

**HIDROLISIS ACIDA DE LA BIOMASA  
LIGNOCELULOSICA DEL CARDO  
"Onopordum nervosum Boiss"**

por

**SUAREZ CONTRERAS,C  
DIAZ PALMA,A  
PAZ SAA,M.D.**

**JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR**

**MADRID, 1985**

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES

B1400

CELLULOSE

HYDROLYSIS

SULFURIC ACID

BIOMASS

KINETICS

PH VALUE

TEMPERATURE DEPENDENCE

HIGH TEMPERATURE

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Documentación Biblioteca y Publicaciones, Junta de Energía Nuclear, Ciudad Universitaria, Madrid-3, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurus del INIS para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. Para más detalles consultese el informe IAEA-INIS-12 (INIS: Manual de Indización) y IAEA-INIS-13 (INIS: Thesaurus) publicado por el Organismo Internacional de Energía Atómica.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Este trabajo se ha recibido para su impresión en Noviembre de 1.985.



# I N D I C E

	<u>Página</u>
1. <u>ANTECEDENTES</u> .....	1
2. <u>CINETICA DE LA HIDROLISIS ACIDA DEL CARDO</u> <u>"Onopordum nervosum"</u> .....	5
2.1. <u>Materia prima lignocelulósica española</u> .....	5
2.2. <u>Selección del procedimiento</u> .....	5
2.3. <u>Análisis cinético</u> .....	7
2.3.1. <u>Consideraciones generales</u> .....	7
2.3.1.2. <u>Degradación ácida de hexosas</u> ....	10
2.3.1.3. <u>Hidrólisis de sustratos ligno-</u> <u>celulósicos</u> .....	11
2.3.1.4. <u>Capacidad neutralizante</u> .....	12
2.4. <u>Procedimientos experimentales</u> :.....	16
2.4.1. <u>Degradación ácida de glucosa</u> .....	16
2.4.2. <u>Prehidrólisis de cardo</u> .....	17
2.4.3. <u>Hidrólisis del residuo de prehidrólisis</u> ..	17
2.4.4. <u>Determinación de glucosa por espectrofo-</u> <u>tometría UV</u> .....	18
3. <u>RESULTADOS</u> .....	18
3.1. <u>Degradación de glucosa</u> .....	18
3.1.1. <u>Ecuaciones empíricas</u> .....	21
3.2. <u>Hidrólisis del residuo de prehidrólisis del</u> <u>cardo</u> .....	22
3.2.1. <u>Ecuaciones empíricas</u> .....	25
3.2.2. <u>Selección de las condiciones de reacción.</u>	25
4. <u>CONCLUSIONES</u> .....	27
5. <u>BIBLIOGRAFIA</u> .....	28



## 1. ANTECEDENTES

El proceso tecnológico de producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica se desarrolla esquemáticamente en tres etapas:

- 1<sup>a</sup>.- Obtención de azúcares a partir de esta biomasa.
- 2<sup>a</sup>.- Fermentación alcohólica de los azúcares.
- 3<sup>a</sup>.- Destilación y rectificación del alcohol resultante de la fermentación.

Si bien la primera etapa presenta peculiaridades de acuerdo con el tipo de material lignocelulósico que se utilice, las otras dos responden a tecnologías independientes de la materia prima.

La transformación de la celulosa en azúcares de 5 y 6 carbonos se realiza a través de un proceso de hidrólisis catalizada, bien por ácidos o por enzimas. Aún cuando se está realizando un gran esfuerzo para desarrollar industrialmente la prometedora vía de la hidrólisis enzimática\*, sin embargo el proceso se encuentra en fase de laboratorio y de investigación básica, por lo que el único camino operacional hasta el momento para transformar los polisacáridos de la madera, continúa siendo la hidrólisis ácida.

Los ácidos corrientemente utilizados a este fin han sido el clorhídrico y el sulfúrico. Las dificultades técnicas y los elevados costos del empleo y recuperación de ácidos concentrados indicaron la conveniencia de desarrollar la hidrólisis con ácidos diluidos, preferencialmente con sulfúrico, debido a su disponibilidad en el mercado, su viabilidad económica y a presentar menos problemas de corrosión.

---

\* Con el proceso de "steam explosion" propuesto por el inventor canadiense De Long que rompe el enlace celulosa-lignina y reduce la cristalinidad de la celulosa, la Iotech. Corp. de Ottawa está construyendo una planta piloto de 1 Tn/d, que desarrolla esta tecnología en maderas duras y residuos agrícolas y forestales, en un esfuerzo por comercializar la hidrólisis enzimática.

Los ensayos de hidrólisis con ácidos diluidos se remontan al si glo pasado (1851). Se impulsaron a raíz de la 1<sup>a</sup> Guerra Mundial y volvieron a experimentar otro empuje durante la 2<sup>a</sup>. Schöller, en Alemania, desarrolló ya en 1926 un método de hidrólisis por percolación con ácido sulfúrico diluido, cuyas patentes adquirió USA. Con esta base se estableció un nuevo procedimiento, conocido como proceso Madison, el - cual se perfeccionó en los Forest Products Laboratories (Wis) (1) y en los Laboratorios de la Tennessee Valley Authority, en Alabama (2), a consecuencia de la disponibilidad de grandes cantidades de residuos forestales y de los procedentes de las industrias de la maderas en aquellas zonas.

Ello condujo a la construcción de una planta piloto de hidrólisis ácida en Wilson Dan con un rendimiento de un 75% sobre el azúcar potencial. Sin embargo la planta operó durante corto tiempo, y sólo a partir de 1970, coincidiendo con la llamada "crisis del petróleo", al renovarse el interés por la conversión de la biomasa lignocelulósica, se ha - vuelto a reconsiderar el proceso Madison con objeto de producir etanol y otras sustancias a partir de residuos forestales y agrícolas.

Aunque se han propuesto más de 35 procesos distintos para la sacarificación de la celulosa, aplicando la tecnología de la hidrólisis ácida, únicamente ha sido la Unión Soviética quien ha mantenido un interés constante en el campo de la hidrólisis de la madera con ácidos diluidos, lo que fructificó en la construcción de la primera planta industrial en Leningrado, ya en 1935. Actualmente han alcanzado en este campo un alto grado de desarrollo y es hoy esta tecnología base de una gran industria. Existen en funcionamiento de 40-45 plantas comerciales, la mayoría dirigidas a alimentación animal y el resto a producción de alcohol con fines químicos (en la República Popular China, existe una planta comercial de este tipo y en Bulgaria 2).

En Brasil y con tecnología soviética (3) se ha construido una planta destinada a procesar unas 200 Tn/día de madera de eucaliptus.



En Nueva Zelanda, gracias a la ayuda decidida del Gobierno, se dispone de una instalación piloto, cuyos esfuerzos se concentran en a) evaluar las diversas materias lignocelulósicas del país, b) optimizar los parámetros del proceso de hidrólisis ácida, c) utilizar - nuevos materiales en la construcción de los reactores, d) desarrollar métodos de aprovechamiento de todos los residuos generados en el proceso con objeto de mejorar la economía y e) reducir los problemas de eliminación de residuos, lo que han conseguido produciendo simultáneamente etanol y metano (4). Hay ya planes inmediatos para la construcción de una planta comercial.

Pero a pesar de los refinamientos y mejoras registradas en el proceso convencional, la tecnología de la hidrólisis ácida a presión de la lignocelulosa, que en las maderas actúa por percolación y en los residuos agrícolas y municipales por flujo de pistón, se la sigue considerando antieconómica, ó en el mejor de los casos, de economía muy cuestionable, debido al elevado precio que en algunos países ha alcanzado el sustrato lignocelulósico -3500-7000 pts/Tn y a una serie de problemas aún pendientes que se podrían resumir en: (5)

1. Bajas eficiencias de conversión
2. Bajas concentraciones de los azúcares formados
3. Altos costos de los materiales de construcción
4. Eliminación de residuos contaminantes
5. Insuficiente recuperación de los componentes más importantes del proceso de sacarificación
6. Insuficiente aprovechamiento de los subproductos de alto valor

Resumiendo, las tecnologías actuales de sacarificación de la celulosa, enfocadas a la producción de etanol, se encuentran recogidas en la Tabla I, procedente del trabajo de H. Husain que hemos complementado con datos de los países que las aplican y las desventajas que encierra cada una de estas tecnologías (6).

Finalmente se podrían señalar como líneas de trabajo más activas en el intento de superar algunos de los problemas inherentes a la hidrólisis ácida, la utilización de los hidrolizados celulósicos en una sub siguiente prehidrólisis de la hemicelulosa con objeto de elevar la concentración de azúcares, el pretratamiento del material celulósico con disolventes orgánicos, el proceso combinado de pretratamiento ácido a

Tabla I

Comparación de las tecnologías para la producción de bio-etanol. (6)

Técnica	Percolación	Hidrólisis por decristalización	Proceso HF	Hidrólisis enzimática
Catalizador	Acido sulfúrico diluido	Acido sulfúrico concentrado	Vapor de HF anhidro sulfúrico diluido	Enzimas celulólicas (celulasas)
Característica fundamental del proceso	Hidrólisis en dos etapas	Prehidrólisis Decristalización Hidrólisis	Solvólisis con HF anhidro Hidrólisis	Pretratamiento de "Steam Explosion" Producción de enzima. Hidrólisis
Rendimiento hidrolítico %	75-80	75	90	80
Sustrato lignocelulósico	Preferible maderas blandas	La mayoría de las especies y en especial residuos agrícolas	La mayoría de las especies	Maderas duras
Estado de la tecnología	Bien establecida	Escala piloto	Escala piloto	Planta piloto en construcción
Costo del etanol	50-60 ¢/L	60-70 ¢/L	30-40 ¢/L	70-80 ¢/L
Desventajas	Soluciones diluidas azúcares	Alto consumo de ácido	Problemas de seguridad y contaminación ambiental	Alto coste en la producción de la enzima (30% de producción etanol)
Países que la aplican actualmente	Rusia, China, Nueva Zelanda, Brasil	USA (Tennessee Valley Authority T.V.A.)	Canadá (Canertech Inc)	Canadá (Iotech Corp), USA (Univ. California), Austria, Francia

altas temperaturas y tiempos brevísimos, seguido de una hidrólisis enzimática en USA (7) y las investigaciones de tratamiento de madera por vapor a alta presión, que permite la separación de la hemicelulosa y - gran parte de la lignina antes de la hidrólisis, con la consiguiente reducción en el consumo de ácido (17).

No obstante se está ya de acuerdo que la producción económica de combustibles, alimentos, o productos químicos a partir de biomasa lignocelulósica requiere un mayor ensamblaje de los procedimientos bioquímicos, químicos y microbiológicos.

## 2. CINETICA DE LA HIDROLISIS ACIDA DEL CARDO "Onopordum nervosum"

### 2.1. Materia prima lignocelulósica española

Se ha considerado materia prima básica la especie "Onopordum nervosum Boiss" que crece en zonas marginales de la submeseta Sur y cuya productividad alcanza 15-30 t. de materia seca por hectarea.

Su composición queda reflejada en la Tabla II.

Se aprecia un contenido en pentosanos alto, frente a un contenido bajo en celulosa, respecto de las maderas. Sin embargo su carácter voluminoso ( $0,3 \text{ g/cm}^3$ ) y de ahí poroso, facilita la difusión en el proceso hidrolítico.

### 2.2. Selección del procedimiento

Antes de definir el procedimiento de hidrólisis a aplicar se deben, obviamente, evaluar los procesos existentes en el mundo y sus fases de desarrollo, para adecuarlos seguidamente a la biomasa lignocelulósica específica, teniendo siempre en cuenta el potencial económico derivado de los componentes asociados a ella. Así, por ej. en el caso del cardo el contenido en acetilo, metoxilo y pentosanos de su fracción hemicelulósica (Tabla II) podría sugerir un tratamiento preliminar con vapor de agua a presión que convertiría los pentosanos en pentosas y/o furfural quedando libres simultáneamente acético y metanol que se podrían recuperar a precios moderados. La operación dejaría, - por otro lado, un residuo concentrado en celulosa adecuado para su sacarificación y fermentación alcohólica.

Tabla II. Composición del cardo (a)

<u>Como fibra, componentes: (b)</u>	
$\alpha$ -Celulosa .....	36,7
Hemicelulosa .....	18,8
(como pentosanos)	
Lignina .....	14,0
Cenizas .....	9,6
Proteínas .....	5,2
Extractos .....	7,1
<u>Como productos potenciales</u>	
<u>de hidrólisis:</u>	
Glucosa .....	33,2
Xilosa .....	20,5 (c)
Arabinosa .....	2,1
Acetilo(en hemicelulosa) ..	4,4
Acido urónico (en hemicelulosa) .....	ND (d)
Metoxilo (en hemicelulosa) .....	1,9

(a) 60% hoja y flor; 40% tallo

(b) Departamento Analítico de Celulosas e Industrias de Extracción del INIA

(c) Determinado por HPLC en División de Biomasa. En este valor se incluyen las posibles ramnosa, galactosa y manosa

(d) No disponible

Los primeros ensayos de hidrólisis ácida de la celulosa del cardo (8) fueron muy alentadores, con rendimientos casi dobles de los conseguidos con la celulosa del papel en las mismas condiciones de operación (22% para la de papel y 40% para la de cardo a 180°C y 1% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Ello nos decidió a emprender un estudio sistemático de las cinéticas de hidrólisis del cardo y de descomposición del azúcar formado con el fin de establecer las condiciones óptimas de hidrólisis.

