

# Humanidad

Revista Electrónica de Estudios Humanísticos

Universidad Luterana Salvadoreña

No. 4 Enero - Junio de 2020

## Influencia del pretratamiento alcalino en la hidrólisis ácida diluida para la obtención de etanol a partir de cascarilla de arroz

William R. Baltodano, Enrique M. Sequeira, Danilo L. Valerio

Universidad Nacional de Ingeniería  
Managua, Nicaragua

<b>Español Resumen</b>	<b>English Summary</b>	<b>Français Résumé</b>	<b>Italiano Sommario</b>
<p>Este artículo presenta los resultados de un experimento con la cascarilla de arroz en la producción de etanol. Mostrando que, en efecto, dicha cascarilla contiene las concentraciones óptimas de celulosa y hemicelulosa que la vuelven apta para la obtención de azúcares reductores fermentables que permiten la producción de etanol. Sin embargo, la novedad del estudio radica en que aplicando ciertos procedimientos químicos en el precalentamiento alcalino de la cascarilla se logró remover la lignina hasta un 59.92% y se obtuvo un alto rendimiento de azúcares reductores.</p>	<p>This article presents the results of an experiment with rice husk in the production of ethanol. Showing that, in effect, said husk contains the optimal concentrations of cellulose and hemicellulose that make it suitable for obtaining fermentable reducing sugars that allow the production of ethanol. However, the novelty of the study is that by applying certain chemical procedures in the alkaline preheating of the husk, it was possible to remove lignin up to 59.92% and a high yield of reducing sugars was obtained.</p>	<p>Cet article présente les résultats d'une expérience avec la balle de riz dans la production d'éthanol. Montrant qu'en effet, ladite balle contient les concentrations optimales de cellulose et d'hémicellulose qui la rendent adaptée à l'obtention de sucres réducteurs fermentescibles permettant la production d'éthanol. Cependant, la nouveauté de l'étude est qu'en appliquant certaines procédures chimiques dans le préchauffage alcalin de la balle, il a été possible d'éliminer la lignine jusqu'à 59,92% et un rendement élevé en sucres réducteurs a été obtenu.</p>	<p>Questo articolo presenta i risultati di un esperimento con la buccia del riso nella produzione di etanolo. Dimostrando che, in effetti, detta buccia contiene le concentrazioni ottimali di cellulosa ed emicellulosa che lo rendono adatto per ottenere zuccheri riducenti fermentabili che consentono la produzione di etanolo. Tuttavia, la novità dello studio è che applicando alcune procedure chimiche nel preriscaldamento alcalino della buccia, è stato possibile rimuovere la lignina fino al 59,92% ed è stata ottenuta un'alta resa di zuccheri riduttori.</p>

**Palabras claves:** cascarilla de arroz, celulosa, hemicelulosa, lignina, etanol.

**Key words:** rice husk, cellulose, hemicellulose, lignin, ethanol.

## Introducción

Nicaragua presenta una relación estrecha entre su economía y la agronomía para la subsistencia de su población. Entre los productos agrícolas más cosechados a nivel nacional se encuentra el arroz, el cual presenta gran demanda por parte de los consumidores. En el ciclo agrícola 2011-2012 se cultivó a nivel nacional 127,624 manzanas, con una producción de 5.4 millones de quintales (INTA, 2012). No obstante, al someter el grano de arroz al proceso de trillado se genera un desperdicio, dicho subproducto se conoce como cascarilla de arroz y se estima que alrededor del 20% del peso del grano equivale a la cascarilla (Santiago, 2013)

La cascarilla de arroz es un problema para los dueños de los trillos, debido que deben deshacer de ella, por lo cual se ha investigado su aprovechamiento, como bloque multinutricional, biomasa para la generación de energía y fabricación de cemento. Cabe destacar que los esfuerzos realizados para aprovechar al máximo este subproducto no han solucionado el problema, porque sigue siendo subutilizado.

Con el fin de lograr entender el verdadero potencial de la cascarilla de arroz es necesario conocer su estructura. La composición química consta de diversos polímeros como celulosa (35%), hemicelulosa (25%), lignina (20%), proteína cruda (3%) y ceniza (17%) (Iyenagbe B. Ugheoke, 2012), lo que la hace una biomasa potencial para la obtención de azúcares reductores y subsecuente producción de bioetanol.

