

APROXIMACIÓN DE LAS EXPRESIONES CINÉTICAS EN LAS ETAPAS DE PRETRATAMIENTO ÁCIDO Y BÁSICO DEL BAGAZO

APPROACH TO KINETIC EXPRESSIONS IN ACID AND ALKALINE BAGASSE PRETREATMENT STAGES

Ing. Jany Granado Ojito¹, Ing. Yeniset Cornes Izquierdo², MSc. Yaillet Albernas-Carvajal^{3*}, Dra. Gabriela Corsano⁴, Dr. Sc. Erenio González Suárez³; Dr. C. Ronaldo Santos³, Dra.C. Layanis Mesa³.

Afiliaciones:

¹ Empresa de servicios técnicos industriales UEB Fábrica 9 de Abril. Sagua la Grande. Villa Clara. Cuba

² UEB Quintín Banderas. Corralillo. Villa Clara. Cuba

³ Centro de Análisis de Procesos (CAP). Facultad de Química y Farmacia. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. Carretera a Camajuaní Km 5 ½. Santa Clara. Villa Clara. Cuba. Código Postal 54830. Tel: 211825 ext 104.

⁴ INGAR - CONICET – UTN. Dpto. de Matemática - FIQ, UNL. Avellaneda 3657; S3002GJC Santa Fe; Argentina

e-mail: yailletac@uclv.edu.cu

Resumen

Se presenta la determinación de las expresiones de velocidad de la hidrólisis ácida del bagazo de caña de azúcar empleando ácido sulfúrico, obteniendo así el modelo cinético aproximado. Para el diseño experimental del pretratamiento ácido se elaboró un diseño factorial 2², variando la temperatura de reacción (175-185°C) y la concentración de ácido sulfúrico (0-1.25 %). Para el pretratamiento básico se elaboró un diseño factorial 2³, con una temperatura de reacción (175-195°C), una concentración de etanol de (10 y 30 %) y de NaOH de (1.5 y 3.0 %). Para la determinación de las expresiones de velocidad se aplica el método diferencial de análisis de datos a través de la técnica de los mínimos cuadrados. Se determina los valores de energía de activación de las reacciones de liberación de xilosa en el pretratamiento ácido y liberación de lignina en el básico y se comparan con los reportados en la literatura. Se estudia la influencia de la variación de la concentración de ácido, así como la de la variación de la temperatura a través de la ecuación de Arrhenius.

Palabras Claves: Expresiones cinéticas, pretratamiento, mecanismo.

Abstract

The determination of the rate expressions of the acid hydrolysis of sugarcane bagasse using sulfuric acid, obtaining the approximate kinetic models is presented. For the experimental design to acid pretreatment a 2^2 factorial design was elaborated, varying the reaction temperature (175-185 °C) and the sulfuric acid concentration (0-1.25%). For acid pretreatment a 2^3 factorial design was elaborated, varying the reaction temperature (175-195°C), ethanol concentration (10-30 %) and NaOH concentration (1.5-3.0%). For the determination of the rate expressions the differential method of data analysis is applied through of least squares technique. The values of activation energy in reactions of xylose liberation in the acid pretreatment and lignin liberation in basic are determined and compared with those reported in the literature. The influence of the acid concentration variation is studied, as well as the temperature variation through Arrhenius equation.

Key words: Kinetics expressions, pretreatment, mechanism.

1. Introducción

El desarrollo de los biocombustibles ha alcanzado significativos avances en los últimos años debido a la demanda de los combustibles fósiles y su paulatina disminución, además de ser una mejor elección económica, por lo que se ha hecho necesario encontrar nuevas y prometedoras alternativas que aporten al proceso de obtención de biocombustibles a partir de fuentes de biomasa que no afecten la seguridad alimentaria y que contribuyan a mejorar el medio ambiente.