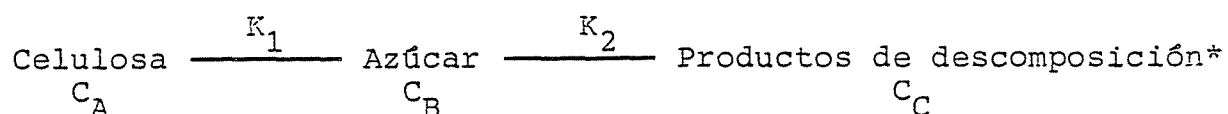
Como se verá más adelante, la fracción máxima de azúcar formado aumenta con la temperatura y/o concentración de ácido, pero la elección final de estas variables cuando se diseña una planta real debe hacerse sobre una base cuidadosa. En general deberá tenderse a seleccionar condiciones de máxima producción de azúcares con una mínima degradación de los mismos. Sin embargo, los rendimientos máximos se alcanzan a medida que las condiciones de hidrólisis se hacen más rigurosas, en cuyo caso aumentan los productos de descomposición, en general tóxicos de la fermentación alcohólica. De ahí la necesidad de establecer situaciones de compromiso: Por ejemplo, la elección de 230°C y 1% de concentración de ácido, que suele conducir a rendimientos óptimos en la hidrólisis de la celulosa del papel, se hace impracticable por la dificultad de mantener tiempos de residencia muy cortos. Además al operar con concentraciones altas de ácido, a pesar de que conducen a mejores rendimientos, aumentan los costos correspondientes al ácido y a la base que luego ha de emplearse en su neutralización posterior. O bien en el caso de la hidrólisis por percolación se prefiere ultimamente reducir la velocidad de paso del ácido, con la consiguiente disminución del rendimiento, a fin de incrementar la concentración del azúcar en la solución. Los productos de descomposición que aumentan, al no operar en condiciones óptimas de producción de azúcar, se recuperan como metano vía digestión anaerobia (4).

### 2.3. Análisis cinético

#### 2.3.1. Consideraciones generales

La reacción de los constituyentes de los materiales celulósicos con los ácidos dá lugar a una serie de cambios físicos y químicos de acuerdo con la complejidad del material. A pesar de ello, cuando un sustrato celulósico se dispersa en el medio, en partículas de tamaño inferior a 2 mm ó menos, la hidrólisis ácida de la fracción cristalina de la celulosa puede ser tratada como una reacción homogénea. Bajo estas

condiciones Saeman (9) ha demostrado que la hidrólisis ácida de esta fracción resistente comprende dos reacciones consecutivas de 1<sup>er</sup> orden y magnitud análoga, la primera de hidrólisis de la celulosa a azúcares y la segunda de descomposición de estos:



Las reacciones anteriores vienen gobernadas por las ecuaciones siguientes:

$$\frac{dC_A}{dt} = -K_1 C_A \quad (1)$$

$$C_A = C_{0A} e^{-K_1 t} \quad (4)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = K_1 C_A - K_2 C_B \quad (2)$$

$$C_B = C_{0A} \frac{K_1}{K_2 - K_1} (e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t}) \quad (5)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = K_2 C_B \quad (3)$$

$$C_C = C_{0A} \left[ 1 - \frac{1}{K_2 - K_1} (K_2 e^{-K_1 t} - K_1 e^{-K_2 t}) \right] \quad (6)$$

en donde  $C_{0A}$  es la fracción de celulosa inicial en el sustrato;  $C_B$  la fracción de celulosa convertida en glucosa y  $C_C$  la fracción de celulosa descompuesta. Ello indica que la celulosa decrece constantemente, la cantidad de producto de descomposición aumenta constantemente y la cantidad de azúcar producido pasa por un máximo. El tiempo para el cual la producción de azúcar alcanza este máximo viene dado por:

$$t = \frac{\ln K_2 - \ln K_1}{K_2 - K_1} \quad (7) \quad \text{ó bien} \quad t = \left( \frac{1}{K_1 - K_2} \right) \ln K \quad (7)$$

y el rendimiento máximo, por la fórmula:

$$C_{B(\max)} = \left( \frac{K_2}{K_1} \right) \frac{K_2}{K_1 - K_2} \quad (8) \quad \text{ó bien} \quad C_{B(\max)} = K \frac{1}{1-K} \quad (8)$$

en donde  $K = \frac{K_1}{K_2}$ .

Además cuando se representan los logaritmos de las constantes de reacción,  $K$ , frente a los inversos de las temperaturas absolutas, se obtienen líneas rectas, lo que indica que las reacciones siguen la ley general de Arrhenius:

\*La descomposición de la glucosa produce en 1<sup>er</sup> lugar 5-hidroximetil-2-furfuraldehído (HMF) y a partir de este se forma ácido levulínico, ácido fórmico y sustancias húmicas.

$$K_i = P'_i e^{-E_i/RT} \quad \begin{array}{l} i=1,2 \\ P'_i = \text{const.} \\ R=1,987 \text{ cal/mol}^\circ\text{K} \end{array} \quad (9)$$

Estas ecuaciones no solo se ajustan a la hidrólisis de la celulosa de madera sino que el esquema cinético es válido también para la celulosa de papel, de residuos agrícolas, etc.

Si bien la Ec.9 define el efecto de la temperatura en la hidrólisis de la celulosa y en la descomposición del azúcar, el rendimiento en azúcar es también función de la concentración de ácido, A, de suerte que la velocidad total de reacción es proporcional a su concentración, y así, cuando se representan los logaritmos de las constantes de las velocidades de reacción (de hidrólisis, ó descomposición)  $K_i$ , en función de los logaritmos de la concentración de ácido, A, manteniendo constante la temperatura, se obtienen líneas rectas, por lo que las fórmulas que recogen el efecto de la concentración del ácido serán:

$$K_i = P_i'' A^{m_i} \quad i = 1,2 \quad (10)$$

en donde:

$$P_i'' = \text{constante}$$

A = concentración del ácido sulfúrico en %

$m_i$  = pendiente de la línea obtenida representando log K frente a log de la concentración de ácido.

La constante de velocidad de reacción  $K_i$  (1,2) se puede definir por una ecuación tipo Arrhenius en la que aparecen unos factores que tienen en cuenta la acción catalítica del ácido. Por tanto la Ecuación que describe simultáneamente los efectos de la temperatura y la concentración de ácido es:

$$K_i = P_i A^{m_i} e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad P_i = P_i' \cdot P_i'' \quad (11)$$

ó bien:

$$K_1 = P_1 A^{m_1} e^{-E_1/RT}$$

$$K_2 = P_2 A^{m_2} e^{-E_2/RT}$$

Las energías de activación  $E_1$  y  $E_2$ , los exponentes  $m_1$  y  $m_2$  y los factores  $P_1$  y  $P_2$  son los parámetros cinéticos que han de ser evaluados a partir de los datos experimentales.

### 2.3.1.2. Degradación ácida de hexosas

Si se supone que la descomposición de la hexosa procede independientemente de la presencia de la celulosa, se pueden determinar en experiencias separadas los parámetros asociados a  $K_2$ . Puesto que la glucosa es el azúcar de mayor interés en los hidrolizados lignocelulósicos, se han realizado extensos estudios sobre su degradación, como parte de la investigación del ya citado proceso Madison. Por ej. Saeman (9) realizó experiencias de degradación en ampollas de vidrio a temperaturas y acidez moderadas; McKibbins(10) determinó los parámetros cinéticos en condiciones más rigurosas, en tanto que Thompson (11) utilizó celulosa pura.

En la Tabla III, debida a Smith (12) se recogen resumidamente las condiciones experimentales y parámetros cinéticos obtenidos por estos investigadores. Fagan et al. (13) obtuvieron los siguientes resultados:  $P_2=4,9 \cdot 10^{14} \text{ min}^{-1}$ ;  $m_2 = 0,055$ ;  $E_2 = 32800 \text{ cal/mol}$ .

TABLA III

Condiciones experimentales y parámetros cinéticos para la descomposición de la glucosa.

<u>Condiciones experimentales</u>					
Investigador	Tipo reactor	Temperatura °C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	Tiempo de reacción (min)	sustrato
Saeman	Ampolla vidrio	170-190	0,4-1,6	0,5-30	glucosa
McKibbins	" "	180-260	0,12-3,8	0,3-60	"
Thompson	Reac. flujo	170-240	0,5-2	0,2	Solka-Floc

<u>Parámetros</u>					
Investigador	$P_2$ Factor preexponencial( $\text{min}^{-1}$ )	$m_2$ Exponente del ácido	$E_2$ Energía de activación cal / mol	$K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ ) para A = 1%	
				200°C	240°C
Saeman	$2,38 \times 10^{14}$	1,02	32.870	0,151	2,32
McKibbins	$1,83 \times 10^{14}$	0,86	32.506	0,171	2,55
Thompson	$3,80 \times 10^{14}$	0,69	32.730	0,281	4,24



### 2.3.1.3. Hidrólisis de sustratos lignocelulósicos

En cuanto a la hidrólisis de los sustratos lignocelulósicos, tanto en la Unión Soviética como en U.S.A. se han estudiado y sometido a hidrólisis ácida diversas especies de maderas, serrín de madera, residuos forestales, cascarilla de arroz, begazo de caña de azúcar, etc. - Otros países se centran fundamentalmente en sus materias primas básicas: Así, Nueva Zelanda en el "Pinus radiata", Brasil en las maderas de eucalipto y pino, ...

Ya en 1944 el Forest Products Laboratory (9) emprendió el estudio de la determinación de las velocidades de hidrólisis en ácido sulfúrico diluido a temperaturas altas de diversas especies vegetales: roble rojo, abeto Douglas, arce, pino amarillo, álamo temblón, etc. La hidrólisis de todas las muestras cumplía los requisitos de una reacción de primer orden. Además se comprobó que las velocidades de hidrólisis de la fracción resistente de las diversas especies eran muy parecidas y relativamente altas (Tabla IV), en contraste con la borra de algodón ó el papel de filtro, cuya velocidad de hidrólisis a igualdad de condiciones experimentales era aproximadamente la mitad.

TABLA IV

Hidrólisis de diversas especies de madera. 185°C, 0,75% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Especie	K <sub>1</sub>	Tiempo de semi-reacción (min.)
Roble rojo	0,0392	17,7
Abeto Douglas	0,0387	17,9
Arce	0,0330	21,0
Alamo Temblón	0,0325	21,3
Pino amarillo	0,0313	22,1

Debido a la presencia de hemicelulosa en mayor o menor proporción, la hidrólisis ácida de los sustratos lignocelulósicos sigue un mecanismo más complejo que el de los materiales celulósicos homogéneos (celulosa, papel ...). Para obviar este inconveniente y antes de abordar el estudio cinético de la hidrólisis de este tipo de sustratos se les suele someter a una hidrólisis suave previa, prehidrólisis, con objeto de separar la fracción fácilmente hidrolizable. (En el caso de someter toda la holocelulosa a las condiciones de hidrólisis de la celulosa resistente, la fracción hemicelulósica se hidrolizaría en cuanto se alcanzara la temperatura de régimen). Queda insoluble una fracción lignocelulósica, muy disminuida con respecto a su masa inicial y muy rebajada en cuanto a su capacidad neutralizante, la cual corresponde al contenido en cationes, principalmente Na, K, Mg y Ca.

#### 2.3.1.4. Capacidad neutralizante

Por el motivo citado anteriormente, en cualquier estudio hidrolítico de un material lignocelulósico conviene tener en cuenta el porcentaje y la calidad de las cenizas, los cuales van a informar de la capacidad neutralizante del sustrato, dato esencial para definir la cantidad en exceso de ácido a añadir para lograr una solución hidrolítica con una acidez neta determinada.

El alto contenido en cenizas del cardo, un 9,8%, de los que el 1,23% corresponde a  $\text{SiO}_2$ , aconsejaba determinar su capacidad neutralizante. Ello se realiza de acuerdo con Harris (14) añadiendo a las cenizas un exceso de solución patrón de ácido sulfúrico y valorando por retroceso con solución patrón de hidróxido sódico, utilizando fenolftaleína como indicador. Se obtuvo un valor de 1250 meq/Kg seco de cardo. El análisis de la composición de sus cenizas se recoge en la Tabla V.

Además, cuando se somete el cardo a una hidrólisis suave, con el fin de separar la hemicelulosa, no solo se rebaja notablemente el contenido en cenizas de la fracción lignocelulósica insoluble (pasa a la solución el 83% en peso de las mismas, mientras la capacidad neutralizante del residuo se reduce drásticamente a 8 meq/Kg seco; un simple tratamiento con agua a ebullición reduce en más del 50% la capacidad neutralizante), sino que también se solubiliza el 11% de la glucosa existente, posiblemente procedente de celulosa amorfa, y el 90% de las pentosas, permaneciendo el resto fuertemente asociado a la celulosa re

TABLA V

Composición de las cenizas del cardo

Elemento	%	
	referido a ceniza	referido a cardo seco
Al	1,2	0,12
B	0,03	--
Ba	0,01	--
Ca	19	1,86
Fe	0,47	0,05
K	19	1,86
Mg	1,3	0,13
Mn	0,03	--
Na	0,31	0,03
P	0,5	0,05
Si	5,9*	0,58*
Sr	0,14	0,01
Ti	0,05	--
Zn	0,02	--

\* 12,6% como SiO<sub>2</sub>\*\* 1,23% como SiO<sub>2</sub>

sistente. Por otro lado el residuo insoluble correspondiente en su mayor parte a celulosa cristalina se reduce a un 50% en peso con respecto al cardo de partida. En la Tabla VI se muestra la composición porcentual - del residuo lignocelulósico, y en la Tabla VII la composición de sus cenizas.