La principal aplicación del bioetanol es para la producción de energía y como combustible en motores de automóviles. Este puede ser usado de forma pura en motores modificados o en mezclas de hasta el 15% en motores regulares, reduciendo las emisiones de CO<sub>2</sub>.

El proceso para la producción de bioetanol consta de un pretratamiento químico, una hidrólisis y una fermentación final, cada una de estas etapas juega un papel importante en su rendimiento global, por lo cual es de suma importancia controlar sus condiciones de operación. El pretratamiento alcalino altera la estructura de la biomasa para hacer más accesible la celulosa al proceso que convierta los polisacáridos en azúcares reductores. Además, este pretratamiento tiene la ventaja de no generar inhibidores que afecten la actividad enzimática, a diferencia del pretratamiento ácido.

Esta investigación tiene como propósito analizar el efecto que tiene un pretratamiento alcalino para la cascarilla de arroz sobre el rendimiento de la hidrólisis ácida diluida, con respecto a la conversión de celulosa y hemicelulosa en azúcares reductores. Para ello se hará uso del diseño experimental Taguchi, con el cual estudiaremos las diferentes iteraciones de los experimentos y sus respectivos resultados.

## Marco Teórico

La celulosa es el recurso orgánico renovable más abundante en la tierra, y se encuentra en su mayoría en plantas, bacterias, algas marinas y otras biomásas. Este es un polímero lineal unido por enlaces  $\beta$ -1,4 entre unidades de glucosa. Es insoluble en agua, soluciones ácidas diluidas y soluciones básicas diluidas a temperaturas normales. Aunque la estructura y composición de las paredes celulares contenidas en las plantas varían ampliamente, el contenido de celulosa generalmente representa entre 35-50% del peso seco (Chen, 2014)

Los grupos hidroxilos en la celulosa tienen polaridades, por lo tanto, entre mayor sea la polaridad de un agente líquido mayor será el hinchamiento de la celulosa.

La hemicelulosa se deriva de polisacáridos que se encuentran en las plantas y esta contiene cadenas básicas con residuos de D-xilosa, D-manosa, D-glucosa, D-galactosa y otros glicosilos como cadenas ramificadas vinculadas a esta cadena básica (Chen, 2014). A diferencia de la celulosa, la hemicelulosa es un copolímero compuesto de diferentes cantidades de varias moléculas de sacárido.

Debido a su bajo grado de polimerización y pocas estructuras cristalinas, la hemicelulosa se dragada más fácilmente en medio ácido que la celulosa. Por otro lado, de forma similar a la celulosa, ésta puede tener una reacción de descamación bajo una solución alcalina leve y temperaturas elevadas, se daría lugar a una hidrólisis alcalina.

La lignina es un complejo compuesto por unidades complicadas, no lineales y vinculadas al azar de fenilpropano. La red reticulada y la naturaleza aromática de la lignina explican su recalcitrancia hacia la degradación.

En medio alcalino, el efecto de los reactivos nucleofílicos HO<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup> y S<sup>2-</sup> conduce a la escisión del enlace de éter principal para la lignina, este método funciona mejor para la biomasa con bajo contenido de lignina, además, el aumento del contenido de lignina de la biomasa hace que este método sea menos efectivo. Los químicos más usados para el pretratamiento alcalino son los siguientes: NaOH, KOH y Ca (OH)<sub>2</sub>, en el cual las condiciones del proceso son relativamente leves. Estos pretratamientos son beneficiosos de una manera u otra en el logro de la hidrólisis parcial de las biomásas lignocelulósicas. Esto es debido a que puede solubilizar y remover la lignina, resultando en una digestibilidad mejorada de la celulosa (Wyman, 2005).

Cuando la celulosa es hidrolizada en un medio ácido a glucosa, los lazos β-1,4-glucosídicos de una molécula con cadenas de celulosa se dividen por la adición de moléculas de agua: esta adición produce fragmentos de longitudes de cadena más cortas, mientras se preserva la estructura básica. Uno de los grupos formados por este procedimiento es un grupo de aldehído potencial, el cual posee azúcares reductores (Hermann, 1970).

