

EVALUACIÓN DEL TRATAMIENTO DE HIDRÓLISIS ÁCIDA DE LA PAJA DE TRIGO

EVALUATION OF TREATMENT OF DILUTE ACID HYDROLYSIS OF WHEAT STRAW

López Cartagena Víctor Miguel ¹

¹ Investigador junior, Carrera de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias y Tecnología - UAJMS

Dirección para correspondencia: Víctor Miguel López Cartagena, Avenida Guillermo Beltrán N° 2373, Barrio San Jerónimo, Tarija, Bolivia. Correo electrónico: mickycartagenadf@gmail.com

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es el de evaluar el tratamiento de hidrólisis ácida diluida de la paja de trigo (residuo lignocelulósico), realizada en autoclave, siendo un proceso inmerso en la producción de bioetanol.

Se realizó un pretratamiento mecánico llevando a cabo una molienda en un procesador eléctrico; posteriormente, se tamizó la muestra y se seleccionó el tamaño de partícula de 0.25 mm para la hidrólisis; la hidrólisis se llevó a cabo en autoclave, con una relación líquido-sólido de 10:1; en el diseño experimental se tomó en cuenta tres factores : tiempo (5 min y 10 min), temperatura (125°C y 135°C) y concentración de ácido sulfúrico (1% y 3%); concluida la hidrólisis se filtró y del filtrado (hidrolizado) se determinó la concentración de azúcares reductores mediante el método Fehling-Causse-Bonnans, donde se pudo concluir que la condición más óptima en hidrólisis en autoclave fue de un tiempo de 5 min, concentración de ácido sulfúrico 3% y temperatura 125°C con una concentración de azúcares reductores de 2,89% (30.04g/l).

Palabras clave: paja de trigo-hidrólisis-azúcares reductores.

ABSTRACT

The aim of this study is to evaluate the treatment of dilute acid hydrolysis of wheat straw (lignocellulose residue), made in sterilization equipment, being immersed in the bioethanol production process.

Mechanical pretreatment was performed carrying out a grinding electrical processor; subsequently, the sample was sieved and the particle size of 0.25 mm was selected for hydrolysis; the hydrolysis is carried out in sterilization equipment, with a liquid-solid ratio 10: 1; in experimental design took into account three factors: time (5 min and 10 min), temperature (125C and 135C) and concentration of sulfuric acid (1% and 3%); completion of the hydrolysis was filtered and the filtrate (hydrolyzate) the concentration of reducing sugars was determined by Fehling-Causse-Bonnans method, where it was concluded that the optimum condition was autoclaved hydrolysis time of 5 min, concentration 3% sulfuric acid and temperature 125 ° C with a reducing sugar concentration of 2.89% (30.04g / l)

Keywords: wheat straw - hydrolysis -reducing sugars

INTRODUCCIÓN

El mundo encara el agotamiento progresivo de sus recursos energéticos basados mayoritariamente en combustibles no renovables. Al mismo tiempo, el consumo de energía aumenta a ritmos cada vez más crecientes. De otro lado, el consumo global de combustibles genera enormes cantidades de gases contaminantes que son liberados a la atmósfera. Este tipo de contaminación ha causado cambios en el clima del planeta, por lo que se ha convertido en una de las problemáticas que más preocupan a los gobiernos, las ONG's, las comunidades y la opinión pública en general. La única forma de encarar esta problemática es mediante recursos energéticos renovables (Sánchez y Cardona, 2005).

Las emisiones de CO₂ generadas por la producción y uso de biocombustibles son compensadas por la absorción de CO₂ durante el crecimiento de las plantas y de otros materiales vegetales, a partir de los cuales dichos combustibles se producen (Sánchez y Cardona, 2005).

