

Estudio cinético para la hidrólisis ácida de residuos de piña

PURATA-PÉREZ, Nora Alicia†*, ANTONIO-CRUZ, Rocío, SELVÁN-GARCÍA, Juana, LAZO-PRIEGO, Gabriela

Instituto Tecnológico de Villahermosa, Carretera Villahermosa-Frontera km 3.5, Cd. Industrial C.P. 86010

Recibido 12 de Abril, 2017; Aceptado 8 de Junio, 2017

Resumen

Este trabajo presenta un estudio cinético del comportamiento de la reacción de hidrólisis ácida de residuos de piña; para estos experimentos se utilizó como sustrato cáscara y bagazo de piña, los cuales se cortaron, se secaron al sol por 48 h y en estufa a 60°C por 10 h, se molieron en una picadora convencional y se tamizaron. Se realizaron 36 reacciones de hidrólisis ácida, con 1 g de sustrato, 15 mL de ácido sulfúrico al 4%, y tiempos de reacción de 10 hasta 180 min; los jarabes glucosados obtenidos se cuantificaron mediante la técnica de DNS de Miller utilizando un espectrofotómetro UV-Visible; los resultados muestran el tiempo necesario para la reacción así como el tiempo necesario para una máxima conversión a las condiciones del estudio. Se evaluaron los resultados por los métodos cinéticos diferencial e integral suponiendo que la formación de azúcares es la única reacción, se obtuvo un orden de reacción de 1.5 por ambos métodos.

Cinética, velocidad, hidrólisis, DNS

Abstract

This paper presents a kinetic study of hydrolysis acid of waste pineapple, for this experiments was used as substrate rind and pulp of pineapple, which is cut, dried in the sun for 48 h and at furnace at 60°C for 10 h, they were ground in a conventional chopper and sieved. Were 36 reactions of acid hydrolysis with 1 g of substrate, sulfuric acid 4%, 15 mL, and reactions time from 10 to 180 min; the glucose syrup obtained were quantified using the technique of DNS by Miller using a UV-Visible spectrophotometer. The results show the necessary time for the reaction as well the time required for a maximum conversion to the conditions of the study. The results were evaluated by differential and integral kinetic methods assuming the formation of sugar is the only reaction, a 1.5 reaction order was obtained by both methods. .

Cinética, hidrólisis, DNS

Citación: PURATA-PÉREZ, Nora Alicia, ANTONIO-CRUZ, Rocío, SELVÁN-GARCÍA, Juana, LAZO-PRIEGO, Gabriela. Estudio cinético para la hidrólisis ácida de residuos de piña. Revista de Operaciones Tecnológicas 2017. 1-2:5-12

† Investigador contribuyendo como primer autor.

*Correspondencia al Autor Correo Electrónico: npurata@itvillahermosa.edu.mx

Introducción

En la actualidad la generación de alternativas energéticas distintas a las ya convencionales obtenidas principalmente de la explotación del petróleo, ha conllevado al uso de materias primas naturales dando lugar a los llamados biocombustibles dentro de los cuáles destaca el bioetanol. Ello ha surgido a raíz de la necesidad de proteger el medio ambiente, preservar los recursos tanto renovables como no renovables y maximizar el potencial de uso de productos agrícolas, y en especial de los subproductos que estos generan al someterlos a distintos procesos agroindustriales, cuya disposición final es un gran problema ambiental. De estos subproductos ó residuos en su mayoría corresponden a biomasa lignocelulosa rica en polímeros de celulosa y hemicelulosa entre 75-80%, los cuales pese a su dificultosa degradación, es posible mediante procesos químicos, físicos y/o biológicos desdoblarlos a azúcares monosacáridos para su posterior conversión a etanol. Las apuestas en investigación están dirigidas al estudio e incursión de pretratamientos viables tanto en proceso como económicamente para este tipo de materias primas, y el uso de microorganismos, hongos y/o bacterias modificadas, combinadas, etc., para la potencialización de estas en la fermentación de azúcares y posterior obtención de bioetanol.

La hidrólisis ácida es un paso importante en la conversión de los residuos a bioetanol.

Justificación

En el laboratorio de investigación del Instituto Tecnológico de Villahermosa se realiza el proyecto obtención de bioetanol a partir de los residuos de piña, una de las etapas de este proyecto es la hidrólisis ácida de los residuos de los resultados obtenidos se encuentra que la reacción tiene un máximo rendimiento a azúcares reductores a la tercera hora de reacción; es por ello que se cuestiona la forma en que la reacción se realiza por ello se propone este trabajo que intentará encontrar los parámetros cinéticos de la reacción que expliquen el fenómeno mencionado.