La mayoría de la celulosa se encuentra en forma cristalina y por lo tanto se necesitan condiciones de reacción severas (altas temperaturas y altas concentraciones) para liberar la glucosa de estas cadenas fuertemente asociadas. Para lograr romper estas largas cadenas de forma eficiente con ácido diluido (ácido sulfúrico al 1%) se necesita llevar la reacción hasta temperaturas de 220 °C, lo cual a su vez generará inhibidores e inconvenientes con la pirólisis.

La hidrólisis ácida diluida de biomasa puede dar lugar a la formación de inhibidores que son tóxicos para los microorganismos, tal como la levadura. Entre estos se tiene el ácido acético, ácido fórmico, ácido levulinico, furfural, Hidroximetilfurfural (HMF), fenoles y vanilina. La presencia de estos compuestos es no deseada, ya que este inhibe la actividad de las levaduras, entre sus efectos conocidos para los cultivos por lotes se encuentran una disminución en la tasa de producción de etanol y la tasa de crecimiento específica.

El furfural resulta de la descomposición de las pentosas, mientras que el HMF se forma a partir de las hexosas (Modig, 2017)

## **Metodología**

La metodología para la obtención de azúcares reductores a partir de cascarilla de arroz, inicia con la caracterización de la muestra, seguido del acondicionamiento mediante la separación de cascarilla de arroz según su tamaño y para eliminar contaminantes tales como arroz y materia extraña,

posteriormente es secada para eliminar la humedad presente, luego se reduce su tamaño con un molino a un tamaño entre 1 y 0.5 mm.

Seguidamente, la cascarilla es pretratada con hidróxido de sodio a diferentes condiciones de concentración (2%, 3%, 4%), tiempo (30, 45 y 60 min) y temperatura (80, 100, 120 °C), con el fin de remover la lignina. Se evalúa una muestra a concentración 0 de Hidróxido de sodio como un blanco para comparar el efecto de la remoción de lignina en la hidrólisis ácida.

Una vez finalizado el pretratamiento, las muestras son filtradas, lavadas con agua destilada y secadas a una temperatura de 60 °C hasta un peso constante. Posteriormente se procede a la hidrólisis ácida con ácido sulfúrico diluido al 4% (v/v) por un tiempo de 30 minutos a una temperatura de 120° C.

La función del ácido sulfúrico es como catalizador para romper los enlaces en la cadena carbonada de celulosa y hemicelulosa para liberar moléculas de glucosa y otros azúcares fermentables. Por último, se filtra la solución y se realiza la medición de azúcares reductores en el hidrolizado según el método (DNS).

## Resultado y Discusión

La tabla 1 muestra los resultados de la caracterización de cascarilla de arroz suministrada por AGRICORP-Tipitapa proveniente de Malacatoya, los resultados muestran una concentración de celulosa del 36 %, hemicelulosa 18.9 %, en total se obtuvo un 56 % de polisacáridos siendo un 4 % menor según los datos reportados por (Iyenagbe B. Ugheoke, 2012) de 60%, los resultados para lignina son del 20% y ceniza 17%.

La cascarilla de arroz es una materia prima potencial para la obtención de etanol de segunda Generación.

*Tabla 1 Caracterización de la cascarilla de arroz*

CARACTERÍSTICA	MEDIA ARITMÉTICA	DESVIACIÓN ESTÁNDAR
HUMEDAD, %	8.62	0.22
CENIZAS, %	10.4	0.54
SOLUBLES EN AGUA, %	7.97	0.74
CELULOSA, %	36.53	2.61
HEMICELULOSA, %	18.96	1.50
LIGNINA, %	26.14	0.36
TOTAL, %	100	

El Pretratamiento alcalino se realizó adicionando hidróxido de sodio con una relación 1:10 (p/v) a la cascarilla de arroz y se cuantificó la cantidad de lignina removida en cada pretratamiento, el resultado se muestra en la tabla 2.