Grandes cantidades de residuos vegetales y agroindustriales son generados y acumulados anualmente en la naturaleza en forma sólida, ocasionando serios problemas de contaminación ambiental y pérdidas de fuentes potenciales de alto valor agregado. Estos problemas traen consigo el aumento del interés de la comunidad científica en encontrar nuevas tecnologías para el aprovechamiento de los mismos en la obtención de productos de alto valor agregado. Dentro de estos residuos (subproductos) se encuentran la paja de trigo (Oficina Estatal de Información para el Desarrollo Rural Sustentable, 2010).

Se han desarrollado muchos tratamientos para hacer los materiales lignocelulósicos más susceptibles a la sacarificación (transformación de un polisacárido en un azúcar más sencillo, entre los cuales se encuentra la hidrólisis ácida (Jiménez et al, 2008).

La hidrólisis de los materiales lignocelulósicos ha sido intensamente investigada y desarrollada en la mayor parte del siglo XX; sin embargo, hasta el presente, diferentes problemas no han sido resueltos completamente.

Según SEDAG, 2014, las zonas productoras de trigo en Tarija son:

-Provincia Méndez: Huacata, Huancairo, Sella, Sella Méndez, Sella Cercado, Tarija Cancha, Tucumillas

-Provincia Cercado: San Pedro Buena Vista, San Pedro de Sola, Rincón de la Victoria, Junacas, Yesera, Micro cuenca del río Santa Ana, San Agustín, Alto España.

- Provincia Arce: Abra de la cruz, Huacanqui, Chalarmarca.

-Provincia Gran Chaco: Yacuiba, Villamontes y en parte en Caraparí.

-Provincia Avilés: Santa Bárbara, Colón Sud, Colón Norte, entre otros.

Según EMAPA, 2014, entre las variedades más cultivadas en la región se encuentran las siguientes: Variedad San Pedro, San Mateo, San Pablo, San Marcos, y la más cultivada la BR-18.

Como se pudo observar, existe una producción considerable de este cereal, lo que hace posible considerar su uso como alternativa de biocombustible a la paja de trigo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizó la hidrólisis química ácida diluida de la muestra paja de trigo variedad BR-18, de la zona Yesera Sud de la provincia Cercado del departamento de Tarija, considerando un diseño factorial de tres factores con dos niveles cada uno.

Cortado

El cortado se hizo de forma manual de 1 a 3 cm de corte de paja aproximadamente preparando la muestra para su posterior molienda.

Pretratamiento

Se llevó a cabo el pretratamiento físico, pulverizado mecánico de reducción a astillas (Sánchez y Cardona, 2005), donde se llevó a molienda la paja cortada (variedad BR-18) en un procesador eléctrico por un tiempo aproximado de 10 min.