Para el estudio del proceso de diseño de un reactor químico se requieren datos experimentales. Estos datos precisan de la mayor exactitud posible, así como múltiples repeticiones para cimentar la fiabilidad de los resultados y garantizar precisión a manera de evitar errores en los cálculos que se realizan una vez que la parte experimental está finalizada.

Objetivos

Objetivo General

Evaluar mediante los métodos diferencial e integral los datos experimentales obtenidos en reacción de hidrólisis ácida de residuos de piña.

Objetivos específicos

- Obtener los datos experimentales de la reacción de hidrólisis de residuos de piña.
- Evaluar los datos experimentales mediante los métodos diferencial e integral.
- Proponer un modelo cinético para la reacción de hidrólisis ácida de residuos de piña

Marco Teórico

Las técnicas actuales de producción de etanol a partir de cereales y frutas de presentan el problema de la seguridad alimentaria. Sin embargo en el mundo se producen aproximadamente 1600 millones de toneladas por año de residuos sólidos, los cuales generan graves problemas, no sólo por el deterioro progresivo del medio ambiente, sino también desde el punto de vista económico puesto que los costos de recolección, transporte y disposición final son cada vez mayores (Uyazán & Gil, 2003).

El bioetanol de tercera generación se puede obtener a partir de jarabes glucosados producidos en la hidrólisis de residuos lignocelulósicos. Una de las principales fuentes de la cual se puede obtener jarabe glucosado son las cáscaras de frutas que en su gran mayoría son consideradas biomasa desvalorizadas (Rincón, Vásquez, & Padilla, 2005).

La hidrólisis ácida es un proceso químico que emplea catalizadores ácidos para transformar las cadenas de polisacáridos que forman la biomasa (hemicelulosa y celulosa) en sus monómeros elementales. Este tipo de hidrólisis utiliza diferentes clases de ácidos: sulfuroso, clorhídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico y fórmico (Galbe & Zacchi, 2002). Siendo solamente usados a nivel industrial los ácidos clorhídrico y sulfúrico. Los métodos industriales de hidrólisis ácida se agrupan en dos tipos: los que emplean ácidos concentrados (10-30%), trabajan a bajas temperaturas (170-190°C) y mayor tiempo de residencia; y los que utilizan ácidos diluidos (1-5%), a temperaturas más altas (160-240°C), y tiempo de reacción de 6-12 segundos. La principal reacción que ocurre durante el pretratamiento ácido es la hidrólisis de hemicelulosa, especialmente xilano como glucomanano.

La hemicelulosa puede ser sometida a reacciones hidrolíticas produciendo monómeros, como furfural, HMF y otros productos (Sanchez R, Gutiérrez M., Muñoz H., & Rivera B., 2010; Sanchez R, Gutiérrez M., Muñoz H., & Rivera B., 2010).

La reducción de tamaño de partículas lleva a un aumento de superficie específica y una reducción del grado de polimerización. El incremento del área superficial específica, reduce el grado de polimerización, este es un factor que incrementa los rendimientos de la hidrólisis entre el 5-25% (dependiendo de la clase de biomasa, clase y duración de la molienda), también se disminuye el tiempo de digestión entre el 23-59% (así se incrementa la velocidad de la hidrólisis).

La velocidad de una reacción homogénea se define como el cambio de número de moles (debido a la reacción) de un reactante o un producto, por unidad de tiempo y unidad de volumen de la mezcla reaccionante. Con las restricciones mencionadas anteriormente, la velocidad de producción de una especie i puede expresarse mediante la ecuación 1.

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt} \quad (1)$$

Donde n_i y C_i son el número de moles y la concentración de la especie química i . Si i es un producto, r_i será positiva; para un reactante, r_i es negativa.

Metodología de Investigación

Tipo de Investigación

Este trabajo muestra los resultados de una investigación experimental debido a que se aplican experimentos “puros”, y se reúnen los tres requisitos fundamentales:

1) manipulación de una o más variables independientes; 2) medición el efecto de la variable independiente sobre la variable dependiente; y 3) validarse interna de la situación experimental.

Preparación del sustrato

Los residuos de piña (cáscaras y bagazo) recolectados del Mercado Pino Suárez del municipio Centro; se cortaron y se secaron al sol por 48 h, después en estufa por 24 h y por último se molieron en una picadora convencional y se guardaron hasta su uso.

