

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE LA HIDRÓLISIS ÁCIDA DEL BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR SIN PRETRATAMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE AZÚCARES REDUCTORES

María Magdalena Domínguez Domínguez¹, Alberto Álvarez Castillo^{1*}, Teodoro Castrejón Rosales^{1†}, Manuel Jesús Granados Baeza¹, Francisco Javier Hernández Campos¹, Víctor H. Alcalá Octaviano¹, Juan Carlos Tapia Picazo²

1) División de Estudios de Postgrado e Investigación, Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica y Departamento de Ciencias Básicas, Instituto Tecnológico de Záratepec. Calzada Tecnológico 27, Záratepec, Morelos (México), C.P. 62780. Correo electrónico: nuabli@yahoo.com.mx

2) Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Av. Adolfo López Mateos 1801, Aguascalientes, Aguascalientes, México, C.P. 20256.

Recibido: Enero 2011; Aceptado: Marzo 2011

RESUMEN

La hidrólisis ácida de los lignocelulósicos ha sido la tecnología más usada para la obtención de azúcares reductores (fermentables), que posteriormente son convertidos a bioetanol. En este trabajo se realiza a escala laboratorio el proceso de obtención de azúcares reductores por medio de la hidrólisis ácida del bagazo de caña, sin pretratamiento, utilizando ácido sulfúrico diluido en condiciones de ebullición a refluo y a presión atmosférica con el propósito de alcanzar una elevada conversión del bagazo a azúcares reductores (AR). En el estudio se analiza la influencia de tres variables independientes: tiempo de reacción, temperatura sobre el proceso y concentración del ácido sulfúrico. La determinación cuantitativa de azúcares reductores se realiza por espectrofotometría UV-Vis por el método del ácido 3,5 dinitrosalíslico (DNS), usando glucosa como estándar. Así mismo, se desarrolla un estudio cinético para encontrar las mejores condiciones de la hidrólisis, basado en dos reacciones consecutivas de pseudo primer orden para la sacarificación promedio. El modelo obtenido permite describir el proceso de producción de azúcares reductores a partir del bagazo sin pretratamiento empleando H_2SO_4 .

Palabras claves: Hidrólisis ácida, materiales lignocelulósicos, azúcares reductores, bioetanol, sacarificación.

ABSTRACT

The acid hydrolysis of the lignocelluloses materials has been the technology more used for obtaining reducing sugar (fermentable), that later are turned to bioethanol. In this work is realized on laboratory scale the process of reducing sugar production by means of acid hydrolysis of the cane bagasse, without pre-cure, using sulfuric acid diluted in conditions of boiling to ebb tide and to atmospheric pressure in order for reaching a high conversion of the bagasse to reducing sugars. In the study, the influence of three independent variables is analyzed: reaction time, temperature on the process and concentration of sulfuric acid. The quantitative reducing sugar determination is realized by UV-Vis spectrophotometry by the method of acid 3,5 dinitrosalíslico (DNS), using glucose as standard. Also, is developed a kinetic model to find the best conditions of hydrolysis, based on two consecutive reactions of pseudo first order for the average scarification. The obtained model allows describing the process of reducing sugar production from the bagasse cane without pre-cure using H_2SO_4 .

Key words: Acid hydrolysis, lignocelluloses materials, reducing sugars, bioethanol, scarification.

1. INTRODUCCIÓN

El bioetanol es un biocombustible que ofrece grandes ventajas en virtud de sus características físico-químicas, materias primas de origen, costos de producción relacionados y efectos ambientales, entre muchas otras [1]. En el mundo se llevan a cabo gran cantidad de estudios para desarrollar la producción a gran escala de bioetanol a partir de biomasa lignocelulósica. Los materiales que más se han investigado son madera y residuos forestales, papel reciclado y residuos de la industria papelera, bagazo de caña, desechos agrícolas, así como residuos sólidos urbanos [2].

El bagazo de caña de azúcar es un material lignocelulósico, obtenido en las centrales azucareras como desecho, representando el 25% del total de la caña de azúcar procesada [3].