El etanol puede ser obtenido a partir de sustancias o materiales que contengan altos contenidos de azúcares o compuestos que puedan ser convertidos a azúcares, tales como el almidón y la celulosa o hemicelulosa. Sin embargo, estas materias primas pueden ser usadas para la producción de alimentos o la industria alimentaria, y son más caras que otras, que pueden ser usadas con el mismo propósito como es el caso de los residuos lignocelulósicos y en especial el bagazo de caña.

En este sentido, la tecnología de mayor auge en los últimos tiempos para la obtención de bioetanol a partir del bagazo de caña es la hidrólisis ácida y básica del bagazo como métodos de pretratamientos para disminuir la cristalinidad de la celulosa, los grupos acetilos de la hemicelulosa y la mayor cantidad de lignina del sólido, seguido de la hidrólisis enzimática para la obtención de los azúcares fermentables.

En el presente trabajo el principal objetivo es obtener las expresiones cinéticas aproximadas de las etapas de pretratamiento ácido, seguido del básico del bagazo para la obtención de etanol teniendo en cuenta los resultados a nivel de laboratorio.

2. Materiales y métodos.

2.1 Materia prima

El material lignocelulósico utilizado fue bagazo de caña el cual fue recolectado en la Empresa Azucarera “Amancio Rodríguez”, en la provincia de Las Tunas, Cuba. El mismo fue recogido y empacado manualmente.

2.2 Caracterización de la materia prima.

Para la caracterización del bagazo de caña de azúcar se emplearon las técnicas operatorias regidas por los Métodos Standard para el Análisis de Biomasa, perteneciente a los Laboratorios Nacionales de energía renovable (NREL) de Estados Unidos ⁽¹¹⁾.

Determinación analítica de la composición del bagazo.

Las composiciones del bagazo sin tratar y pretratado fueron determinadas de acuerdo con los métodos de NREL ⁽¹⁰⁾.

2.2.1 Determinación de Humedad.

La determinación de humedad es realizada según NREL⁽¹¹⁾. Este Método estándar para el análisis de biomasa se basa en el análisis gravimétrico por volatilización y su fundamentación se puede encontrar en el Anexo B. Las ecuaciones utilizadas son:

$$\% \text{ fibra sec a} = \frac{\text{Peso}(\text{crisol} + \text{muestra}) - \text{Peso}(\text{crisol})}{\text{Peso}(\text{muestra})} \quad (1)$$

$$\% \text{ Humedad} = 100 - \% \text{ fibra sec a} \quad (2)$$

2.3 Determinación de Azúcares Reductores Totales (ART).

Las concentraciones de ART fueron determinadas de acuerdo al método del ácido 3.5-dinitrosalicílico (DNS), cuya descripción del método y procedimiento para la cuantificación de lo describe⁽¹²⁾.

2.4 Etapas de Pretratamiento

Con el propósito de procesar el bagazo de caña para obtener la celulosa se realizó un pretratamiento químico en dos etapas (ácida y básica).

Para esta primera etapa se utilizó condiciones obtenidas por Mesa⁽⁷⁾ en estudios precedentes, estos son: Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) diluido al 1.25 % v/v, relación sólido-líquido 1:4 w/v de fibra seca, tiempo de reacción 40 minutos, temperatura 175°C y el proceso se desarrolló en un reactor enchaquetado marca BERGHORF de 1.2 L de capacidad.

La composición del bagazo a utilizar en el pretratamiento ácido presentó un 60% de humedad y una composición que se observa en la Tabla 1, que es el promedio de tres réplicas, expresada en términos de sus principales componentes en base al porciento de materia seca de bagazo⁽⁹⁾.

Tabla 1. Principales componentes del bagazo de caña de azúcar empleado en el estudio.

<i>Componentes</i>	<i>%</i>
Glucosa	44.94 ± 0.23
Xilosa	28.24 ± 0.6
Lignina	18.93 ± 0.19
Extractivos	5.6 ± 0.12
Cenizas	2.29 ± 0.09

Para la segunda etapa se tuvo en cuenta las condiciones señaladas por Mesa⁽⁷⁾, las cuales son: Hidróxido de Sodio (NaOH) diluido al 3% v/v, relación sólido líquido de 1:7 w/v de fibra seca, durante un tiempo de reacción 60 minutos, una temperatura de 185 °C, en un reactor enchaquetado marca BERGHORF de 1.2 L de capacidad.