TABLA VI

Composición de la lignocelulosa insoluble  
procedente de cardo prehidrolizado

	%
Reductores.....	65,3
Glucosa.....	55,6
Xilosa.....	5,4
Lignina.....	25,3
Cenizas.....	3,3
SiO <sub>2</sub> .....	2,2

TABLA VII

Composición de las cenizas de la lignocelulosa insoluble

Elemento	%	
	en cenizas	en residuo lignocelulósico
Al	5,3	0,17
B	0,02	--
Ba	0,03	--
Bi	0,04	--
Ca	5,7	0,19
Cu	0,01	--
Fe	0,35	0,01
K	3,4	0,11
Mg	0,19	--
Mn	0,01	--
Na	1,0	0,03
P	0,45	--
Si	30,40*	1,00**
Sr	0,02	--
Ti	0,26	--

\*65,1% como SiO<sub>2</sub>

\*\*2,16% como SiO<sub>2</sub>

Es sobre este sustrato lignocelulósico insoluble, en el que se ha concentrado la fracción cristalina de la celulosa, sobre el que se van a efectuar los ensayos cinéticos de hidrólisis ácida, con objeto de determinar en que grado actúan los tres factores que principalmente optimizan la producción de azúcares, a saber: la temperatura de reacción, la concentración ácida y el tiempo de hidrólisis.

A partir de los datos experimentales que, como veremos, se ajustan al modelo cinético propuesto por Saeman, aplicable a la mayoría de los sustratos lignocelulósicos y en el que  $k = P \cdot A^m \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ , se van a determinar las constantes de velocidad de reacción y de ahí evaluar los parámetros cinéticos  $m$  y  $n$  de la hidrólisis catalizada por ácidos de la celulosa resiste del cardo. Una vez conocidos  $m$  y  $n$ , se calculará el factor preexponencial  $P$  y ya entonces se puede establecer la Ec. empírica que va a describir la velocidad de hidrólisis para las distintas condiciones experimentales.

## 2.4. Procedimientos experimentales

### 2.4.1. Degradación ácida de glucosa

Siguiendo los estudios de Saeman (9) hemos efectuado las experiencias de degradación del azúcar en ampollas de vidrio que se cerraron a la llama. Las ampollas, de 8 cm de longitud y 8 mm de diámetro interior, se llenaron en todos los casos con 1 ml de solución acidificada de glucosa al 5% (5 g de glucosa en 100 ml de una solución ácida de sulfúrico de concentraciones ácidas después de la disolución del azúcar de 0,4; 0,8 y 1,6%, que fueron calentadas a 170°C, 180°C y 190°C durante diversos periodos). Las ampollas se hicieron reaccionar en un baño termostado de silicona. La temperatura de régimen se alcanza al cabo de unos 3 minutos, a partir de los cuales procede isotermicamente. Para bajarla, se sumerge la ampolla rápidamente en un baño de silicona frío.

El control de temperatura se realizó incorporando un termopar de Cr-Al en el interior de la ampolla. Para la estabilización de la temperatura se utilizó un regulador proporcional digitalizado con apreciación de 0,1°C y control dentro de  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Después de la reacción se analizaron azúcares reductores por el método de Nelson-Somogy (15) y Glucosa por el método de la hexoquinasa con el reactivo de Boehringer Mannheim GnbH. La razón de determinar reductores y glucosa se debe a que después del calentamiento el contenido en azúcares reductores es mayor que en glucosa, por formación a partir de ésta de otras hexosas.

#### 2.4.2. Prehidrólisis de cardo

En un frasco de vidrio roscado de paredes gruesas (Souvirel ) de 25 ml de capacidad se introduce 1 g de cardo secado al aire y molido-malla 30. Se agregan 10 ml de ácido sulfúrico 5%\* y se deja en contacto la mezcla toda la noche\*\*. Seguidamente se sumerge en un baño termostatado de aceite de silicona calentado a 120°C durante 85 minutos\*\*\*, transcurridos los cuales se enfría, abre y filtra. Queda insoluble una fracción lignocelulósica que se lava intensamente con agua para eliminar todo resto de ácido y se seca a 60°C.

#### 2.4.3. Hidrólisis del residuo de prehidrólisis

Las experiencias se han realizado en ampollas de vidrio Pirex cerradas a la llama y protegidas con una tela metálica, las cuales se calentaron en un baño de silicona termostatado, modificando las variables del proceso: (1) tiempo de reacción, (2) temperatura y (3) concentración de ácido.

El procedimiento de hidrólisis empleado fué el siguiente: Se introducen en ampolla de vidrio (100 x 8 mm) 30 mg del residuo lignocelulósico anterior secado a 60°C y se incorpora 1 ml de la solución del ácido. Se deja en contacto toda la noche para que el ácido penetre en la fibra y se agita para eliminar gases. Se cierran las ampollas a la llama y se sumergen en el baño de silicona el tiempo previsto, transcurrido el cual se sacan rápidamente y entran en un baño de silicona frío. Se abren con un cortador de vidrio y se separan los azúcares de la hidrólisis del resto celulósico y productos húmicos formados por filtración a través de un crisol Gooch con filtro de asbesto. Se lava éste con agua que se incorpora al resto del filtrado el cual se afora a 100 ml.

La determinación de reductores de la solución se realiza por el método de Nelson-Somogyi (14), neutralizando una alícuota con hidróxido sódico y diluyendo hasta una concentración de 100-200 µg/ml.

---

\* Debido a la capacidad neutralizante de este material lignocelulósico la acidez efectiva se rebaja al 4,5%.

\*\*Es necesario un contacto prolongado en frío del cardo con la solución ácida con objeto de que esta penetre en el interior de la fibra y se distribuya uniformemente.

\*\*\*Las condiciones de prehidrólisis aquí empleadas no coincidirían con las que tendrían interés desde un punto de vista industrial (menor acidez, tiempo y L/S, mayor temperatura y tamaño de grano), pero nos proporcionan comodamente un sustrato adecuado a nuestros fines.

El azúcar potencial que se encuentra en el residuo lignocelulósico y que no fué afectado por la hidrólisis se determina por sacarificación cuantitativa (16). (Es necesario secar previamente el residuo -- antes de transferirlo junto con el asbesto al tubo de sacarificación, ya que de otro modo se diluiría el  $\text{SO}_4\text{H}_2$  72% y la sacarificación dejaría de ser total).

#### 2.4.4. Determinación de glucosa por espectrofotometría UV

Este método, basado en el método estándar Boehringer Mannheim GmbH, ha sido adaptado por Munuera y Sánchez, de la Sección de Química Analítica de la JEN (18).

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Degradación de glucosa

En la descomposición de la glucosa se han cubierto las mismas condiciones experimentales empleadas por Saeman. Como era de esperar se han obtenido resultados similares, pero no idénticos, tal como se representa en la Fig. 1 (se considera tiempo cero el momento en que la degradación procede isotérmicamente, lo que corresponde a unos 3 minutos después de introducida la ampolla en el baño). Las rectas obtenidas indican que a las temperaturas y concentraciones de ácido empleadas, la reacción es de 1<sup>er</sup> orden, tanto observando el azúcar reductor residual como la glucosa residual.

En la Tabla VIII se muestran las constantes de reacción de la glucosa expuesta a diversas temperaturas y concentraciones de ácido. En ella se confirma una vez más que ambos factores influyen marcadamente en la velocidad de descomposición del azúcar.

En la Fig. 2 se representan los logaritmos de los valores de  $K_2$  en función de los logaritmos de las concentraciones de ácido. Se obtienen líneas rectas, los valores de cuyas pendientes  $m_2$ , ajustadas por mínimos cuadrados,  $m = \frac{d \text{ Log } K}{d \text{ Log } A}$ , se recogen en la Tabla IX.



TABLA VIII\*

Valores de  $K_2$  para la descomposición de la glucosa en soluciones de ácido sulfúrico 0,4; 0,8 y 1,6% a 170°, 180° y 190°C.

Temperatura °C	conc. $H_2SO_4$ %	$K_2$ Constantes de reacción (basadas en la pérdida de poder reductor)	Tiempo de semireac- ción (min)	$K_2'$ Constantes reacción (basadas en la pér- dida de glucosa)	Tiempo de semireac- ción (min)
170	0,4	0,00541	128,1	0,00059	105,2
	0,8	0,01066	65,0	0,01265	54,8
	1,6	0,02103	32,9	0,02427	28,6
180	0,4	0,01277	54,3	0,01565	44,3
	0,8	0,02519	27,5	0,03003	23,1
	1,6	0,04968	13,9	0,05761	12,0
190	0,4	0,02906	23,9	0,03580	19,4
	0,8	0,05732	12,1	0,06868	10,1
	1,6	0,11307	6,1	0,13176	5,3

\* Los valores de  $K_2$  proceden del ajuste de las rectas por mínimos cuadrados.

Tabla IX

Valores del parámetro  $m$  en función de la temperatura  $m = \frac{d \log K}{d \log a}$

Temperatura °C	$m_2$ (basado en reductores)	$m'_2$ (basado en glucosa)
170	0,980	0,913
180	0,933	0,954
190	1,020	0,936
Valor medio	0,978	0,936

Esto corresponde a un incremento de aproximadamente un 97% en la velocidad de degradación de la glucosa -en base a reductores- al doblar la concentración del ácido.

Al representar las constantes de velocidad de degradación de la glucosa de la Tabla VIII frente a los inversos de las temperaturas absolutas, se obtienen las líneas rectas de la Fig.3, lo que demuestra que la reacción se ajusta a la ley general de Arrhenius que relaciona las constantes de velocidad de reacción con la temperatura:

$$K_i = P'_i e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad i = 2$$

La energía de activación  $E_2$  se puede determinar a partir de la pendiente de las rectas de la Fig. 3.

Tabla X

Energía de activación en la descomposición de la glucosa

Temperatura °C	Basada en			
	Azúcares reductores pendiente	$E_2$	Glucosa Pendiente	$E'_2$
170	17.242	34.252	17.227	34.228
180	16.786	33.352	17.190	34.156
190	17.734	35.236	17.631	35.032
Valor medio	17.254	34.280	17.349	34.472

Lo que significa que un incremento de temperatura de 10°C aumenta la velocidad de degradación de la glucosa en base a reductores, por ej., en 136%.

La energía de activación obtenida:  $\bar{E}_2 = 34.280 \text{ cal/mol}$  y  $\bar{E}'_2 = 34.472 \text{ cal/mol}$  no concuerda con los valores encontrados en la bibliografía (Tabla III). Sin embargo esta discrepancia podría ser atribuible a los errores de medida de la temperatura del baño, ya que la discrepancia responde a una diferencia total en el intervalo de temperaturas,  $-170^\circ\text{-}190^\circ\text{C}$ , de  $0,9^\circ\text{C}$ , y nuestro regulador controla únicamente dentro de  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ .\*.

### 3.1.1. Ecuaciones empíricas

Una vez conocidas las constantes de velocidad de reacción (Tabla IV) las pendientes  $m_2$  y las energías de activación  $E_2$ , se puede calcular el factor preexponencial P.

$$P_2 = \frac{K_2 e^{-\frac{E_2}{RT}}}{A^{m_2}} \qquad P'_2 = \frac{K_2 e^{-\frac{E'_2}{RT}}}{A^{m'_2}}$$

para cada valor de K, y de ahí deducir el valor medio, que resulta:

$$\bar{P}_2 = 1,08 \cdot 10^{15} \qquad \text{y} \qquad \bar{P}'_2 = 1,5 \cdot 10^{15}$$

por lo que la Ecuación general que describe la degradación de la glucosa a una concentración de la misma del 5%, en función de la temperatura T y de la concentración de ácido A, es:

$$K_2 = 1,08 \cdot 10^{15} \cdot A^{0,98} \cdot e^{-\frac{34.280}{RT}}$$

$$K'_2 = 1,59 \cdot 10^{15} \cdot A^{0,94} \cdot e^{-\frac{34.470}{RT}}$$

---

\* No es propósito de este trabajo la determinación de los parámetros cinéticos para la descomposición de la glucosa, realizada ya por diversos investigadores, pero sí su correlación con los correspondientes a la hidrólisis de la celulosa resistente del cardo, de la cual en suma depende el rendimiento hidrolítico. De aquí la necesidad de determinar los parámetros cinéticos para ambos materiales en idénticas condiciones experimentales. Por tanto la discrepancia de un 4,3% en el valor de  $E_2$  con relación a otros autores no es relevante al objeto de nuestro estudio.

La aplicación de estas ecuaciones empíricas al cálculo de  $K$ , en las condiciones propuestas por los investigadores citados en la Tabla III (1% de acidez y 200° y 240 °C respectivamente) nos conduce a los valores siguientes:

	200°C	240°C
$K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,157	2,694
$K'_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,187	3,267

### 3.2. Hidrólisis del residuo de prehidrólisis del cardo.

Los resultados obtenidos se han expresado como porcentajes de reductores ó de glucosa referidos a los potencialmente presentes en el sustrato lignocelulósico hidrolizado, cuya composición se recogió en la Tabla VI.

