

Estudio de la hidrólisis con ácido sulfúrico de la cáscara de arroz en condiciones moderadas

I. GONZÁLEZ VALDÉS Y R. LÓPEZ PLANES

Dpto. de Fermentaciones, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de la Habana, Cuba

Recibido: 10 de septiembre de 1980

Recibido: 1ro. de agosto de 1981

ABSTRACT. The hydrolisis of rice straw was studied in non agitated reactor with sulfuric acid. The experiments were statistically designed using sulphuric acid 5 and 10% at 80 and 100°C. The specific reaction constants were also statistically calculated, obtaining an activation energy of $16,7 \pm 1,0$ Kcal/mol and acid concentration order of $1,75 \pm \pm 0,22$. The best yield, among the studied condition, were acid 10% at 100°C during 240 minutes.

RESUMEN. En el presente trabajo se ha estudiado la hidrólisis con ácido sulfúrico de la cáscara de arroz en condiciones moderadas. Se desarrolló mediante un diseño estadístico (2²) efectuando la hidrólisis con ácido sulfúrico 5 y 10% a 80 y 100°C, durante distintos tiempos de reacción. Se determinaron estadísticamente las constantes efectivas de velocidad de reacción, obteniéndose una energía de activación de $16,7 \pm 1,0$ Kcal/mol y el orden de la concentración de ácido de $1,75 \pm \pm 0,22$. Se obtuvo el mejor rendimiento en azúcares reductores, dentro de las condiciones estudiadas, para ácido al 10% a 100°C a 240 minutos.

INTRODUCCION

La hidrólisis con ácidos diluidos de los residuos celulósicos, como por ejemplo cáscara de arroz, bagazo y meollo, permite obtener azúcares fermentables mediante levaduras, ricas en proteínas, que son utilizadas como suplemento de la alimentación animal¹⁻⁵.

En nuestro país se dispone anualmente de grandes cantidades de cáscara de arroz, aproximadamente 66,000 TM/año en 1981, que pueden ser utilizadas como fuente de energía para la fermentación y actualmente no tienen ningún otro uso fundamentalmente debido a su alto contenido de cenizas (17%)^{6,7}.

El objetivo del presente trabajo lo constituye la determinación de los rendimientos de azúcares reductores durante la hidrólisis de la cáscara de arroz con ácido sulfúrico diluido en distintas condiciones, así como la determinación de sus parámetros, cinéticos.

MATERIALES Y METODOS

Se utilizó cáscara de arroz de la Estación Central de Investigaciones de Arroz del Ministerio de la Agricultura, cuya composición se muestra en la Tabla I.

TABLA I

Composición de la cáscara de arroz

Componente	% en base seca
Hemicelulosa	8-9
Celulosa	37-40
Cenizas	17-18
Humedad	10-11
Lignina y otros Componentes	30-35

La hidrólisis se realizó con ácido sulfúrico al 5 y 10%, temperaturas de 80 y 100°C, durante tiempos de reacción desde 5 hasta 240 minutos. La solución de la concentración deseada se precalentó hasta la temperatura escogida la cual se controlaba en un termostato con glicerina, mezclándose en un reactor de vidrio sin agitación en la proporción de 100 ml por cada 3 g de cáscara de arroz con 10,3% de humedad. Transcurrido el tiempo de reacción se detenía el proceso enfriando rápidamente bajo agua. La cáscara residual se separó mediante filtración lavándose hasta pH neutro.

Las experiencias se realizaron de acuerdo con un plan factorial 2² de diseño estadístico^{8,9}.

Se determinaron azúcares reductores desdoblado y sin desdoblar los oligosacáridos mediante el método de Schoorl¹⁰.

Los pentosanos se determinaron al sólido residual espectrofotométricamente por el método de Jones¹¹.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las Figs. 1 y 2, muestran la formación de azúcares reductores desdoblado y sin desdoblar los oligosacáridos en las cuatro condiciones distintas del plan factorial 2². Se aprecia claramente un rápido incremento de la concentración de azúcares reductores en los primeros tiempos de la reacción, probablemente debido a la descomposición de la hemicelulosa más reactiva. Es de notar que aunque la concentración de hemicelulosa inicial es de sólo 85 mg/gcs se obtienen rendimientos de reductores muy superiores a este valor, inclusive del orden de 300 mg/gcs para las condiciones más enérgicas y las curvas manifiestan tendencias ascendentes aún para tiempos de 240 minutos, lo que señala sin dudas que la celulosa está siendo atacada apreciablemente, hecho que distingue favorablemente la cáscara de arroz del bagazo y el meollo y que señala sus magníficas cualidades como materia prima para la obtención de azúcares fermentables, aunque se debe estudiar con mayor detalle el efecto de la alta concentración de cenizas en la descomposición de los azúcares y el consumo de ácido.