Cuadro 1. Pre tratamiento de Materiales lignocelulósicos

N °	METODO	PROCEDIMIENTO /AGENTES	Observaciones	Ejemplo de material	Referencia
PRETRATAMIENTO FISICOS					
1	Pulverización mecánica	Reducción a astillas, trituración y molienda.	Molinos: Vibratorio de bolas (tamaño final: 0,2 - 0,3 mm), de cuchillas o martillo (tamaño final de 3-6 mm)	Residuos de madera y forestales (paja, madera dura) desechos de maíz bagazo de caña, Timothy alfa.	Sun Cheng 2002: Rivers Y Enert 1988; Cadoche y Lopez 1989 Papatheofanoes et al ...,1998, Alvo y Belkacemi 1997.
2	Pirolisis	T> 300°C	Formación de compuestos volátiles y carbón. Residuos de la Pirolisis pueden someterse a hidrolisis suave. (IN H2SO4, T= 79°C, 2,5 h) Para producir 80 85% AR(> 50% de glucosa) puede realizar al vacío a 400°C 1 mm de Hg 20 min (algodón de desecho)	Madera algodón de desecho	Sun Cheng 2002 Kaar et al 1998. Monnuizzaman 1996 De Bari et al.. 2002 Heitz et al 1987. Soderstrom et al 2003 Lynd et al 2002
PRETRATAMIENTO FISICO - QUIMICO					
1	Explosión a vapor	Vapor saturado a 160 – 260°C, P= 0,69 – 4,85 MPa Por varios segundos o minutos, luego descompresión hasta presión atmosférica.	Altas concentraciones de solido, Hidrolisis del 80 – 100% de la hemicelulosa, destrucción de inhibidores se requiere posterior lavado con agua. Al combinarse con H2SO4 o SO2 o CO2 mejora la eficiencia de la posterior hidrolisis enzimática, disminuyendo inhibidores. Reducción de tamaño con menor gasto energético comparado con pulverización. Ocurre cierto despolimerización de la celulosa. La lignina no se solubiliza o lo hace muy poco pero se redistribuye.	Bagazo, madera blanda, paja de arroz, madera de aspen madera de eucalipto	Sun Cheng 2002
2	Agua líquida caliente (LHW)	Agua caliente presurizada T 160 – 230°C 1 – 4,6 min	Concentración de solido <20%Ocurre cierta despolimeración de la celulosa. Hidrolisis de 80 - 100% de la hemicelulosa.>50% oligomeros . Solubilizarían parcial de la lignina (20-50%) Conversión durante la hidrolisis de celulosa>90%. Bajo o nula formación de inhibidores.	Bagazo de caña	Lynd 1996, Laser et al 2002, Lynd et al 200
3	Explosión de fibra con amoníaco (AFEX)	Dosis de 1 – 2Kg de amoníaco/kg de biomasa seca 90 C 30 min.	Se requiere recuperación de amoníaco no produce inhibidores . Conversión de hidrolisis de celulosa >90%(bagazo de hierba de Bermuda) . Para biomas con alto contenido de lignina. No es muy eficiente (conversión <50%) Ocurre cierta despolimerización de la celulosa Hidrolisis del 60% de la hemicelulosa en dependencia de la humedad mas del 90% oligomeros. Ocurre cierta solubilidad de la lignina (-10 -20%).	Materiales herbáceos (paja de trigo y cebada cascarilla de arroz , desechos de maíz switgersass), residuos solido urbanos papel periódico alfalfa, astillas de aspen y bagazo.	Sun Cheng 2002, Dale et al 1996, Lynd et al 2002
4	Explosión con CO2	Dosis de de ukg /kg de fibra p=5,62 MPa	Conversión a glucosa durante la hidrolisis de celulosa>75% (alfalfa) No forma compuestos inhibitorios.	Alfalfa papel reciclado bagazo de caña	Sun Cheng 2002

Fuente: Sánchez y Cardona, 2005

Concluida la molienda se llevó la muestra a tamizar en un tamizador que contiene mallas de acero inoxidable de 5, 4, 2, 1, 0.5, 0.25, 0.063 mm de diámetro y de un plato receptor de muestra; se tamizó por espacio de 15 minutos. Se utilizó para la hidrólisis menor a 1 mm (Fonseca, et al, 2006), optando por el tamaño de 0.25 mm.

Hidrólisis

Se realizaron pruebas preliminares con el propósito de fijar variables para el diseño factorial del presente proyecto.

Se tomó en cuenta la relación líquido-sólido trabajando con una relación de 30:1 y 10:1, así como también temperaturas de 125°C y 135°C debido que se encuentran dentro del intervalo (120-160°C) (Sánchez y Cardona, 2005), llevando a cabo la hidrólisis en el autoclave que según las especificaciones del equipo tiene un límite de temperatura máxima de 139 °C, lo que explica la selección de las temperaturas de trabajo anteriormente citadas y a concentraciones de 1%, 3% y 6%, y tiempos de reacción de 5, 10, 15, 30, 60 min..

Una vez fijadas las variables, se pesó la cantidad de 7 g de muestra de paja de con 70 ml del ácido, se empaquetó los matraces Erlenmeyer de

manera correcta antes de llevar a cabo la reacción en el autoclave.

