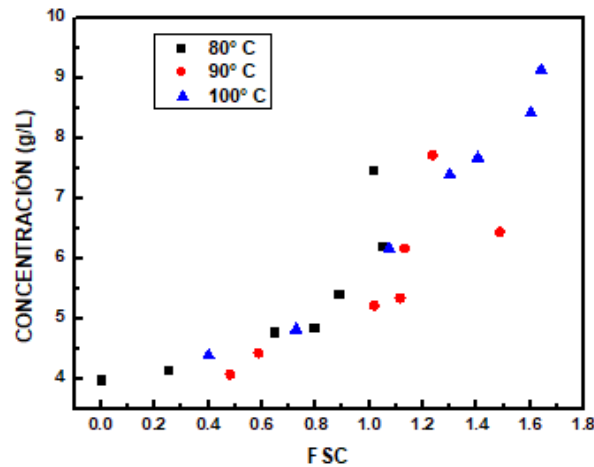


Figura 3. 4. Comportamiento de la concentración de azúcares en función del FSC durante la hidrólisis con ácido fosfórico

3.1.2 Ácido Sulfúrico

En la Figura 3.5 se observa la producción de azúcares reductores obtenidos durante la hidrólisis con ácido sulfúrico a diferentes tiempos de reacción. En esta figura se observa que, al aumentar el tiempo de reacción, la producción de azúcares incrementó alcanzando un máximo de 38.89 g/L a una temperatura de 100° C y 180 minutos. La concentración más baja fue de 4.90 g/L en un tiempo de 15 minutos y a una temperatura de 80 °C. Este comportamiento resulta similar a lo observado con el ácido fosfórico.

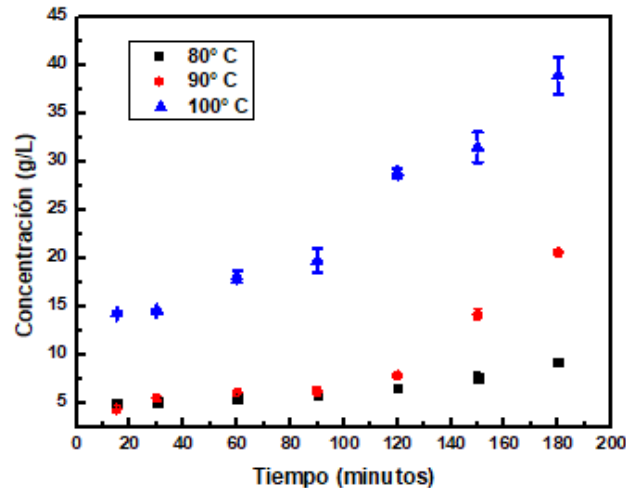


Figura 3. 5. Comportamiento de la concentración de azúcar en función del tiempo de reacción durante la hidrólisis con ácido sulfúrico

La temperatura se considera como un factor importante en la reacción de hidrólisis, ya que, a mayores temperaturas, se obtiene una mayor cantidad de azúcares reductores. Lo anterior sugiere que el efecto combinado entre el ácido y la temperatura propicia la desintegración de la pared vegetal del rastrojo de maíz, lo cual se favorece con la acción del poder catabólico del ácido sulfúrico.

La temperatura tuvo un efecto sobre el pH final de la solución como se observa en la Figura 3.6. El valor más alto del pH se observó a 90 °C (0.65) a un tiempo de 180 minutos, mientras que a la temperatura de 80 °C se observaron los valores de pH más bajos; 0.34. Curiosamente el experimento a 80 °C mostró un aumento en el pH en función del tiempo, lo cual es contrario a lo observado en los experimentos a 90 y 100 °C. Pese a este comportamiento, los valores de pH se mantuvieron en un rango de 0.34 a 0.64 para todos los experimentos.