La Fig. 4 resulta de la representación de los logaritmos del azúcar potencial residual -como reductores ó glucosa- en función del tiempo, para una relación constante  $\frac{L}{S} = 12,5$  a diversas temperaturas y concentraciones de ácido. Su linealidad es indicativa de que la hidrólisis sigue las leyes de las reacciones de 1<sup>er</sup> orden. El término "velocidad de hidrólisis" se refiere a la pendiente de estas rectas. Se ha considerado  $t = 0$  el momento en que en el interior de la ampolla se ha alcanzado la temperatura de régimen, unos 3 minutos. Se han seleccionado bajas temperaturas y concentraciones -las mismas que las empleadas en la degradación de la glucosa- para obtener una buena precisión experimental. En la Tabla XI se recogen las constantes de reacción de primer orden en  $\text{min}^{-1}$  y los correspondientes valores de los semiperiodos o vidas medias. La Fig. 5 muestra el rendimiento neto real en azúcares de los hidrolizados correspondientes.

Tabla XI\*

Valores de  $K_1^*$  para la hidrólisis de cardo prehidrolizado en soluciones de sulfúrico 0,4%, 0,8% y 1,6%, a 170°, 180° y 190°C

Temperatura °C	conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	$K_1$ (min <sup>-1</sup> ) Constantes de reacc. de 1 <sup>er</sup> orden. (basadas en reduct. remanentes)	Tiempo de semi reacción (min)	$K_i$ (min <sup>-1</sup> ) Constantes de reacc. (basadas en la glucosa remanente)	Tiempo de semi reacción (min)
170	0,4	0,00342	202,7	0,03612	191,9
	0,8	0,09021	76,8	0,09466	73,2
	1,6	0,02381	29,1	0,02479	28,0
180	0,4	0,01026	67,5	0,01057	65,5
	0,8	0,02693	25,7	0,02771	25,0
	1,6	0,07108	9,75	0,07261	9,54
190	0,4	0,02906	23,8	0,02957	23,4
	0,8	0,07670	9,04	0,07750	8,94
	1,6	0,20241	3,42	0,20311	3,41

\* Los valores  $K_1$  proceden del ajuste de las rectas por mínimos cuadrados.

Se comprueba que al igual que en la descomposición ácida de la glucosa al representar los logaritmos de las constantes de reacción de la hidrólisis de la celulosa del cardo en función del logaritmo de la concentración de ácido, se obtiene una función lineal (Fig. 6 y 7), lo que demuestra que la constante de velocidad de hidrólisis aumenta en un múltiplo constante cuando se aumenta por un cierto múltiplo la concentración de ácido.

En la tabla XII se muestra el efecto de la concentración de ácido en la hidrólisis de la celulosa del cardo.

TABLA XII

Valores del parámetro  $m$  en función de la temperatura  

$$m = \frac{d \lg K}{d \lg A}$$

Temp. °C	m	
	basado en Reductores	basado en Glucosa
170	1,37	1,44
180	1,36	1,30
190	1,48	1,44
Valor medio	1,40	1,39

Esto corresponde a un incremento de aproximadamente un 164% en la velocidad de hidrólisis -como reductores- para un aumento del 100% en la concentración de ácido.

En las figuras 8 y 9 se han representado los logaritmos de las constantes de hidrólisis frente a los inversos de las temperaturas absolutas. También aquí el efecto de la temperatura se ajusta a la ley de Arrhenius. En la Tabla XIII se recogen los valores de la Energía de activación, determinada a partir de la pendiente de las rectas.

TABLA XIII

Energía de Activación en calorías para la hidrólisis de la celulosa del cardo a diferentes concentraciones de ácido.

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	basada en Reductores	basada en Glucosa
0,4	42.452	43.554
0,8	43.101	41.414
1,6	45.289	43.600
Valor medio	43.614	42.857

Ello significa que una elevación de temperatura de 10°C aumenta la velocidad de reacción aproximadamente en 198%. De aquí que si no se tuviera en cuenta el efecto de la degradación simultánea de la glucosa podría parecer más efectivo aumentar en 10°C la temperatura que duplicar la concentración del ácido.

### 3.2.1. Ecuaciones empíricas

Al igual que en la descomposición de la glucosa, una vez conocidas las constantes de hidrólisis  $K$ , las pendientes  $\bar{m}_1$  y la Energía de activación  $\bar{E}_1$ , se puede deducir el factor preexponencial  $\bar{P}_1$ . El conocimiento de estos parámetros cinéticos nos permiten definir las ecuaciones que describen la hidrólisis de la celulosa del cardo:

$$K_1 = 4,07 \cdot 10^{11} A^{1,4} e^{-\frac{43614}{RT}} \quad (\text{en base a reductores})$$

$$K'_1 = 1,8 \cdot 10^{19} A^{1,39} e^{-\frac{42857}{RT}} \quad (\text{en base a glucosa}).$$

### 3.2.2. Selección de las condiciones de reacción

Si relacionamos las ecuaciones empíricas obtenidas para la hidrólisis del cardo con las determinadas para la degradación de la glucosa, se pueden seleccionar las condiciones de hidrólisis que resulten en una conversión máxima de la celulosa en azúcar: En la Tabla XIV se muestran los rendimientos máximos en azúcar y los correspondientes tiempos de residencia necesarios para alcanzar esa producción máxima, a concentraciones de ácido y temperaturas determinadas, deducidos a partir de las Ecs. (7) y (8).

Como se puede apreciar, la relación  $K_1/K_2$ , y de aquí el rendimiento máximo, aumenta bien al aumentar la concentración de ácido o/y la temperatura. Dado que  $K_1$  aumenta el 198% al elevarse la temperatura  $10^\circ\text{C}$  y  $K_2$  el 136%, mientras que  $K_1$  aumenta el 164% al incrementarse en un 100% la concentración de ácido y  $K_2$  sólo el 97%, se obtiene un rendimiento algo mayor al duplicar  $C_A$  que al subir  $10^\circ\text{C}$ , en contraste con otras especies vegetales como el pino Douglas.

Los rendimientos en azúcar en función del tiempo se calculan sustituyendo los valores de  $K_1$  y  $K_2$  en la fórmula (5):

$$\text{Azúcar neto hidrolizado} = \frac{K_1}{K_2 - K_1} (e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t})$$

Como se observa en la fig(10) los valores experimentales y los calculados a partir de la Ec (5) se encuentran en buena concordancia. La altura máxima de las curvas y el tiempo necesario para el cual se alcanza este valor, serán obviamente función de la relación  $K_1/K_2$ .

TABLA XIV

Rendimientos y tiempos óptimos de la reacción de hidrólisis de la celulosa para diversas temperaturas y concentraciones de ácido.

Temp. °C	Conc. de Ac. Sulfúrico(%)	En base a reductores				En base a glucosa			
		K $K_1/K_2$	Rmax (%) calcul.	observ.	t <sub>max</sub> (min)	K' $K'_1/K'_2$	Rmax (%) calcul.	observ.	t <sub>max</sub> (min)
170°C	0,4	0,62	28,8	29,1	230	0,55	25,6	-	206
	0,8	0,85	33,7	37,1	101,8	0,84	28,0	33	100,5
	1,6	1,13	39,1	40,3	44,6	1,02	37,1	36,8	40,8
180°C	0,4	0,80	32,7	35,3	87,4	0,68	29,9	30,8	77,2
	0,8	1,07	38,0	39,1	38,4	0,92	35,3	37,3	34,6
	1,6	1,43	43,6	43,1	16,7	1,26	41,1	40,8	15,4
190°C	0,4	1,00	34,3	39,3	35,0	0,83	33,3	36,3	30,7
	0,8	1,34	42,2	43,3	15,0	1,13	39,0	42,3	13,7
	1,6	1,79	47,9	47,8	6,5	1,54	45,0	46,9	6,1



#### 4. CONCLUSIONES

Se han determinado, a partir de los datos experimentales, los parámetros cinéticos  $m$ ,  $n$  y  $P$  que describen simultáneamente los efectos de la temperatura y de la concentración de ácido en la hidrólisis de la celulosa resistente del cardo, la cual se ajusta al modelo cinético de Saeman que conduce a la Ec.:  $K = P \cdot A^m \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ , en donde  $K$ , es la constante de velocidad de reacción de hidrólisis de la celulosa,  $A$ , la concentración del ácido sulfúrico en %,  $m$ , la pendiente de la recta en la representación  $\lg K$  en función de  $\lg A$  ( $T$  constante),  $(\frac{E}{R})$ , la pendiente resultante de representar  $\lg K$  en función de  $\frac{1}{T}$  ( $A$  constante) y  $P$ , un factor preexponencial; ( $\frac{L}{S} = 12,5$  y tamaño de malla 32-200).

Paralelamente se determinaron en las mismas condiciones experimentales, los correspondientes parámetros cinéticos para la degradación de la glucosa. Se llega a la conclusión de que, en el caso del cardo y en contraste con otras especies vegetales, un aumento de temperatura de  $10^\circ\text{C}$  causa un aumento menos pronunciado en  $K_1$  con relación a  $K_2$  que por ejemplo doblar la concentración de ácido (Tabla XIV).

La velocidad de hidrólisis de la fracción resistente del cardo es del mismo orden pero superior a la de las especies de madera más fácilmente hidrolizables:  $16,6 \text{ min. } T_{1/2}$  en el caso del cardo, frente a  $17,9 \text{ min}$  para el abeto Douglas a  $185^\circ\text{C}$  y  $0,75\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ .

5. BIBLIOGRAFIA

- (1) Harris, E.E. Beglinger, E. 1945. "The Madison Wood Sugar Process" *Ind. Eng. Chem.*, 38 (9), 890.
- (2) Gilbert N., Hobbs, I.A. and Levine J.D., 1952. "Hydrolysis of Wood using dilute sulfuric acid". *Ind. Eng. Chem.*, 44 (7), 1712.
- (3) Ministerio de Agricultura. *Cadernos Coalbra*, 1 "Produção de Etanol de Madeira," Brasília, 1983.
- (4) Burton, R. J. et al. "The co-production of Ethanol and Methane from wood Via Acid Hydrolysis". VI Int. Symp. on Alcohol Fuels Technology, Vol.2-114. Ottawa (1984).
- (5) Arthur D. Little de España S.R.C. "Preliminary Report by ADL to JEN on the Biomass Conversion Program. (1984).
- (6) Al. Husain "A critical Review of ethanol from cellulose technologies". VI Int. Symp. on Alcohol Fuels Technology, Vol.2-154.
- (7) Allen D.C., Grethlein H.E., y Converse A.O. "Process Design and Economic Evaluation for the Production of Glucose from enzymatic hydrolysis of Acid Pretreated mixed hardwood" *Solar Energy*, 33, n°2 175-186 (1984).
- (8) Suárez C. Paz M<sup>a</sup>.D. y Diaz A. "Efecto de la Radiación gamma en la Hidrólisis ácida del cardo exento de pentosas" *JEN* 548 (1983).
- (9) Saeman J.F. *Ind. Eng. Chem.* 37, 43(1945).
- (10) McKibbins S.W. et al. *Forest Prod. J.* 12, 47(1962).
- (11) Thompson D. R. y Grethlein H.E. "Design and evaluation of a plug flow reactor for acid hydrolysis of cellulose"; c.f. Smith C.F. et al *Solar Energy*, 28, 1, 41 (1982).
- (12) Smith P.X.; Grethlein H.E. y Converse A.D. "Glucose decomposition at high temperature, mild acid, and short residence times". *Solar Energy*, vol 28, n: 1, 41-48 (1982).
- (13) Fagan R.D. et al. *Environ. Sci. Technol.*, 5, 545 (1971): c.f. Grethlein H.E. "Comparison of the Economics of Acid and Enzymatic Hydrolysis of Newsprint, *Biotechnol. Bioeng.*, 20, 503 (1978).
- (14) Harris, J.E. et al. "Factors influencing Dilute Sulfuric Acid - Prehydrolysis of Southern Red Oak Wood " *Progress in Biomass Conversion*. Vol. 5. Forest Products Laboratory, Madison, Wisconsin U.S.A.
- (15) Nelson, N.J. "A photometric adaptation of the Somogyi method determination of glucose" *Biol. Chem.* 153, 375 (1944).
- (16) Saeman, J.F. Bubl, J.L. y Harris, E.E. "Quantitative Saccharification of Wood and Cellulosa", *Ind. Eng. Chem. Anal.* 17, 1, 35-37(1945)
- (17) Lora, J.H. y Wayman M, *Tappy*, 61, 47(1978); c.f. Bobleter O y Cocin R. Degradation of poplar lignin by hydrotreatment" *Cellulose Chem. Technol.* 13, 583(1979)
- (18) Munuera M. L. y Sánchez M. Determinación de glucosa por espectrofotometría UV y su aplicación al control de procesos de hidrólisis de celulosa Qa 0780/N-2. *JEN* 1985.