Las Figs. 3 y 4 muestran la descomposición de pentosanos en las mismas condiciones experimentales, apreciándose claramente en el diagrama semilogarítmico de concentración residual de pentosanos contra tiempo, dos líneas rectas correspondiendo la primera a la descomposición de las hemicelulosas, llamadas H_A y que están constituidas por las hemicelulosas más reactivas llamadas A y las menos reactivas, llamadas B, que también se están descomponiendo. La segunda recta corresponde a la descomposición de las hemicelulosas menos reactivas llamadas H_B o B. Para una conc. de ácido de 5% y una temperatura de 80°C, sólo se observó la primera recta debido a lo poco enérgico del tratamiento.

Las constantes efectivas de formación de azúcares reductores fueron calculadas por la pendiente inicial, mediante la expresión:

$$k'_1 = \frac{\text{Azúcares Invirtiendo}}{\text{Tiempo} \cdot H_{A_0}} \text{ en min}^{-1}$$

donde H_{A_0} = conc. inicial de hemicelulosa = 85 mg/gcsi; aunque realmente debería considerarse los azúcares pontenciales fáciles de hidrolizar que no se han determinado pero parecen estar en el orden de 300-320 mg/gcsi (k''_{1A}).

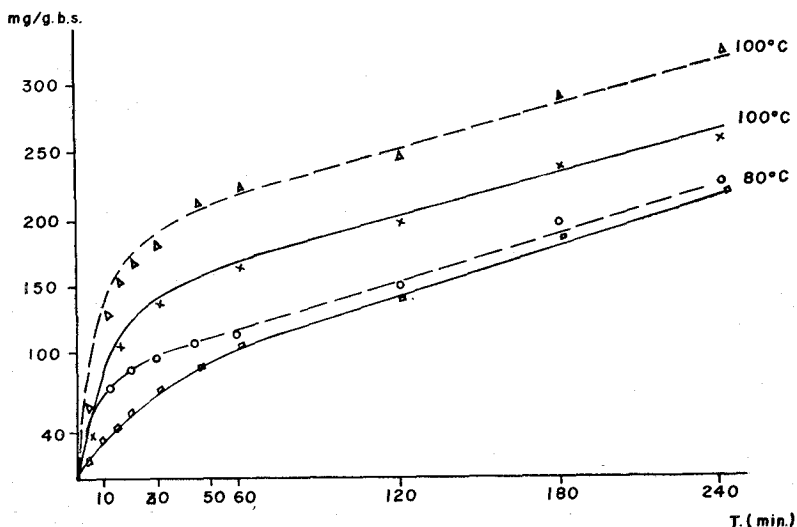


Fig. 1. Formación de azúcares reductores invirtiendo y sin invertir con ácido sulfúrico al 10%, 80° y 100°C

..... invirtiendo
 ————— sin invertir

Las constantes de descomposición de las hemicelulosas H_A , llamadas k_{1A} y las hemicelulosas B, llamadas k_{1B} fueron calculadas mediante regresión de las pendientes del diagrama semilogarítmico considerando que eran descomposiciones de primer orden. La Tabla II muestra estos resultados. Como es usual la desviación standard ha dado aproximadamente, cerca del 10% del valor de las constantes.

Se observa de esta Tabla que las constantes de formación de azúcares reductores por la pendiente inicial calculadas con H_{A_0} (k'_{1A}) han dado mayor que la descomposición de pentosanos lo que se debe a la formación simultánea de la celulosa, hecho que no ocurre, en estas condiciones, para el bagazo y el meollo¹.

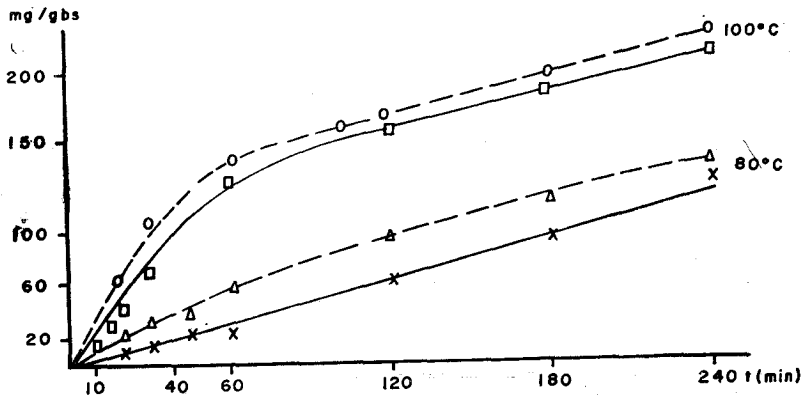


Fig. 2. Formación de azúcares reductores invirtiendo y sin invertir con ácido sulfúrico al 5%, 80° y 100°C

