

## CINETICA DE LA HIDROLISIS ACIDA DE LA CASCARILLA DE CEBADA

## BARLEY STRAW ACIDIC HYDROLYSIS KINETICS

N. Aguilar-Rivera\* y M. J. Canizales-Leal

Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Biológicas y Agropecuarias, Km.1, Carretera Peñuela, Amatlán de los Reyes s/n. C. P. 94945, Córdoba, Veracruz, México.

Recibido 16 Febrero 2004; Aceptado 21 Octubre 2004

**Resumen**

El proceso actual de producción de cerveza utiliza los carbohidratos solubles del grano de cebada, por lo que los materiales restantes (cascarilla) constituyen el residuo lignocelulósico generado por esta industria. Se realizó la hidrólisis del residuo con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido transformándolo en azúcares fermentables utilizando un reactor de acero inoxidable tipo batch. Se determinaron los niveles de operación para diferentes variables de proceso: concentración de ácido de 1.0%, tiempo de hidrólisis (0 a 330 min) y temperatura (80 a 160 ° C). Así mismo se desarrolló un modelo cinético para las condiciones óptimas 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 fermentables a partir del residuo lignocelulósico cervecero empleando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

*Palabras clave:* cascarilla de cebada, hidrólisis ácida, modelo cinético.

**Abstract**

In the brewery process only the soluble carbohydrates of the barley grain are used. The lignocellulosic material (straw) remains as a residue. In this work the barley straw was hydrolyzed to obtain fermentable sugars, using a batch reactor. Operating conditions of the reactor were: acid concentration 1%, hydrolysis time (0 to 330 min) and temperature (80 to 160°C). The hydrolysis of barley straw was described by a pseudo first order kinetic model.

*Keywords:* barley straw, acid hydrolysis, kinetic model.

**1. Introducción**

El proceso de producción de cerveza utiliza como materias primas los carbohidratos solubles presentes en el grano de cebada, este se remoja, se germina de manera controlada y se seca convirtiéndose en malta; posteriormente se macera con otros ingredientes hasta convertirse en mosto. Este se clarifica, se filtra y pasa a la sala de fermentación y gobierno donde adquiere las características propias de cada tipo de cerveza (Hough, 1991). El residuo sólido que queda después de la separación del mosto se denomina bagazo; por cada 100 unidades de peso de malta se obtienen 60 unidades de bagazo húmedo (cascarilla) que se emplea como forraje de supervivencia para rumiantes. Los materiales lignocelulósicos, compuestos principalmente por lignina, celulosa y hemicelulosas, como residuos

agrícolas y desechos agroindustriales constituyen una fuente abundante y segura de recursos renovables a través de la fotosíntesis. Sin embargo, actualmente en México estos desechos están siendo sub-utilizados causando serios problemas de contaminación ambiental, a pesar que son potencialmente aptos para ser usados como materia prima en la producción de: bioetanol, alimento para animales, biomasa microbiana, etc. a través del proceso de hidrólisis de los carbohidratos que ellos contienen. La hidrólisis de los materiales lignocelulósicos ha sido intensamente investigada y desarrollada en la mayor parte del siglo XX y llevada a escala comercial desde 1909 en EUA y otros países de Europa y Asia, para fermentar la glucosa en alcohol utilizando madera como sustrato. Sin embargo, hasta el presente, diferentes problemas asociados a este proceso no han sido resueltos

\*Autor para la correspondencia: E-mail: [naguilar@uv.mx](mailto:naguilar@uv.mx)  
Tel. / Fax: (27) 17167392

completamente. La factibilidad económica de estos procedimientos depende principalmente de bajos costos en la materia prima, en energía y operación y bajos costos de inversión. Por lo tanto, procesos a pequeña y mediana escala, utilizando tecnologías simples, son los más recomendables. Pessoa y col. (1997) afirmaron que la hidrólisis consta de tres etapas: a) degradación del material lignocelulósico hacia azúcares fermentables, b) fermentaciones de estos azúcares hacia etanol y c) purificación de etanol. El objetivo de este estudio fue evaluar la hidrólisis ácida del residuo lignocelulósico cervecero, determinando el modelo cinético en función de la concentración del ácido, temperatura y del tiempo de reacción empleando un paquete computacional.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1 Hidrólisis ácida