La composición del bagazo pretratado alimentado al pretratamiento básico según lo reportado por Mesa⁽⁷⁾ es de: glucosa 61.83 Kg, xilosa 10.6 Kg y lignina 25.92 Kg, tomando como base de cálculo 100 Kg del bagazo pretratado.

2.5 Estudio cinético del pretratamiento del bagazo con H₂SO₄ y NaOH.

En los procesos de pretratamiento del bagazo de caña, el sistema reactante es un sistema de dos fases sólido-líquido en el que las reacciones se llevan a cabo en la fase sólida. Tal como lo aborda⁽⁶⁾ de manera general y más particular por^(2, 4, 5) el complicado mecanismo de la reacción de hidrólisis incluye:

- La difusión de los protones a través de la matriz lignocelulósica húmeda (hacia el interior de la fibra de bagazo).
- Protonación del oxígeno en los puentes heterocíclicos entre los monómeros de azúcares.
- Rompimiento de los puentes de éter (Reacción química en la fase sólida del bagazo).
- Generación de un carbocatión como intermedio.
- Solvatación del carbocatión con agua.
- Regeneración del protón con cogeneración del monómero azucarado, oligómero o polímero dependiendo de la posición del puente de éter.
- Difusión de los productos de la reacción hacia la fase líquida, si esta lo permite por su forma y tamaño.
- Reinicio del segundo paso.

Es por ello que debido a la gran dificultad para la modelación de estos procesos se trabajó en el desarrollo de modelos empíricos más sencillos; por lo que para la aproximación de las expresiones de velocidad de los pretratamientos ácido y básico se ensaya una reacción cuya expresión de la velocidad de reacción se expresa de la siguiente forma:

$$-\frac{dC_A}{dt} = KC_A^a C_B^b \quad (\text{Pretratamiento ácido}) \quad (3)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = KC_A^a C_B^b C_C^c \quad (\text{Pretratamiento básico}) \quad (4)$$

Donde, según Smith ⁽¹⁴⁾ a, b, c son los órdenes de la reacción con respecto a los reactantes A, B y C respectivamente.

Para determinar K, a, b y c, se aplica el logaritmo neperiano (ln) a la expresión general de velocidad, de modo que se obtiene una ecuación del tipo:

$$y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 \quad \text{ó}$$

$$y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 \quad \text{respectivamente}$$

Las ecuaciones se resolvieron por el método diferencial de análisis de datos a través de la técnica de los mínimos cuadrados explicado por ⁽⁶⁾ y según Smith ⁽¹⁴⁾ para tener en cuenta el efecto de la temperatura se incluye la ecuación de Arrhenius:

$$K = K_0 e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

Además se propuso ensayar la ecuación empleada por ⁽¹³⁾:

$$v = K_0 e^{-E_a/RT} C_{AC}^a \quad (6)$$

Para el caso del pretratamiento básico toma la forma de:

$$v = K_0 e^{-E_a/RT} C_{Et}^m C_{NaOH}^n \quad (7)$$

donde:

v: velocidad de reacción (Kg/Lmin).

Ko: Constante cinética (Kg/L)¹⁻ⁿmin⁻¹.

Ea: Energía de activación (KJ/mol).

R: Constante universal de los gases 8.3143×10⁻³ KJ/mol°K.

T: Temperatura (°K).

C_{Ac}: concentración de H₂SO₄ (Kg/L).

C_{Et} : concentración de etanol (Kg/L).

C_{NaOH} : concentración de NaOH (Kg/L).

Se aplicó logaritmo neperiano a las ecuaciones anteriores y se obtuvo:

$$\ln v = \ln K_o - \frac{Ea}{R} \frac{1}{T} + a \ln(C_{AC}) \quad (8)$$

$$\ln v = \ln K_o - \frac{Ea}{R} \frac{1}{T} + m \ln(C_{Et}) + n \ln(C_{NaOH}) \quad (9)$$

que es de la forma lineal: $y = a_0 + a_1 \times x_1 + a_2 \times x_2$ ó $y = a_0 + a_1 \times x_1 + a_2 \times x_2 + a_3 \times x_3$ respectivamente.

