

Deslignificación de olote de maíz por ultrasonido

Corncob delignification through ultrasound

Josué Addiel Venegas-Sánchez¹, Luis Díaz-Gómez²

Venegas-Sánchez, J; Díaz-Gómez, L. Deslignificación de olote de maíz por ultrasonido. *Tecnología en Marcha*. Vol. 36, número especial. Diciembre, 2023. Encuentro Iberoamericano en Biomasa y Bioenergía. Pág. 35-44.

 <https://doi.org/10.18845/tm.v36i10.7009>

- 1 Tecnológico Nacional de México campus Huichapan / Instituto Tecnológico Superior de Huichapan. México. División de Ingeniería en Energías Renovables. Correo electrónico: javenegas@iteshu.edu.mx
<https://orcid.org/0000-0001-6220-6440>
- 2 Tecnológico Nacional de México campus Huichapan / Instituto Tecnológico Superior de Huichapan. México. División de Ingeniería en Mecatrónica. Correo electrónico: ldiaz@iteshu.edu.mx
<https://orcid.org/0000-0003-1396-1479>

Palabras clave

Pre-tratamiento; biocombustibles; residuos agroindustriales; ultrasonido; deslignificación.

Resumen

En el presente trabajo se estudió el pretratamiento con ultrasonido del olote de maíz para remoción de lignina la cual limita el acceso a los azúcares dentro de la estructura lignocelulósica. Las muestras de olote de maíz se obtuvieron en conjunto del Centro Internacional de Mejora del Maíz y Trigo (CIMMYT). Para el tratamiento se usó un equipo ultrasónico de 24 kHz y una potencia de 100 W. Así mismo, se expuso a diferentes tiempos de radiación (30, 60 y 90 minutos) y diferentes temperaturas (40, 60 y 80°C) en una solución ajustada a una concentración 0.5% de NaOH. Los resultados mostraron que se logra separar la lignina de manera específica mediante el tratamiento teniendo rendimientos de remoción de lignina de hasta el 8.6 % con respecto a la masa inicial, bajo condiciones de 60°C y 1 hora de tratamiento. Estos resultados fueron soportados con la técnica SEMacMEB (Microscopio Electrónico de barrido) la cual permitió observar el efecto del tratamiento, notándose un aumento en las cavidades de la estructura lignocelulósica del olote de maíz. Por lo que el pretratamiento con ultrasonido con olote de maíz puede ser una opción para obtener azúcares fermentables e incluirse en un esquema sustentable para la obtención de biocombustibles al disminuir la cantidad de NaOH en el pretratamiento.

Keywords

Pretreatment; biofuels; agro-industrial residues; ultrasound; delignification.

Abstract

In this research paper, the pretreatment with ultrasound of corncob for the removal of lignin was studied, which limits access to sugars within the lignocellulosic structure. The samples of corncob were obtained jointly from the International Maize and Wheat Improvement Center (CIMMYT). For the treatment, a 24 kHz ultrasonic device and a power of 100 W were used, likewise, it was exposed to different radiation times (30, 60, and 90 minutes) and different temperatures (40, 60, and 80 °C) in a solution adjusted to a concentration of 0.5% NaOH. The results showed that lignin can be separated in a specific way through treatment, having lignin removal yields of up to 8.6% with respect to the initial mass under treatment conditions of 60 °C for 1 hour. These results were supported by the SEM technique, which allowed us to observe the effect of the treatment, noticing an increase in the cavities of the lignocellulosic structure of the corncob. Therefore, pretreatment with ultrasound of corncob can be an option to obtain fermentable sugars and be included in a sustainable scheme for obtaining biofuels by decreasing the amount of NaOH in the pretreatment.

Introducción

En la actualidad el uso de las distintas fuentes de energía renovable es una realidad. Sin embargo, en México que cuenta con grandes recursos como el eólico, solar, geotérmico, hídrico y de biomasa, se continúa con la dependencia de los combustibles fósiles de los cuales se obtienen diversos productos. Un porcentaje importante de ellos es destinado al transporte, el cual es una fuente de gases de efecto invernadero.