Tabla 2 Remoción de lignina en el pretratamiento alcalino

MUESTRA	MASA REMANENTE DE LIGNINA (G)	MASA REMOVIDA LIGNINA (G)	REMOCIÓN DE LIGNINA MEDIA (%)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR
PRETRATAMIENTO_1	1.6612	0.9528	36.45	5.84
PRETRATAMIENTO_2	1.5459	1.0681	40.86	5.25
PRETRATAMIENTO_3	1.5726	1.0414	39.84	4.91
PRETRATAMIENTO_4	1.3686	1.2454	47.64	2.84
PRETRATAMIENTO_5	1.3588	1.2552	48.02	2.20
PRETRATAMIENTO_6	1.5417	1.0723	41.02	5.12
PRETRATAMIENTO_7	1.1958	1.4182	54.26	1.68
PRETRATAMIENTO_8	1.2752	1.3388	51.22	3.62
PRETRATAMIENTO_9	1.0476	1.5664	59.92	1.51

Se alcanzó un alto nivel de remoción de lignina con un 59.22 %, (Ekwe, 2012) alcanzo una deslignificación del 58.41% al someter cascarilla de arroz con hidróxido de sodio al 4% a 121 °C por 30 minutos, y (Diana Torres, 2016) obtuvo una remoción de lignina del 54.3% al llevar a cabo un pretratamiento para cascarilla de arroz con hidróxido de sodio 10% (p/v), 70 °C y 75 minutos, siendo estos resultados similares a los obtenidos en la presente investigación.

### Cuantificación de azúcares reductores en la hidrólisis ácida diluida

En la tabla 3 se muestran los valores promedios de azúcares reductores totales correspondiente a cada lectura de absorbancia, y el promedio de conversión en relación a la cantidad de polisacáridos disponibles para cada muestra. La muestra blanco corresponde a la cascarilla de arroz sin pretratar.

La cuantificación de azúcares reductores formados en la etapa de hidrólisis ácida diluida se llevó a cabo según el método Miller ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS).

Tabla 3 Conversión de Polisacáridos a azúcares reductores.

MUESTRA	AZUCARES REDUCTORES(G)	PROMEDIO CONVERSIÓN HIDROLISIS (%)
BLANCO	2.0657	37.23%
HIDROLISIS_1	1.7925	32.30%
HIDROLISIS_2	1.4766	26.61%
HIDROLISIS_3	1.4627	26.36%
HIDROLISIS_4	1.7415	31.38%
HIDROLISIS_5	1.2617	22.74%
HIDROLISIS_6	1.7880	32.22%
HIDROLISIS_7	1.3233	23.85%
HIDROLISIS_8	1.4585	26.28%
HIDROLISIS_9	1.2194	21.97%

La mayor conversión de los polisacáridos (Celulosa y Hemicelulosa) a azúcares reductores en la hidrólisis ácida diluida fue el tratamiento número 6 con un 32.22 % de conversión, esto representa una disminución del 5.01 % respecto a la muestra Blanco de cascarilla de arroz sin pretratamiento.

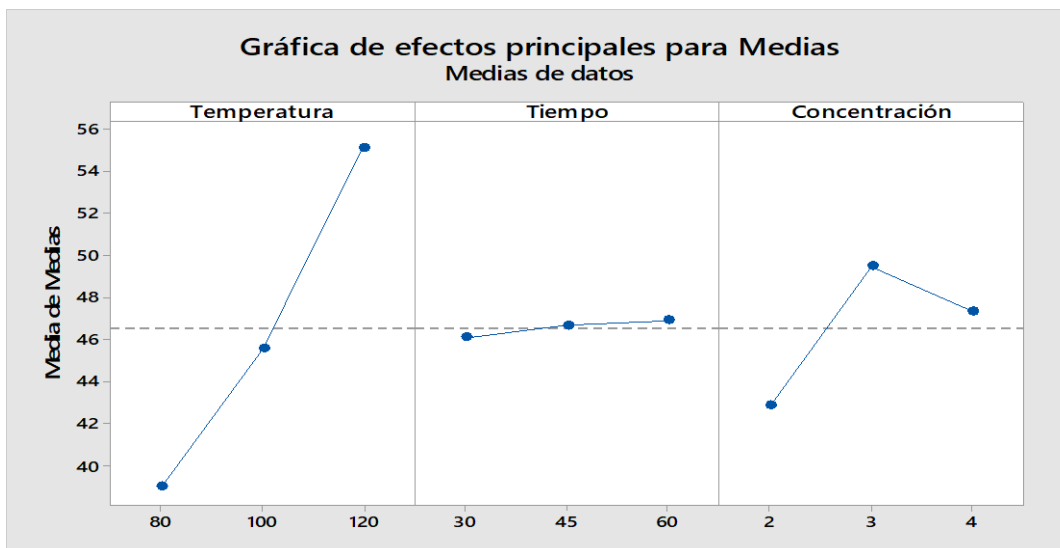
En la tabla 4 se muestra el resultado global en obtención de azúcares (el pretratamiento alcalino más la hidrólisis ácida), esto debido a que en el pretratamiento alcalino, dio lugar a una hidrólisis alcalina y por tanto formaron azúcares reductores en menor medida.