F I G U R A S

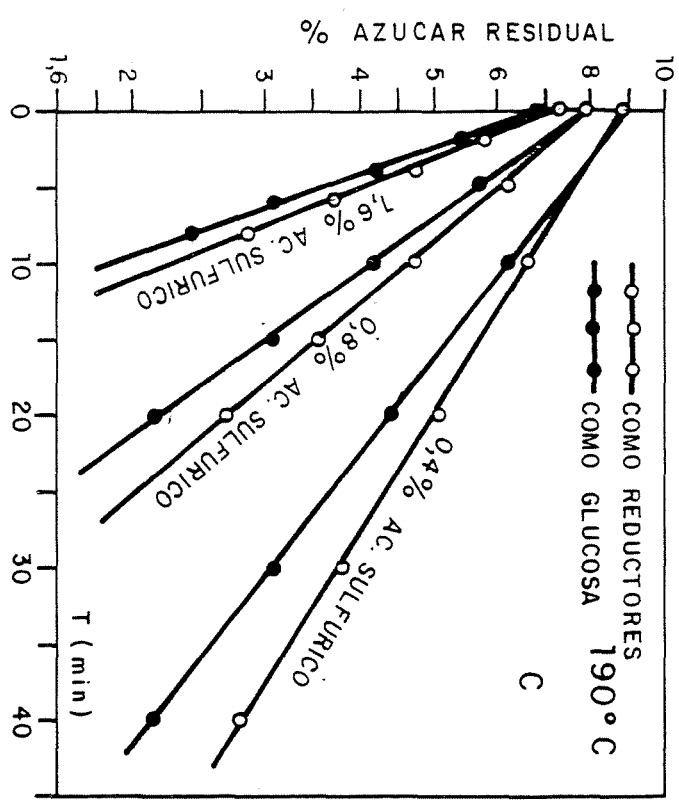
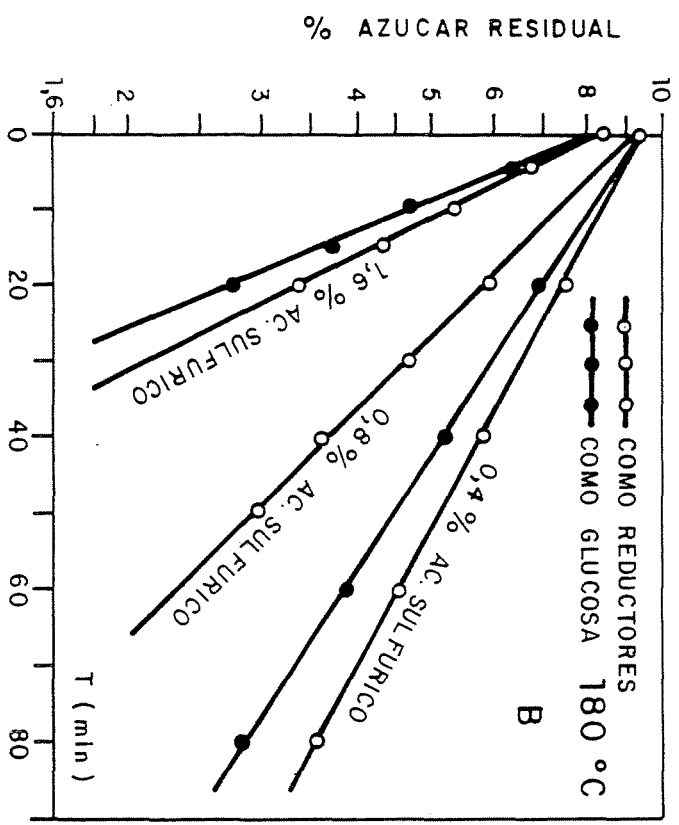
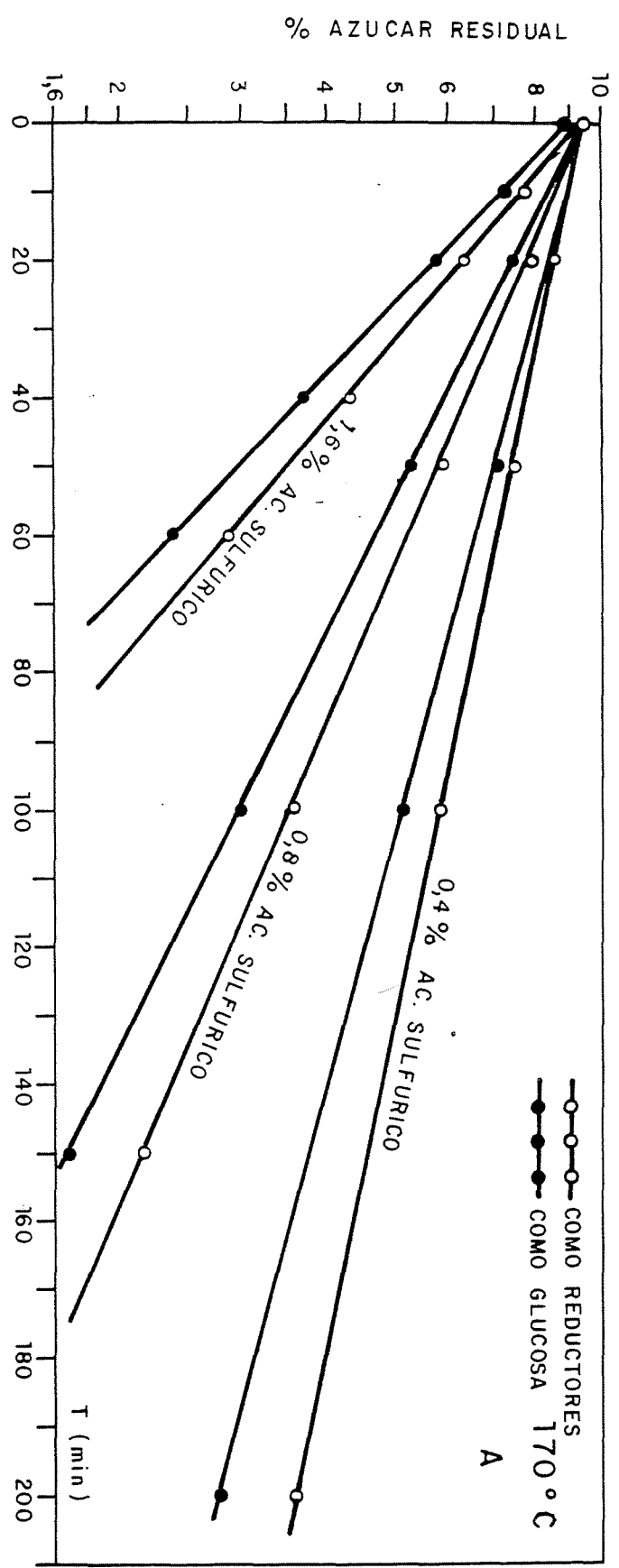


Fig. 1.- Descomposición de la glucosa en ácido sulfúrico diluido a 170°C, 180°C, 190°C.

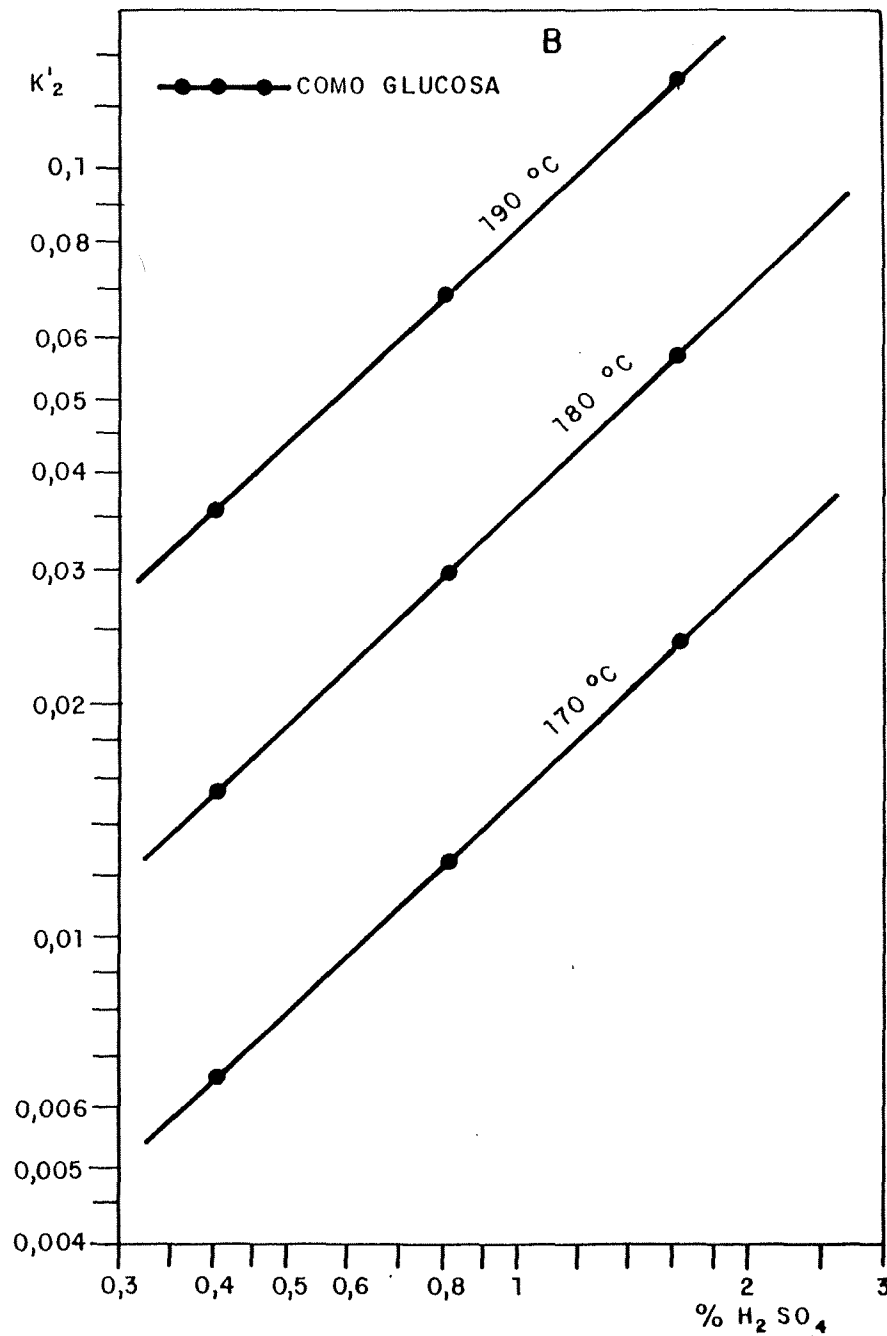
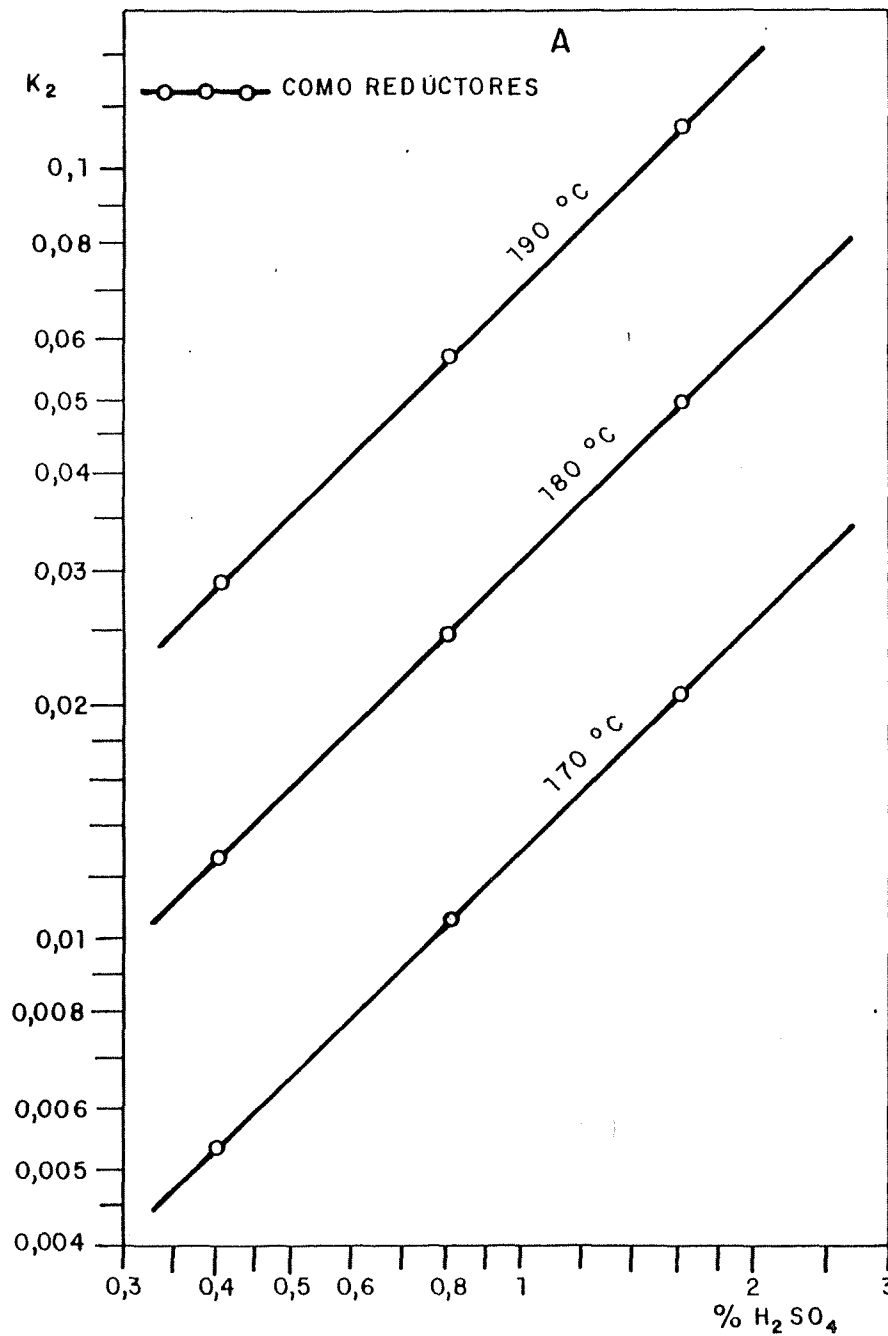


Fig.2.- Degradación de glucosa. Relación entre  $K_2$  y la concentración de ácido.