Cabe considerar que diferentes materias primas pueden ser utilizadas para la producción de biocombustibles. Estas materias primas son utilizables debido a su alto contenido de azúcares; por ejemplo remolachas, sorgo dulce, caña de azúcar, además de diversos granos como el trigo, maíz y cebada, los cuales corresponden a lo que se conoce como biocombustibles de 1ra generación. Además de biomasa lignocelulósica como residuos de madera, paja y pastos o residuos agroindustriales los cuales se clasifican como biocombustibles de 2 da generación. México es un productor de maíz y según la Secretaria de Economía, el estado de Hidalgo produce anualmente 2.6 toneladas por hectárea, lo que representa que la cantidad de olote (parte central de la mazorca, de donde se desprenden los granos) producido en el estado equivale a 1.82 toneladas por hectárea.

Para la obtención de material lignocelulósico se pueden llevar a cabo diferentes métodos como el lavado con agua caliente, hidrólisis ácida, hidrólisis enzimática, o exposición a amonio. Además de los métodos anteriormente mencionados es posible una extracción del material lignocelulósico en presencia de ultrasonido, que contribuye a incrementar los rendimientos de extracción e hidrólisis del material dependiendo de la temperatura y presión generadas en el proceso [1].

Para la transformación de la biomasa celulósica hasta azúcares fermentables y posteriormente a etanol u otros productos de fermentación, primero se debe realizar un pretratamiento del material con el fin de eliminar la fracción de lignina que estando presente dificulta la acción de las enzimas celulasas responsables de la hidrólisis de la celulosa [2].

La lignina es uno de los biopolímeros más abundantes en las plantas y junto con la celulosa y la hemicelulosa, conforma la pared celular de las mismas en una disposición regulada a nivel nano-estructural, dando como resultado redes de lignina-hidratos de carbono. La composición o distribución de los tres componentes en esas redes varía dependiendo del tipo de planta [3].

El ultrasonido se aplica en diferentes modalidades de alta y baja intensidad así como alta y baja frecuencia [Figura 1]. De esta manera variando su longitud de onda, frecuencia e intensidad es que se promueven mejores tiempos y formas de mezclado al igual que la transferencia de energía y masa para reducir tiempo de extracción.

Los mecanismos de acción del ultrasonido se clasifican principalmente en térmicos, generación de energía calórica, y no térmicos como cavitación, formación de radicales libres, choques micro-mecánicos [5-7]. Está establecido que el efecto de cavitación gaseosa promueve la implosión de micro burbujas las cuales liberan energía, produciendo diferentes cambios físicos y químicos en el micro entorno de los diferentes materiales procesados [4].

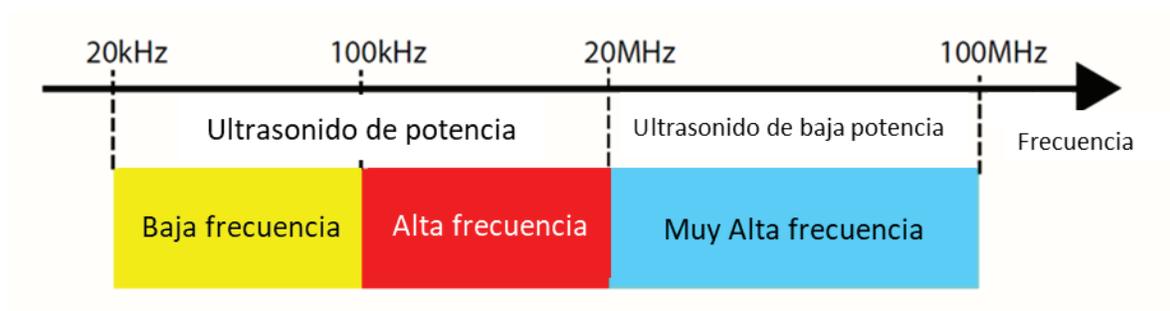


Figura 1. Diferencias entre frecuencias altas y bajas del ultrasonido.

Por otra parte, se ha combinado el proceso de hidrólisis alcalina en presencia de ultrasonido para el tratamiento de bagazo de caña utilizando una sonda de ultrasonido a una frecuencia de 24 kHz y una potencia de 400W, donde los azúcares con mayor recuperación fueron glucosa, xilosa y arabinosa [8].