Hidrólisis ácida

Para experimentos de hidrólisis de residuos de piña se pesó un gramo de muestra y se depositó en el matraz, se añadieron 20 ml de H_2SO_4 al 4% y se mezclaron; se colocó en un baño a reflujo a $121^\circ C$ el tiempo requerido (Aradillas, 2012) (Aradillas, 2012). Este proceso se repitió 18 veces con la única variante del tiempo, empezando con un tiempo de reacción de 10 min y se le fue aumentando de 10 min en cada experimento hasta llegar a 180 min en el último. Al término de la reacción se dejó enfriar, se filtró y se neutralizó a un pH de 7.0 con hidróxido de sodio saturado. Se registra el volumen total de cada muestra. Cada experimento se realizó por duplicado. El experimento "0" se realizó para evaluar la concentración inicial de azúcares reductores.

Cuantificación del grado de reacción

El contenido de azúcares reductores presentes en los jarabes hidrolizados se determinó utilizando el método del ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) con dextrosa como estándar.

La cuantificación consistió en agregar 1.0 mL del reactivo de DNA a un volumen de 1 mL de la muestra del jarabe hidroloizado de residuos de piña, se calentó a ebullición por 20 min, se aforo a 10 mL y se determinó la absorbancia en el espectrofotómetro a 575 nm (Miller, 1959).

Con los datos obtenidos se calculó la cantidad de azúcares reductores totales de acuerdo a la ecuación que se obtuvo de la elaboración de la curva estándar de dextrosa, donde la variable dependiente (y) es la cantidad de azúcares reductores totales y la variable independiente es la absorbancia de tal muestra (x) (Aradillas, 2012), (Bello G., Callera B., & Díaz M., 2006), (Bibián L. & Rojas R.).

Estudio cinético

Para cada una de los experimentos se determinó el porcentaje de conversión en base a la cantidad de residuo utilizado en cada experimento (1 g). Se aplicó el método diferencial para encontrar los parámetros cinéticos, se ajustaron las ecuaciones para evaluar la aparición de productos en lugar de desaparición de reactivos. Se probaron varios órdenes de reacción por el método diferencial ($n=0$, $n=0.5$ hasta $n=3$) mediante las ecuaciones de la tabla 1. Posteriormente por el método integral se probaron los órdenes $n=1$, $n=1.5$ y $n=2$ mediante las ecuaciones integradas de la tabla 2. Estos cálculos se realizaron en una hoja de cálculo de Excel (Piloto R., Sierens, & Verhelst, 2009), (Hernández, y otros, 2015).

| Orden "n" | Ecuación |
|-----------|-----------------------------|
| 0 | $k = R_A$ |
| 0.5 | $k = \frac{R_A}{C_A^{1/2}}$ |
| 1 | $k = \frac{R_A}{C_A}$ |
| 1.5 | $k = \frac{R_A}{C_A^{3/2}}$ |
| 2 | $k = \frac{R_A}{C_A^2}$ |
| 2.5 | $k = \frac{R_A}{C_A^{5/2}}$ |
| 3 | $k = \frac{R_A}{C_A^{1/2}}$ |

Tabla 1 Ecuaciones para el método diferencial.

| Orden "n" | Ecuación integrada |
|-----------|---|
| 0 | $kt = C_A - C_{A0}$ |
| 0.5 | $0.5kt = \sqrt{C_A} - \sqrt{C_{A0}}$ |
| 1 | $kt = \ln \frac{C_A}{C_{A0}}$ |
| 1.5 | $kt = \frac{2}{\sqrt{C_{A0}}} - \frac{2}{\sqrt{C_A}}$ |
| 2 | $kt = \frac{1}{C_{A0}} - \frac{1}{C_A}$ |
| 2.5 | $kt = \frac{2}{3\sqrt{C_{A0}^3}} - \frac{2}{3\sqrt{C_A^3}}$ |
| 3 | $2kt = \frac{1}{C_{A0}^2} - \frac{1}{C_A^2}$ |

Tabla 2 Ecuaciones para el método integral.

Resultados

Se realizaron 36 experimentos de la hidrólisis de piña de acuerdo a la metodología ya explicada, la única variante fue el tiempo, a los jarabes obtenidos se les cuantificó los azúcares reductores, cada experimento se midió por duplicado, para cada experimento se promediaron las repeticiones.