..... invirtiendo
 — sin invertir

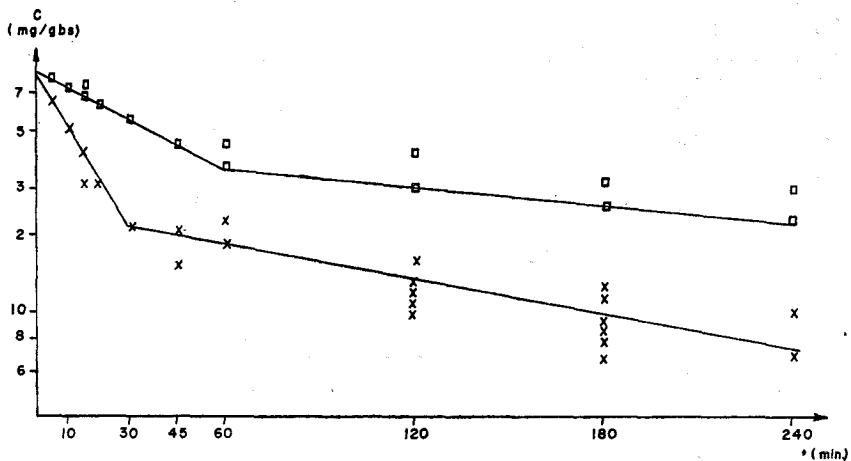


Fig. 3. Descomposición de pentosanos con ácido sulfúrico al 10%

× 100°C
 □ 80°C

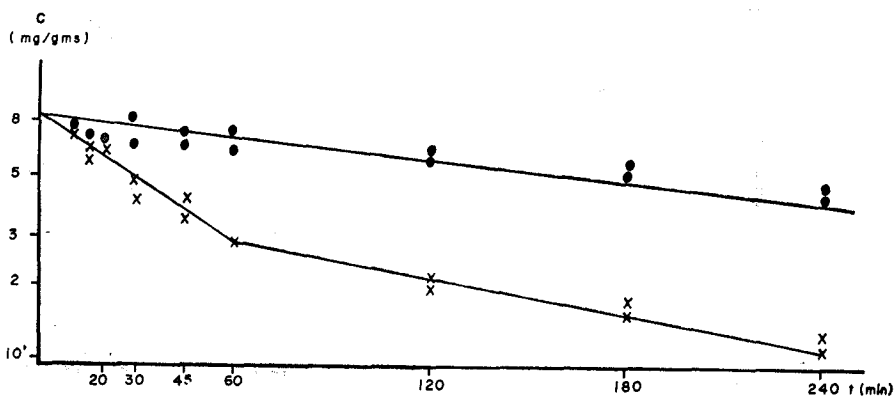


Fig. 4. Descomposición de pentosanos con ácido sulfúrico al 5%

X 100°C
● 80°C

TABLA II

Constantes efectivas de formación de reductores y Descomposición de pentosanos. min.⁻¹

Condiciones de reacción		$k'_{1A} \cdot 10^2$	$k''_{1A} \cdot 10^2$	$k_{1A} \cdot 10^2$	$k_{1B} \cdot 10^2$
5%	80°C	1,3	0,37	$0,33 \pm 0,02$	
10%	80°C	4,7	1,34	$1,30 \pm 0,09$	$0,3 \pm 0,07$
5%	100°C	4,1	1,20	$1,75 \pm 0,15$	$0,5 \pm 0,03$
10%	100°C	13,0	3,70	$4,80 \pm 0,50$	$0,9 \pm 0,16$

Si de manera aproximada calculamos k''_{1A} dividiendo entre la concentración estimada de azúcares potenciales fáciles de hidrolizar (aproximadamente 300 mg/gcsi) se obtienen valores semejantes o ligeramente menores a k_{1A} , lo que se debe al efecto de la formación de azúcares a partir de la celulosa.

Haciendo uso de la ecuación de Scholler¹²:

$$k = H_0 C_S^M \exp (-E/RT)$$

donde:

H_0 = Factor de frecuencia

M = Orden de la concentración de ácido (C_s)

E = Energía de activación (Cal/mol)

R = 1,98 cal/mol °K

Se calcularon los parámetros cinéticos H_0 , M y E con sus correspondientes desviaciones standards obteniéndose los valores que aparecen en la Tabla III.

