

TECNOLÓGICO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE TIANGUISTENCO

DIVISIÓN DE INGENIERÍA AMBIENTAL

OPCIÓN IX
TESIS

**REVALORIZACION DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA PARA LA
EXTRACCIÓN DE AZÚCARES REDUCTORES Y DE CELULOSA
CRISTALINA POR HIDRÓLISIS QUÍMICA**

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

PRESENTA

EVA RUBI SEVILLA RAMIREZ

DIRECTOR:
DR. JULIO CÉSAR GÓMORA HERNÁNDEZ

ASESORA:
DRA. MARÍA DEL CARMEN CARREÑO DE LÉON

NOVIEMBRE de 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 interno “Hidrólisis química de residuos lignocelulósicos para la purificación de celulosa y la producción de carbohidratos simples” con número de registro DIDT/CI2023/11 y del proyecto JD/IA/A-227/2024 “Revalorización de biomasa lignocelulósica para la extracción de azúcares reductores y de celulosa cristalina por hidrólisis química”, ambos bajo la responsabilidad del Dr. Julio César Gómora Hernández.

Además, el presente trabajo forma parte del proyecto financiado por TecNM “Acondicionamiento y puesta en marcha de un reactor batch, para la obtención de azúcares fermentables” con clave 19308.24-P dirigido por la Dra. María del Carmen Carreño de León y en el que participa el Dr. Julio César Gómora Hernández.

Este trabajo de investigación fue registrado con el título “Revalorización de biomasa lignocelulósica para la extracción de azúcares reductores y de celulosa cristalina por hidrólisis química” con el número ACA-IA/PI-019 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

INTRODUCCIÓN	v
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	vii
JUSTIFICACIÓN.....	viii
OBJETIVOS	ix
OBJETIVO GENERAL	ix
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	ix
HIPÓTESIS.....	ix
1. GENERALIDADES	2
1. Residuos solidos	2
1.2 Residuos agrícolas	2
1.3 Residuos provenientes de la cosecha de maíz.....	3
2. Biomasa lignocelulósica	3
2.1 Fuentes de biomasa lignocelulósica	4
2.2 Celulosa.....	5
2.3 Hemicelulosa.....	6
2.4 Lignina	7
3. Tratamiento de biomasa lignocelulósica	7
3.1 Hidrólisis ácida	9
3.2 Hidrólisis alcalina	10
4. Productos obtenidos a partir de la biomasa lignocelulósica	10
4.1 Azúcares fermentables	10
4.2 Derivados de celulosa	11
4.3 Biocombustibles	11
2. Desarrollo experimental.....	13
2.1 Obtención y caracterización del olote	13
2.1.1 Eliminación de extractivos.....	13
2.1.2 Determinación de holocelulosa	14
2.1.3 Determinación de lignina.....	14
2.1.4 Determinación de SVT	15
2.2 Hidrólisis ácida del olote	15
2.2.1 Determinación de azúcares reductores	15

2.2.2 Determinación de furfural.....	16
2.3 Hidrólisis alcalina.....	16
2.4 Técnicas de caracterización.....	16
3.1 Caracterización del olote.....	18
3.2 Hidrólisis ácida del olote	18
3.2.1 Hidrólisis con ácido clorhídrico.....	18
3.2.2 Hidrólisis con ácido sulfúrico	21
3.3 Hidrólisis alcalina.....	24
3.4 Caracterización de la celulosa extraída	25
3.4.1 FTIR (Infrarrojo)	25
3.4.2 Análisis térmico (TGA).....	27
CONCLUSIONES.....	29
RECOMENDACIONES.....	29
REFERENCIAS	30

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Caracterización del olote	18
Tabla 3.2 Producción de azúcares reductores a partir de diferentes materiales	24
Tabla 3.3 Espectroscopia infrarroja utilizado en olote natural y tratado	26

ÍNDICE FIGURAS

Figura 1.1 Rutas de conversión de residuos agrícolas para la producción de biocombustibles (Rodríguez. <i>et al.</i> ,2022)	4
Figura 1.2 Estructura de la celulosa (Robin et al.,2017)	5
Figura 1.3 Estructura molecular de la hemicelulosa (Azcorra, 2021)	6
Figura 1.4 Estructura molecular de la lignina (Maceda, <i>et al.</i> , 2021)	7
Figura 1.5 Efecto del tratamiento sobre la matriz lignocelulósica (Katja, 2021)	8
Figura 2.1 Diagrama general de metodología	13
Figura 3.1 Producción de azúcares reductores con ácido clorhídrico a diferentes temperaturas	18
Figura 3.2 Producción de furfural con ácido clorhídrico a diferentes temperaturas	19

Figura 3.3 pH obtenido al término de la hidrólisis con ácido clorhídrico a diferentes temperaturas	19
Figura 3.4 Producción de azúcares en función de la severidad durante la hidrólisis con ácido clorhídrico	20
Figura 3.5 Producción de furfural en función de la severidad durante la hidrólisis con ácido clorhídrico	20
Figura 3.6 Producción de azúcares reductores con ácido sulfúrico a diferentes temperaturas	21
Figura 3.7 Producción de furfural con ácido sulfúrico a diferentes temperaturas.	22
Figura 3.8 pH obtenido al término de la hidrólisis con ácido sulfúrico a diferentes temperaturas.	22
Figura 3.9 Producción de azúcares en función de la severidad durante la hidrólisis ácido sulfúrico.	23
Figura 3.10 Producción de furfural en función de la severidad durante la hidrólisis con ácido sulfúrico.	23
Figura 3.11 Fotografías del olote natural y de los materiales obtenidos durante el tratamiento químico	25
Figura 3.12 Espectro FTIR del Olote natural y de la celulosa obtenida después del tratamiento alcalino	26
Figura 3.13 Análisis de TGA del Olote natural y de celulosa extraída	27
Figura 3.14 Derivada de la descomposición másica del olote natural y de celulosa extraída	28
 Índice de ecuaciones	
 Ec1. Factor de severidad combinado	15

RESUMEN

Debido a la excesiva generación de olote como subproducto de la cosecha del maíz, se ha buscado su revalorización para la producción de compuestos de valor agregado como azúcares fermentables y celulosa microcristalina mediante hidrólisis química. La extracción de azúcares se llevó a cabo utilizando diferentes tipos de ácido, temperaturas de reacción y tiempos de contacto, mientras que la purificación de la celulosa se realizó a partir del sólido remanente de la hidrólisis ácida a través de un tratamiento alcalino. La concentración de azúcares reductores se determinó mediante espectroscopia Uv-Vis, observando un incremento en la concentración de azúcares a medida que la temperatura y tiempo de contacto aumentaron, alcanzando los rendimientos más altos a la temperatura de 110 °C; 49.95 g/L y 90.86 g/L para el ácido clorhídrico y sulfúrico, respectivamente. La celulosa recuperada después del tratamiento alcalino mostró una coloración blanquecina y morfología particulada. De acuerdo con el análisis por FTIR, el material estaba constituido por celulosa de carácter cristalino con bajo contenido de lignina, lo cual se corroboró con la eliminación de las bandas de vibración asociadas a la lignina. El análisis térmico mostró un aumento en la pureza de la celulosa alcanzando su estabilidad térmica por encima de los 400 °C.

ABSTRACT

Due to the excessive generation of corn cob as secondary by-product during corn harvesting, it has proposed its transformation into several value-add products like fermentable sugars and cellulose derivatives by chemical hydrolysis. In this work we proposed the simultaneous extraction of sugars and crystalline cellulose by sequential acid-alkaline treatment. Sugar extraction was carried out by dilute acid hydrolysis employing different acid, reaction temperatures and times, while cellulose was extracted from the remained solid obtained after acid hydrolysis. Fermentable sugar concentration was determined by Uv-vis spectroscopy using glucose as reference sugar. Sugar concentration increased as reaction temperatures and times rises, reaching the highest values at 110 °C; 49.95 g/L and 90.86 g/L for hydrochloric and sulfuric acid, respectively. Cellulose obtained after chemical treatment showed non-fibril white homogeneous particles. In agreement to FTIR spectroscopy analysis alkaline treatment was efficient to remove lignin polymer from corn cob and to extract crystalline cellulose. Thermal analysis showed an increase in cellulose purity after chemical treatment with a high thermal resistance; > 400 °C.

INTRODUCCIÓN

El maíz es uno de los principales granos y cereales consumidos alrededor del mundo, durante su cosecha se generan varios subproductos como el olote, el cual es utilizado para alimentar a los animales, como medio de calentamiento para cocinar alimentos o es quemado en los campos de cultivo para eliminar plagas lo que genera gases de efecto invernadero y la del suelo. El olote es un material rico en carbohidratos que puede utilizarse para la producción de compuestos de valor agregado como los derivados de celulosa y los azúcares fermentables que son precursores para la producción de diferentes compuestos de interés.

El método más común para revalorizar residuos lignocelulósicos como el olote es la hidrólisis química, la cual permite producir algunos compuestos de interés como derivados de celulosa y azúcares fermentables. En el presente trabajo se evaluó la producción de azúcares reductores y de celulosa cristalina mediante la hidrólisis química a condiciones moderadas del olote. Las condiciones de hidrólisis propuestas en este trabajo buscan que el tratamiento químico sea considerado como bifuncional al producir de manera simultánea azúcares y celulosa cristalina en un proceso químico secuencial con concentraciones bajas de reactivo y temperaturas.

En la etapa de hidrólisis ácida se estudió el efecto del tipo de ácido, de la temperatura y del tiempo de reacción sobre la eficiencia de producción de azúcares y furfural, mientras que la celulosa extraída después del tratamiento alcalino se caracterizó para determinar sus principales propiedades fisicoquímicas.

El trabajo está estructurado en 3 capítulos principales. En el primero se describen las generalidades, en donde se presentan los conceptos fundamentales; Residuos sólidos, residuos agrícolas, residuos provenientes de la cosecha de maíz, biomasa lignocelulósica, fuentes de biomasa lignocelulósica, celulosa y sus derivados, hemicelulosa, lignina, tratamientos y productos de biomasa lignocelulósica, hidrolisis acida y alcalina, azucares fermentables, biocombustibles. En el segundo apartado se describe el desarrollo experimental para obtener azucares reductores y celulosa, y finalmente en el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos y el análisis de los mismos.

Planteamiento del problema, Justificación, Hipótesis y Objetivos

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El maíz es uno de los principales granos y cereales consumidos alrededor del mundo, entre el año 2021 y 2022 se registró un consumo de este cereal de aproximadamente 1200 millones de toneladas. Durante el período de 2022 - 2023, el consumo fue similar con un total de 1165,5 millones de toneladas. Durante la cosecha y uso del maíz como parte de la canasta básica, se generan varios subproductos como bagazo, paja, hojas, tallos y olote. Este último es utilizado para alimentar a los animales, como medio de calentamiento para cocinar sus alimentos o en la mayoría de los casos es quemado en los campos de cultivo para eliminar algunas plagas, sin embargo, propicia la contaminación ambiental por la generación de gases de efecto invernadero a la atmósfera y la erosión del suelo.

Se estima que la quema de biomasa, como olote, madera, árboles y residuos agrícolas, produce 40% del CO₂, 32% del CO, 20% de la materia particulada y 50% de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) emitidos al ambiente a escala mundial, por lo cual es importante buscar alternativas que disminuyan el impacto ambiental y promuevan la revalorización de los residuos agrícolas y forestales.