Así mismo se ha estudiado la extracción de xilosa a partir de olote de maíz para la producción de un polímero para la liberación de drogas. Como método de extracción se utilizó una hidrólisis básica y se caracterizó por técnicas como FT-IR y NMR, además de calcular el tamaño de partícula. El porcentaje de rendimiento fue del 11% [9].

Se empleó ultrasonido para extraer lignina y hemicelulosa a 25 °C y diferentes períodos de tiempo entre 10 a 60 min; encontrando que el mejor tiempo de residencia fue de 30 min; sin embargo, se observó que su efecto sobre la biomasa es muy superficial [10].

Se evaluó la obtención de lignina proveniente de tusa y olote; donde se experimentó usando variaciones de temperatura entre 30 y 490°C y concentraciones de NaOH entre 1% y 8% [11]. El objetivo de esta investigación fue determinar las condiciones que permitirán un alto nivel de deslignificación de olote de maíz en una solución cáustica asistida con ultrasonido.

Materiales y métodos

Obtención y preparación de materia prima

El olote de maíz se obtuvo de productores aledaños a la zona de Huichapan, Hidalgo, así como de la plataforma de investigación Huichapan del programa MasAgro del Centro Internacional de Mejoramiento de Maíz y Trigo (CIMMYT) con la cual el ITESHU tiene un convenio. La materia prima se secó en un horno de convección forzada a temperatura de 80°C hasta que la variación del peso fue constante. Una vez seco el olote, se trituró mecánicamente y se pasó por un tamiz número 40. Se consideraron 8 horas para el secado del olote, durante las cuales se obtuvo una pérdida de peso por humedad del 10%.



Figura 2. Deslignificación asistida por ultrasonido.

Deslignificación asistida por ultrasonido

Para la deslignificación del olote de maíz se realizaron pruebas en vasos de precipitado de 600 mL de capacidad, la suspensión de olote de maíz en agua destilada se añadió al reactor, seguido de la adición de una solución alcalina (NaOH) al 0.5%. Para medir el porcentaje de deslignificación se tomaron muestras al inicio y en periodos de tiempo fijos (30, 60 y 90 minutos), se agregó también ácido sulfúrico (H_2SO_4) para precipitar la lignina y ajustar el pH

hasta 5. La solución se colocó en una parrilla eléctrica con agitación magnética para alcanzar las temperaturas de estudio (40, 60 y 80 °C) y posteriormente se introdujo radiación ultrasónica a una frecuencia de 24 kHz la cual se transfirió a través de un cuerno cilíndrico [Figura 2]. Se consideraron las siguientes variables del equipo de ultrasonido: potencia de 100 Watts, capacidad al 70% y amplitud de 70 y 100%. Las muestras se centrifugaron inmediatamente a 4000 g durante 15 minutos.

Obtención y aislamiento de la lignina

Posteriormente la lignina fue aislada de la muestra por precipitación. El sobrenadante y la lignina finamente recogida con ayuda de una espátula fueron nuevamente centrifugados bajo las mismas condiciones que en el proceso previo (4000 g durante 15 minutos). La lignina obtenida por precipitación se sometió a secado en un horno de convección forzada a una temperatura de 80 °C durante un periodo de 12 horas. Posteriormente se llevó a cabo el pesaje de las muestras obtenidas una vez estuvieron secas.

Tratamiento de los productos sobrantes

Los productos ricos en celulosa y hemicelulosa del olote de maíz sobrantes del proceso de deslignificación fueron sometidos a secado en un horno de convección forzada a una temperatura de 80 °C durante un periodo de 12 horas [Figura 3] para tenerlos disponibles para usos o estudios posteriores. Finalmente se realizó el pesaje de los mismos así como su empaquetamiento.



Figura 3. Muestras de lignina.

Resultados

Se realizaron dos rondas de experimentos, con una variación en la amplitud de operación del equipo de ultrasonido (70 y 100%). En ambos se mantuvo la potencia (100 W), capacidad (70%) del cono de ultrasonido, se manejaron temperaturas de 40, 60 y 80 °C y periodos de tiempo de 30, 60 y 90 minutos. Los resultados se muestran en la tabla que se presenta a continuación en el cuadro 1.

Cuadro 1. Obtención de lignina a Capacidad 70% Amplitud 70%, Potencia 100W.