Aunque la biomasa es usada en su mayor porcentaje, esta no es procesada tal y como está en la naturaleza para la producción de biocombustibles si no que necesita ser transformada para obtener una mayor producción. La conversión biológica y química de la biomasa son los medios para lograr la transformación. Estos métodos generalmente involucran diversos pasos secuenciales: Pretratamiento, fraccionamiento de lignocelulosas, hidrólisis de la celulosa y fermentación. El reto tecnológico y económico más grande, hablando para las biorefinerías de biomasa es bajar el costo efectivo de azúcares reductores solubles de la masa lignocelulósica [4].

Un tratamiento eficaz debe ser de bajo costo y bajo consumo energético, fácil recuperación y reutilización, además de ser aplicable a diversos materiales con eficiencia y reproducibilidad. Así mismo, debe evitar la degradación o pérdida de carbohidratos o formación de subproductos inhibitorios para las enzimas y microorganismos en los procesos de hidrólisis y fermentación [5].

En cuanto al tratamiento de los materiales lignocelulósicos, la hidrólisis ácida de los materiales lignocelulósicos ha sido la tecnología más utilizada para la obtención de azúcares reductores, que posteriormente son convertidos a etanol [6]. La hidrólisis ácida consiste en un proceso químico que, mediante el empleo de catalizadores ácidos, transforma las cadenas de polisacáridos que forman la biomasa en sus monómeros elementales (azúcares fermentables o reductores). El grado de degradación del bagazo depende de la concentración del ácido, la temperatura y el tiempo de hidrólisis. A medida que actúa el ácido, el peso molecular y la viscosidad de los productos decrecen y el poder reductor aumenta [7].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materia prima. El bagazo de caña de azúcar, se obtuvo del ingenio azucarero “*Emiliano Zapata*”, (*Zacatepec, Morelos*). Después de su recolección, el material fue molido y cernido en un tamiz, para homogenizar las partículas a un tamaño promedio de 0,5 mm. Las muestras así preparadas, se conservaron en bolsas plásticas a temperatura ambiente hasta su utilización. La humedad del material se determinó utilizando una termobalanza infrarroja *Ohaus MB45* y se obtuvieron los resultados de porcentaje de humedad y de sólidos.

2.2. Hidrólisis ácida. La hidrólisis ácida se realizó con muestras de bagazo de caña, mediante ebullición a reflujo y a presión atmosférica. Se utilizaron soluciones de ácido sulfúrico a diferentes concentraciones (2, 4, 6 y 8%), a distintos tiempos de reacción (10, 20, 40, 60 y 90 minutos) y temperaturas sobre el proceso (30, 45, 60 y 75°C), con una relación líquido:sólido de 30/1. La

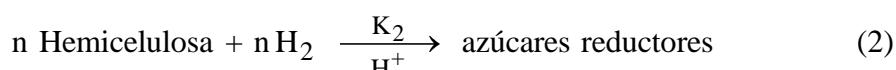
solución se colocó en un matraz de tres bocas y se calentó hasta la temperatura deseada. El bagazo se agregó a la solución ácida, se mezcló y se dejó reaccionar en el tiempo estipulado. Para detener la reacción de hidrólisis se usó un enfriamiento rápido de la mezcla por medio de agua y hielo. El hidrolizado se filtró a través de papel *Whatman* No. 2 y se ajustó el pH con una solución 2 N de NaOH. Se decoloró al hacerla pasar por una columna con carbón activado y se guardó bajo refrigeración en tubos de ensayo hasta que fuese utilizado.

2.3. Determinación de azúcares reductores. El contenido de azúcares reductores en las muestras hidrolizadas se determinó utilizando el método del ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) con glucosa como estándar.

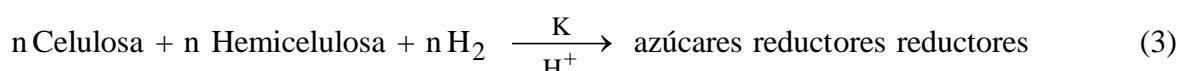
Este consiste en agregar 1,0 mL del reactivo de DNS a un volumen de 0,1 mL de muestra, calentar a ebullición durante 10 minutos. Una vez terminado el tiempo de reacción, se enfria durante 5 minutos en un baño de agua a temperatura ambiente y se lee la absorbancia a 570 nm. Las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro UV-Vis [8,9].