Por otro lado, los derivados del petróleo comúnmente utilizados generan múltiples efectos en el ambiente como la alteración en el equilibrio de los ecosistemas, ya que no solo dañan a la biodiversidad sino que también dejan graves consecuencias en la capacidad de recuperación. Alrededor del 90% de los plásticos provienen de recursos fósiles o derivados del petróleo los cuales tienen una degradación prolongada, los productos orgánicos tardan en descomponerse entre 3 o 4 semanas mientras que los plásticos lo hacen en aproximadamente 500 años. Durante la degradación de estos plásticos se generan partículas más pequeñas que viajan a través de suelo y aire dañando a los cultivos, ríos, mares incluso el mismo aire.

La celulosa es un polímero biodegradable abundante en la naturaleza que puede utilizarse para construir nuevos materiales sustentables y rentables, además debido a sus características puede utilizarse para reemplazar a los derivados del petróleo aminorando el daño al ambiente. Una ventaja del uso de la celulosa es que puede ser utilizado en la construcción, se obtiene de materiales reciclables, es de bajo costo, y tiene propiedades aislantes.

JUSTIFICACIÓN

Uno de los productos generados durante la cosecha del maíz es el olote, el cual usualmente es utilizado como abono o dispuesto a cielo abierto para propiciar su degradación natural, sin embargo, debido a la excesiva generación de este subproducto se generan problemas ambientales que deben ser solucionados. El olote al ser un material rico en carbohidratos puede utilizarse para la producción de compuestos de valor agregado como los derivados de celulosa y los azúcares fermentables que son precursores para la producción de biocombustibles, fármacos y otros químicos de interés. La revalorización del olote permite el aprovechamiento de un residuo generado de manera abundante alrededor del mundo para su transformación en compuestos químicos que tengan aplicación en diferentes sectores industriales, lo cual se alinea a los objetivos de la economía circular y de biorefinería que buscan el máximo aprovechamiento de los recursos naturales y la reducción de los subproductos indeseados.

El presente proyecto busca darle un uso favorable al olote, a través de la producción de azúcares reductores disueltos en fase acuosa y celulosa cristalina mediante una hidrólisis química de baja severidad. Las condiciones de hidrólisis química propuestas en este trabajo buscan que el tratamiento químico sea considerado como bifuncional ya que se busca la producción simultánea de azúcares y de celulosa cristalina en un proceso químico secuencial con concentraciones bajas de reactivo y temperaturas.

El proyecto pretende impactar al dar una propuesta para la revalorización y transformación de un residuo agrícola abundante en productos químicos de interés que pueden comercializarse. En el caso de la celulosa extraída se puede utilizar como materia prima para la producción de pinturas, cosméticos y polímeros, mientras que los azúcares pueden ser fuente de carbono para la producción de biocombustibles mediante rutas bioquímicas.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la producción de azúcares reductores y de celulosa cristalina mediante la hidrólisis química a condiciones moderadas del olote, y evaluar el efecto de las condiciones de operación sobre la eficiencia de la hidrólisis.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Obtener y caracterizar el olote.
- b) Evaluar la producción de azúcares reductores mediante la hidrólisis con ácido sulfúrico y clorhídrico.
- c) Evaluar el efecto de la temperatura, tipo de ácido y tiempo de reacción sobre la concentración de azúcares.
- d) Purificar la celulosa extraída durante el tratamiento ácido utilizando un tratamiento alcalino en presencia de peróxido de hidrógeno.
- e) Caracterizar el olote natural y la celulosa extraída para conocer sus principales propiedades fisicoquímicas.

HIPÓTESIS

La hidrólisis ácida a condiciones moderadas de temperatura y concentración de ácido permite la producción simultánea de azúcares reductores y de celulosa a partir del olote.

Un aumento en la temperatura de reacción favorece a la producción de azúcares reductores.

El tratamiento alcalino posterior a la hidrólisis ácida permite extraer un derivado de celulosa con alta estabilidad térmica y pureza.

Capítulo 1. Generalidades

1. GENERALIDADES

1. Residuos sólidos

Los agentes contaminantes pueden ser físicos, químicos o biológicos y perjudican medios como el agua, el suelo o el aire cuando se presentan en concentraciones muy elevadas. Estos compuestos alteran las condiciones de los organismos que habitan en ellos, generando problemas de salud. Los Residuos Sólidos Urbanos (RSU) son todos aquellos generados en las casas habitación, que resultan de la eliminación de los materiales que se utilizan en actividades domésticas, de los productos que se consumen y de sus envases, embalajes o empaques, los residuos que provienen de cualquier otra actividad dentro de establecimientos o en la vía pública que genere residuos con características domiciliarias, siempre que no sean considerados por la Ley General para la Prevención y Gestión de los Residuos como residuos de otra índole. (LGPGIR, 2023). De acuerdo con la LGPGIR los residuos se categorizan de acuerdo con la siguiente clasificación:

- a) Residuos Peligrosos: Son aquellos que poseen alguna característica CRETIB (Corrosividad, Reactividad, Explosividad, Toxicidad, Inflamabilidad, Biológico-Infeccioso), así como envases, recipientes, embalajes y suelos que hayan sido contaminados cuando se transfieran a otro sitio.
- b) Residuos de Manejo Especial: Son aquellos generados en los procesos productivos, que no reúnen las características para ser considerados como peligroso o residuos sólidos urbanos o que son producidos por grandes generadores de residuos sólidos urbanos.

1.2 Residuos agrícolas

Son aquellos que provienen de cultivos leñosos o herbáceos (como viñedo, maíz, cereal, etc.). Estos, son obtenidos de los restos de los cultivos, y también de las limpiezas que se hacen en el campo para evitar las plagas o los incendios. México cuenta con 198 millones de hectáreas de las cuales, 145 son utilizadas para actividades agropecuarias, 30 millones de hectáreas son tierras de cultivo, por lo que es considerado como un sector productivo importante más allá de su participación en el Producto Interno Bruto (PIB) (Corona, 2016).

Los residuos agrícolas son una clase de residuos de manejo especial que se clasifican en: fitosanitarios, fertilizantes, biomasa residual e inertes que pueden volver al suelo para utilizarse en el desarrollo de cultivos y aumentar la calidad del suelo, ya que poseen una función específica en el ciclo productivo si son utilizados de forma adecuada. A nivel mundial se generan grandes toneladas de residuos agrícolas que son desechados y actúan como foco de contaminación ambiental, en muy pocos lugares se les da un uso productivo, pudiendo constituirse como fuente de energía derivada del sistema productivo (Castro, *et al.*, 2020).

El olote es un subproducto de origen agrícola generado en grandes cantidades durante el proceso de separación del grano de la mazorca, se estima que por cada tonelada de maíz se obtienen 170 kg de olote (Macías *et al.*, 2021).

La Red Temática de Bioenergía (RTB) avalada por el Conacyt estimó una generación anual de olote aproximada a 2.8-6.6 MtMS (Millones de m³) /año (SADER, 2023).

1.3 Residuos provenientes de la cosecha de maíz

El maíz como otros productos provenientes de la agricultura destaca en los principales alimentos que son consumidos en México, contribuyendo anualmente con más de 2 millones de toneladas. En los primeros años del siglo el maíz ha sido la especie con mayor producción en el mundo y se ha convertido en la planta alimenticia más importante en el mundo (Perales *et al.*, 2009).

El maíz es un producto muy deseado por la población, a mayor consumo mayor producción, como producto de su cosecha se generan residuos que no son tratados adecuadamente causando amenazas ambientales, contaminando suelos. La descomposición de los residuos en contacto con el agua puede generar lixiviados propiciando su deterioro y representando un riesgo para la salud humana y los organismos (SEMARNAT, 2012).

Los residuos que se desechan del maíz son: el tallo el cual es simple, erecto en forma de caña y macizo en su interior, tiene una longitud elevada pudiendo alcanzar los 4 metros de altura, además es robusto y no presenta ramificaciones; hojas las cuales son largas, alternas y de gran tamaño. Se encuentran abrazando al tallo y con presencia de vellosidad en el haz, además los extremos de las hojas son muy afilados y cortantes, por último, tenemos al olote, este residuo es generado durante la obtención del grano.

La disposición final que comúnmente le dan los agricultores es la quema a cielo abierto, son enterrados o son alimento para el ganado en las siembras grandes o incluso de hectáreas son quemados directamente para la producción de energía, o son sometidos a procesos térmicos o mecánicos para la obtención de biocombustibles sólidos.

La Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR) establece en su artículo 19 en su apartado III a los residuos generados por actividades pesqueras, agrícolas, ganaderas, incluyendo los residuos de insumos utilizados en dichas actividades por lo que son clasificados como Residuos de Manejo Especial (RME). (LGPGIR, 2023).

2. Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica es un recurso orgánico a nivel mundial que constituye una fuente para la obtención de energía renovable y bioproductos, se le considera como una alternativa de fuentes fósiles de carbono, tiene una importante aplicación en la producción de polímeros y su composición varía según la fuente: maderas duras, suaves, residuos agrícolas y cultivos energéticos. Está compuesta por 3 componentes poliméricos que se

encuentran entrelazados los cuales son: celulosa, hemicelulosa y lignina (Negrín. *et al.*, 2021).

La formación de biomasa se da a partir de la energía solar, la cual se lleva a cabo por el proceso denominado fotosíntesis. Mediante la fotosíntesis, las plantas que contienen clorofila transforman el CO₂ y el agua en materiales orgánicos con alto contenido energético y que a su vez sirven de alimento para otros seres vivos. Mediante este proceso se almacena la energía solar en forma de biomasa.

Los residuos lignocelulósicos se pueden utilizar para la producción de una amplia variedad de productos mediante diferentes procesos tales como la hidrólisis, fermentación, pirólisis, gasificación, entre otros. Los métodos más importantes para la revalorización de las lignocelulosas se muestran en la Figura 1.1

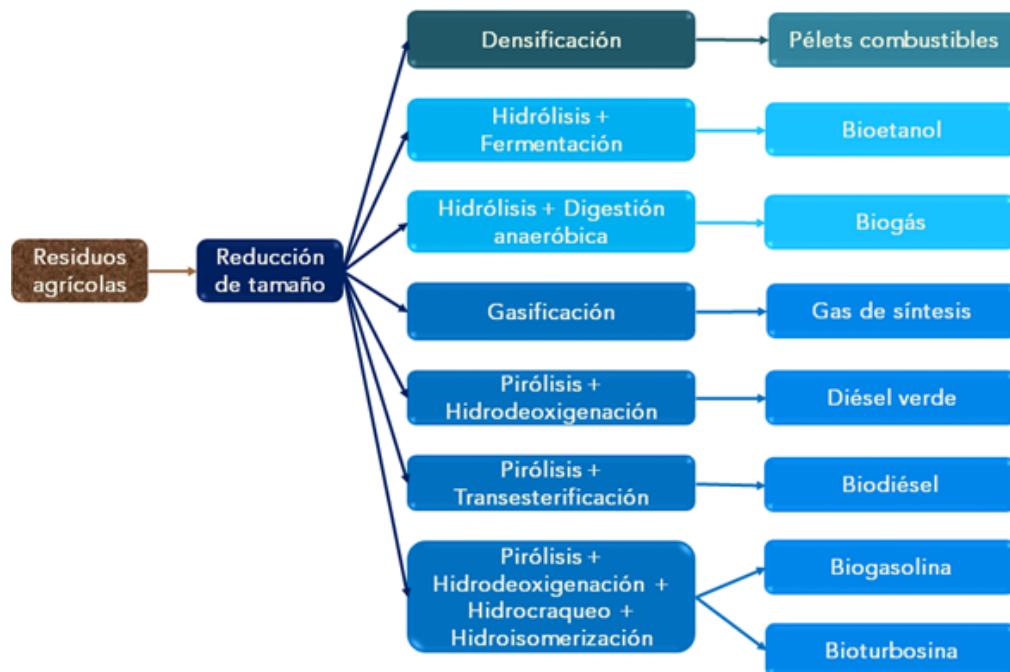


Figura 1.1 Rutas de conversión de residuos agrícolas para la producción de biocombustibles (Rodríguez *et al.*, 2022)

2.1 Fuentes de biomasa lignocelulósica

Los materiales lignocelulósicos se generan como resultado de procesos agroindustriales como el cultivo de frutos o alimentos, donde quedan como residuos cáscaras, hojas y tallos, con una producción de 71,943.813 toneladas para el año 2010 (Castro, 2014).