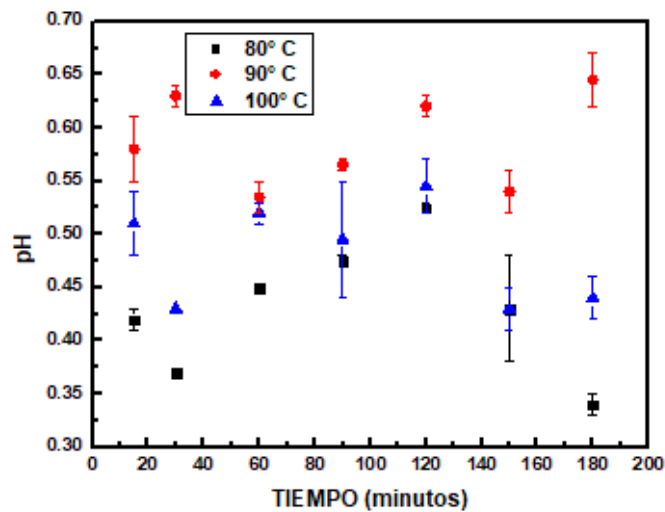


Figura 3. 6. Comportamiento del pH en función del tiempo de reacción durante la hidrólisis con ácido sulfúrico

Los promedios del FSC en función del tiempo de reacción se muestran en la Figura 3.7, se observa que la mayor temperatura mostró el valor más de severidad; 1.81 en un tiempo de 180 minutos, mientras que a la temperatura más baja se tuvo un valor mínimo de severidad; 0.17, en un tiempo de 15 minutos. El salto más grande en la severidad se observó entre las temperaturas de 90 y 100 °C, mientras que las temperaturas de 80 y 90 °C tuvieron valores similares entre sí.

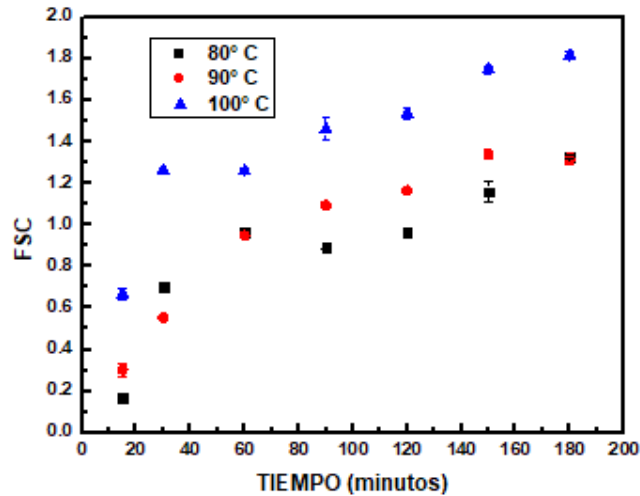


Figura 3. 7. Comportamiento del FSC en función del tiempo de reacción durante la hidrólisis con ácido sulfúrico

La Figura 3.8 muestra la relación entre el azúcar y el FSC, la cual sugiere que la mejor temperatura de operación es 100° C, es decir, la concentración de azúcares aumenta hasta un valor de 38.89 g/L cuando se trabaja a altas temperaturas y un tiempo prolongado. Los valores de FSC más altos y las concentraciones de azúcar más altas se observaron a la temperatura de 100 °C, en cambio a 80 °C se obtuvo un valor de 4.89 g de azúcar / L y los valores FSC más bajos.

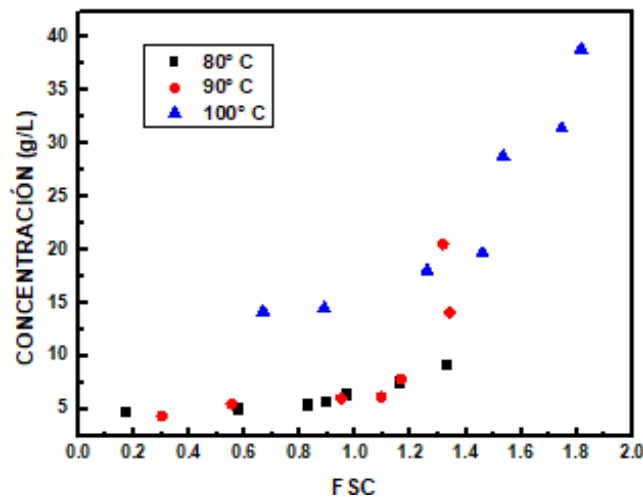


Figura 3. 8. Comportamiento de la concentración de azúcares en función del FSC durante la hidrólisis con ácido sulfúrico

3.1.3 Ácido Clorhídrico

El ácido clorhídrico puede hidrolizar ciertos azúcares rompiendo enlaces glucosídicos, lo cual depende de varios factores como el tipo de biomasa, la concentración de ácido y la temperatura. En la Figura 3.9 se observa la producción de azúcares obtenidos durante la hidrólisis con ácido clorhídrico a diferentes tiempos de reacción. En esta figura se observa que, al aumentar el tiempo de reacción, la producción de azúcares incrementó alcanzando un valor de 36.12 g/L a una temperatura de 90° C en un tiempo de 180 minutos. La concentración más baja fue de 8.18 g/L en un tiempo de 15 minutos a una temperatura de 80 °C.