Para determinar la máxima conversión de hemicelulosas o carbohidratos del residuo lignocelulósico cervecero hacia azúcares fermentables totales (AFT), de acuerdo a las variables de la hidrólisis ácida; se realizaron una serie de experimentos en los que se empleó un reactor tipo batch de acero inoxidable con 500 gramos de cascarilla (p.b.s.), tal y como sale como residuo de la industria cervecera local, en 5000 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1.0 %, se empleó un tiempo de reacción de 0 a 330 minutos y temperatura de hidrólisis de 80 a 180 °C. Los extractos líquidos obtenidos de los hidrolizados de cascarilla de cebada se analizaron para determinar la concentración de azúcares simples, de acuerdo a la metodología propuesta por Farore y Cuzens (1998) donde la determinación de AFT, reportados como glucosa, se llevo a cabo por el método de ácido 3,5-dinitro-salicílico (DNS), con glucosa como estándar y midiendo la absorbancia de AFT en espectrofotometría UV-Visible a 525 nm y se reportaron como porcentaje (%) y como concentración (g/L

AFT) de carbohidratos hidrolizados del residuo lignocelulósico original.

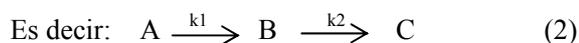
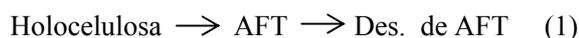
### 2.2 Modelo cinético de la hidrólisis ácida

El modelo y los datos cinéticos son claves en el diseño, desarrollo, operación y evaluación de los procesos de conversión de los carbohidratos de los materiales lignocelulósicos a azúcares fermentables.

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. Los principales productos de la hidrólisis, en un medio ácido, de la celulosa son celobiosa y glucosa y xilosa para la hemicelulosas, las reacciones generadas en la hidrólisis ácida son muy complejas; el sustrato esta en fase sólida y el catalizador en fase líquida.

El modelo que se propone esta basado en reacciones de pseudo primer orden irreversibles homogéneas para la sacarificación o hidrólisis con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en el cual la constante promedio esta en la función de la concentración de ácido, tiempo de hidrólisis y temperatura. Aguilar y col. (2002) asumen que la holocelulosa (carbohidratos) produce azúcares fermentables (AFT) de la mayor parte de glucosa de la celulosa e incluye fracciones de xilosa y productos de descomposición de las hemicelulosas como furfural y ácidos orgánicos.

Este modelo fue propuesto originalmente por Saeman (1945) donde la representación de las reacciones de pseudo primer orden para la hidrólisis ácida se representa por:



Para determinar de que modo dependen del tiempo las concentraciones de los compuestos generados en un mecanismo de este tipo, es necesario escribir primeramente las ecuaciones de velocidad para cada componente (Fogler, 1999). A continuación es necesario solucionar las ecuaciones de velocidad para la ecuación general (2):

$$-dC_A/dt = -r_A = k_1 C_A \quad (3)$$

$$dC_B/dt = r_B = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (4)$$

resolviendo las Ecs. 3 y 4 a condiciones iniciales  $t = 0$  y  $C_B = 0$  resulta:

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (5)$$

donde  $C_B$  y  $C_A$  son las concentraciones de AFT y holocelulosa expresados en g/L.