Puede clasificarse de diferentes formas como lo son la biomasa a base de madera, no maderera la cual incluye residuos agrícolas, bagazo de caña de azúcar, gramíneas, fibra de algodón. De acuerdo con Afanasjeva. *et al.*, 2017 se cuenta con distintos tipos de biomasa los cuales son:

- Biomasa residual: hace referencia a las transformaciones naturales o industriales que se llevan a cabo en la materia orgánica como son los residuos de cosechas, las podas de zonas verdes, los efluentes ganaderos.
- Biomasa residual forestal: proviene esencialmente de leña y madera empleada en procesos industriales, madera acerrada, papel etc.
- Biomasa residual agrícola: Incluye todo material vegetal producido por exploraciones agrícolas y está conformado por los subproductos que se generan durante los procesos de recolección y transformación de las cosechas (residuos agrícolas) dentro de los cultivos más comunes se encuentran: cultivos de maíz, algodón, arroz, banano, café, caña de azúcar, palma de aceite, y plátano.

La biomasa lignocelulósica es una fuente prometedora de energía renovable y productos químicos valiosos. Este tipo de biomasa puede ser convertida en formas útiles de energía como combustibles y productos químicos a través de procesos bioquímicos o termoquímicos. Dentro de los procesos termoquímicos, la pirólisis ha recibido un creciente interés en los últimos años (Negrín *et al.*, 2021).

2.2 Celulosa

La celulosa es un compuesto químico orgánico muy común en el reino vegetal y en algunos seres del reino protista. Constituye la biomolécula más abundante de nuestro planeta. La celulosa es un biopolímero de cadena larga de hidratos de carbono, compuesta exclusivamente por moléculas de glucosa (β -glucosa) unidas entre sí por puentes de hidrógeno y enlaces B1-4 glucosídicos. La fórmula química de la celulosa es $(C_6H_{10}O_5)_n$ (Figura 1.2).

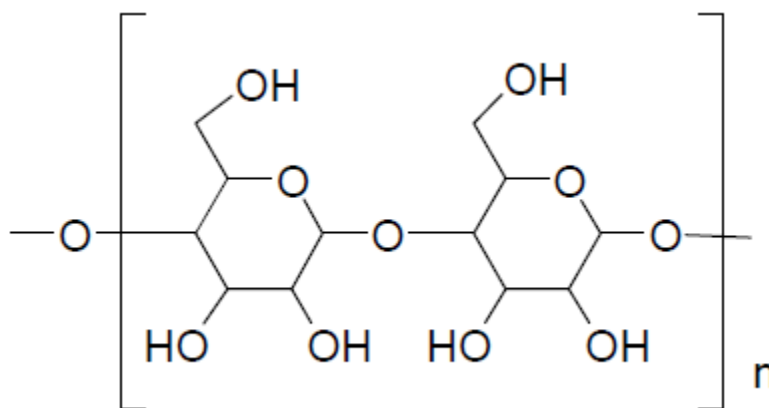


Figura 1.2 Estructura de la celulosa (Robin *et al.*, 2017)

Tradicionalmente la celulosa se aislaba empleando diferentes tipos de procesos los cuales eran físicos, mecánicos y químicos dependiendo del tipo, tamaño o pureza que se deseara. (Gañán, 2017). Las propiedades fisicoquímicas de la celulosa son: estructura semicristalina que puede variar dependiendo el tipo de fuente de la cual es aislada, tiene un potencial de

biodegradación, sustentable y renovable. Se puede aislar a distintas escalas incluso a nivel manométrico para producir nanofibrillas, nanocintas y nanocristales. La alta resistencia térmica con la que cuenta le permite soportar una amplia gama de temperaturas para formar diferentes matrices poliméricas. Debido a sus propiedades, la celulosa es empleada como aditivo para alimentos, componentes farmacéuticos o incluso para la elaboración de productos de soldadura (Gañan *et al.*, 2017).

Uno de los derivados de celulosa más importantes es la celulosa microcristalina, la cual se obtiene mediante la hidrólisis ácida controlada, se caracteriza por ser un polvo blanco, fino, inodoro, inerte, insoluble en agua, en solventes orgánicos y en ácidos diluidos (Romero *et al.*, 2014).

2.3 Hemicelulosa

La hemicelulosa es una mezcla de azúcares múltiples, que se producen en la masa vegetal en composiciones variables. La hemicelulosa es un componente de la pared celular de las plantas cuya matriz consiste en celulosa fibrilar parcialmente cristalina. Cuando se lignifica, la matriz se intercala adicionalmente con la lignina resultando en la formación de lignocelulosa. Las hemicelulosas forman parte de la sustancia de soporte y estructural de las paredes celulares y constituyen de un cuarto a un tercio de la masa vegetal, son amorfas y no forman estructuras superiores (Hernández, 2021).

Las hemicelulosas son carbohidratos que forman una estructura polimérica compleja, ramificada que consiste en la unión de diferentes unidades de azúcares tales como las pentosas, hexosas y ácidos de estos azúcares, es un polímero de menor masa molecular y fácilmente hidrolizable debido a su estructura amorfa (Guarnizo, 2009).

Las hemicelulosas forman cadenas ramificadas de menor grado de polimerización que la celulosa y no tienen zonas cristalinas y los puentes de hidrogeno son menos eficaces haciéndolos más accesibles a los ataques de reactivos químicos (Figura 1.3). Está compuesta por azúcares de 5 carbonos llamados pentosas como la xilosa y arabinosa, y los de 6 carbonos conocidos como hexosas, glucosa, manosa y galactosa (Barroso, 2010).

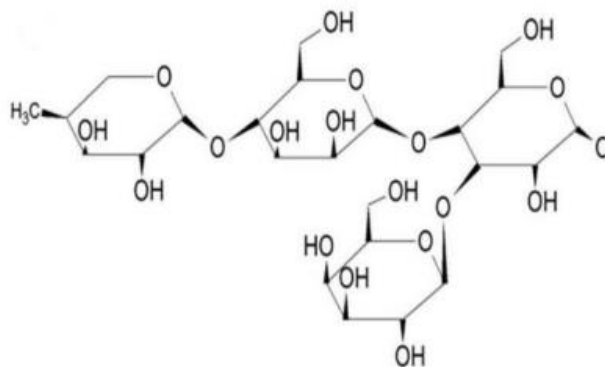


Figura 1.3 Estructura molecular de la hemicelulosa (Azcorra, 2021)

2.4 Lignina

Son polímeros vegetales contruidos a base de unidades de fenilproponoides, cuentan con grupos metoxilo los cuales están contenidos en la madera, estos son resistentes a la hidrólisis ácida y son fácilmente oxidables (Chávez *et al.*, 2013).

La lignina es un polímero polifenólico que se deposita en las paredes celulares secundarias, y a veces primarias, de las células de las plantas. Es una sustancia hidrofóbica que elimina agua de las paredes celulares, limita la difusión lateral, facilitando el transporte longitudinal y refuerza la resistencia mecánica de los tejidos, además de hacer resistentes a las células frente a ataques bacterianos. En general, aporta una gran resistencia mecánica a las paredes celulares. Esta molécula es muy abundante en las plantas denominadas leñosas y es el segundo biopolímero más abundante en la tierra, después de la celulosa. Es el único polímero carbonado de la pared celular que no está formado por monómeros de carbohidratos y por ello es más impermeable al agua (Megias *et al.*, 2018). La estructura química de la lignina se muestra en la Figura 1.4.

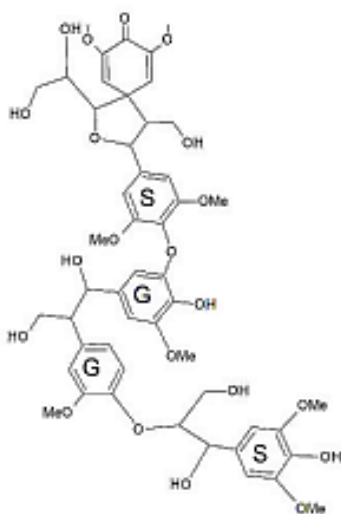


Figura 1.4 Estructura molecular de la lignina (Maceda *et al.*, 2021)

3. Tratamiento de biomasa lignocelulósica

Actualmente se ha incrementado el uso de la biomasa en especial la derivada de residuos agrícolas, para la producción de combustibles y de otros productos químicos convirtiéndose en uno de los puntos clave del desarrollo sostenible. Para obtener los polímeros de celulosa y hemicelulosa es necesario emplear tratamientos los suficientemente fuertes para que permitan la separación de estos polímeros sin generar reacciones secundarias a productos.

Debido a su carácter recalcitrante y a la irregularidad de la estructura de sus enlaces, pocos microorganismos pueden utilizar la biomasa lignocelulósica directamente como materia prima para producir los compuestos de interés por lo que es indispensable someterla a pretratamientos para mejorar la digestibilidad de la lignocelulosa y liberar azúcares que

puedan ser utilizados para la fermentación microbiana (Katja, 2021). En la Figura 1.5 se observa la representación esquemática de la matriz de polímeros en la que se encuentran la lignina, la celulosa y la hemicelulosa, antes y después de someterla a pretratamiento.

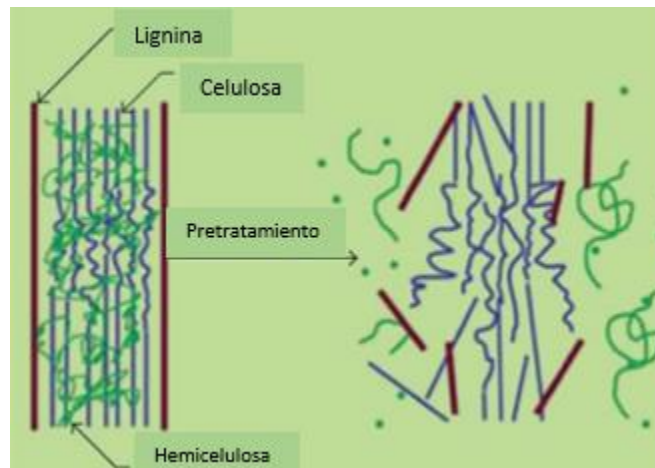


Figura 1.5 Efecto del tratamiento sobre la matriz lignocelulósica (Katja, 2021)

Los principales tratamientos se mencionan a continuación. (Cortez, 2014).