Temperatura °C	Tiempo (Hrs)	Peso lignina (g)
80	0,5	1,0336
80	1,0	0,4549
80	1,5	0,348
60	0,5	1,0492
60	1,0	1,0926
60	1,5	1,3597
40	0,5	0,8398
40	1,0	1,4618
40	1,5	1,3707

En este primer ejercicio, puede observarse que la mayor cantidad de lignina obtenida fue en el ejercicio correspondiente a 40°C de temperatura durante 1 hora. A continuación se muestra la tabla correspondiente al porcentaje de lignina obtenida respecto a los 20 gr iniciales de olote propuesta para el ejercicio. En la ronda 2 de experimentos, se obtuvieron los siguientes resultados (cuadro 2).

Cuadro 2. Obtención de lignina Capacidad 70% Amplitud 100%, Potencia 100W.

Temperatura °C	Tiempo (Hrs)	Peso lignina (g)
80	0,5	0,3761
80	1,0	0,9836
80	1,5	0,9752
60	0,5	0,6369
60	1,0	1,7241
60	1,5	0,6705
40	0,5	0,8876
40	1,0	0,9964
40	1,5	1,1779

En esta segunda ronda, puede observarse que la mayor cantidad de lignina seca fue en el ejercicio correspondiente a 60 °C de temperatura durante 1 hora.

Se realizó un análisis de varianza con los resultados. Puede observarse en el cuadro 3 que el efecto de la amplitud y de la combinación de las variables son menos significativas. Por lo que los factores que son relevantes para deslignificación son la temperatura, el tiempo de tratamiento y la interacción de las 3 variables estudiadas.

Cuadro 3. Análisis de Varianza.

Fuente	GL	SC	CM	Valor F	Valor-P
Modelo	7	1,4144	0,2020	10,31	0,003
Linear	3	0,9887	0,3295	16,82	0,001
Amplitud	1	0,1384	0,1384	7,07	0,033
Temperatura	1	0,7725	0,7725	39,42	0,000
Tiempo	1	0,3465	0,3465	17,69	0,004
Interacción bidireccional	3	0,5099	0,1699	8,67	0,009
Amplitud*Temp	1	0,2569	0,2569	13,11	0,008
Amplitud*tiempo	1	0,0072	0,0072	0,37	0,561
Temp*tiempo	1	0,2810	0,2810	14,34	0,007
Interacción de 3 vías	1	0,5099	0,5099	26,02	0,001
Ampli*Temp*Tiempo	1	0,5099	0,5099	26,02	0,001
Error	7	0,1371	0,0195		

De las gráficas de superficie de contorno (figura 4) puede concluirse que se pueden obtener niveles de deslignificación satisfactorios entre los rangos de 0.75 a 0.85, 40-50 °C y 1-1.5 horas para la amplitud de onda, la temperatura y el tiempo de radicación respectivamente. Estos resultados son similares a los obtenidos por Zhou y colaboradores, [12], y Du y colaboradores [13] y, Yin y colaboradores [14] al realizar el tratamiento de olote de maíz y sosa cáustica y bagazo de caña con NH_4OH para disminuir los niveles de lignina presente en materiales lignocelulósicos aplicando ultrasonido.

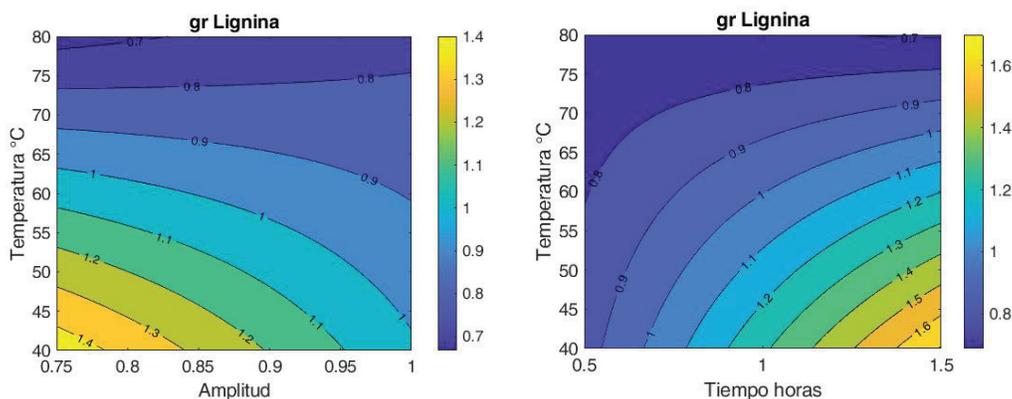


Figura 4. Superficies de contorno para Temperatura-Amplitud y Temperatura-Tiempo de tratamiento.