Teniendo en cuenta que “y” es la velocidad de degradación o formación de glucosa y de xilosa o también de liberación de lignina, según el caso, se obtienen los modelos y los coeficientes de cada reacción.

3. Resultados y discusión

3.1 Diseño de experimento del pretratamiento ácido.

Para el desarrollo experimental se elaboró un diseño factorial 2^2 , con réplicas, para evaluar la influencia de las diferentes variables de operación. Los niveles de las variables fueron seleccionados a partir de resultados previos de ^(8, 9).

Variables independientes:

X_1 : inverso de la temperatura (1/T): 185°C (+) - 175°C (-)

X_2 : % (v/v) de ácido sulfúrico (H_2SO_4): 1.25% (+) - 0% (-)

Variable dependiente:

Glucosa formada, Xilosa formada o Lignina liberada, según el caso tratado.

En la Tabla 2 se muestra la matriz experimental planteada y la Glucosa (Gf) y Xilosa (Xf) medidas al final del pretratamiento; tomando como base de cálculo 100 Kg de material.

Tabla 2. Matriz experimental con los niveles de azúcares al final del pretratamiento ácido.

<i>Nro</i>	X_1	X_2	<i>Gf (Kg)</i>	<i>Xf (Kg)</i>
1	(-)	(+)	44.71	12.72
1a	(-)	(+)	44.37	12.98
2	(-)	(-)	44.79	16.69
2a	(-)	(-)	44.71	16.88
3	(+)	(+)	41.82	1.632
3a	(+)	(+)	42.77	0.00
4	(+)	(-)	43.95	7.44
4a	(+)	(-)	44.33	6.85

Luego del pretratamiento se tomó un valor medio de la composición de la lignina $Lf=18.77Kg$, debido a que este pretratamiento tiene muy baja sensibilidad a la liberación de la misma y las variaciones en cada uno de los experimentos son despreciables.

Como se puede apreciar en la Tabla 2 hubo una disminución del contenido de xilosa en el sólido pretratado con respecto a la concentración inicial de este componente que se muestra en la Tabla 1, ya que la misma fue liberada hacia el líquido de la etapa, lo cual corrobora el cumplimiento del objetivo de la etapa que es convertir la mayor cantidad de hemicelulosa a xilosa y está en concordancia con lo planteado por ^(1, 9). Este líquido se

emplea en la fermentación para la obtención de etanol, o en otros casos puede ser empleado en la obtención de otros productos como el xilitol. El resto de la xilosa presente aún en el sólido puede ser transformada posteriormente en otros compuestos de degradación como el furfural.

3.1.1 Aproximación de las expresiones de velocidad.

A partir de lo explicado en el epígrafe 2.5, se determinaron los modelos de las expresiones de velocidad aproximada para la formación de la glucosa y la xilosa, y se observan en la Tabla 3. La expresión de la lignina no se determinó, pues como se explicó esta etapa no es sensible a la degradación de la misma.

Tabla 3. Modelos, coeficientes obtenidos y error relativo de las aproximaciones determinadas en el pretratamiento ácido.

	<i>Modelo</i>	a_0 (<i>ln Ko</i>)	a_1 (<i>-E_A/R</i>)	a_2 (<i>a</i>)	<i>Error</i> (%)
Glucosa	$\ln V_G=69.19-30000X_1+1.6X_2$	69.19	- 30 000	1.6	1.4
Xilosa	$\ln V_X=41.08-9900X_1+4.63X_2$	41.08	- 9900	4.63	2.1

Después de haber obtenido los modelos se aplicó la relación de linealidad de los polinomios presentados en el epígrafe 2.5, expresión (8) y se pudo elaborar las expresiones de velocidad para cada uno de los componentes como se muestra a continuación:

Expresión de velocidad para la formación de Glucosa.