Para hallar la concentración de azúcares en miligramos por gramo de muestra primero se utilizó la ecuación obtenida de la curva patrón del DNS de Miller (figura 2), donde x es el valor promedio de la absorbancia de cada muestra obteniéndose la concentración de azúcares en mg/L, multiplicándose por el factor de dilución.

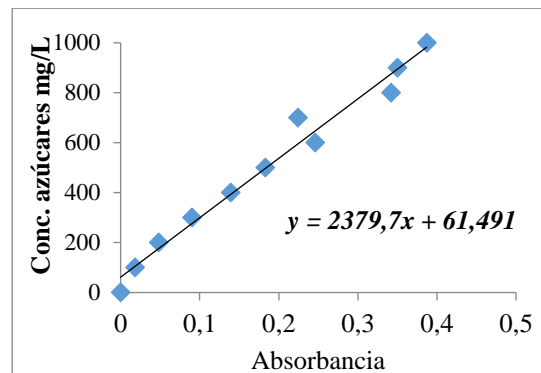


Figura 1 Curva de calibración del DNS

El resultado anterior se multiplica por el volumen final medido después de realizar la neutralización de la muestra además de dividir dicho cálculo entre 1000 para la conversión de unidades, así se tiene la concentración de azúcares en mg/g muestra.

Los resultados de los 36 experimentos se grafican en la figura 2.

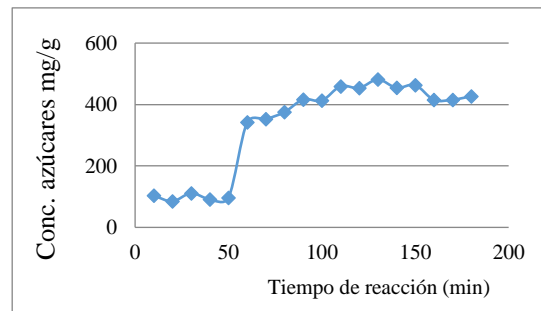


Figura 2 Gráfica de los azúcares reductores contra tiempo.

Como se observa en la figura 1, la reacción de hidrólisis requiere de una hora de activación, los primeros experimentos no muestran incremento en su rendimiento, manteniéndose constantes; a partir de los 60 minutos de reacción, se observa un incremento en la conversión y la reacción tiene su máximo de conversión a los 130 min de reacción, después de ese tiempo la concentración de azúcares disminuye. Debido a este fenómeno se decidió trabajar solo con los experimentos realizados hasta los 130 min de reacción.

Para realizar este estudio cinético se hicieron las siguientes consideraciones:

1. Se supuso que la única reacción que ocurre es la de formación de azúcares reductores, no tomando en cuenta la formación de subproductos como el furfural, la lactona entre otros.
2. Se consideró 90 mg/g de muestra como la concentración de azúcares iniciales, esto es la cantidad de azúcar que contiene el sustrato ($CA_0=90$ mg/g).

Se seleccionaron algunos de los resultados obtenidos experimentalmente y se evaluaron de acuerdo a las ecuaciones del método diferencial para el cálculo de la constante de velocidad de reacción, en la tabla 3 se presentan los experimentos utilizados, la velocidad promedio (r_a) calculada mediante la ecuación 6, el rendimiento de la reacción medido como la concentración de azúcares por gramo de sustrato (mg/g).

| t/(min) | Conc./ (mg/g) | $R_A/(mg/(gmin))$ |
|---------|---------------|-------------------|
| 0 | 97.4 | 0 |
| 60 | 342.1 | 4.0774 |
| 70 | 352.8 | 1.0722 |
| 80 | 375.4 | 2.2583 |
| 90 | 416.3 | 4.0859 |
| 110 | 459.3 | 2.1541 |
| 130 | 481.4 | 1.1025 |

Tabla 3 Velocidad media de reacción.

En la tabla 4 se muestran los resultados obtenidos al evaluar los datos experimentales por el método diferencial, haciendo un análisis de estos resultados se observa que para $n=1.5$ los datos tienen mayor concordancia.

| n=0 | n=0.5 | n=1 | n=1.5 | n=2 | n=2.5 |
|-------|--------|--------|--------|----------|----------|
| 4.077 | 0.2205 | 0.0119 | 0.0006 | 3.48E-05 | 1.88E-06 |
| 1.072 | 0.0571 | 0.0030 | 0.0002 | 8.61E-06 | 4.59E-07 |
| 2.258 | 0.1166 | 0.0060 | 0.0003 | 1.60E-05 | 8.27E-07 |
| 4.086 | 0.2003 | 0.0098 | 0.0005 | 2.36E-05 | 1.16E-06 |
| 2.154 | 0.1005 | 0.0047 | 0.0002 | 1.02E-05 | 4.76E-07 |
| 1.102 | 0.0502 | 0.0023 | 0.0001 | 4.76E-06 | 2.17E-07 |

Tabla 4 Valores de k por método diferencial.