Pretratamiento físico

Se refiere a aquellos métodos que no usan químicos o microorganismos durante el proceso, los métodos incluyen: reducción de tamaño (triturar o moler) explosión al vapor (autohidrólisis), agua caliente presurizada (termohidrólisis), extrusión e irradiación (ultrasonido y microondas) (López *et al.*, 2018)

- Reducción de tamaño: La reducción de tamaño puede alterar la estructura de la biomasa lignocelulósica, incrementa el área de superficie accesible y reduce la cristalinidad de la celulosa y su grado de polimerización.
- Explosión con vapor: La biomasa se somete a temperaturas entre 190-230°C mediante la adición directa de vapor saturado (0.69-4.83 MPa), durante un intervalo de tiempo entre 1 y 10 minutos lo cual provoca una evaporación del agua interna, creando unas fuerzas de cizalladura produciendo la separación de fibras en las regiones más débiles. La explosión al vapor ha sido aplicada a varios tipos de biomasa lignocelulósica para incrementar su rendimiento durante la fermentación como paja y bagazo de caña de azúcar, paja de trigo, fibras digeridas, residuos de tubos de papel, retoños de sauce, rastrojo de maíz, entre otros.
- Agua caliente presurizada: Utiliza agua a elevada temperatura 120-230 °C como único solvente, se utiliza una presión alta de 0.1-2.8 MPa la cual mantiene el agua

en estado líquido evitando las pérdidas por volatilización. Este método busca hidrolizar entre un 80-100% de la hemicelulosa y solubiliza parcialmente la lignina.

Pretratamiento químico

Dentro de los pre-tratamientos químicos se encuentran el oxidativo, el ácido y el alcalino, los cuales son abordados a continuación (López *et al.*, 2018).

- **Oxidativo:** El objetivo es obtener una degradación parcial de la hemicelulosa y deslignificación de la biomasa. En el método de oxidación húmeda se adiciona O_2 en el reactor del pre-tratamiento a temperaturas entre 125-300°C y presiones de 0.5-20 MPa. El tiempo de tratamiento va desde un par de minutos hasta horas.
- **Ácido:** Se realiza con ácido concentrado o diluido utilizando principalmente H_2SO_4 , HCl y HNO_3 , a altas temperaturas. Cuando el pre-tratamiento es con ácido fuerte la lignina y la hemicelulosa son solubilizadas, no así para el diluido, donde la lignina es redistribuida.
- **Alcalino:** Consiste en la adición de bases diluidas preparadas algunos de los siguientes químicos: $NaOH$, $Ca(OH)_2$, KOH , y NH_3 . La eficiencia depende del contenido de lignina en los materiales y de las condiciones de hidrólisis. El pre-tratamiento con álcali puede causar un hinchamiento de la fibra, lo que conduce a un aumento del área superficial interna, un descenso de la cristalinidad, una separación de las uniones estructurales entre la lignina y los carbohidratos, y una ruptura de la estructura de la lignina.

Pretratamiento biológico

Buscan el uso de hongos para degradar lignina y celulosa, y en menor medida a la hemicelulosa. La biomasa lignocelulósica es sometida a la acción de determinados microorganismos, como los hongos de la podredumbre blanca o marrón. (López *et al.*, 2018)

3.1 Hidrólisis ácida

La hidrólisis ácida de biomasa lignocelulósica se utiliza para obtener azúcares fermentables. Algunos ácidos como fosfórico, sulfúrico y clorhídrico (HCl) se han utilizado para el tratamiento de materiales lignocelulósicos con condiciones de concentración y temperatura variables. De este proceso, se obtiene una fracción líquida, rica en azúcares fermentables y una fracción sólida compuesta principalmente por celulosa y lignina. El tratamiento ácido, es eficiente para disolver a la hemicelulosa (Morales, 2015).

La hidrólisis ácida ha sido estudiada en diferentes materiales lignocelulósicos como: Paja, cascara de banano, bagazillo de caña de azúcar, cascarilla de cebada, bagazo, residuos de poda de olivo. (Tejada *et al.*, 2011).

3.2 Hidrólisis alcalina

El tratamiento alcalino es capaz de separar tanto a la hemicelulosa como a la lignina, sin tener grandes efectos sobre la celulosa. Los reactivos más utilizados son NaOH, NH_3 , CaO y Ca(OH)_2 , y a diferencia de los tratamientos ácidos, no necesitan temperaturas tan altas, aunque si necesitan tiempos más prolongados de reacción, además no degradan a los azúcares. El uso de una base provoca la ruptura de los enlaces éster y de las cadenas laterales alterando la estructura de la lignina. Este tratamiento tiene como desventaja, que algunas bases se convierten en sales impidiendo la recuperación del reactivo inicial y además las sales pueden incorporarse en la estructura de la biomasa (Morales, 2015).

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. En altas concentraciones alcalinas, ocurre una hidrólisis alcalina, lo cual conlleva a la degradación y descomposición de polisacáridos. Se puede observar que la biodegradabilidad de la biomasa lignocelulósica está limitada por varios factores como la cristalinidad de la celulosa, el área superficial y el contenido de lignina (Cortez, 2014).

La hidrólisis alcalina ha sido estudiada con algunos materiales lignocelulósicos tales como: Los residuos del café, derivados de alimentos, residuos agrícolas y ganaderos, madera, bagazo de caña de azúcar, cascara de arroz, paja de trigo, residuos de papel, etc. (Macho, 2023).

4. Productos obtenidos a partir de la biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica es fuente de energía abundante, renovable y económica, los desechos de lignocelulosa se acumulan en grandes cantidades y generan problemas ambientales. Debido a sus características se pueden producir diferentes productos como: (Chávez, 2022).

- Xilitol el cual es conocido por su dulzura y capacidad que supera la de la sacarosa y es un excelente edulcorante artificial que es ahora utilizado ampliamente por la industria de la confitería. También puede ser utilizado como un sustituto del azúcar ya que no requiere insulina para su metabolismo.
- Los azúcares simples o monosacáridos son carbohidratos con una estructura de 5 o 6 carbonos, este tipo de azúcares pueden pasar a través de la pared del tracto alimenticio sin ser modificados por las enzimas digestivas y a su vez existe más interés en el ámbito de aplicaciones alimenticias debidos a su bajo aporte calórico en relación a la absorción de la sacarosa.

4.1 Azúcares fermentables

Los azúcares reductores son monosacáridos y disacáridos que poseen su grupo carbonilo intacto, entre los principales tipos se encuentra la glucosa, lactosa, fructosa, maltosa, galactosa, manosa, y que a través de este pueden reaccionar con otras moléculas, tienen

poder reductor debido al grupo carbonilo que tiene su molécula. Este carácter reductor puede ponerse de manifiesto por medio de una reacción redox llevada a cabo entre ellos y el sulfato de Cobre (Moreano, 2015).

4.2 Derivados de celulosa

Uno de los derivados de la celulosa más utilizados en la actualidad es la celulosa microcristalina, la cual se utiliza como excipiente en la industria farmacéutica y como sustituto de harina y azúcar en alimentos de bajas calorías, tiene amplio uso en la elaboración de comprimidos, aglutinantes, lubricantes de recubrimientos, pigmentos, puede sustituir el almidón, la lactosa y otros azúcares. Otras fuentes potenciales de celulosa son: cáscaras de coco, bagazo de caña de azúcar, ramio, paja de trigo, arroz, yute, lino, fibras de lino y de cáscara de soja (Romero *et al.*, 2014).

4.3 Biocombustibles

La obtención de biocombustibles depende del tipo de materia orgánica. Los biocombustibles de primera generación son aquellos que se producen a partir de aceites, azúcares comestibles provenientes de plantas como: el maíz, la caña de azúcar, girasol o soja. Los de segunda generación son obtenidos de materias primas no aprovechables para la alimentación humana como los residuos forestales y agrícolas que tienen un elevado contenido en celulosa y lignina (Ramos *et al.*, 2016).

El uso de biocombustibles es una alternativa para reducir el consumo de recursos fósiles ya que pueden utilizarse para la generación de electricidad y calor. Los biocombustibles más importantes sintetizados a partir de fuentes biológicas son: bioetanol, butanol, biodiesel, hidrógeno y metano (Fernández *et al.*, 2012)

Capítulo 2.

Desarrollo Experimental

2. Desarrollo experimental

El diagrama general de la metodología utilizada se muestra en la Figura 2.1.

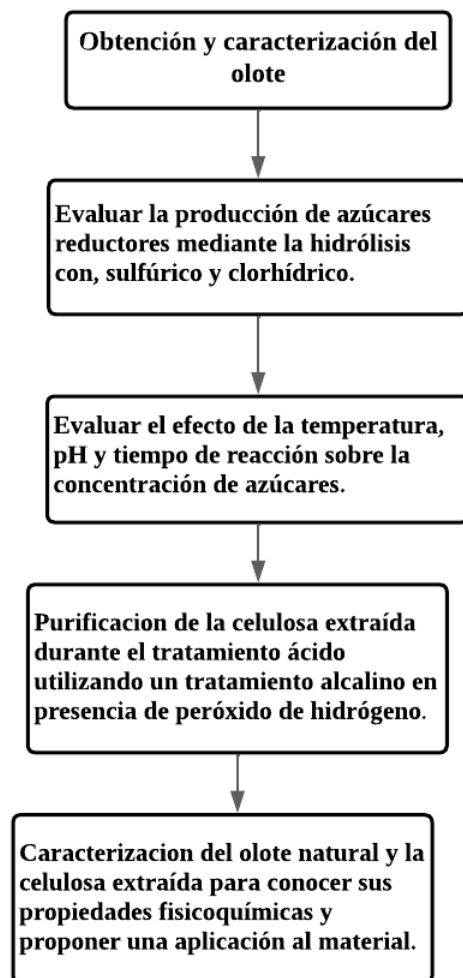


Figura 2.1 Diagrama general de metodología

2.1 Obtención y caracterización del olote

El olote se obtuvo de un cultivo del municipio de Xalatlaco, Estado de México, se secó y se trituró hasta obtener partículas menores a 250 micras, las cuales se secaron en una estufa a 50°C durante 48 horas y se utilizaron para los experimentos de hidrólisis y para caracterizarlas. El olote seco usó para determinar su contenido de holocelulosa, lignina, Solidos Volátiles Totales (SVT) y cenizas.

2.1.1 Eliminación de extractivos

Previo a la determinación de holocelulosa y lignina se deben eliminar los extractivos de los residuos agrícolas, los cuales son materiales solubles en solventes polares. Para ello, se

pesaron 7.80 g de olote seco y triturado dentro de un cartucho de extracción, el cual se colocó en el cuerpo extractor y se puso a reflujo con 120 ml de una mezcla 1:2 de etanol-tolueno (40-80 ml) hasta observar una solución traslúcida en el sifón.

El cartucho se dejó secar a temperatura ambiente durante una noche y se colocó a reflujo con 120 ml de agua destilada con la finalidad de eliminar los restos del solvente, cada una de las muestras fue recuperada de los cartuchos de extracción y colocadas en vidrios de reloj para su secado a 50°C hasta la eliminación completa de la humedad.