Filtración

Posteriormente, culminada la fase de hidrólisis, se procede a filtrar con una bomba de vacío modelo a una presión de vacío de 40 kPa por un tiempo aproximado de 20 minutos y el residuo se enjuaga con agua destilada para remover posibles azúcares que se hayan quedado en él.

Se toma una pequeña muestra del hidrolizado y se procede a medir los °Brix en un refractómetro, luego a los hidrolizados se le hará la determinación de azúcares reductores.

Determinación de azúcares reductores

La determinación de azúcares reductores se hizo mediante el método de Fehling-Causse-Bonnans, o método de reducción del cobre, que consiste en la oxidación de los azúcares, reduciendo el Cu+2 presente en el licor de Fehling a Cu+1, seguido de una titulación con KMnO4 en un medio ácido.

RESULTADOS

Análisis proximal

En la tabla 1 se muestra los resultados del análisis proximal de la materia prima.

Tabla 1. Análisis Proximal

COMPONENTE	COMPOSICIÓN (%)
Cenizas	5.87
Fibra	34.84
Materia Grasa	0.47
Hidratos de carbono	51.68
Humedad	5.70
Proteína total (Nx6.25)	1.44

Fuente: Elaboración propia

Análisis Granulométrico

En la tabla 2 se muestra el análisis granulométrico,

importante para la selección del tamaño de partícula adecuado para la hidrólisis

Tabla 2. Análisis Granulométrico

MALLA	MASA (g)	PORCENTAJE (%)
Rechazo 0,063mm	1,7	1,12
Rechazo 0,25mm	30,6	20,18
Rechazo 0,5mm	23,9	15,76
Rechazo 1 mm	19,52	12,87
Rechazo 2 mm	73,9	48,73
Rechazo 4 mm	0,35	0,23
Rechazo 5 mm	1,68	1,11
TOTAL	151,65	100,00

Fuente: Elaboración propia

Según Fonseca et al, 2006, el tamaño de muestra para residuos lignocelulósicos a usar en la hidrólisis debe ser menor a 1mm; se puede observar una mínima cantidad del último tamiz (1,12%) y que el de 0.5 mm (15.76%) es menor en porcentaje comparando con el tamaño de 0.25

mm (20.18%), el cual este último se tomó en cuenta para la hidrólisis.

Análisis de los hidrolizados de paja de trigo

En la tabla 3 se tienen los datos de la medición de los grados Brix y pH de las hidrolizados.

Tabla 3. pH y °Brix de los Hidrolizados de paja de trigo

Muestra	c(%)	T(°C)	t(min)	°Brix	pH
1	1	125	5	4,3	1,05
2	3	125	5	7,5	0,53
3	1	135	5	4,4	0,86
4	1	125	10	4,4	0,9
5	3	135	10	6,4	0,55
6	1	135	10	4,5	1,01
7	3	125	10	6,6	0,69
8	3	135	5	6,1	0,47
9	1	125	5	4,3	1,01
10	3	125	5	7,2	0,54
11	1	135	5	4,2	0,85
12	1	125	10	4,4	0,93
13	3	135	10	6,4	0,58
14	1	135	10	4,7	1,06
15	3	125	10	6,5	0,72
16	3	135	5	6,3	0,48

Fuente: Elaboración propia

Resultados de Azúcares reductores
Tabla 4. Resultados de Azúcares Reductores

Muestra	c (%)	T (°C)	t (min)	Azúcares reductores (%)
1	1	125	5	2,24
2	3	125	5	2,89
3	1	135	5	2,36
4	1	125	10	2,77
5	3	135	10	2,85
6	1	135	10	2,77
7	3	125	10	2,69
8	3	135	5	2,87
9	1	125	5	2,4
10	3	125	5	2,87
11	1	135	5	2,35
12	1	125	10	2,76
13	3	135	10	2,82
14	1	135	10	2,77
15	3	125	10	2,65
16	3	135	5	2,84