Los mismos resultados se evaluaron con las ecuaciones integradas, los resultados se presentan en la tabla 5, donde se confirma que el orden de reacción para la hidrólisis de los residuos de paja es de 1.5. Sacando un promedio de los valores de k, se tiene que es de 0.235 mg/(gminuto).

| n=0 | n=1 | n=1.5 | n=2 |
|--------|--------|--------|--------|
| 4.0774 | 0.0209 | 0.2875 | 0.0001 |
| 0.1532 | 0.0004 | 0.2546 | 0.0001 |
| 0.2823 | 0.0008 | 0.2376 | 0.0001 |
| 0.454 | 0.0011 | 0.234 | 0.0001 |
| 0.3917 | 0.0009 | 0.2102 | 0.0001 |
| 0.1696 | 0.0004 | 0.1857 | 0.0001 |

Tabla 5 Valores de k por método integral.

Conclusiones

En este estudio se obtuvo el resultado esperado, mostrando una tendencia al incremento en relación al tiempo. Dichos resultados no fueron obtenidos de manera inmediata, ya que las primeras muestras mostraban resultados con error y fue necesario repetir experimentos con mayor escrutinio. Luego de repetir, esta vez con éxito, pudo llegarse a una conclusión satisfactoria respecto al orden de reacción, que fue $n=1.5$ y la ecuación de velocidad ya antes mencionada en la última parte del capítulo anterior. Las pruebas de hidrólisis son metódicas, no exentas de errores y es por ello que debe cotejarse con repeticiones y muestras divididas que se verifican dos veces para mayor fiabilidad.

Finalmente se realizaron los cálculos pertinentes para obtener el resultado con el menor margen de error, asegurando así una respuesta satisfactoria.

Referencias

Aradillas, O. (2012). *Hidrólisis de residuos de piña*. Tesis de Licenciatura, Instituto Tecnológico de Villahermosa.

Bello G., D., Callera B., E., & Díaz M., Y. (2006). Determinación de azúcares reductores totales en jugos mezclados de caña de azúcar utilizando el método del ácido 3,5 dinitrosalicílico. *ICIDCA*, Consultado el 24 octubre del 2016 en; <http://www.redalyc.org/pdf/2231/223120664006.pdf>.

Bibián L., M., & Rojas R., M. A. (s.f.). Determinación de azúcares reductores por la técnica de Miller (DNS). *Consultado el 1 de agosto del 2012 en: <https://es.scribd.com/doc/56421369/DETERMINACION-DE-AZUCARES-REDUCTORES-POR-LA-TECNICA-DE-MILLER>*.

Galbe, M., & Zacchi, G. (2002). A review of the production of ethanol from softwood. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 59, 618-628.

Hernández, I., Alejo, K., Méndez, L., García, A., Córdova, A., & García, A. (2015). Estudio cinético de la hidrolasa a partir de cítricos. *Avances en Ciencias e Ingeniería, Vol. 6, núm 3.*, 1-8.

Miller, G. (1959). Use of Dinitrosalicilic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. *Analytical Chemistry*, 31(3): 426-428.

Piloto R., R., Sierens, R., & Verhelst, S. (2009). Evaluación cinética de la descomposición térmica de diferentes tipos de biodiesel mediante termogravimetría. *Revista CENIC, Ciencias Químicas, Vol.40, número 3*, 130-142.

Rincón, A., Vásquez, M., & Padilla, F. (2005). Composición química y compuestos bioactivos de las arinas de cáscaras de naranja (*Citrus sinensis*), mandarina (*Citrus reticulata*) y toronja (*Citrus paradisi*) cultivadas en Venezuela. *Análisis de alimentos, Facultad de Farmacia. Universidad Central de Venezuela.*

Sanchez R, A., Gutiérrez M., A., Muñoz H., J., & Rivera B., C. (2010). producción de bioetanol a partir de subproductos agroindustriales lignocelulósicos. *Revista Tumbaga, 5, 6-91.*

Uyazán, A., & Gil, I. (2003). Simulación de la deshidratación de etanol azeotrópico por destilación extractiva. *Tesis, Universidad Nacional de Colombia.*