$$V_G = 1.12 \cdot 10^{30} e^{-29996.5/T} C_{Ac}^{1.6} \left(\frac{Kg}{Lmin} \right) \quad (10)$$

Expresión de velocidad para la formación de Xilosa.

$$V_X = 6.92 \cdot 10^{17} e^{-9899.8/T} C_{Ac}^{4.63} \left(\frac{Kg}{Lmin} \right) \quad (11)$$

El valor de energía de activación determinado para la formación de xilosa es de 82.30KJ/mol, valor que según lo analizado por ^(3, 12), se encuentra en el rango de valores reportados para esta reacción que oscilan entre 80.30 y 102.00 KJ/mol.

3.2 Diseño de experimento del pretratamiento básico.

En el desarrollo experimental del pretratamiento básico se elaboró un diseño factorial 2³ y se evaluó la influencia de las diferentes variables de operación. Los niveles de las variables fueron seleccionados a partir de resultados previos de ^(8, 9).

Variables independientes:

X₁: inverso de la temperatura (1/T): 195°C (+) - 175°C (-)

X₂: % (v/v) de etanol: 30 % (+) - 10 % (-)

X₃: % (v/v) de hidróxido de sodio (NaOH): 3.0% (+) - 1.5% (-)

Variables dependientes:

Glucosa formada, Xilosa degradada o Lignina liberada, según el caso tratado.

En la Tabla 4 se muestra la matriz experimental planteada y la Glucosa (Gf), Xilosa (Xf) y Lignina (Lf) medidas al final del pretratamiento; tomando como base de cálculo 100 Kg de material.

Tabla 4. Matriz experimental con los niveles de azúcares al final del pretratamiento básico.

Nro	X ₁	X ₂	X ₃	Gf(Kg)	Xf(Kg)	Lf(Kg)
1	(-)	(-)	(-)	68.00	10.1	26.2
2	(-)	(+)	(-)	64.30	8.4	27.9
3	(-)	(-)	(+)	62.86	8.2	27.9
4	(-)	(+)	(+)	63.50	7.9	27.6
5	(+)	(-)	(+)	66.22	7.6	26.4
6	(+)	(+)	(+)	67.30	6.1	26.6
7	(+)	(-)	(-)	67.2	6.5	27.1
8	(+)	(+)	(-)	66.2	4.9	28.8

3.2.1 Aproximación de las expresiones de velocidad en el pretratamiento básico.

A partir de lo explicado en el epígrafe 2.5, se determinaron los modelos de las expresiones de velocidad aproximada para la formación de la glucosa, la degradación de xilosa y la liberación de la lignina, los cuales se pueden observar en la Tabla 5.

Tabla 5. Modelos, coeficientes obtenidos y error relativo de las aproximaciones determinadas en el pretratamiento básico.

	Modelo	a ₀ (ln Ko)	a ₁ (-E _A /R)	a ₂ (m)	a ₃ (n)	Error (%)
Glucosa	$\ln V_G = 10.45 - 7660X_1 - 0.069X_2 - 0.79X_3$	10.45	7660	0.069	0.79	2.87
Xilosa	$\ln V_X = 19.67 - 9480X_1 + 0.389X_2 + 0.45 X_3$	19.67	9480	0.398	0.45	2.03
Lignina	$\ln V_L = -1.417 - 1280X_1 + 0.505X_2 - 0.203X_3$	-1.417	1280	0.505	0.20	0.80

A partir de los modelos obtenidos se aplicó la relación de linealidad del polinomio presentado en el epígrafe 2.5, ecuación (9) y las expresiones de velocidad para cada uno de los componentes son:

Expresión de velocidad para la formación de Glucosa

$$V_G = 3.45 \cdot 10^4 e^{-7661/T} C_{et}^{-0.069} C_{NaOH}^{-0.79} \left(\frac{Kg}{L \min} \right) \quad (12)$$

Expresión de velocidad para la degradación de Xilosa

$$V_X = 3.48 \cdot 10^8 e^{-9480/T} C_{et}^{0.389} C_{NaOH}^{0.45} \left(\frac{Kg}{L \min} \right) \quad (13)$$