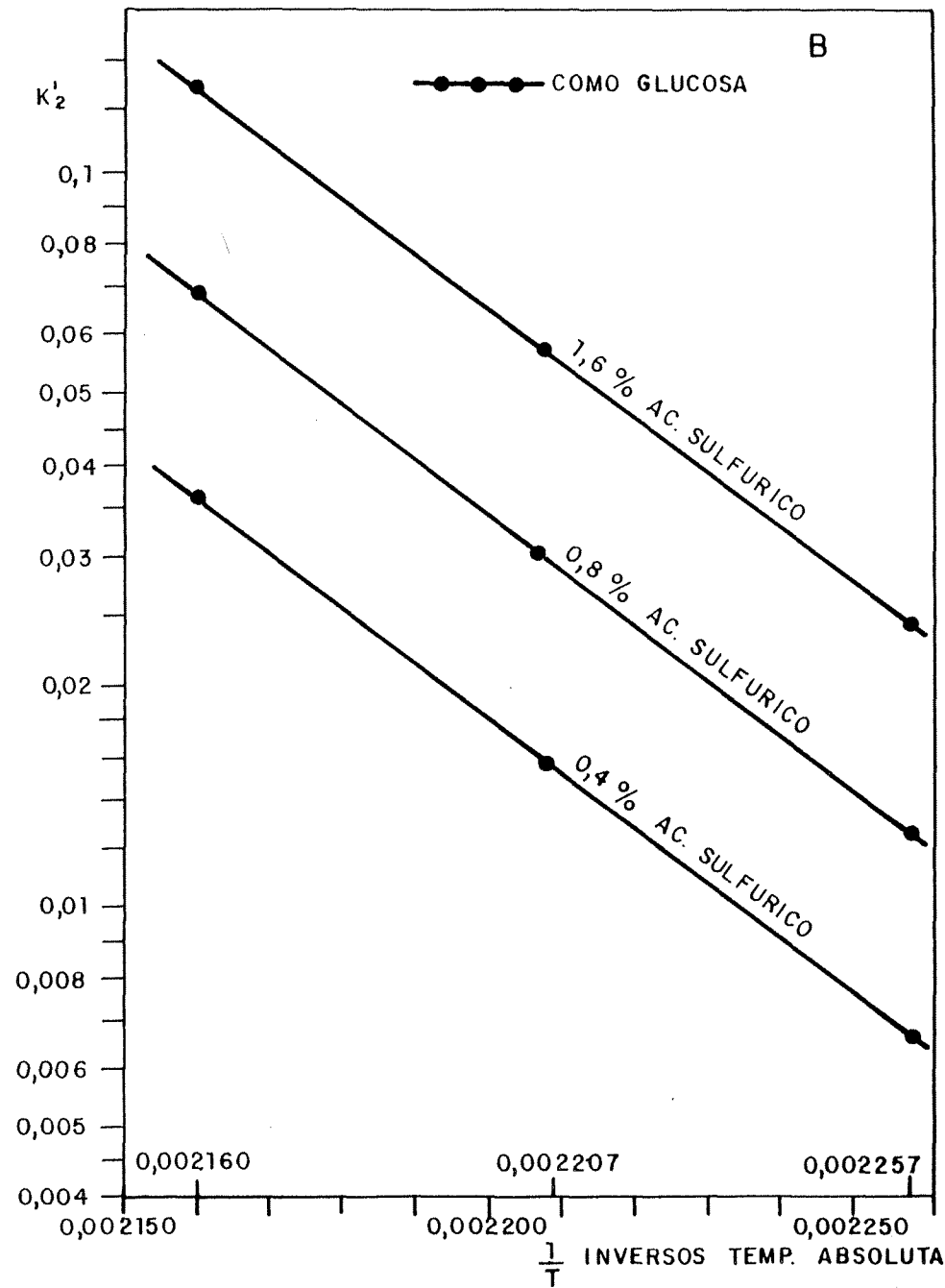
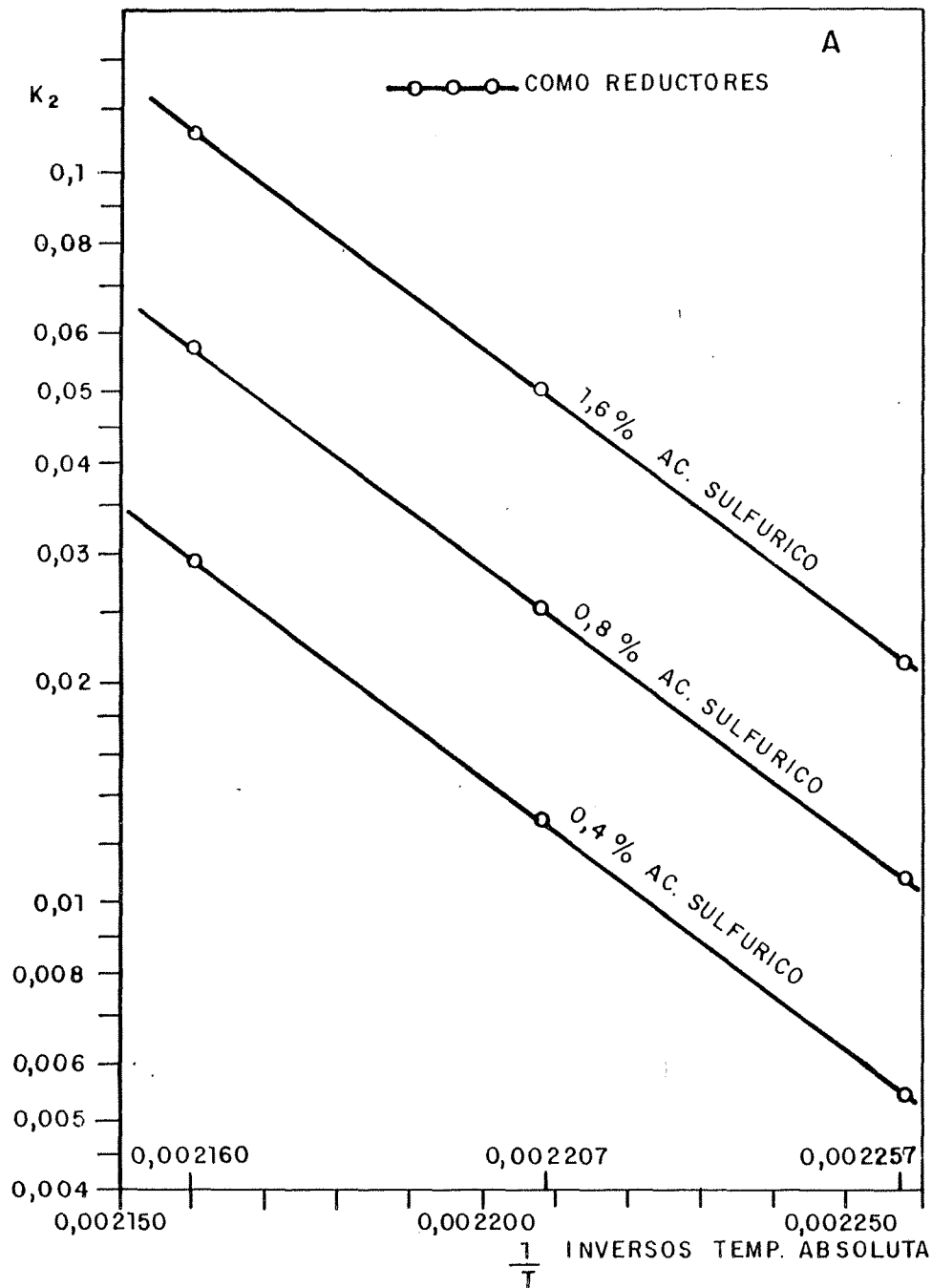


Fig.3.- Degradación de glucosa. Relación  $\log K_2 / \frac{1}{T}$

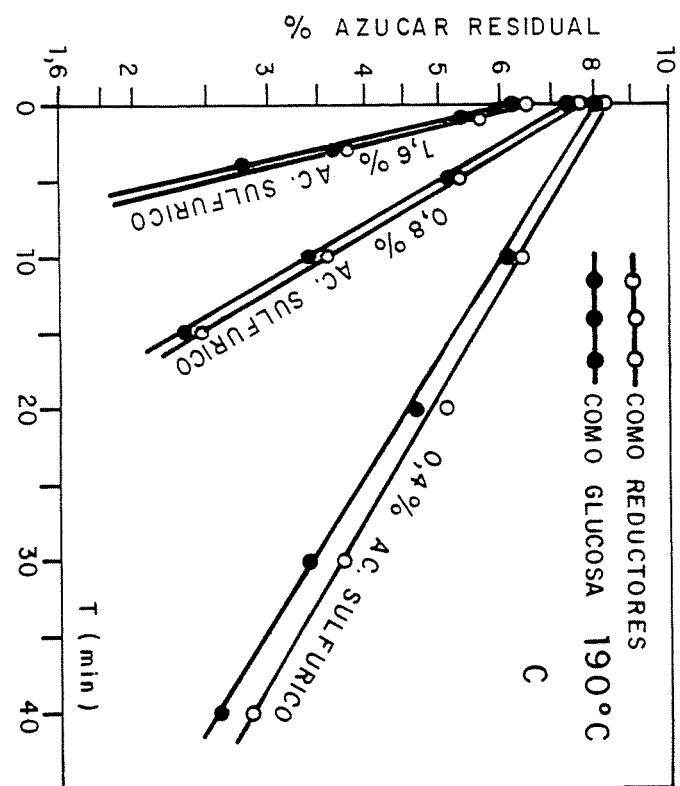
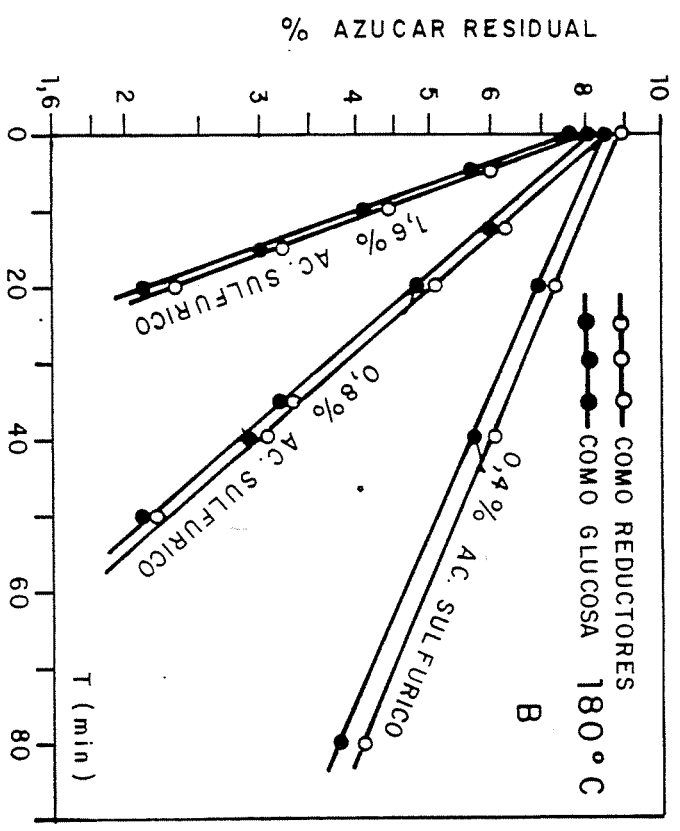
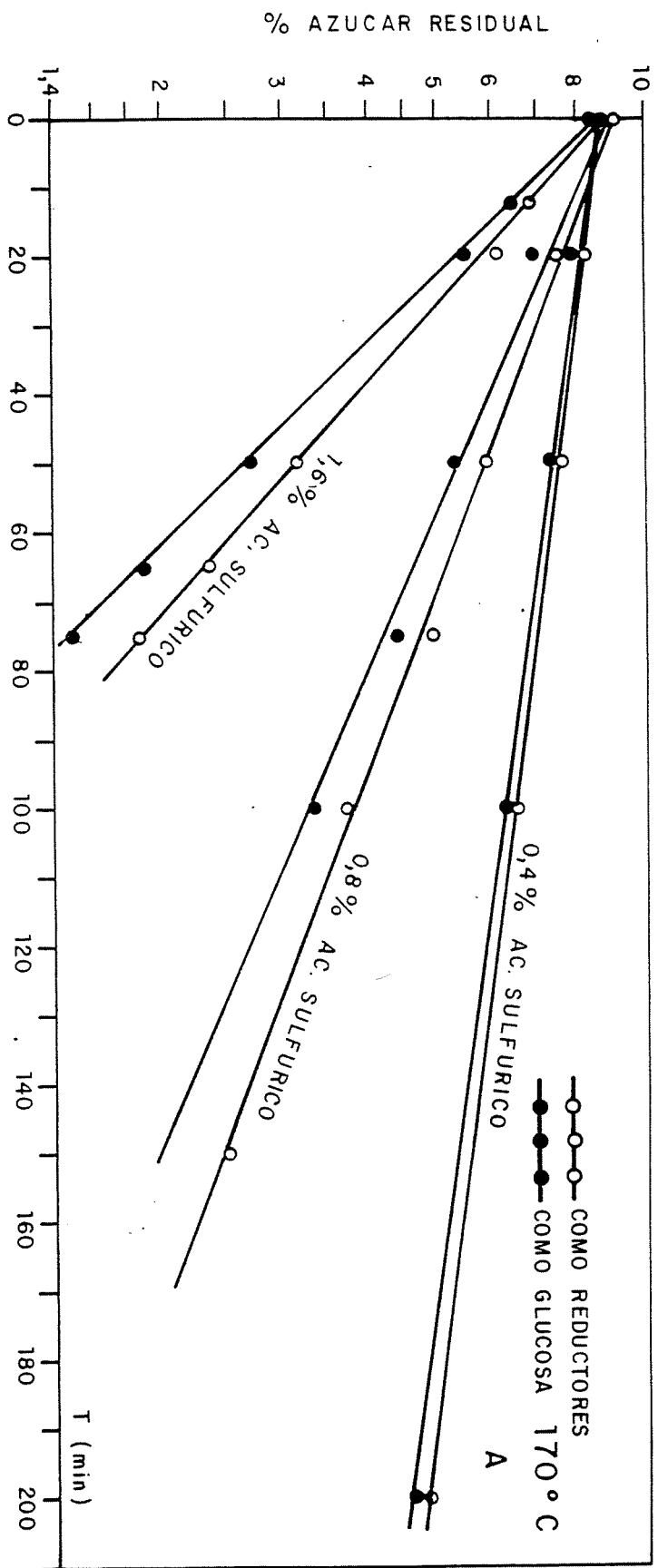