2.1.2 Determinación de holocelulosa

Se pesó por duplicado 1 g de olote seco y libre de extractivos y se mezcló en un recipiente con una solución de 0.32 g de clorito de sodio en 32 mL de agua destilada, a la cual posteriormente se le colocaron 2 gotas de ácido acético. Los recipientes se pusieron dentro de un tanque de calentamiento a 75°C durante 4 horas con una agitación de 80 rpm, cada 30 min las muestras se agitaron manualmente y cada hora se les añadió 2 gotas de ácido acético y 0.32 g de clorito de sodio. Posteriormente, los recipientes se dejaron enfriar a temperatura ambiente y las fases se separaron por filtración utilizando papel filtro previamente pesado. Las muestras sólidas recuperadas fueron lavadas con 200 mL de agua caliente hasta obtener un color pálido y posteriormente con 100 mL de acetona. Con ayuda de unas pinzas se colocó cada papel filtro con la muestra previamente filtrada en una capsula de aluminio calcinada y pesada y se dejó en la estufa de secado a 40°C durante 3 días.

Una vez que las muestras se secaron, se colocaron en un desecador por 30 min y se pesaron rápidamente en una balanza analítica para evitar la hidratación de la holocelulosa. El porcentaje de holocelulosa se determinó por diferencia de pesos entre el valor final del sólido y el inicial.

2.1.3 Determinación de lignina

Se pesó 1 g de la muestra seca y libre de extractivos en un vaso precipitado de 500 mL y se mezclaron con 25 mL de ácido sulfúrico al 72% y 2.5 mL de ácido bromhídrico al 40%. La mezcla se dejó reposar por 2 horas, agitándola cada 30 minutos, transcurrido el tiempo de reacción se añadieron 100 mL de agua destilada y se hirvió durante 5 minutos para posteriormente filtrarla con papel filtro previamente pesado. El sólido se lavó con agua destilada caliente hasta obtener pH neutro. Con ayuda de pinzas se colocó el papel filtro en una capsula previamente calcinada y pesada, y se dejó a 70 °C en una estufa de secado durante 24 horas, pasado el tiempo se colocó en el desecador por 30 min y se pesaron las muestras. El porcentaje de lignina se determinó por diferencia de pesos entre el valor final del sólido y el inicial.

2.1.4 Determinación de SVT

El porcentaje de SVT se determinó por duplicado, para este proceso se utilizaron capsulas con los residuos secos las cuales se calcinaron en una mufla a una temperatura de 550°C durante 1 hora, para la determinación del porcentaje de SVT se considera la diferencia de pesos entre el inicial y el final.

2.2 Hidrólisis ácida del olote

Para la hidrólisis ácida se mezcló 1 g de olote con 15 mL de solución ácida, se utilizaron dos ácidos inorgánicos diferentes; sulfúrico y clorhídrico a la concentración 1 M. La reacción se llevó a cabo dentro de viales de 20 mL color ámbar, los cuales se colocaron en un horno de calentamiento a 3 diferentes temperaturas: 90°C, 100°C y 110°C y diferentes tiempos de reacción: 15, 30, 60, 90, 120, 150 y 180 minutos. Al término de cada uno de los tiempos, los viales fueron retirados de la estufa y filtrados con papel filtro de poro medio para recuperar el hidrolizado (fase liquida) y el remanente sólido. La fase líquida se utilizó para determinar los azúcares reductores, la concentración de furfural y la severidad del tratamiento, mientras que el sólido se enjuagó con agua destilada y se almacenó.

El pH se obtuvo por duplicado en un equipo Science MED-SM-25CW y se determinó el factor de severidad combinado utilizando la ecuación 1.

$$FSC = \log \left(t * e^{\frac{(T-Tr)}{14.75}} \right) - pH \quad \text{Ec.1.}$$

Donde T es la temperatura de la hidrólisis, Tr la temperatura de referencia (100 °C), 14.75 una constante empírica asociada a la energía de activación y el pH de la solución después de la hidrólisis.

2.2.1 Determinación de azúcares reductores

Para la determinación de azúcares reductores se utilizó el licor que se obtuvo al término de cada una de las hidrólisis. Para ello, se prepararon disoluciones 1:10 con agua destilada y se mezcló 500 µL de disolución con 500 µL de reactivo DNS (ácido 3,5-dinitrosalicílico) en tubos roscados de 12 mL, los cuales se calentaron a 70°C durante 5 minutos a 100 rpm en un tanque de calentamiento. Posteriormente, los tubos se retiraron del tanque y se agregaron 10 mL de agua en cada uno de ellos, se agitaron y determinó su absorbancia a 540 nm en un espectroscopio Uv-vis HACH-DR 6000.

Para la preparación del reactivo DNS, se pesaron 30 g de Tartrato de sodio y potasio tetra-hidratado y se diluyeron en 50 mL de una solución 1 M de NaOH, finalmente se agregó

lentamente 1 g de ácido dinitrosalicílico en presencia de un ligero calentamiento y constante agitación. La solución se aforó a un volumen final de 100 mL y fue resguardado en ausencia de luz.

2.2.2 Determinación de furfural

El hidrolizado obtenido se utilizó para determinar la concentración de furfural, en un espectroscopio Uv-Vis a una longitud de onda de 277 nm. Para ello se prepararon diluciones 1:300 para el ácido clorhídrico y 1:200 para el ácido sulfúrico con agua destilada y se homogenizó antes de la lectura directa en el espectroscopio Uv-vis.

2.3 Hidrólisis alcalina

El experimento de hidrólisis ácida con la mayor producción de azúcares reductores se escaló un reactor de vidrio de 500 mL, en donde se mezclaron 10 g de olote seco y triturado con 150 mL de solución ácida a la temperatura y tiempo de reacción previamente definido. Posteriormente, las fases se separaron por filtración y el sólido se enjuagó con agua destilada para posteriormente someterse a una hidrólisis alcalina en presencia de 100 mL de NaOH 0.375 M y 5 mL de H₂O₂ 8 M, a una temperatura de 50°C por 3 horas y 110 rpm. Al término de la reacción las fases se separaron por filtración y el sólido se sometió a un segundo tratamiento, con 50 mL de NaOH 0.5 M y 50 ml H₂O₂ 2 M durante 2 horas, 50°C y agitación constante de 110 rpm. El sólido sobrante de la reacción se neutralizó con agua destilada, se secó, se trituró y se caracterizó.

2.4 Técnicas de caracterización

Espectroscopia de infrarrojo por transformada Fourier

Se realizó un análisis por espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) para determinar los principales cambios en los grupos funcionales debido a la hidrólisis ácida y alcalina. Para ello, la muestra de olote natural y la celulosa obtenida se analizó en un espectrofotómetro FTIR varián 640 en un rango espectral de 500 a 4000 cm⁻¹ y una resolución de 4 cm⁻¹.

Análisis termogravimétrico

La estabilidad térmica del olote se analizó en un termo analizador TA TGA550 utilizando un caudal de nitrógeno de 20 ml min⁻¹ y una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ con un rango de temperatura de 25 a 600 °C. Se utilizó la primera derivada de la curva de pérdida de masa para estimar la tasa de pérdida máxima.

Capítulo 3.

Resultados y discusión

3.1 Caracterización del olote

La caracterización del olote natural mostró un porcentaje de holocelulosa de 74.47% y de lignina de 8.42%. Rodríguez-Ramírez (2023), determinó un porcentaje de holocelulosa de $67.96\% \pm 0.059$ y de $19.44\% \pm 0.075$ para lignina, la diferencia se debe a las características de la materia prima, condiciones de cultivo y especie del maíz. El porcentaje de cenizas y de SVT determinado en este trabajo fue de 4.64% y 95.35%, respectivamente (Tabla 3.1).

Tabla 3.1 Caracterización del olote

Variable	Porcentaje
Holocelulosa	74.47 ± 2.21
Lignina	8.42 ± 0.57
Cenizas	4.64 ± 0.28
SVT	95.35 ± 0.28

3.2 Hidrólisis ácida del olote

3.2.1 Hidrólisis con ácido clorhídrico

La producción de azúcares utilizando ácido clorhídrico mostró un incremento conforme la temperatura y el tiempo de reacción aumentaron, para la temperatura de 90 y 100 la producción fue 26.65, 38.15 y 110 °C fue 35.02 g/100 g después de los 180 minutos de reacción. Es importante mencionar que a 110 °C la producción de azúcares tuvo una caída a partir de los 150 min como se observa en la Figura 3.1.

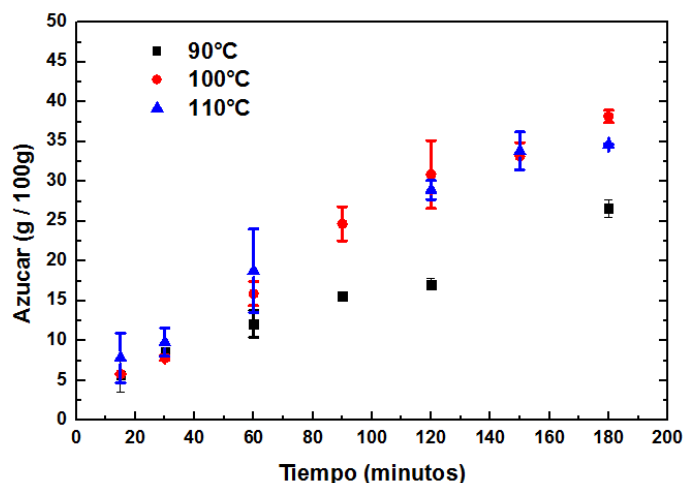


Figura 3.1 Producción de azúcares reductores con ácido clorhídrico a diferentes temperaturas

La concentración de furfural se determinó a las 3 temperaturas: 90°C, 100°C y 110°C para cada intervalo de tiempo. La Figura 3.2 muestra que el furfural incrementa al aumentar la temperatura, a 90°C y 180 min el valor fue de 0.93 g /100 g, mientras que para 100°C fue de 1.20 g /100 g. A la temperatura de 110°C el rendimiento de furfural fue de 1.37 g /100 g.

Al igual que los azúcares reductores, la concentración de furfural aumentó a medida que el tiempo de contacto y la temperatura aumentaron.

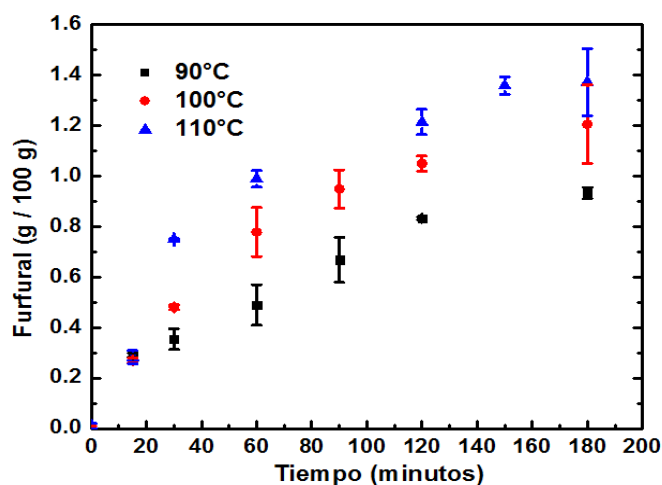


Figura 3.2 Producción de furfural con ácido clorhídrico a diferentes temperaturas

El pH del hidrolizado como una variable de interés en el cálculo de severidad se determinó para cada uno de los hidrolizados. Los valores disminuyeron conforme la temperatura y el tiempo de contacto aumentaban (Figura 3.3), para la temperatura de 90 °C el valor más alto fue 0.53 y el más bajo fue 0.25, para 100°C el más alto fue 0.29 y el más bajo fue 0.13, y por ultimo para 110°C el más alto fue 0.10 y el más bajo 0.05.