TABLA III

Parámetros Cinéticos de la Hidrólisis con ácido sulfúrico de la cáscara de Arroz

Constante	$H_0 \cdot 10^{-7}$	M	$E(\text{Kcal/mol})$
k_{1A}	$6,03 \pm 0,71$	$1,75 \pm 0,22$	$16,7 \pm 1,0$
k_{1B}	$3,08 \pm 1,23$	0,85	14,1
k'_{1A}	$5,28 \pm 0,01$	$1,76 \pm 0,16$	$14,4 \pm 1,5$

Para k_{1B} no fue posible determinar las desviaciones standards de sus parámetros cinéticos debido a que no pudo determinarse el valor de la constante a 5% y 80°C.

Es de destacar que los valores de energías de activación obtenidos son bajos si se comparan con los obtenidos por otros autores¹ para la prehidrólisis del meollo y el bagazo ($E = 26-28$ Kcal/mol) aunque las constantes efectivas de velocidad de descomposición de pentosanos obtenidas por ellos son ligeramente mayores¹, lo que señala un menor efecto de la temperatura en la descomposición de las hemicelulosas de la cáscara de arroz.

Por otra parte, el orden de la concentración de ácido obtenido por López¹ fue aproximadamente de 1 a 1,1 mientras que nosotros hemos obtenido valores de 1,7 aproximadamente para las k_{1A} , esto podría señalar una mayor sensibilidad a la acción del ácido en las hemicelulosas de la cáscara de arroz, por lo que se recomienda trabajar a mayores concentraciones, si el análisis económico así lo permite.

Este efecto también podría deberse a la acción neutralizante de las cenizas de la cáscara de arroz, que son mayormente alcalinas, y consumen parte del ácido añadido, aunque para minimizar este hecho se trabajó con un hidromódulo y una concentración de ácido relativamente altas.

Los factores de frecuencia han dado bajos en comparación con los obtenidos para la prehidrólisis del bagazo ($= 10^{14}$) pero es necesario considerar que las energías de activación también dieron bajas.

Como es conocido, existe una fuerte correlación entre H_0 y E lo que hace que al bajar E también baje H_0 , este problema sólo puede resolverse mediante un diseño no lineal para calcular E y H_0 o minimizarlo aumentando el número de experiencias para calcular varios valores de k .

CONCLUSIONES

Los parámetros cinéticos calculados señalan un orden de la concentración de ácido elevado (aprox. 1,7). Las energías de activación dieron bajas comparadas con las obtenidas para la prehidrólisis del bagazo y meollo en iguales condiciones, aunque las constantes efectivas dieron ligeramente menores en la mayoría de los casos.

Se ha logrado obtener rendimientos de reductores superiores al 20%, lo que indica que parte de la celulosa está siendo atacada, esto señala las buenas perspectivas de la cáscara de arroz para ser utilizada en la hidrólisis química.

REFERENCIAS

1. LOPEZ PLANES R. Tesis de C.Sc. Centro Nacional de Investigaciones Científicas., Oct. 1975.
2. LÓPEZ PLANES R. *Revista CENIC Ciencias Físicas* 5, 153, 1974; 5, 169, 1974; 7, 193, 1976; 7, 207, 1976; 8, 29, 1977.
3. VEGUERA J. MA. Y CASAS A. *Revista de Ciencias Aplicadas*. Madrid, España 7, 142, 1953.
4. Depart. de Química Vegetal. Polit. Juando la Cierva. Val. España *Rev. Ciencias Aplicadas* 7, 22, 1953.

5. HAN Y. W. AND CALLIHAN C. D. *Applied Microbiology*. 27, 159, 1974.
6. GONZÁLEZ I. Informe Bibliográfico sobre Estudios de diferentes pretratamientos a materiales celulósicos. Inst. de Quim. y Biol. Exp. A.C.C. 1978.
7. ANGLADETTE A. El Arroz. Inst. del Libro. Ed. Blume. 1969.
8. BACON D. AND HENSON H. L. Statistical Design and Model Building Depart. of Chem. Eng. Queens Univ. Ontario, Canada, 1971.
9. LÓPEZ PLANES R. Notas de Estadística y Diseño Estadístico. Monografía CENIC, 1975.
10. BATES F. J. AND ASSOC. C-400. Polarimetry, Sacharimetry and Sugars Nat. Burbav of Standards of USA. Washington D.C. 192, 1942.
11. JONES H. L. *TAPPI*. 44, 10, 1961.