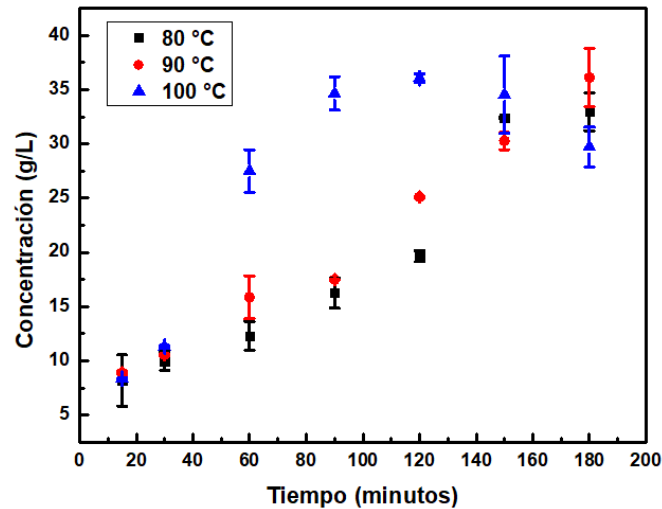


Figura 3. 9. Comportamiento de la concentración de azúcar en función del tiempo de reacción durante la hidrólisis con ácido clorhídrico

Como se observa en la Figura 3.10, el pH disminuyó ligeramente al aumentar el tiempo de contacto. La temperatura tuvo un efecto sobre el pH final de la solución el valor más alto del pH es de 0.49 a una temperatura de 80 °C y un tiempo de 150 minutos, curiosamente el experimento a 100 °C mostró una disminución en el pH con un valor de 0.15 a los 15 minutos, lo cual es contrario a lo observado en los experimentos a 80 y 100 °C.

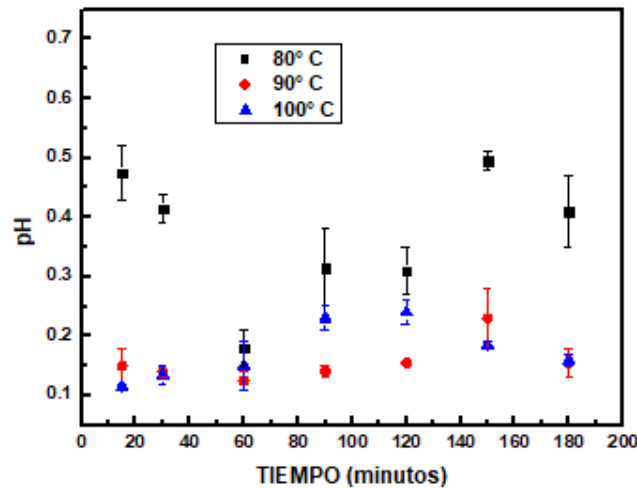


Figura 3. 10. Comportamiento del pH en función del tiempo de reacción durante la hidrólisis con ácido clorhídrico

Los promedios del FSC aumentan a mayor temperatura y tiempo. A la temperatura de 90° C se alcanzó la severidad más alta con un valor de 2.100 en un tiempo de 180 minutos, a una temperatura de 100° C el valor más bajo fue de 0.47 a los 15 minutos y a los 180 minutos alcanzó el valor más alto de 2.100 como se observa en la Figura 3.11.