2.4. Estudio del modelo cinético. El grado de hidrólisis y la velocidad del proceso dependen de muchos factores, entre otros del pH, de la temperatura, de la concentración de biomasa hidrolítica, del tipo de materia orgánica y del tamaño de partícula. En la hidrólisis ácida, las reacciones generadas son muy complejas, el sustrato está en fase sólida y el catalizador en fase líquida [10]. El modelo que se propone está basado en reacciones de pseudo primer orden irreversibles homogéneas para la sacarificación o hidrólisis con H₂SO₄ en el cual la constante promedio está en la función de la concentración de ácido, tiempo de hidrólisis y temperatura.

La representación de las reacciones de pseudo primer orden para la hidrólisis ácida se dan por:



Para nuestro caso,



Para cada uno de los experimentos se determinó el porcentaje de conversión en base a la cantidad teórica de celulosa y hemicelulosa [11]. Con estos datos probamos diferentes órdenes de reacción de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

Para un orden de reacción n = 1

$$\ln m = \ln m_0 - kt \quad (4)$$

Para $n = 0,5$

$$m^{0,5} = m_0^{0,5} - 0,5 kt \quad (5)$$

Para $n = 0$

$$m = m_0 - kt \quad (6)$$

Una vez determinado el orden de la reacción, se representaron los datos para obtener la energía de activación (según la ecuación *Arrhenius*) a diferente concentración de ácido para distintas temperaturas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Después de llevar a cabo la experimentación y cálculos, se observó que la mayor concentración de azúcares reductores totales, ART, (0,98252 g/L) se obtuvo en condiciones de temperatura de 45 y 75°C y un tiempo de 60 y 90 minutos, respectivamente, ambos a una concentración de ácido sulfúrico del 2%.

Para cada uno de los experimentos se determinó el porcentaje de conversión en base a la cantidad teórica de 71,8% de celulosa y hemicelulosa total en bagazo de caña de azúcar. El punto máximo de conversión a ART (4.181%) se obtuvo a una temperatura de 45 y 75°C y un tiempo de 60 y 90 minutos, respectivamente, ambos a una concentración de ácido sulfúrico del 2%. Se observó que el porcentaje de conversión decrecía y aumentaba irregularmente por lo que se deduce que es debido a la probable descomposición de los azúcares en ácidos orgánicos, furfural o compuestos fenólicos tal como lo describe Aguilar *et al.* [10].

En el cálculo de la constante de velocidad de reacción (k), teóricamente esta debería crecer exponencialmente en función de la concentración de H_2SO_4 . Sin embargo, se observó que para los tres casos (orden de reacción), dicha constante k varía. Se observa que para los tres órdenes de reacción, la k tiene un comportamiento exponencial solo para las primeras concentraciones de H_2SO_4 pero después tiende a disminuir, lo que se asume que existe difusión. Tales casos se deben entonces, como se dijo antes, a una degradación de los azúcares reductores. Por lo tanto, de aquí se obtiene que a concentraciones más altas de H_2SO_4 , en general para los tres casos de orden de reacción, empieza una degradación de los ART.

Se determinaron los valores de la correlación (R^2) dados para cada orden de reacción a partir de las ecuaciones lineales obtenidas. Dichas correlaciones se compararon para cada uno de los órdenes de reacción y se obtuvo el orden de reacción que más se ajusta para el sistema.

Tabla 1. Resultados del estudio cinético para diferentes órdenes de reacción del bagazo de caña.