La estructura física del olote de maíz pretratada en diferentes condiciones fue capturada por SEM. Como se muestra en la figura 5, la textura de la mazorca de maíz cruda parece ser rígida y no presenta poros previo al tratamiento. En la Figura 6 se aprecia el resultado del tratamiento con condiciones en el equipo ultrasónico de 70% de amplitud, 70% de capacidad y 100W de potencia a condiciones de 60°C y diferentes tiempos. Se nota como la matriz del olote de maíz se vuelve más porosa conforme el tiempo de tratamiento aumenta los cuales coinciden con los resultados de la deslignificación. De manera similar en la figura 7 se puede apreciar el resultado del tratamiento a una amplitud del 100%, 70% de capacidad y 100 W de potencia, para un tratamiento de 60 minutos de irradiación y diferentes temperaturas. Se observa una menor degradación de la superficie del olote en comparación con las de figura 6, lo cual

puede indicar que la deslignificación se mejora a bajas temperaturas y tiempos mayores a 60 minutos de tratamiento. Finalmente, la mazorca de maíz pretratada es más porosa, debido a que la conformación de la fibra se expande debido al tratamiento con ultrasonido, aumento el área superficial del material, volviéndolo más accesible para un tratamiento de hidrólisis para la obtención de azúcares. Estos resultados se deben a que el tratamiento con ultrasonido provoca esfuerzos de cortes, ondas de choque y microchorros que pueden dividir el interior y la superficie del olote de maíz. Además, la cavitación y los consiguientes radicales hidroxilo altamente reactivos, pueden atacar los constituyentes de la pared celular lignocelulósica en las proximidades, lo que provoca el colapso de la matriz de lignocelulosa, la interrupción de las cadenas de celulosa y la modificación de la red de lignina.



Figura 5. Fotografía MEB Olote de maíz sin tratamiento.

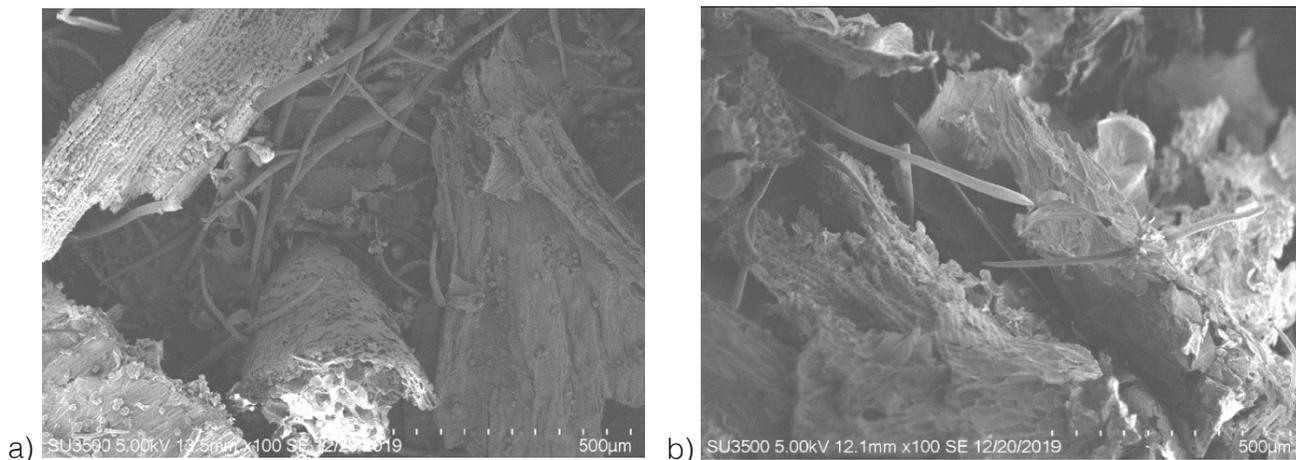


Figura 6. Fotografía MEB para muestras tratadas Tratamiento a condiciones de ultrasonido a 70% de amplitud, 70% de capacidad y 100W de potencia. Temperatura de 60°C, a) 60 y b) 90 min de tratamiento.