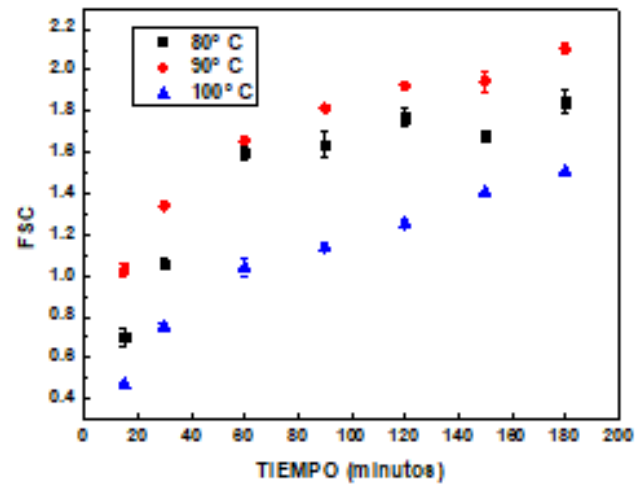


Figura 3. 11. Comportamiento del FSC en función del tiempo de reacción durante la hidrólisis con ácido clorhídrico

La relación entre el azúcar y el FSC sugiere que la producción de azúcar más alta se observó en un rango de severidad de 1.2 a 2.2. Para la temperatura de 100 °C el mejor rango de severidad fue 1.2 a 1.4, mientras que a 90 °C la mayor producción de azúcares se observó a la severidad de 2.2. Este comportamiento se atribuye a la etapa de deshidratación térmica de los azúcares que se detectó a 100 °C y a la producción de azúcares retardada a 80 y 90 °C (Figura 3.12).

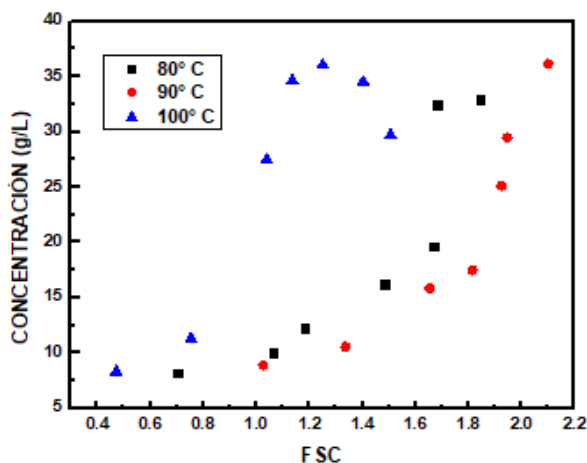


Figura 3. 12. Comportamiento de la concentración de azúcares en función del FSC durante la hidrólisis con ácido clorhídrico

3.2 Comparación de la producción de azúcares con lo citado en la literatura.

La Tabla 3.1 muestra la producción de azúcares máxima determinada en este trabajo y la compara con algunos trabajos reportados previamente en literatura.

Tabla 3.1. Producción de azúcares reductores a partir de diferentes materiales

Materia prima	Condiciones de hidrólisis	Concentración de azúcares	Referencia
Rastrojo de maíz	180 minutos, 100 °C con 10%v H ₃ PO ₄	9.37 g/ L	Este trabajo
Rastrojo de maíz	180 minutos, 100 °C con 10%v H ₂ SO ₄	38.89 g/L	Este trabajo
Rastrojo de maíz.	180 minutos, 90 °C con 10%v HCl	36.12 g/L	Este trabajo
Bagazo de caña de azúcar	3 minutos, 100-160 °C con 1% v H ₂ SO ₄	306.07 g/kg	Chandler <i>et al.</i> , 2011

Bagacillo de caña de azúcar	240 minutos, TA° C (Temperatura Ambiente) con 2% v H ₂ SO ₄	2.58 g/L	Amaguaya & Bastidas 2020
Bagacillo de caña de azúcar	480 minutos, TA° C (Temperatura Ambiente) con 4% v H ₂ SO ₄	20.45 g/L	García, & Quinteros, 2020
Bagacillo de caña de azúcar	720 minutos, TA° C (Temperatura Ambiente) con 6% v H ₂ SO ₄	10.53 g/L	Morales, & Yumbillo, 2020
Cosecha de la caña de azúcar	120 minutos, 40° C con 5% v H ₂ SO ₄	117.16 g/L	Aguilar, 2013

3.3 Obtención y caracterización de la celulosa

El rastrojo de maíz antes del tratamiento químico tenía un color café, una morfología regular y no se veía la presencia de fibrillas. Este material se sometió a un tratamiento ácido y a un alcalino secuencial para purificar celulosa, la cual se observa en la Figura 3.13. Las características del material obtenido son: textura dura, particulada, color blanquecino y muy rígida.