Fig.4.- Hidrólisis ácida del residuo de prehidrólisis del cardo.

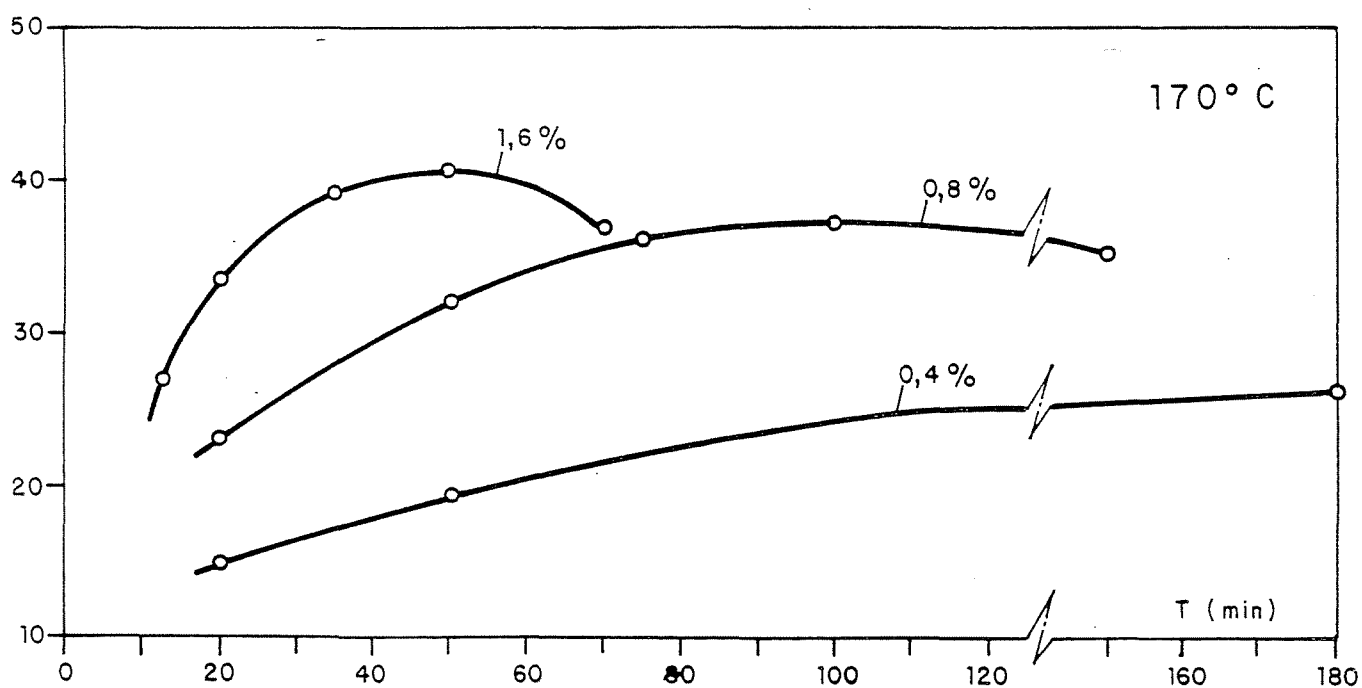
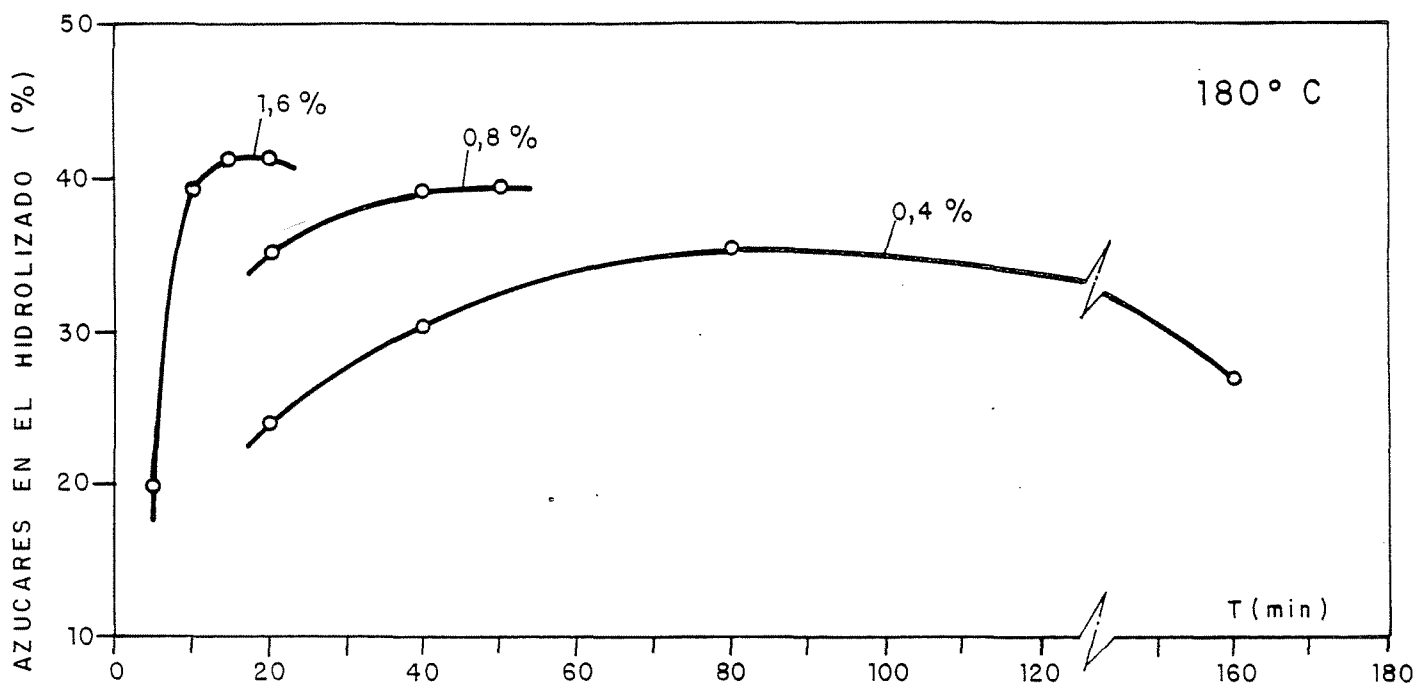
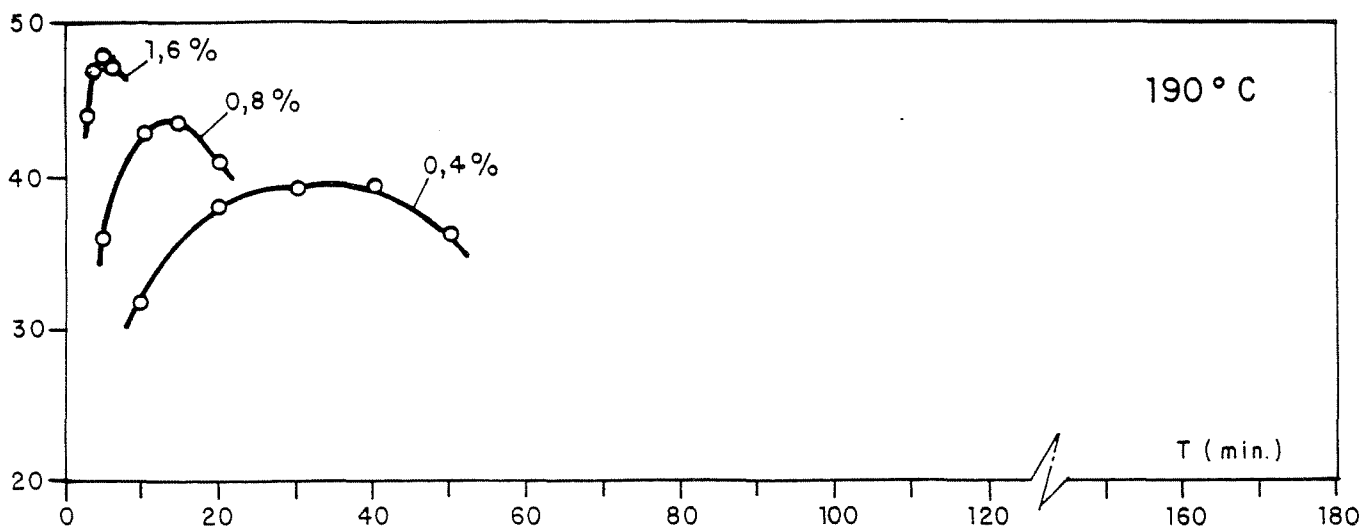


Fig. 5.- Rendimientos en azúcares reductores en diversas condiciones experimentales.



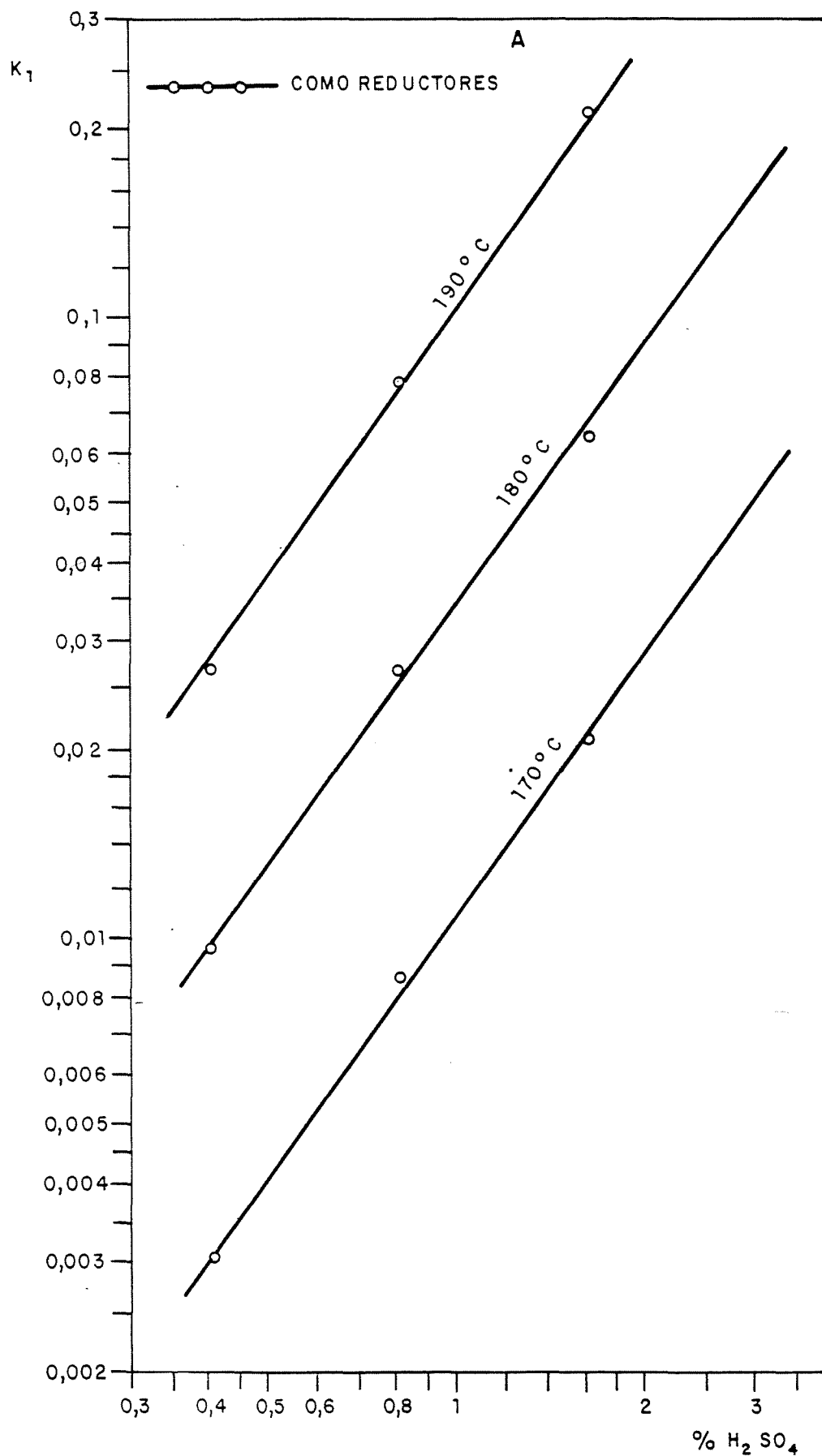


Fig.6.- Hidrólisis de cardo exento de hemicelulosa:  
Relación entre  $K_1$  y concentraciones de ácido.