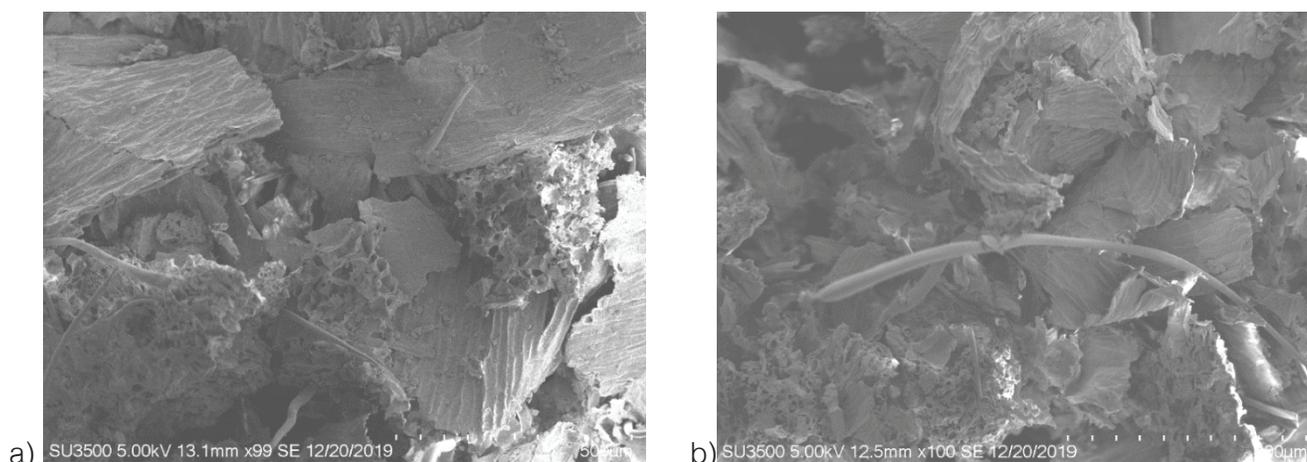


Figura 7. Fotografía MEB para muestras tratadas Tratamiento a condiciones de ultrasonido a 100% de amplitud, 70% de capacidad y 100W de potencia. Tiempo de tratamiento de 60 minutos a) 60 y b) 80 °C.

Conclusiones y recomendaciones

La implementación de ultrasonido contribuye a reducir la cantidad de sustancias químicas necesarias en la deslignificación, así mismo como para permitir la homogenización de la mezcla. En este trabajo se logró la extracción de lignina hasta un 7.31% a una temperatura de 60 °C durante un lapso de 90 minutos y con una concentración de NaOH de 0.5%. A comparación de resultados obtenidos en la literatura consultada, la cantidad de lignina obtenida con el equipo de ultrasonido resulta mayor comparada con los métodos de pulpeo que no contaron con este complemento. Esto repercute de manera positiva logrando un ahorro económico en el proceso.

La cantidad de lignina obtenida con el US resulta mayor comparada con otros métodos de pulpeo, cabe destacar que la concentración de NaOH utilizada en este trabajo (0.5%) es significativamente menor que a otros trabajos (hasta 8%) lo que demuestra que se requiere una menor cantidad de químicos para lograr la extracción de lignina.

Los efectos del ultrasonido se maximizaron a temperaturas más bajas. Además, según los resultados muestran que el tratamiento con ultrasonidos de la lignocelulosa en disolventes acuosos generalmente es óptimo a temperaturas inferiores a 60 °C.

El pretratamiento con US podría eliminar selectivamente la lignina y la hemicelulosa sin degradar la celulosa. El análisis SEM confirmó la amplificación del diámetro de la cavidad superficial, lo que es beneficioso para la producción de azúcar fermentable o edulcorantes.

Agradecimientos

A la Red Iberoamericana de Tecnologías de Biomasa y Bioenergía Rural (ReBiBiR-T) del Programa CYTED, organizadora del evento EIBB-2022.