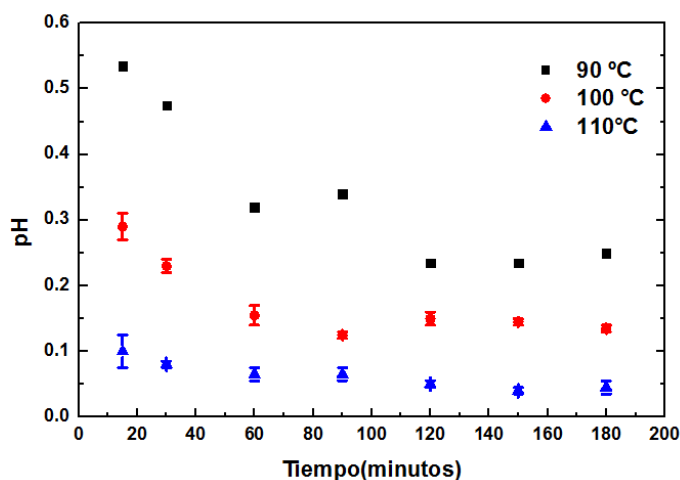


Figura 3.3 pH obtenido al término de la hidrólisis con ácido clorhídrico a diferentes temperaturas

Con la finalidad de estudiar el efecto de las condiciones de operación sobre el rendimiento de producción de azúcares, se realizó una gráfica entre la producción de azúcares y los valores obtenidos del FSC (Factor de Severidad Combinado). A la temperatura de 90°C el valor más alto de severidad fue de 1.71 y de azúcar fue de 26.65 g /100 g, para 100°C fue

de 2.12 y de azúcar fue 38.15 g /100 g y para 110°C fue de 2.49 y de azúcar de 35.02 g /100 g. Es importante mencionar que la gráfica de la Figura 3.4 muestra que los valores del FSC se estabilizan en un rango máximo de 2.1 a 2.4 para las temperaturas más altas.

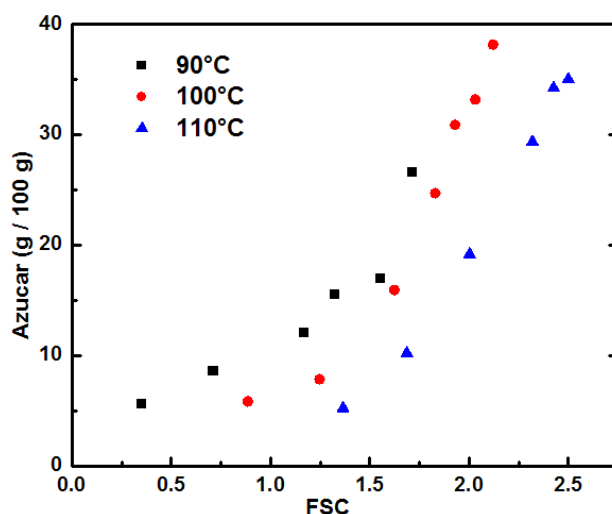


Figura 3.4 Producción de azúcares en función de la severidad durante la hidrólisis con ácido clorhídrico

Se estudió la producción de furfural contra la severidad de la hidrólisis ácida a las 3 temperaturas. Los valores más altos de severidad se relacionan con los valores más altos de furfural, alcanzando la producción más alta en un intervalo de severidad de 2.2 a 2.4. Como se puede observar en la Figura 3.5, el incremento en la concentración de furfural se relaciona con una severidad de tratamiento más alta.

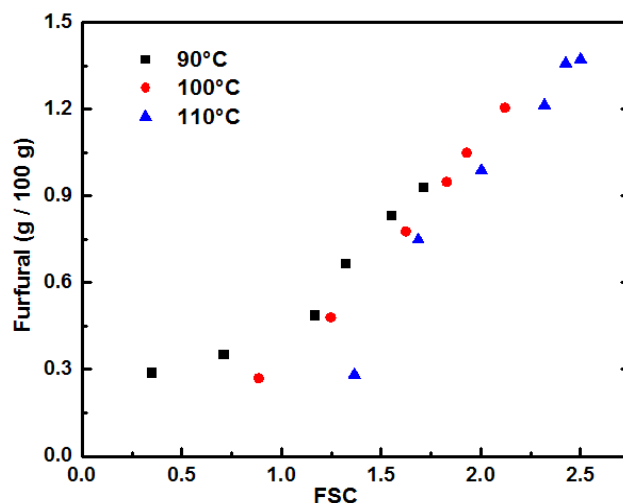


Figura 3.5 Producción de furfural en función de la severidad durante la hidrólisis con ácido clorhídrico

3.2.2 Hidrólisis con ácido sulfúrico

La producción de azúcares utilizando ácido sulfúrico mostró un incremento conforme la temperatura y el tiempo de reacción aumentaron, para la temperatura de 90°C y de 100°C la producción más alta se observó a los 180 minutos, estas fueron; 19.32 g y 48.79 g /100 g. El rendimiento más alto fue de 63.90 g /100 g observado en el experimento a 110°C con un tiempo de 120 minutos, a partir de este punto el rendimiento de azúcar tuvo una caída tal y como se observa en la Figura 3.6.

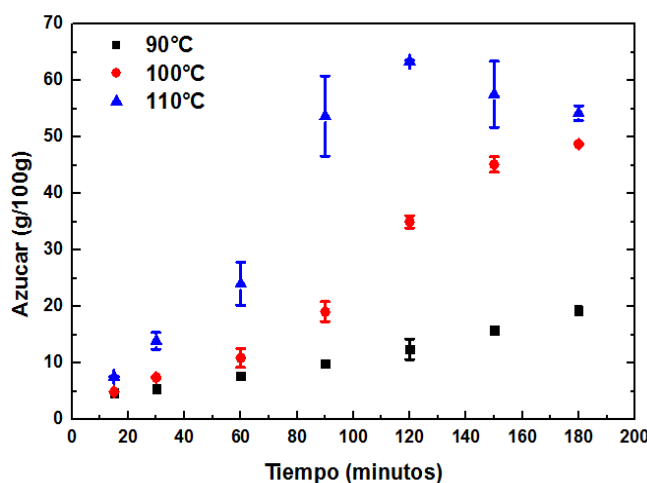


Figura 3.6 Producción de azúcares reductores con ácido sulfúrico a diferentes temperaturas

La producción de furfural utilizando ácido sulfúrico mostró un incremento conforme la temperatura y el tiempo de reacción aumentaron, para la temperatura de 90°C la producción fue 0.37g /100 g, para los 100°C fue de 0.43 g /100 g y a la temperatura más alta fue de 0.44 g /100 g después de 180 minutos. La temperatura mostró un efecto importante en la producción de furfural, ya que a las temperaturas de 80 y 90 °C los valores obtenidos fueron similares entre sí, sin embargo, al aumentar a 100 °C el incremento en la concentración de furfural fue significativo (Figura 3.7). La producción de furfural se relaciona con la deshidratación térmica de los azúcares y justifica la caída en la concentración de sacáridos observada a la temperatura de 110 °C en la Figura 3.7.

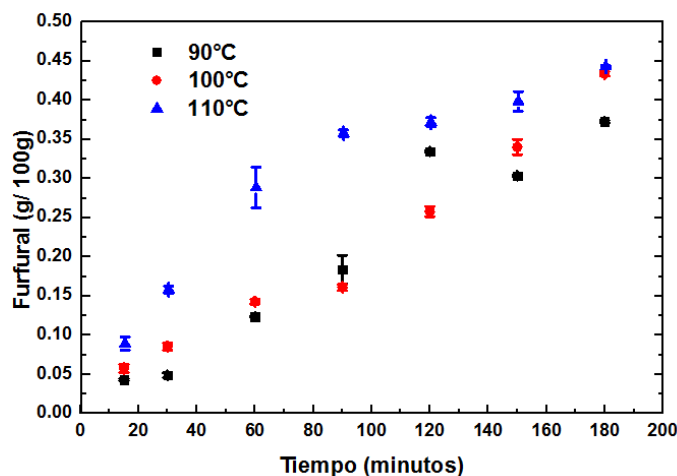


Figura 3.7 Producción de furfural con ácido sulfúrico a diferentes temperaturas.

Tal y como se observa en la Figura 3.8, el pH disminuyó con el tiempo a las temperaturas de 90 y 100 °C. A la temperatura de 110°C el valor del pH subió y tuvo un comportamiento diferente, para 90°C el valor más alto fue 0.68 y el más bajo fue 0.42, para 100°C el más alto fue 0.54 y el más bajo fue 0.27, y por ultimo para 110°C el más alto fue 0.735 y el más bajo 0.52. Los cambios en el pH se atribuyen a la disociación del ácido a alta temperatura, así como a la formación de ácidos orgánicos de bajo peso molecular.

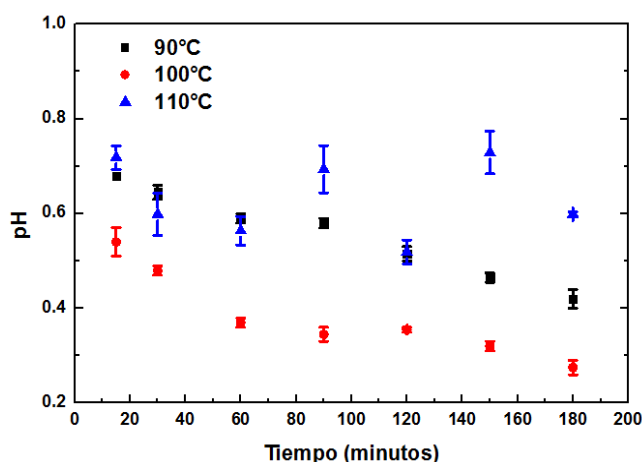


Figura 3.8 pH obtenido al término de la hidrólisis con ácido sulfúrico a diferentes temperaturas.

Las severidades más altas fueron de 2.12, 2.27 y 1.94 para las temperaturas de 90, 100 y 110 °C, respectivamente. En la Figura 3.9 se puede observar que el incremento en los valores del FSC se asocia a un aumento en la producción de azúcares, alcanzando los rendimientos más altos a valores de severidad mayores 2.0. La severidad más alta se determinó en el experimento realizado a 100 °C, curiosamente, a 110 °C se determinó los valores del FSC más pequeños debido a la estabilidad.

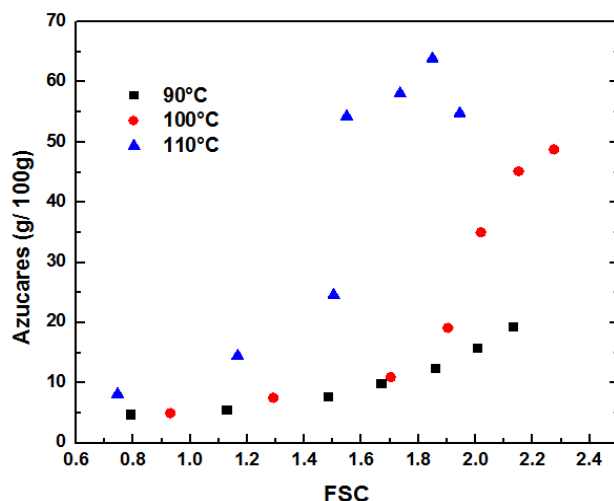


Figura 3.9 Producción de azúcares en función de la severidad durante la hidrólisis ácido sulfúrico.