Expresión de velocidad para liberación de Lignina

$$V_L = 0.2424 e^{-1280/T} C_{et}^{0.505} C_{NaOH}^{-0.203} \left(\frac{Kg}{L \min} \right) \quad (14)$$

El valor de la energía de activación de la reacción de desprendimiento de la lignina es de 10.64 KJ/mol, valor que según la comparación establecida por ^(3 y 12), se encuentra ligeramente por debajo de los reportados en la literatura que oscilan entre 24.98 y 34.26 KJ/mol; esto es debido a que la literatura se refiere a bagazo que no se han tratado y este del presente trabajo ya se trató antes en medio ácido, además que de que el efecto del vapor hace que aumente la difusividad, disminuyendo la misma.

4. Conclusiones

- El método diferencial de análisis de datos, aplicando la técnica de los mínimos cuadrados es factible en la determinación de las expresiones aproximadas de velocidad de los diferentes componentes de interés en las etapas de pretratamiento del bagazo.

- El orden de reacción determinado para la degradación de xilosa en el pretratamiento ácido es de 4.63.
- Para la liberación de lignina del pretratamiento básico el orden de reacción determinado por el mismo método es de 0.3.
- El valor de energía de activación determinado para la reacción de liberación de xilosa en el pretratamiento ácido está en el rango de los reportados en la literatura, mientras que en el pretratamiento básico se encuentra ligeramente por debajo, debido al efecto del vapor y de que ya fue tratado por vía ácida.

5. Bibliografía

1. Aguilar, R., Ramírez, J. and Garrote, G. 2002. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. *J. Food Engineering*, 55.
2. Carrasco, F. 1991. Fundamentos de la producción de furfural. *Afinidad*, 48, 183-189.
3. Cornes Y. Diseño de las etapas de pretratamiento e hidrólisis enzimática en operación discontinua a partir de las aproximaciones de las expresiones de velocidad obtenidas con resultados de laboratorio. Trabajo de Diploma, Universidad Central Marta Abreu de Las Villas. Departamento de Ingeniería Química.
4. Fengel, D. and Wegener, G. 1984. *Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlín: Walter de Gruyter.
5. Harris, E. E. 1952. Wood hydrolysis. In *Wood chemistry*.
6. Levenspiel, O. 1987. *Ingeniería de las reacciones químicas*, Barcelona, España.
7. Mesa, L. 2010. Estrategia investigativa para la tecnología de obtención de etanol y coproductos del bagazo de la caña de azúcar. Tesis en opción al título científico de Doctor en Ciencias Técnicas Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.
8. Mesa, L., González, E., Cara, C., González, M., Castro, E. and Mussatto, S. I. 2011a. The effect of organosolv pretreatment variables on enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. *Chemical Engineering Journal*, 168.3, 1157-1162.
9. Mesa, L., González, E., Romero, I., Ruíz, E., Cara, C. and Castro, E. 2011b. Comparison of process configurations for ethanol production from two-step pretreated sugarcane bagasse. *Chemical Engineering Journal*, 175, 185-191.
10. NREL 2004a. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass National Renewable Energy Laboratory. Golden, CO. LAP002.
11. NREL 2004b. Standard Method for Determination of Total Solids in Biomass. Procedimiento analítico de laboratorio LAP 001.
12. Ojito J. 2013. Aproximación de las expresiones cinéticas y diseño de las etapas de pretratamiento e hidrólisis enzimática del bagazo en régimen continuo. Trabajo de Diploma, Universidad Central Marta Abreu de Las Villas. Departamento de Ingeniería Química.
13. Ramírez, M. and Fraga, E. 2010. Comparative Modelling and Optimization of Different Pretreatment Technologies for Bioethanol Production. IV International Symposium on Chemistry (SIQ'2010) and II Latin-American Seminar on Life Cycle Analysis.
14. Smith, J. M. 1991. *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill Book Company. ISBN: 0-07-058710-8.