Referencias

- [1] A.M. Sánchez Riaño, A. I. Gutiérrez Morales, J. A. Muñoz Hernández, y C. A. Rivera Barrero, "Producción de bioetanol a partir de subproductos agroindustriales lignocelulósicos", Revista Tumbaga, vol. 5 pp. 61-91, 2010.
- [2] M. M. Carrero, "Factores que afectan la transformación de biomasa en bioetanol", Ingeniería y Sociedad UC. Vol. 8, (1) pp. 53-60. 2013

- [3] Hubbard, W.; L. Biles; C. Mayfield; S. Ashton (Eds.). Sustainable Forestry for Bioenergy and Bio-based Products: Trainers Curriculum Notebook. Athens, GA: Southern Forest Research Partnership, Inc. 2007.
- [4] L.E. Robles Ozuna, L.A. Ochoa-Martínez, "Ultrasonido y sus aplicaciones en el procesamiento de alimentos", Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha, vol. 13 (2), pp. 109-122, 2012.
- [5] R. M. Earnshaw, R. G., Appleyard, J. y Hurst, "Understanding physical inactivation processes: combined preservation opportunities using heat, ultrasound and pressure," International Journal of Food Microbiology, vol. 28, pp. 197-219, 1995.
- [6] Youwei Zhanga, Tingting Lib, Yingbin Shenc, Li Wangd, Hui Zhangd, Haifeng Qiand, Xiguang Qid, "Extrusion followed by ultrasound as a chemical-free pretreatment method to enhance enzymatic hydrolysis of rice hull for fermentable sugars production" Industrial Crops & Products, vol. 149, 112356, 2020.
- [7] Guoping Huang, Suwan Chen, Chunhua Dai, Ling Sun, Wenli Sun, Yingxiu Tang, Feng Xiong, Ronghai He, Haile Ma, "Effects of ultrasound on microbial growth and enzyme activity" , Ultrasonics Sonochemistry, vol. 37, pp 144-149, 2017.
- [8] Joana T. Cunha, Aloia Romani, Kentaro Inokuma, Björn Johansson, Tomohisa Hasunuma, Akihiko Kondo and Lucília Domingues, "Consolidated bioprocessing of corn cob-derived hemicellulose: engineered industrial Saccharomyces cerevisiae as efficient whole cell biocatalysts" Biotechnol Biofuels vol13, 2020.
- [9] Antony Catherine Flora Louis, Sivakumar Venkatachalam, " Energy efficient process for valorization of corn cob as a source for nanocrystalline cellulose and hemicellulose production" , International Journal of Biological Macromolecules vol.163 pp 260-269, 2020.
- [10] Danli Wang, Lufeng Yan, Xiaobin Ma, Wenjun Wang, Mingming Zou, Jianjun Zhong, Tian Ding, Xingqian Ye, Donghong Liu. "Ultrasound promotes enzymatic reactions by acting on different targets: Enzymes, substrates and enzymatic reaction systems, International Journal of Biological Macromolecules, vol 119, pp 453-461, 2018.
- [11] Mengyao Yang, Muhammad Saif Ur Rehman, Tingxuan Yan, Asad Ullah Khan, Piotr Oleskowicz-Popiel, Xia Xu, Ping Cui, Jian Xu. "Treatment of different parts of corn stover for high yield and lower polydispersity lignin extraction with high-boiling alkaline solvent". Bioresource Technology, vol 249, pp 737-743, 2018.
- [12] Qinghua Ji, Xiaojie Yu, Abu ElGasim A. Yagoub, Li Chen, Abdullateef Taiye Mustapha, Cunshan Zhou. "Enhancement of lignin removal and enzymolysis of sugarcane bagasse by ultrasound-assisted ethanol synergized deep eutectic solvent pretreatment", Renewable Energy, vol. 172, 304-316, 2021.
- [13] R. Du, R. Su, W. Qi, Z. He. "Enhanced enzymatic hydrolysis of corncob by ultrasound-assisted soaking in aqueous ammonia pretreatment", Biotech vol 8 pp 166 2018.
- [14] Q. Xu, M. Zhao, Z. Yu, J. Yin, G. Li, M. Zhen, Q. Zhang. Enhancing enzymatic hydrolysis of corn cob, corn stover and sorghum stalk by dilute aqueous ammonia combined with ultrasonic pretreatment Industrial", Crops & Products, vol 109 pp 220-226, 2017.