Orden	% H ₂ SO ₄	Temperatura , °C			
		30	45	60	75
<i>Orden cero</i>	2	0,964	0,354	0,0178	0,6648
	4	0,966	0,1826	0,0073	0,6283
	6	0,582	0,1083	0,0067	0,5684
	8	0,937	0,1694	0,3961	0,256
<i>Primer orden</i>	2	0,964	0,3540	0,0178	0,6664
	4	0,967	0,1818	0,0072	0,6284
	6	0,583	0,1073	0,0067	0,5650
	8	0,9379	0,1692	0,3691	0,2566
<i>Orden 0,5</i>	2	0,964	0,3540	0,0178	0,6656
	4	0,966	0,1022	0,0073	0,6283
	6	0,582	0,1078	0,0067	0,5649
	8	0,937	0,1693	0,3961	0,2563

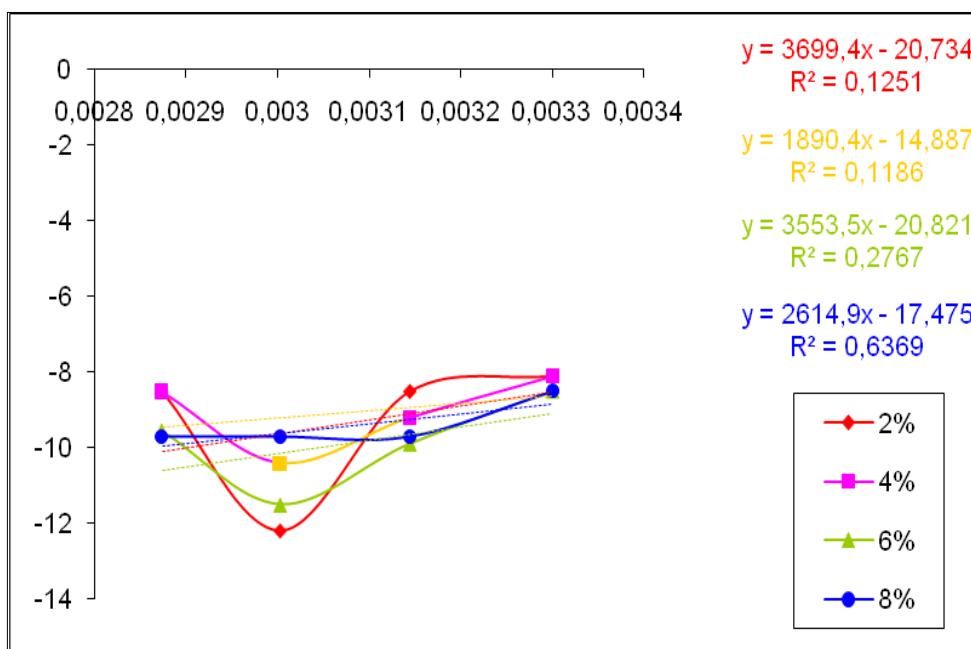


Figura 1. Representación de la ecuación de *Arrhenius* para una reacción de primer orden.

De acuerdo a los datos obtenidos, haciendo una comparación entre las correlaciones para cada orden de reacción, se observó que el mejor orden de reacción correspondiente a la reacción es de primer orden. Se ha representado el $\ln k$ en función del inverso de la temperatura absoluta utilizando los valores de k obtenidos para la reacción de primer orden, tal como se muestra en la Figura 1.

Los datos obtenidos fueron sometidos a un análisis de regresión lineal y tendencia, para obtener las ecuaciones respectivas y determinar los valores de la energía de activación (E_a), tal como se muestra en la Tabla 2.

Se observa que para las condiciones de concentración de H_2SO_4 de 2 y 4% se obtuvieron energías de activación aparentes de 30,78, 15,73, 29,57 y 21,76 kJ/mol, de lo cual se puede deducir que la condición más favorable, en este caso para llevar a cabo la hidrólisis ácida, es a la concentración del 4%, a temperaturas de 45 y 60°C.

Tabla 2. Energías de activación.

<i>Porcentaje de H_2SO_4</i>	<i>E_a kJ/mol</i>
2	30 780 512,77
4	15 728 896,76
6	29 566 563,3
8	21 757 029, 52

4. CONCLUSIONES

La eficiencia del proceso de hidrólisis ácida de bagazo de caña sin tratamiento en términos de conversión de carbohidratos originales (celulosa y hemicelulosa) del residuo lignocelulósico azucarero (bagazo de caña) a azúcares reductores del total presentes en el bagazo en base seca fue de 4,18%.