Tanto para los azúcares reductores como para el furfural los rendimientos más altos se aprecian a severidades mayores a 1.8 para todas las temperaturas, sin embargo, la temperatura jugó un papel importante en la extracción de azúcares ya que su impacto es mayor en comparación con el observado en el furfural.

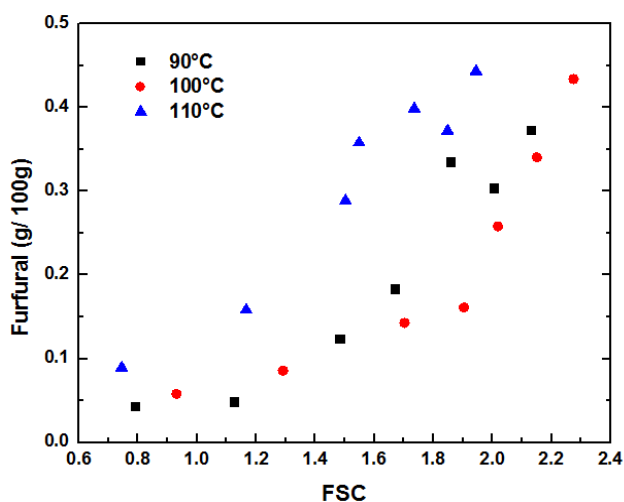


Figura 3.10 Producción de furfural en función de la severidad durante la hidrólisis con ácido sulfúrico.

Tal y como se observa en la Figura 3.10, la temperatura no afectó mucho la producción de furfural, lo que sugiere que la concentración y el tipo de ácido fue la variable predominante en la descomposición de azúcares. Los rendimientos más altos de furfural se encuentran en un intervalo de severidades 1.8 a 2.2.

La producción de azúcares obtenida en el presente trabajo, así como algunos de los rendimientos citados en la literatura se muestran en la Tabla 3.2. Tal y como se observa en

dicha tabla, los rendimientos más altos obtenidos en este trabajo fueron a 110°C; 49.95 g/L con HCl 1 Mol a 180 minutos y 120 minutos, 90.86 g/L con H₂SO₄ 1 Mol.

Tabla 3.2 Producción de azúcares reductores a partir de diferentes materiales

Materia prima	Condiciones de hidrólisis	Resultado	Referencia
Olote de maíz	180 minutos, 110°C, HCl a 1 Mol.	49.95 g/L	Este trabajo
Olote de maíz	120 minutos, 110°C, H ₂ SO ₄ a 1 Mol	90.86 g/L	Este trabajo
Bagazo de caña de azúcar	15 minutos, 130°C, H ₂ SO ₄ a 2%v relación 1:30.	9.2 g/L	Tizazu, Moholkar, 2018
Bagazo de avena	180 minutos, 90°C, HCl a 2.2 M.	37,54 g /100 g	Gómora <i>et al.</i> ,2022
Corona de piña	150 minutos, 150°C, H ₂ SO ₄ a 1.5 M	46.04 g/100 g	Gutiérrez <i>et al.</i> , 2023
Cascara de papa	360 minutos, 110°C, HCl a 2% v	2.77 mg/L	Cieza, Diaz, 2018
Cascarilla de arroz	90 minutos, 150°C, 1.5% v	92.9 mg/g	Sigüencia <i>et al.</i> , 2018

3.3 Hidrólisis alcalina

El olote natural cambió de color beige a café-salmón con una textura esponjosa después de la hidrólisis ácida, y después de la hidrólisis alcalina se obtuvo un material de color grisáceo-blanco con textura dura y no fibrilada que presuntamente es celulosa. La Figura 3.11 muestra los cambios en las tonalidades de los materiales obtenidos a lo largo del proceso.

El cambio en la coloración del material se debe al uso de reactivos químicos en las diferentes etapas del proceso. En la primera se utilizó un ácido inorgánico fuerte para eliminar a la hemicelulosa y parcialmente a la celulosa, mientras que el segundo tratamiento tuvo como finalidad eliminar el exceso de lignina que tenía el material y purificar a la celulosa. Esto justifica la coloración del material obtenido al final del tratamiento.



Figura 3.11 Fotografías del olote natural y de los materiales obtenidos durante el tratamiento químico

El tratamiento químico comenzó con una masa inicial de 10.20 g de olote natural, el cual se sometió en primera instancia a un tratamiento ácido (HCl) durante 180 minutos a 110 °C, en esta etapa se obtuvo una masa de 4.03 g (60.46% de pérdida) al término del tratamiento. Las condiciones de hidrólisis se eligieron con base a la severidad del tratamiento y tomando en cuenta los costos del proceso, ya que el HCl es más económico que el H₂SO₄. La masa obtenida después de la hidrólisis ácida se sometió a un tratamiento alcalino en presencia de peróxido de hidrógeno en donde se recuperó un material de color grisáceo, con una textura rígida y no fibrilada con un rendimiento de 2.21 g. Esta masa corresponde a un 54.93 % del sólido recuperado durante la hidrólisis ácida y del 21.67% respecto al olote natural. Los porcentajes restantes se atribuyen a la hemicelulosa y fracción de celulosa que se transformó en azúcares reductores, así como a la lignina que se disolvió en ambas etapas del proceso, sobre todo en la alcalina.

3.4 Caracterización de la celulosa extraída

3.4.1 FTIR (Infrarrojo)

Las bandas de vibración ubicadas, 826, cm⁻¹ corresponden a la celulosa mientras que las de 3335, 1633, 1740, 1245, 1510, 2915 cm⁻¹, son características de la lignina como se muestra en la Figura 3.12. Las muestras mostraron espectros similares lo que indicó que el proceso de extracción no modificó del todo la composición química de las muestras, los espectros revelan similitudes en los grupos funcionales 2800 cm⁻¹ a 3500 cm⁻¹ y de 1600 cm⁻¹ a 800 cm⁻¹.

Los espectros de infrarrojo del olote natural y de la celulosa extraída se analizaron desde los 600 cm⁻¹ hasta los 4000 cm⁻¹ como se muestra en la Figura 3.12. La banda detectada a 3335 cm⁻¹ tiene una gran similitud entre ambos espectros, mientras que la vibración observada a 2905 cm⁻¹ se deformó y se hizo más ancha después del tratamiento químico. Las bandas de vibración observadas en 1510 y 1245 cm⁻¹ desaparecieron después del tratamiento químico y se relacionan con la pérdida de hemicelulosa y lignina después de la hidrólisis, mientras que la banda característica de celulosa ubicada en 1023 cm⁻¹ se observa más reducida y definida, lo cual sugiere la eliminación de la celulosa amorfa. La vibración

ubicada en 898 cm^{-1} hace referencia al enlace B-glucosídico característico de la celulosa, por ello se observa en ambos espectros.

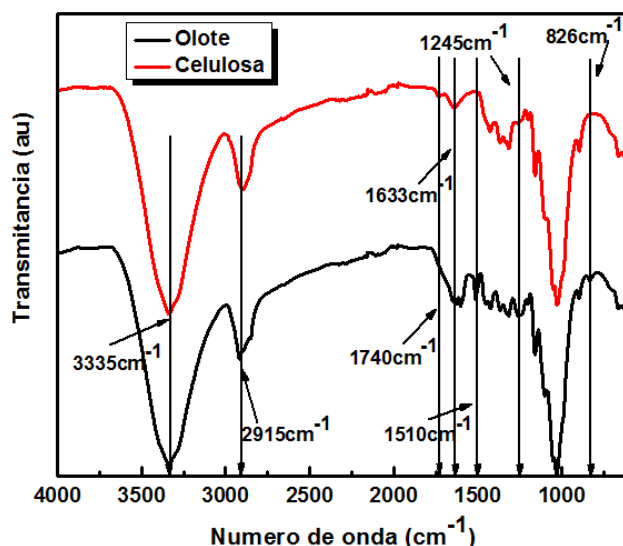


Figura 3.12 Espectro FTIR del Olote natural y de la celulosa obtenida después del tratamiento alcalino

La Tabla 3.3 resume las principales bandas de vibración observadas en los espectros de la Figura 18, así como el enlace y polímero al cual corresponden.

Tabla 3.3 Espectroscopia infrarroja utilizado en olote natural y tratado

Número de onda (cm^{-1})	Designación	Enlace
3335	Lignina	O-H
2915	Lignina	C-H
2895	Lignina	C-H
1740	Hemicelulosa	C=O
1633	Lignina	C-H
1510	Lignina	Vibración de anillo aromático
1425	Lignina	C-H
1366	Celulosa, hemicelulosa, lignina	C-H
1245	Lignina	C=O
1148	Celulosa	C-O-C
1023	Celulosa, hemicelulosa, lignina	C-O, C=C y C-C-O
1359	Celulosa, hemicelulosa, lignina	C-H
1142	Celulosa	C-O-C
898	Hemicelulosa	Enlace glucosídico
826	Celulosa	C-O

3.4.2 Análisis térmico (TGA)

Como se puede observar en la Figura 3.13, la pérdida de peso inicial observada en el rango de temperaturas de 50 a 100 °C corresponde a la evaporación del agua y otros compuestos volátiles. La segunda pérdida másica detectada a temperaturas superiores a los 250 °C se relaciona con la descomposición de la celulosa y hemicelulosa, mientras que la tercera se asocia con la lignina.

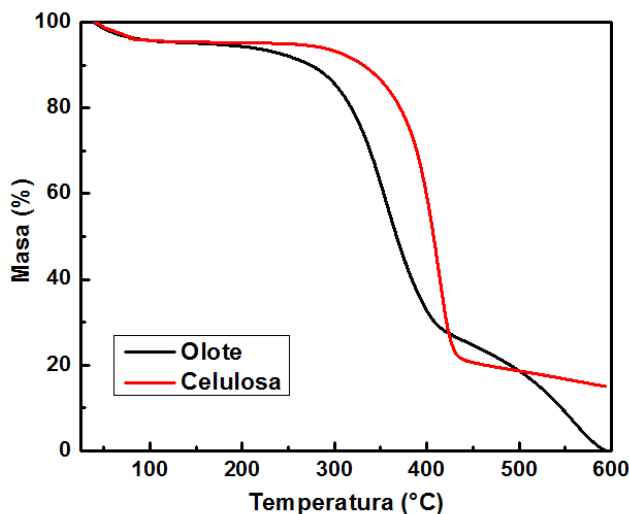


Figura 3.13 Análisis de TGA del Olote natural y de celulosa extraída

La pérdida de masa más importante se observó entre los 250 y los 400 °C y corresponde a la celulosa y hemicelulosa. La celulosa extraída mostró un ligero aumento en dicha pérdida másica lo cual puede estar relacionado con la eliminación de la lignina y hemicelulosa durante el tren de tratamiento. Además, la muestra de la celulosa extraída mostró una caída muy pequeña para la lignina confirmando la eliminación de este polímero.

La derivada de la pérdida másica se muestra en la Figura 3.14. Tal y como se observa en esa Figura, la caída de masa más importante se observa alrededor de los 400 °C para la celulosa y de los 350 °C para el olote natural. Este desfase acoplado con el aumento en la intensidad del pico y la disminución en la anchura sugiere que el tratamiento fue eficiente para extraer un material a base de celulosa con alta resistencia térmica; > 400 °C. La no simetría del pico se puede atribuir a la presencia de hemicelulosa remanente en el material.