Carrasco (1992) menciona que debido a la complejidad en modelar y encontrar un mecanismo estricto para el proceso de hidrólisis de materiales lignocelulosicos es recomendable usar modelos empíricos o simplificados para determinar la cinética. Es posible expresar, de manera general, de acuerdo a los trabajos de Aguilar y *col.* (2002) y Ranganathan (1985) las velocidades de reacción de la hidrólisis ácida de la producción y descomposición de AFT (Ec. 1) mediante una modificación a la ecuación de Arrhenius para modelar el efecto de la concentración de ácido (A) como sigue:

$$k_1 = K_1(A)^m \exp(-E_1/RT) \quad (6)$$

$$k_2 = K_2(A)^n \exp(-E_2/RT) \quad (7)$$

donde  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $m$  y  $n$  son parámetros de regresión, y  $A$  es la concentración de  $H_2SO_4$  en % (w/w), de esta manera  $k_1$  y  $k_2$  se correlacionan con el ácido y la temperatura de hidrólisis. Los datos experimentales obtenidos de la hidrólisis ácida se emplearon para el desarrollo del modelo cinético de reacción, para el cálculo de la constante ( $K_1$  y  $K_2$ ) y la energía de activación ( $E_1$  y  $E_2$ ) se utilizó el método de mínimos cuadrados ya que en la interpretación de los datos experimentales con frecuencia se requiere hallar la recta que ajuste la mayor parte de los datos empleando una técnica estadística como el método de mínimos cuadrados; para ello se empleó el paquete NCSS97. Para determinar el orden de reacción ( $m$  y  $n$ ) se utilizó el método de vida media que implica la medición de la velocidad de una reacción varias veces a la misma temperatura, variando la concentración inicial de los reactivos.

Para simplificar el tratamiento matemático todos los reactivos utilizados se preparan inicialmente a la misma concentración a fin de aplicar las leyes de velocidad de reacción. A partir de los resultados experimentales, se traza una gráfica del porcentaje de avance de la reacción en función del tiempo y por interpolación el tiempo necesario para alcanzar el 50% de avance de la reacción vida media o semireacción. En el caso de una reacción de primer orden resulta la vida media está dada por:

$$t_{1/2} = -\ln(1/2)/k = 0.693/k \quad (8)$$

Una vez obtenida la velocidad de reacción  $k_1$  y  $k_2$  se llevó a cabo la simulación del modelo cinético con el paquete Simulink de MATLAB.

Tabla 1. Azúcares fermentables producidos (%) vía hidrólisis ácida del residuo lignocelulósico cervecero con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1%.

Tiempo de hidrólisis (min)	Temperatura de hidrólisis (°C)								160
	80	90	100	110	120	130	140	150	
% Conversión de holocelulosa a AFT									
0	4.06	7.05	11.59	14.66	13.23	16.23	12.91	17.75	19.22
10	12.99	16.46	12.30	26.82	19.47	33.35	25.64	37.49	25.72
20	14.22	19.19	14.15	31.48	33.07	45.68	35.94	47.09	20.53
30	15.47	20.25	16.84	31.91	33.44	38.78	35.14	52.01	20.10
40	17.48	23.15	20.43	32.72	36.25	37.34	30.51	27.93	18.37
50	19.74	25.87	23.67	38.68	37.81	34.80	26.77	26.55	14.44
60	20.28	26.39	26.63	44.11	39.20	34.68	25.56	23.36	12.98
75	20.77	27.00	29.55	49.52	40.60	34.54	24.36	20.23	11.51
90	22.59	27.61	32.11	50.39	47.60	32.70	18.08	15.52	11.34
120	25.44	29.30	41.74	53.49	41.03	30.96	13.15	13.16	11.08
150	26.95	38.76	52.37	63.22	37.54	30.51	11.52	13.09	10.38
210	29.37	40.85	50.57	70.43	37.10	26.87	11.28	11.97	10.18
270	28.40	40.51	40.76	63.12	34.91	25.78	10.96	11.58	9.94
330	23.26	35.71	38.78	61.72	32.46	24.13	10.39	11.06	9.54

Tabla 2. Azúcares fermentables totales (g/L) a diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (% w/w).