Cabe mencionar que la cantidad de celulosa producida fue de 1.92 g partiendo de una masa de RM natural de 10 g, lo que representa un rendimiento másico del 19 %.



Figura 3. 13. RM utilizado para la extracción de azúcares y celulosa obtenida después del tratamiento químico

3.3.1 Caracterización del material obtenido

Los espectros de FTIR de la muestra de RM natural y de la celulosa extraída se presentan en la Figura 3.14. En ambos espectros se observa una banda de vibración a 2916 cm^{-1} relacionada con el enlace C-H de la celulosa. En 1237 cm^{-1} se identificó un pico característico de la hemicelulosa, el cual desapareció casi totalmente después del tratamiento químico, sugiriendo que la hemicelulosa fue eliminada durante las etapas ácido-alcalino. La banda de vibración observada a 1644 cm^{-1} se asignó al enlace H-O-H de la lignina, al igual que la hemicelulosa, este pico disminuyó en su intensidad después de los tratamientos químicos. Las bandas características de la lignina ubicadas en 1510 y 1590 cm^{-1} desaparecieron después del tratamiento alcalino validando la remoción de la lignina y la purificación de la celulosa.

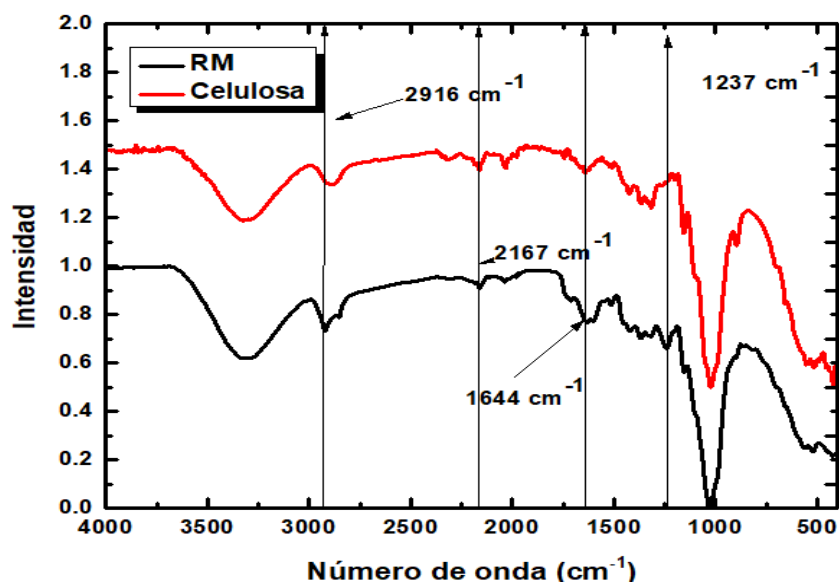


Figura 3. 14. Espectro FT-IR del RM y de la celulosa extraída

La Tabla 3.2 resume las bandas de vibración más importantes observadas en la Figura 3.15 y su respectiva asignación y enlace.

Tabla 3. 2. Bandas de absorción en biomasa de estudio

No. Onda	Asignación	Enlace
2916 cm ⁻¹	Celulosa	C-H
2167 cm ⁻¹	Hemicelulosa	C-O
1644 cm ⁻¹	Lignina	H-O-H
1237 cm ⁻¹	Celulosa	C-C+C-O

3.3.2 Análisis Termogravimétrico.

En la Figura 3.15a se presentan los termogramas del RM natural y de la celulosa extraída, mientras que en la Figura 3.15b se muestran las derivadas de la masa de los mismos termogramas. La Figura 3.15a muestra la pérdida másica más grande

en un rango de temperatura de 300 a 400 °C la cual se relaciona con la celulosa. Un aspecto importante es la pérdida másica que tiene el RM en un intervalo de temperatura de 400 a 600 °C que no se aprecia en la celulosa, ésta pérdida se ha asociado a la presencia de lignina, la ausencia de esta pérdida másica en el termograma de la celulosa corrobora la remoción de lignina durante el tratamiento alcalino. La derivada muestra la tasa de descomposición y la resistencia térmica del material, esta última aumentó después de los tratamientos sugiriendo un incremento en la pureza de la celulosa y mayor estabilidad térmica en el material producido; > 400 °C. La pérdida másica más rápida se observó a una temperatura cercana a los 400 °C y se asocia con la celulosa. La derivada de la masa del RM mostró la presencia de dos picos aproximadamente en 250 °C y 530 °C relacionados con la lignina y la hemicelulosa, los cuales desaparecieron después del tratamiento térmico, evidenciando la pureza de la celulosa extraída.