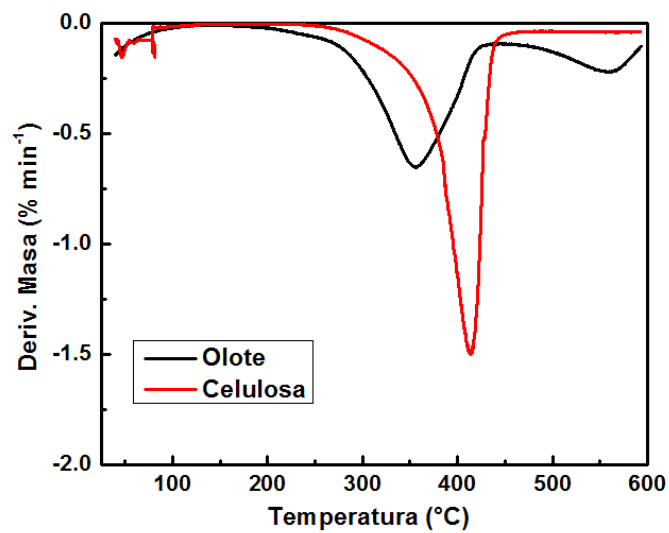


Figura 3.14 Derivada de la descomposición másica del olote natural y de celulosa extraída

CONCLUSIONES

Al realizar la experimentación se concluye que la producción de azúcares reductores y de celulosa dio un buen resultado de acuerdo a las condiciones de temperatura y a la concentración del ácido utilizado.

Se puede concluir que a mayor temperatura se obtuvo mejor producción de azúcares, para el ácido clorhídrico fue a 180 minutos con una producción de 35.02 g/100g y para ácido sulfúrico a 120 minutos fue de 63.90g/100g, ambas a 110°C.

El tratamiento alcalino posterior a la hidrólisis ácida permite extraer un derivado de celulosa con alta estabilidad térmica y pureza.

Se observa que se obtuvo una mayor producción de azúcar con el ácido sulfúrico que con ácido clorhídrico.

RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar el experimento con ácido fosfórico para observar el rendimiento del material con otro ácido en las mismas condiciones que con los ácidos utilizados en el presente proyecto.

Realizar la caracterización de difracción de rayos x para medir la eficacia que tendría el material (Celulosa).

Utilizar un tercer tratamiento alcalino para experimentar la probabilidad de un mayor blanqueamiento en la celulosa o una mayor pureza.

REFERENCIAS

- Afanasjeva Natalia, Castillo C Luis, Sinesterra Juan C. (2017). Biomasa Lignocelulósica. Parte I: Transformación de biomasa. Revista de Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas
- Azcorra May. (2021). Desarrollo de un proceso de deslignificación de sargassum spp. Para la obtención de compuestos con potencial en la producción de biocombustibles. Trabajo para la obtención de grado de Posgrado en Ciencias en Energía Renovable. Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C
- Barroso Casillas Miguel. (2010) Pretratamiento de biomasa celulósica para la obtención de etanol en el marco de una biorrefinería. Universidad Politécnica de Madrid. pp 7.
- Castro Garzón Hernando, Contreras Erika J, Rodríguez Juan P. (2020). Análisis ambiental: impactos generados por los residuos agrícolas en el municipio de El Dorado (Meta, Colombia). Revista espacios, Vol. 41, pp. 44.
- Castro Piñedo. (2014). Aprovechamiento de biomasa lignocelulosa, algunas experiencias de investigación en Colombia. Editora académica, pp. 335.
- Cieza García Richard Franklin, Díaz Rodríguez Giovanni Jair. (2018) Obtención de azúcares reductores a partir de cáscara de papa (*solanum tuberosum*) por hidrólisis química y enzimática, Tesis para optar el título profesional de ingeniero agroindustrial y comercio exterior, Facultad de ingeniería, arquitectura y urbanismo escuela académico profesional de ingeniería agroindustrial y comercio exterior.
- Chávez Sifontes, Marvi, Domine, Marcelo E. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: Métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. Avances en Ciencias e Ingeniería, vol. 4, pp. 15-46.
- Chávez Solórzano Javier. (2022) Obtención de azúcares simples a partir de racimos vacíos de palma. Artículo profesional de alto nivel previo a la obtención de Máster En Agroindustria, con Mención Gestión de Calidad y Seguridad Alimentaria. 2 Facultad de ciencias de la vida, Universidad Laica Eloy Alfaro de Manabí, Manta-Ecuador.
- Chávez Sifontes M. (2019) La biomasa: Fuente alternativa de combustibles y compuestos químicos. Revista Anales de química.
- Corona Ramírez Ismael. (2016) El desarrollo de la agricultura y el impacto que tendría en las finanzas públicas de México. Premio nacional de las finanzas públicas 2016, pp. 3-4.

- Cortez Ortiz William Giovanni. (2014) Tratamientos aplicables a materiales lignocelulósicos para la obtención de etanol y productos químicos. Revista de tecnología, vol. 13, pp. 39-44.
- Dirección general de gestión integral de materiales y actividades riesgosas, subsecretaría de gestión para la protección ambiental. Semarnat. México. 2012
- Fernández Linares Luis Carlos, Montiel Montoya Jorge, Millán Oropeza Aarón, Badillo Corona Jesús Agustín. (2012) Producción de biocombustibles a partir de microalgas. Revista Ra Ximhai, vol. 8, pp. 101-115.
- Gañan Piedad, Zuluaga Robin, Castro Cristina, Restrepo Adriana, Velázquez Jorge, Osorio Marlon, Montoya Úrsula, Velez Lina, Álvarez Catalina, Correa Carlos, Molina Carlos. (2017) Celulosa: un polímero de siempre con mucho futuro. Revista Colombiana De Materiales, pp. 1-4.
- Giraldo Arias Sebastián, Velazco López Diana. (2019) Reacciones químicas de los azúcares simples empleados en la industria alimenticia. Lámpsakos, vol. 22, pp. 123-136.
- Guarnizo Franco Anderson, Martínez Yépez Pedro, Valencia Sánchez Hoover Albeiro. (2009) Pretratamientos de la celulosa y biomasa para la sacarificación. Scientia et Technica, vol. XV, núm.42, pp. 284-289.
- Gutiérrez Lopeza Daniela, Carreño de León María del Carmen, Solache Ríos José, Gómora Hernández Julio Cesar, Ventura Cruz Sagnite, Flores Álamo Nicolás. (2023) Estudio cinético y termodinámico de la hidrólisis ácida de mazorca de maíz, tallo de rosa y corona de piña. Comunicaciones de Ingeniería Química, Volumen 210, Número 9.
- Gómora Hernández J.C, Carreño de León M del C, Cuellar Robles F, Flores Álamo N. (2022) Producción de azúcares por hidrólisis ácida diluida del bagazo de avena con tres ácidos diferentes: cinética y termodinámica Revista Mexicana de Ingeniería Química Vol. 21, No. 3.
- Hernández Barrera Paola. (2021) Extracción de almidón, celulosa y hemicelulosa. Avances en Ciencias e Ingeniería, vol. 4, pp.15-46
- Katja Borus David. (2021) Hidrólisis química de residuos agrícolas para obtención de azúcares reductores: revisión bibliográfica de procesos. Trabajo fin de grado. Universidad Zaragoza.
- López González Mailin Lisbet, Pereda Reyes Ileana, Escobar Ramón Reylen, Pedraza Garciga Julio, Romero Romero Osvaldo. (2018) Efecto de la aplicación de métodos de pre-tratamientos en el proceso de digestión anaerobia de la biomasa lignocelulósica. Revista Tecnología Química. Vol. 38.

- Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos. (LGPGIR, 2023.Art 5-19. Cámara de diputados del h. Congreso de la unión
- Maceda Agustín, Soto Hernández Marcos, Peña Valdivia B Cecilia, Trejo Carlos, Terrazas Teresa. (2021) Lignina: Composición, síntesis y evolución. Revista Madera y Bosques, vol. 27, núm. 2722137, pp. 9.
- Macías Rodríguez Norma Alicia, Armente Valenzuela Brenda, Pelaez Estrada Urfila Victoria, Norzagaray Cervantes Gloria Alicia, Camargo Luque Azuan. (2021) Obtención de celulosa a partir de rastrojo y olote de maíz, Zea mays L. Innovación y desarrollo tecnológico revista digital.
- Macho pisano Aroa. (2023) Tratamiento de residuos de café mediante hidrólisis alcalina a partir de cenizas de madera. Tesis para obtener el grado de Ingeniería química. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación.
- Megias Manuel, Pombal Manue A. (2018) Órganos vegetales. Ampliaciones. Vol. 40, pp. 271– 282.
- Morales de la rosa Silvia. (2015). Hidrólisis ácida de celulosa y biomasa lignocelulósica asistida con líquidos iónicos. Tesis para la obtención de grado de Doctor en Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Madrid, España.
- Negrín Espinosa María, González López Mailin, Gutiérrez Casdelo Lourdes. (2021) Pretratamientos aplicados a biomasa lignocelulósicas: una revisión de los principales métodos analíticos utilizados para su evaluación. Rev Cub Quim. Vol. 34, pp. 87-110.
- Perales R., Hugo R. (2009) Maíz, riqueza de México. Universidad Nacional Autónoma de México. Revista UNAM Ciencias. 092.
- Ramírez Amador Karla, Rojas Carrillo Oscar, Alvarado Aguilar Patricia, Vega Baudrit José. (2012) Obtención de xilosa a partir de desechos lignocelulósicos de la producción y proceso industrial de la piña. Uniciencia, vol. 26, pp. 75-89.
- Rodríguez Ramírez Diana Elizabeth. (2023) Estudio del proceso de biosorción de colorante y cromo (IV) utilizando olote natural y químicamente modificado. Trabajo para la obtención de grado de Ingeniero Ambiental. Tecnológico de Estudios Superiores de Tianguistenco.
- Rodríguez R. L. A., Gutiérrez A. C., García T.J. F., Feregrino P. A. A. (2022) Estudio comparativo de modelos matemáticos para predecir el poder calorífico de residuos agrícolas mexicanos. Tecnológicas, vol. 25, pp. 2142.
- Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural (AGRICULTURA), 2023. Propuesta de Estrategia Sectorial de Bioeconomía Agrícola para México. Art 1.

- Sigüencia Jorge, Soler Jaime, Menéndez Miguel. (2018) Hidrólisis ácida de cascarilla de arroz para la generación de azúcares reductores. Jornada De Jóvenes Investigadores Del I3A, 6.
- Tejada Lesly, Quintana Julio, Young. (2011) Obtención de etanol a partir de residuos de poda, mediante hidrólisis ácida e hidrólisis enzimática. Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica. Vol. 14. No 1.
- Trujillo Lara Ruby. (2020) Producción de energía a partir de la biomasa: una revisión sistemática. Trabajo para la obtención de grado de Ingeniero Ambiental. Universidad Santo Tomás, Colombia.
- Tizazu Zegale Belachew, Moholkar S Vijayanand. (2018) Análisis cinético y termodinámico de la hidrólisis ácida diluida del bagazo de caña de azúcar. Revista Tecnología de Bioecursos vol 250.
- Viloria Romero Paola, Marfis Shirley, Oliveros Rondón Pedro, Rojas de gauce Blanca, Peña Gladys. (2014) Obtención de celulosa microcristalina a partir de desechos agrícolas del cambur (*musa sapientum*). Síntesis de celulosa microcristalina. Revista Iberoamericana de Polímeros, vol. 15,