Tiempo de hidrólisis (min) / % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5 %	% g/L AFT	1.5 %
0	10.12	16.72	11.47
30	36.80	36.41	40.27
60	38.84	44.13	43.14
90	53.40	57.50	44.14
120	58.15	61.03	48.90
150	58.77	72.13	57.13
180	59.33	77.28	65.64
210	57.00	80.36	63.00

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Hidrólisis ácida

El material de estudio, cascarilla de cebada, se recolectó en una industria cervecera local, homogenizándolo en un lote individual y almacenándolo hasta que se empleó determinando previamente su contenido de humedad por el método de pérdida de peso. El estudio de la hidrólisis ácida se realizó en un reactor tipo batch fijando primeramente la concentración de  $H_2SO_4$  a 1 % y variando la temperatura de 80 a 160 °C y el tiempo de reacción de 0 a 330 minutos obteniendo para cada caso un hidrolizado o miel hidrolítica con las propiedades que se resumen en la Tabla 1.

El punto máximo de producción de azúcares fermentables totales (70.43 %) se registró a 110 °C y un tiempo de 210 minutos y después fue decreciendo de 120 a 160 °C debido a la probable descomposición de los azúcares en ácidos orgánicos, furfural o compuestos fenólicos. Una vez obtenida la temperatura y el tiempo máximo de operación se realizaron 3 experimentos por duplicado de la hidrólisis ácida fijando la temperatura a 110 °C y variando el tiempo de 0 a 210 minutos y la concentración de  $H_2SO_4$  en 0.5, 1.0 y 1.5 % (Tablas 2 y 3).

A una concentración de 0.5 % de  $H_2SO_4$  se alcanzó la conversión máxima, es decir, el 51.99 % de los carbohidratos originales presentes en el residuo para después disminuir. Lo mismo sucede para la concentración de 1.5 % cuyo punto más alto corresponde a 57.26 % de AFT, por lo que la mayor producción de AFT (70.77%) de este estudio se alcanzó a una temperatura de 110°C, en un tiempo de 210 minutos, a una concentración de  $H_2SO_4$  de 1 %. El residuo que se genera de la hidrólisis puede ser utilizado en el mercado como complemento de alimento para ganado enriquecido con otros nutrientes (urea, melaza y sales minerales); o bien someter el residuo a una

segunda hidrólisis vía enzimática para obtener un alto rendimiento de azúcares fermentables.

#### 3.2 Modelo cinético de la hidrólisis ácida

Para ello se emplearon los datos experimentales de concentración de AFT expresados en g/L de la Tabla 2 que se obtuvieron en el reactor tipo batch, se determinaron los valores de la velocidad de reacción  $k_1$  y  $k_2$  mediante  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $E_1$  y  $E_2$  utilizando las ecuaciones 5 y 6 por el método de mínimos cuadrados. Los parámetros  $m$  y  $n$  de la ecuación de Arrhenius se determinaron mediante el método de vida media y las ecuaciones 3, 4, 6 y 7 para el modelo cinético con el paquete Simulink de MATLAB de acuerdo a la Tabla 4.

Basándose en los valores de la tabla anterior se llevó a cabo la simulación dinámica en Simulink de MATLAB (1998). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

El modelo cinético se aproxima a los resultados experimentales, la diferencia de error entre el modelo y los datos reales de la máxima producción de azúcares fermentables totales es 8.46 % y la de los datos experimentales y la regresión 2.87 % (Fig. 1).

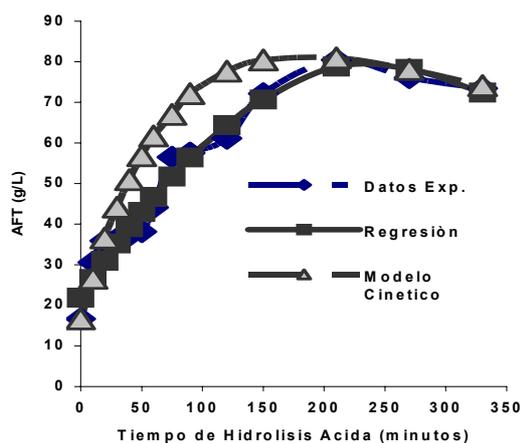


Fig. 1. Modelo cinético generado a partir de los datos experimentales.