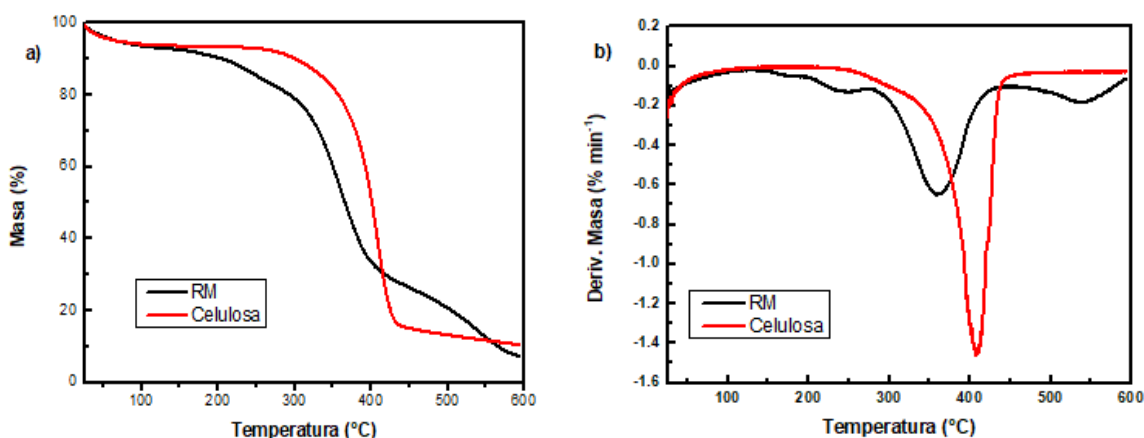


Figura 3. 15. a) Termogramas y b) derivada de la masa del RM y de la celulosa extraída

3.4 Estimación de la producción de azúcares y de un biocombustible gaseoso.

El método utilizado para calcular el rendimiento y la estimación del residuo de maíz se basa en descomponer la cosecha en los diferentes componentes (planta, mazorca, grano) y contarlos en diferentes muestras para después obtener una estimación promedio por hectárea de acuerdo con lo establecido por (Díaz, 1990). Para determinar el número de mazorcas por hectárea se debe saber que las filas

se encuentran separadas por 75 cm y que se cuenta con 12 zonas diferentes. Esto quiere decir que se contaron una media de 83 mazorcas en 13.3 m lineales de 12 zonas diferentes de la plantación, lo cual da como resultado un total de 83,000 mazorcas por hectárea. La cantidad total de residuos estimada por Díaz (1990), fue de 17,000 kg por hectárea.

Tomando como base este resultado se estimó la producción de azúcares reductores a gran escala. Para ello se consideró el rendimiento másico de azúcares más alto obtenido en este trabajo. De acuerdo con la estimación de los 17,000 kg por hectárea de rastrojo y de una concentración de azúcar de 40 g/L (equivalente a .6 de azúcar por cada g de RM) se estima una producción de azúcar de 10200 kg por hectárea cultivada. Con respecto a la celulosa, el rendimiento másico obtenido fue de 19.20 %, tomando como base este porcentaje se estima una producción de 3264 kg de celulosa por hectárea. Sin embargo, la estimación debe tomarse con cautela, ya que los resultados podrían variar durante el escalamiento del proceso, así como de las características del RM a utilizar. El resultado obtenido en el trabajo muestra una alta producción de azúcar asociada a la extracción de celulosa como sub-producto principal, lo que permite revalorizar el 80% del rastrojo inicial.

Conclusiones y Recomendaciones

CONCLUSIONES

Los mejores resultados de producción de azúcares se observan en los niveles altos de temperatura y tiempo de contacto, reafirmando que ambos factores tienen un efecto importante sobre la eficiencia del proceso.

Se observaron diferencias significativas entre los valores de producción de azúcar a las diferentes temperaturas, se observa que a mayor temperatura se obtienen tanto los valores de severidad como la producción de azúcar más altos.

Se puede concluir en base al objetivo general sobre la revalorización del rastrojo de maíz en la concentración de los azúcares reductores.