Fuente: Elaboración propia

Análisis de Varianza
Tabla 5. Datos para el Análisis de Varianza

N° ensayo	Factores			Variable respuesta
	Concentración (%)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Azúcares reductores (%)
1	-1	-1	-1	2,24
2	1	-1	-1	2,89
3	-1	1	-1	2,77
4	1	1	-1	2,69
5	-1	-1	1	2,36
6	1	-1	1	2,79
7	-1	1	1	2,77
8	1	1	1	2,75
9	-1	-1	-1	2,4
10	1	-1	-1	2,87
11	-1	1	-1	2,76
12	1	1	-1	2,65
13	-1	-1	1	2,35
14	1	-1	1	2,84
15	-1	1	1	2,77
16	1	1	1	2,82

Fuente: Propia a partir del SPSS 18.0

Tabla 6. Análisis de Varianza ANOVA (Porcentaje de azúcares reductores)

Origen	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Modelo corregido	,627a	6	,105	32,865	,000
Intersección	114,062	1	114,062	35862,414	,000
Concentración	,221	1	,221	69,453	,000
Tiempo	,096	1	,096	30,215	,000
Temperatura	,002	1	,002	,637	,445
Concentración * Tiempo	,303	1	,303	95,109	,000
Concentración * Temperatura	2,500E-5	1	2,500E-5	,008	,931
Tiempo * Temperatura	,006	1	,006	1,769	,216
Error	,029	9	,003		
Total	114,718	16			
Total corregida	,656	15			

a. R cuadrado = ,956 (R cuadrado corregida = ,927)

Fuente: Propia a partir del SPSS 18.0

Es posible señalar a las variables más significativas con un nivel de confianza del 95%, es decir, variables que poseen una significancia menor al 5% (0,05). La variable temperatura tiene un nivel de significancia mayor al 5% (0.445); por

tanto, queda descartada, así como sus interacciones, lo cual se realiza nuevamente el análisis de varianza con los factores concentración y tiempo.

TABLA 7. Análisis de Varianza ANOVA

Origen	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Modelo corregido	,619a	3	,206	68,264	,000
Intersección	114,062	1	114,062	37706,579	,000
Concentración	,221	1	,221	73,025	,000
Tiempo	,096	1	,096	31,769	,000
Concentración * Tiempo	,303	1	,303	100,000	,000
Error	,036	12	,003		
Total	114,718	16			
Total corregida	,656	15			

a. R cuadrado = ,945 (R cuadrado corregida = ,931)

Fuente: Propia a partir del SPSS 18.0

Se puede verificar que al 95% del nivel de confianza, las variables tiempo y concentración, así como sus interacciones sí son significativas.

Tabla 8. Coeficientes

Modelo	Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
	B	Error típ.	Beta		
1 (Constante)	2,670	,014		194,18 2	,000
Concentración	,117	,014	,580	8,545	,000
Tiempo	,077	,014	,383	5,636	,000
Conctiempo	-,137	,014	-,679	-10,000	,000

a. Variable dependiente: Azpc

Fuente: Propia a partir del SPSS 18.0

Por lo tanto, a partir de los coeficientes proporcionados en la Tabla III-14, la ecuación matemática es la siguiente:

$$\% \text{ Azúcares reductores} = 2,670 + 0,117 * c + 0,077 * t - 0,137 * c * t$$

Donde c es la concentración y t es el tiempo; a partir de esta ecuación se puede enunciar que a mayor concentración mayor es el porcentaje de azúcares reductores y de la misma manera a medida que aumenta el tiempo también aumenta el porcentaje de azúcares reductores; no sucede lo mismo con su interacción pues posee un coeficiente negativo.