Tabla 3. Conversión de holocelulosa (%) del residuo a AFT a diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (% w/w).

Tiempo de hidrólisis (min)/% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5 %	1.0 % % Conversion a AFT	1.5 %
0	8.82	11.16	10.24
30	32.12	37.19	35.29
60	34.03	42.85	37.81
90	42.43	51.28	38.69
120	50.95	55.36	45.62
150	51.48	63.09	50.07
180	51.99	67.73	57.26
210	49.96	70.77	55.21

Tabla 4. Valores de la velocidad de reacción.

Constantes	Valores
K <sub>1</sub> min <sup>-1</sup>	130.07
K <sub>2</sub> min <sup>-1</sup>	222.67
E <sub>1</sub> cal/gmol	10836
E <sub>2</sub> cal/gmol	9551
m	1.13
n	1.23

Tabla 5. Datos de la hidrólisis ácida, experimentales, mediante simulación, y regresión.

Tiempo de hidrólisis (min)	Datos exp. (g/L AFT)	Regresión (g/L AFT)	Modelo cinético (g/L AFT)
0	16.72	21.94	16.72
10	30.60	26.54	26.68
20	35.91	30.94	36.56
30	36.41	35.15	44.20
40	37.33	39.17	50.90
50	38.03	42.99	56.80
60	44.13	46.63	61.65
75	56.50	51.72	67.31
90	57.50	56.39	72.01
120	61.03	64.42	77.62
150	72.13	70.73	80.38
210	80.36	78.74	80.89
270	76.02	78.19	78.07
330	73.42	72.41	74.01

## Conclusión

La hidrólisis del residuo lignocelulósico cervecero (cascarilla de cebada) utilizando  $H_2SO_4$  diluido a temperatura de ebullición, es un método eficaz para solubilizar los hidratos de carbono presentes en este residuo en la forma de holocelulosa. La eficiencia del proceso de hidrólisis en términos de conversión de hidratos de carbono originales del residuo lignocelulósico a azúcares fermentables fue del total presentes en la cascarilla en base seca para pentosanos del 27.7 % y celulosa 48.9 %. El punto máximo de conversión a AFT (70.83 %) se alcanzó a una temperatura de 110 °C en un tiempo de 210 minutos a una concentración de  $H_2SO_4$  de 1 %. Se estima que no hubo alta producción de compuestos derivados de la descomposición, dentro del rango de temperaturas empleado, pues los azúcares fermentables incrementaron sus concentraciones hasta llegar a un máximo a través de todos los ensayos.

## Referencias

- Aguilar, R., Ramirez, J. A. y Garrote, G. (2002) Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. *Journal of Food Engineering* 55, 309-318.
- Carrasco, F. y Roy, C. (1992). Kinetic study of dilute acid prehydrolysis of xylan containing biomass. *Wood Science Technology* 26, 183-189.
- Farore, W. A. y Cuzens, J. E. (1998). *Methods of Producing Sugars Using Strong Acid Hydrolysis*. US Patent No. 5,726,046.
- Fogler, H. S. (1999). *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice Hall 3a ed. Nueva York, EUA.
- Hough, S. J. (1991). *Biología de la Cerveza y la Malta*, Editorial Acribia, S.A. Zaragoza, España.
- Krishna, S. H. y Chowdary, G. V. (2000), Optimization of simultaneous saccharification and fermentation for the production of ethanol from lignocellulosic biomass. *Journal Agricultural Food Chemistry* 48, 1971-1976
- Pessoa, J., Mancilha, I. M. y Sato, S. (1997). Acid hydrolysis of hemicellulose from sugarcane bagasse. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 14(3), 25-28.
- Ranganathan, S., McDonald, D. G., y Bakhshi, N. N. (1985). Kinetic studies of wheat straw hydrolysis using sulphuric acid. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 63, 840-844.
- Saeman, J.F. (1945). Kinetics of wood saccharification, hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature. *Industrial and Engineering Chemistry* 37, 43-52.