Tabla 4 Rendimiento global en la conversión de azúcares

<b>MUESTRA</b>	<b>RENDIMIENTO GLOBAL (%)</b>	<b>RENDIMIENTO GLOBAL PRONOSTICADO (%)</b>
<b>BLANCO</b>	37.23	
<b>MUESTRA_1</b>	37.50	38.25
<b>MUESTRA_2</b>	33.99	33.22
<b>MUESTRA_3</b>	36.66	36.68
<b>MUESTRA_4</b>	39.40	39.42
<b>MUESTRA_5</b>	31.90	32.65
<b>MUESTRA_6</b>	40.67	39.90
<b>MUESTRA_7</b>	37.61	36.84
<b>MUESTRA_8</b>	33.85	33.87
<b>MUESTRA_9</b>	38.33	39.08

La muestra con los mayores rendimientos es la número 6 con un 40.67 %, esto representa un aumento del 3.44 % respecto al rendimiento obtenido en la cascarilla de arroz sin el pretratamiento alcalino. Por tanto, el pretratamiento alcalino no logra aumentar el rendimiento de la hidrólisis ácida, pero mejora el rendimiento global en la conversión de azúcares.

El análisis del efecto de las variables sobre la remoción de lignina se muestra en la figura 1, se observa que la variable más influyente es la temperatura. El tiempo no muestra efecto significativo en el pretratamiento y la concentración se mantiene en segundo. Se concluye que a mayor temperatura se obtendrán mayores % de remoción de lignina, y la concentración de hidróxido se puede mantener a bajos niveles.



*Figura 1 Influencia de las variables en el pretratamiento alcalino*

### Conclusiones

1. La cascarilla de arroz procedente de AGRICORP-Tipitapa presentó las características óptimas en concentración de celulosa y hemicelulosa para considerarla apta para la obtención de azúcares reductores fermentables para la producción de etanol.
2. El pretratamiento alcalino sobre la cascarilla de arroz removió hasta un 59.92% de lignina al aplicar condiciones de 120 °C, 60 minutos y 3% (p/v) NaOH. Rendimiento comparable con los obtenidos en otros estudios similares.
3. El efecto del pretratamiento alcalino sobre el rendimiento de la hidrólisis ácida es negativo, disminuyendo la conversión de azúcares reductores un 5.02 % respecto a la cascarilla de arroz sin pretratamiento.
4. El rendimiento global en la obtención de azúcares ve un aumento gracias al pretratamiento alcalino en un 3.44 %, esto debido a que durante el pretratamiento también se obtienen azúcares reductores.
5. Las condiciones del pretratamiento alcalino que generan el mayor rendimiento global son las correspondiente al experimento 6, con 39.90% a una temperatura de 100 °C, 60 minutos y 2% (p/v) NaOH.

### Bibliografía

- AGRICORP. (12 de Mayo de 2015). *AGRICORP*. Obtenido de <http://www.agricorp.com.ni/index.php/division-industrial>
- Charles E. Wyman, S. R. (2005). *HYDROLYSIS OF CELLULOSE AND HEMICELLULOSE. Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*. doi:10.1201/9781420030822.ch43.

- Chen, H. (2014). *Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice*. Beijing: © Chemical Industry Press.
- Diana Torres, S. P. (2016). Evaluación de pretratamientos químicos sobre materiales lignocelulósicos. *Revista Chilena de Ingeniería*.
- Ekwe, N. B. (2012). The effect of delignification on the saccharification of abakaliki rice husk. *Advances in Applied Science Research*, 3902-3908.
- INTA. (2012). Guía Tecnológica del cultivo del arroz.
- Iyenagbe B. Ugheoke, O. M. (2012). A critical assessment and new research directions of rice husk. *The International Journal of Science & Technology* , 430-488.
- Wyman, C. &. (2005). *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*. Colorado: National Renewable Energy Laboratory.