RECOMENDACIONES

Promover la valorización de los residuos de maíz y su uso en la producción de biocombustibles, lo que contribuirá a la reducción del impacto ambiental.

Buscar la colaboración de expertos en áreas a fines ayudara a tener retroalimentación valiosa y asegurar un enfoque integral en el proyecto.

Referencias

REFERENCIAS

- Abraham, A., Mathew, A.K., Park, H., Choi, O., Sindhu, R., Parameswaran, B., Pandey, A., Park, J.H., & Sang, B. I. 2020. Pretreatment strategies for enhanced biogas production from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 301, 1-13.
- Aguilar-Rivera, N. 2007. Bioetanol de la caña de azúcar. *Avances en Investigación Agropecuaria*. 11(3): 25-39.
- Aguilar-Rivera, N. (2013). Análisis de la productividad de etanol de caña de azúcar en ingenios azucareros de México. Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México. *Ciencia Ergo Sum*. 20(1): 17-28.
- Aguilar-Rivera, N. (2013). Análisis de la productividad de etanol de caña de azúcar en ingenios azucareros de México. Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México. *Ciencia Ergo Sum*. 20(1): 17-28.
- Amaguaya, L., & Bastidas, V. 2020. Determinación de la cinética química del proceso de obtención de furfural mediante la hidrólisis ácida de los residuos lignocelulósicos "Saccharum officinarum". (Tesis pregrado). Universidad de Guayaquil. Ecuador.
- Amin, F. R., Khalid, H., et al. 2017: "Pretreatment methods of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion". *AMB Expr*, 72, 1-12.
- Bazarnova, N.G., Markin, V.I., Katrakov, I.B., Kolosov, P.V., Kalyuta, E.V. & Cheprasova, M.Y. 2012. Methods of obtaining lignin-carbohydrate compounds from chemically modified plant raw materials. *Russian Journal of General Chemistry*, 82, 947-954.
- Baena-Gonzalez, E. & Hanson, J. 2017. Shaping plant development through the SnRK1-TOR metabolic regulators. *Curr. Opin. Plant Biol.*, 35, 152-157.
- Bazarnova, N.G., Markin, V.I., Katrakov, I.B., Kolosov, P.V., Kalyuta, E.V. & Cheprasova, M.Y. 2012. Methods of obtaining lignin-carbohydrate compounds from chemically modified plant raw materials. *Russian Journal of General Chemistry*, 82, 947-954.
- Brebu, M. & Vasile, C. 2010. Thermal degradation of lignin-A review. *Cellulose Chemistry and Technology*, 44, 353-363.
- Bhatia, S.K., Jagtap, S.S., Bedekar, A.A., Bhatia, R.K., Patel, A.K., Pant, D., Banu, J.R., Rao, C.V., Kim, Y.-G., & Yang, Y.-H. 2020. Recent developments in pretreatment

technologies on lignocellulosic biomass: effect of key parameters, technological improvements, and challenges., *Bioresource Technology*, 300, 1-13.

Blecker C, Fournies C, Van Herck J, Chevalier J, Paquot M. 2002. Kinetic Study of the acid hydrolysis of various oligofructose samples. *J Agric Food Chem*. 50, 1602-1607.

Casillas, M. B. 2010. Pretratamiento de biomasa celulósica para la obtención de etanol en el marco de una biorrefinería, in: *Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Forestal, Universidad Politécnica de Madrid*.

Cai, J., He, Y., Yu, X., Banks, S. W., Yang, Y., Zhang, X., et al. 2017. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 309–322.

CHANDEL, A.; SILVEIRO DA SILVA, S.; SINGH, O., 2011. Detoxification of Lignocellulosic Hydrolysates for Improved Bioethanol Production. *Biofuel Production-Recent Developments and Prospects*, Marco Aurélio dos Santos Bernardes (Ed.), ISBN: 978-953-307-478-8, In: *Tech*, 225-246.

Dahunsi, S. 2019. Mechanical pretreatment of lignocelluloses for enhanced biogas production: Methane yield prediction from biomass structural components. *Bioresource technology*, 280, 18-26.

De Souza, R. E., Gomes, F. J. B., Brito, E. O., Costa-Lelis, R. C., Ribas-Batalha, L. A., Almeida-Santos, F., & Longue-Junior, D. 2020. A review on lignin sources and uses. *Journal of Applied Biotechnology and Bioenergy*, 7, 100-105.