DISCUSIÓN

Como resultado de los ensayos realizados, se obtuvo que la mayor concentración de azúcares reductores expresado en porcentaje fue de 2.89 % (30.04g/l) a una concentración de ácido sulfúrico 3% en un tiempo de 5 min a una temperatura de 125°C, siendo éstas las mejores condiciones del proceso, lo cual se recomienda realizar ensayos de la hidrólisis ácida manteniendo la cantidad de ácido sulfúrico diluido, aumentando la cantidad de paja de trigo.

Mediante el análisis estadístico con el programa SPSS 18.0 la variable temperatura se descarta al

no influir en gran manera en el proceso; puede explicarse debido a que se trabajó con intervalos de temperatura cercanos entre sí (125 y 135 °C), pero no fue posible trabajar a mayor temperatura por la limitación del equipo donde se llevó a cabo la hidrólisis.

El porcentaje de azúcares reductores en el hidrolizado tuvo un buen rendimiento, tomando en cuenta que se trabajó con intervalos de temperatura más cercanos al límite inferior permitido (120°C), posiblemente se podrá obtener rendimientos más altos de azúcares reductores utilizando mayores temperaturas pero esto no fue posible debido a las limitaciones del autoclave.

Durante la hidrólisis es probable que se haya podido degradar una parte de los azúcares reductores en otros compuestos, principalmente los monosacáridos de la hemicelulosa, lo cual se aconseja llevar a cabo un análisis del hidrolizado si contiene otros compuestos ajenos a los azúcares reductores, compuestos que pueden estar presentes debido a la posible degradación de los azúcares durante la hidrólisis química ácida.

BLIBIOGRAFIA

Abril, A. J. (2010). Etanol a partir de Biomasa Lignocelulósica. [1er Taller Nacional de Etanol Celulósico]. Unión de Investigación-Producción de la Celulosa del Bagazo. La Habana (Cuba).

Álvarez, C. (2009). Biocombustibles: desarrollo histórico-tecnológico, mercados actuales y comercio internacional, en: *Economía Informa*, N° 359, pp 63-65.

Alvear M. R., Castillo C. R., Henao, D. L., Marimón, W., Tejada C. N., Tejada L. P., Villabona, A. (2009). Estudio de la Hidrólisis Ácida de cáscaras de naranja *Citrus Sinensis* para la obtención de Etanol. Memorias de IV Simposio Química Aplicada. Facultad de Ingeniería. Universidad de Cartagena. Cartagena de las Indias (Colombia).

Angulo, A. E., (2010). Efectividad de Microorganismos nativos en relación a *Aspergillus Niger*, *Clostridium Thermocellum* ATCC 27405 y *Zymomonas Mobilis* para la producción de Bioetanol a partir de Residuos de Sandía "*Citrullus Lanatus*" a Escala Piloto". Tesis. (Licenciada en

Bioteología). Escuela Politécnica del Ejército, Departamento de Ciencias de la Vida. Sangolquí (Ecuador).

Aroca, G. (2009). Estado del Arte de la Producción de Etanol LC. [Seminario Internacional "Impacto de la Producción de Biocombustibles" 15-17 de Abril, Itajubá, SP, Brasil.]. Universidad Católica de Valparaíso.

Barroso, M. (2010). Pretratamiento de Biomasa Celulósica para la obtención de Etanol en el marco de una Biorrefinería. Tesis. Universidad Politécnica de Madrid, Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Forestal. Madrid (España).

(ENA), Encuesta Nacional Agropecuaria, 2008. Bolivia: Superficie cultivada, producción y rendimiento. pp 67. Disponible en: http://www2.gobernacionlapaz.gob.bo/archivos/Sec_Deptal/SDPD/DID/Estadistica_Deptal/Agropecuario/Resultados_ENA_2008/EncuestaNacionalAgropecuaria2.pdf

Fonseca, E.V., Oviedo, A.M., Vargas, I.H., (2006). Hidrólisis ácida de sustratos residuales