El punto máximo de conversión a ART se alcanzó entre una temperatura de 45 y 75°C y un tiempo entre 60 y 90 minutos, respectivamente, ambos a una concentración de H_2SO_4 de 2%.

La descomposición de los azúcares reductores debido al ácido se lleva a cabo después del punto óptimo, pues se observó que la concentración de tales azúcares disminuyó cuando se incrementó la temperatura para la mayoría de los experimentos. Por lo que se recomienda la optimización de las variables del proceso.

Se demostró que la reacción es de primer orden y que las condiciones más favorables para la hidrólisis ácida, sin tratamiento del bagazo de caña, en términos de concentración de H_2SO_4 están entre 2 y 4% a una temperatura entre 45 y 60°C. Se concluye que a concentraciones mayores de H_2SO_4 , la reacción degrada los azúcares reductores.

Con respecto a la energía de activación, se observó que para tales condiciones de 2 y 4% se obtuvieron energías de activación de 30,78, 0,51 y 15,73 kJ/mol de lo cual se puede concluir que la

mejor condición para efectuar la hidrólisis ácida bajo este criterio es a una concentración del 4% y temperaturas entre 45 y 60°C.

En conclusión general, las condiciones favorables para llevar a cabo la hidrólisis ácida de bagazo de caña si tratamiento con H₂SO₄ es a concentraciones y temperaturas bajas, con tiempos más prolongados, es decir, a concentraciones de H₂SO₄ del 2 y 4% con temperaturas entre 45 y 60°C y en tiempos de 60 a 90 minutos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Chaves M “*La caña de azúcar como materia prima para la producción de alcohol carburante*” en Congreso de Asociación de Técnicos Azucareros de Costa Rica, Memoria, 15, (2004)
- [2] Sanchez OJ, Cardona CA “Producción biotecnológica de alcohol carburante I: obtención a partir de diferentes materias primas”, *Interciencia*, **30(11)**, 671 (2005)
- [3] Cunningham R, López G “*Etolanol de lignocelulósicos: tecnología y perspectivas*”. Santiago de Compostela, Universidad, Servicio de publicación e intercambio científico, Santa Fe, Argentina, Programa CYTED (1994)
- [4] Geoffrey M, Zhiguang Z, Percival Z “Efficient Sugar Release by the Cellulose Solvent-Based Lignocellulose Fractionation Technology and Enzymatic Cellulose Hydrolysis”, *J. Agricultural & Food Chemistry*, **56 (17)**, 7885 (2008)
- [5] Pernalete Z, Pina F, Suarez M “Fraccionamiento del bagazo de caña de azúcar mediante tratamiento amoniacial: efecto de la humedad del bagazo y la carga de amoníaco”, *Bioagro*, **20(1)**, 3 (2008)
- [6] Sarrouh B, Jover J, González E “Estudio de la Hidrólisis ácida del bagazo con ácido sulfúrico concentrado utilizando dos variantes de una sola etapa y una sola etapa modificada para la obtención de etanol”, *Ingeniería e Investigación*, **25(3)**, 34 (2005)
- [7] Ferrer JR, Páez G, Arenas de Moreno L, Chandler C, Mármol Z, Sandoval L “Cinética de la hidrólisis ácida de bagacillo de caña de azúcar”, *Revista de la Facultad de Agronomía LUZ*, **19**, 23 (2002)
- [8] Marsden W, Gray P, Quinlan M “Evaluation of the DNS method for analysing lignocellulosic hydrolysate”, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **32**, 1016 (1982)
- [9] Miller GL “Use of Dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar”, *Anal. Chem.*, **31**, 426 (1959)
- [10] Aguilar R, Ramirez JA, Garrote G “Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse”, *J. Food Engineering*, **55**, 309 (2002)
- [11] Vaz Rossell CE “*Etanol como combustible. Programa general de las jornadas sobre biocombustibles, cultivos no tradicionales y su impacto en las economías regionales*”. Mendoza, Argentina (2006)