Díaz A, Jiménez J, Pérez M, Narváez PC. 2006. Planteamiento y evaluación de las aplicaciones de los productos obtenidos en la hidrólisis alcalina productos obtenidos en la hidrólisis alcalina de las virutas de cromo generadas durante el procesamiento del cuero. *Ing. e Investig.* 6, 50-7.

Dupont, C. 2008. Biomass pyrolysis experiments in an analytical entrained flow reactor between 1073 and 1273. *Fuel*. 87, 1155-1164.

García, J., & Quinteros, O. 2020. Caracterización del bagazo de caña de azúcar de variedades del ingenio azucarero Tababuela para bioenergía. (Tesis pregrado). Universidad Técnica del Norte. Ecuador.

- González-Muñoz, M., Santos, V., Parajó, J. 2011. Purification of oligosaccharides obtained from *Pinus pinaster* hemicelluloses by diafiltration. *Desalin. Water Treat.* 27, 48–53.
- Hendriks, A. T.; Zeeman G., 2017. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 100,10-18.
- Kwietniewska, E., & Tys, J. 2014. Process characteristics, inhibition factors and methane yields of anaerobic digestion process, with particular focus on microalgal biomass fermentation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 34, 491–500.
- Li, Y., Zhou, L. W., & Wang, R. Z. 2017. Urban biomass and methods of estimating municipal biomass resources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 1017–1030.
- Lu Y. y Mosier N.S. 2008. Kinetic modeling analysis of maleic acid–catalyzed hemicellulose hydrolysis in corn stover. *Biotechnol Bioeng.* 101, 1170–1181.
- Morales, H. 2014. Producción De Bioetanol a Partir De Material Lignocelulósico De Moringa Oleífera. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia.: Facultad de Ingeniería, Departamento Ingeniería Mecánica y Mecatrónica.
- Morales, M., & Yumbillo, D. 2020. Determinación de la eficiencia del proceso de purificación de hidrolizados de la biomasa residual del bagazo de caña de azúcar. (Tesis pregrado). Universidad de Guayaquil. Ecuador.
- Nigam P. 1994. Processing of sugar beet pulp in simultaneous saccharification and fermentation for the production. *Process Biochem.* 29, 331–336.
- Peña Murillo S. y López Galán J. (2020). «Desarrollo sostenible y oportunidad de aprendizaje de las biorrefinerías: Una alternativa de la biomasa». *Revista de Ciencias Sociales*, 26: 401-413. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=7599953>
- Perrone, R. 2015. Trastornos ácido-base. 5th ed. Schrier RW GC, editor. Boston: Little Brown.
- Rinaldi R., Schuth F. 2009. Acid hydrolysis of cellulose as the entry point into biorefinery schemes, *ChemSusChem*, 2, 1096-1107
- Sarchami T, Rehmann L. 2014. Optimizing enzymatic hydrolysis of inulin from Jerusalem artichoke tubers for fermentative butanol production. *Biomass and Bioenergy*. 69, 175- 182.

- Saydut, A., Erdogan, S., Kafadar, A., Kaya, C., Aydin, F., & Hamamci, C. 2016. Process optimization for production of biodiesel from hazelnut oil, sunflower oil and their hybrid feedstock. *Fuel*, 183, 512-517.
- Sherpa, K. C., Rajak, R. C., Banerjee, R., & Sharma, V. 2017. Sugarcane: A Potential Agricultural Crop for Bioeconomy through Biorefinery. *Lignocellulosic Biomass Production and Industrial Applications*, 171–196.
- Sun, JX, Sun, XF, Zhao, H. y Sun, RC 2004. Aislamiento y caracterización de celulosa a partir de bagazo de caña de azúcar. *Degradación y estabilidad de polímeros*, 84, 331-339.
- Taiz, L., & Zeiger, E. 2006. Desarrollo de la raíz. En *Fisiología Vegetal* 664-669. Castelló de la Plana, España, Universitat Jaume, 1º Edición.
- Wang, S., Dai, G., Yang, H., & Luo, Z. 2017. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, 33–86.
- Zhang, J., & Zhang, X. 2019. The thermochemical conversion of biomass into biofuels. In *Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy*. 327–368.