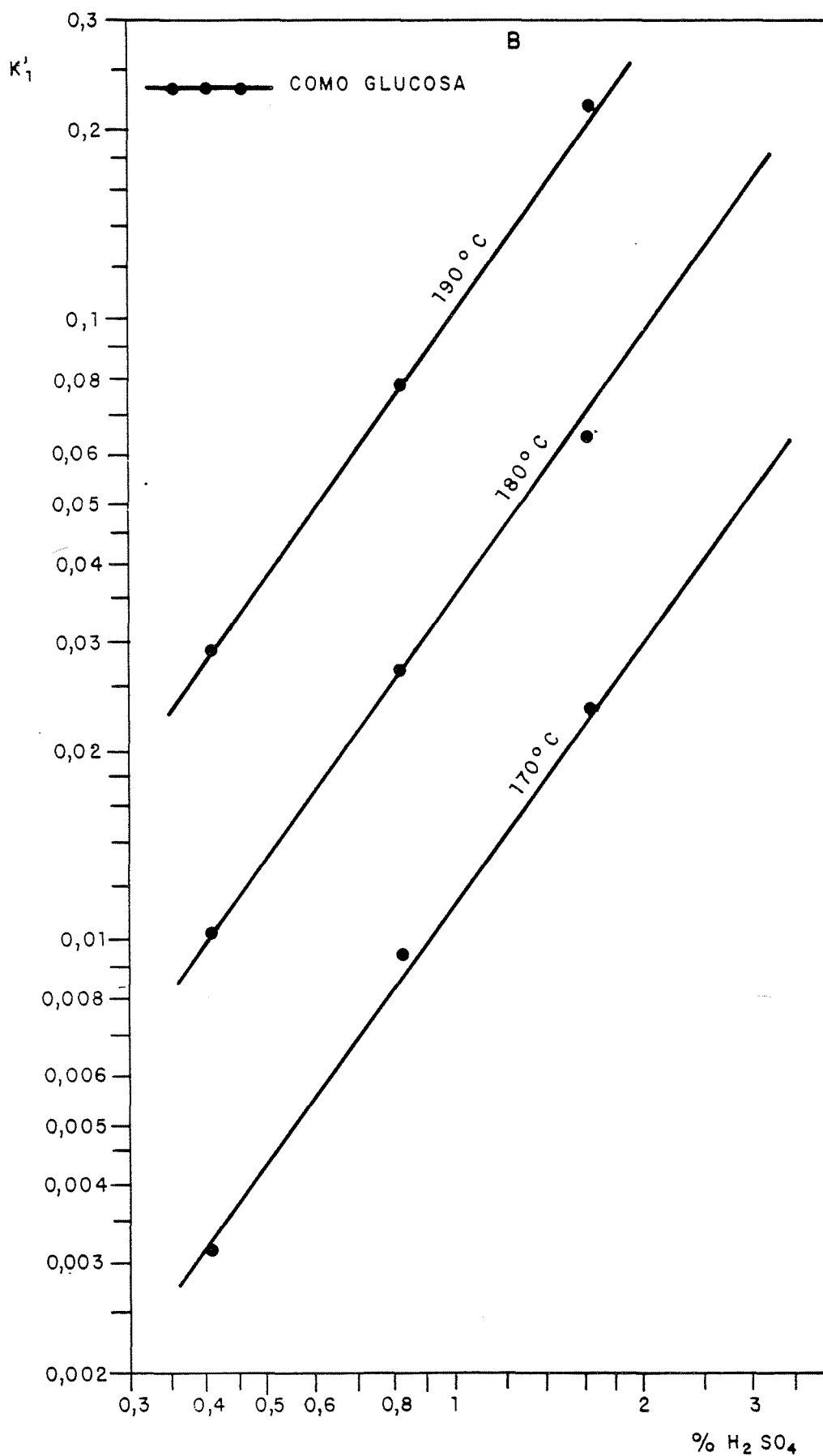


Fig.7.- Hidrólisis de cardo exento de hemicelulosa: relación entre  $K'_1$  y concentraciones de ácido.

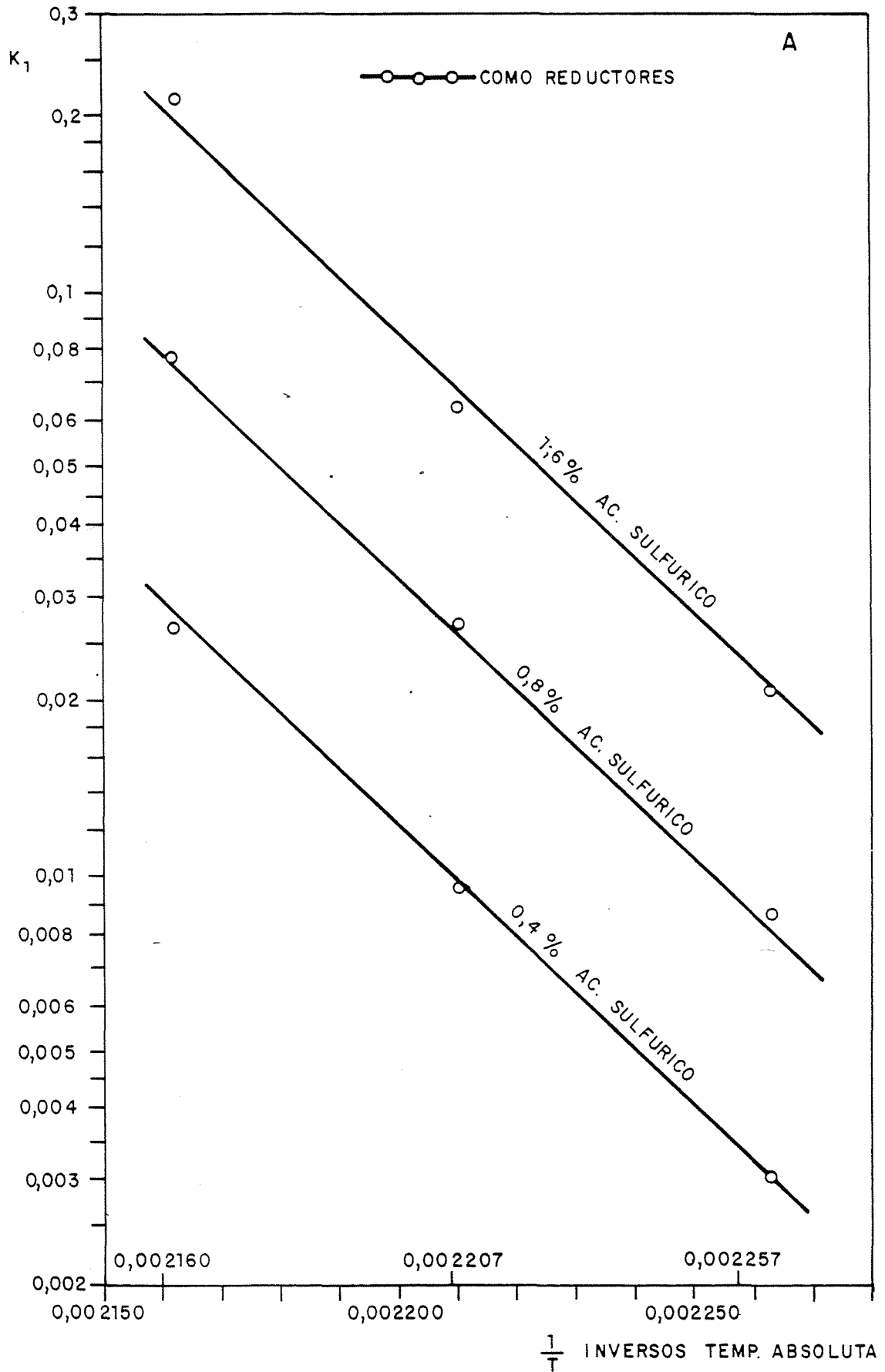
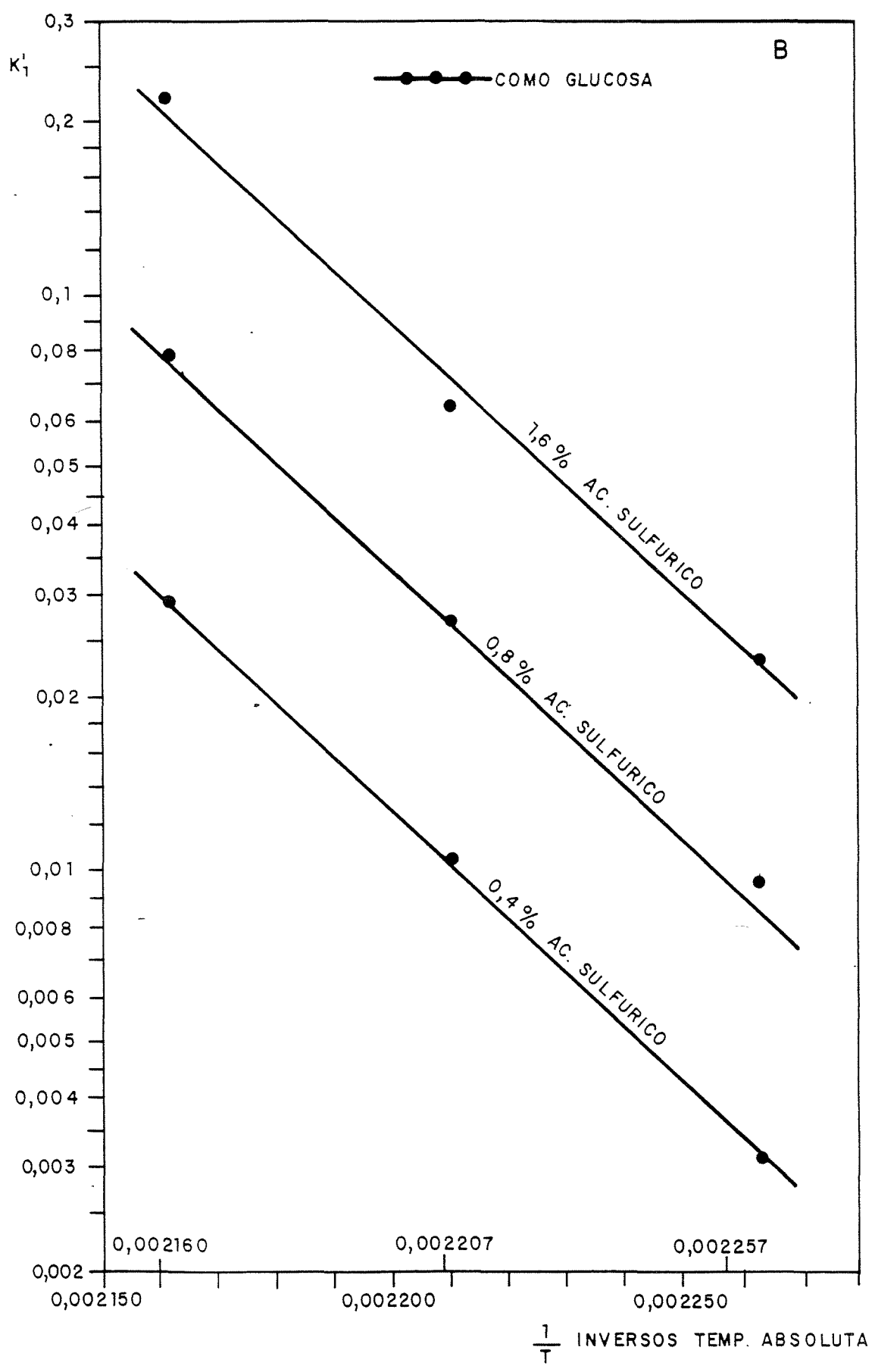


Fig.8.- Hidrólisis de cardo exento de hemicelulosa:  
Relación  $lg K_1 / \frac{1}{T}$



J.E.M. D.I. G. 6551

Fig.9.- Hidrólisis de cardo exento de hemicelulosa:

Relación  $\lg K'1/\frac{1}{T}$

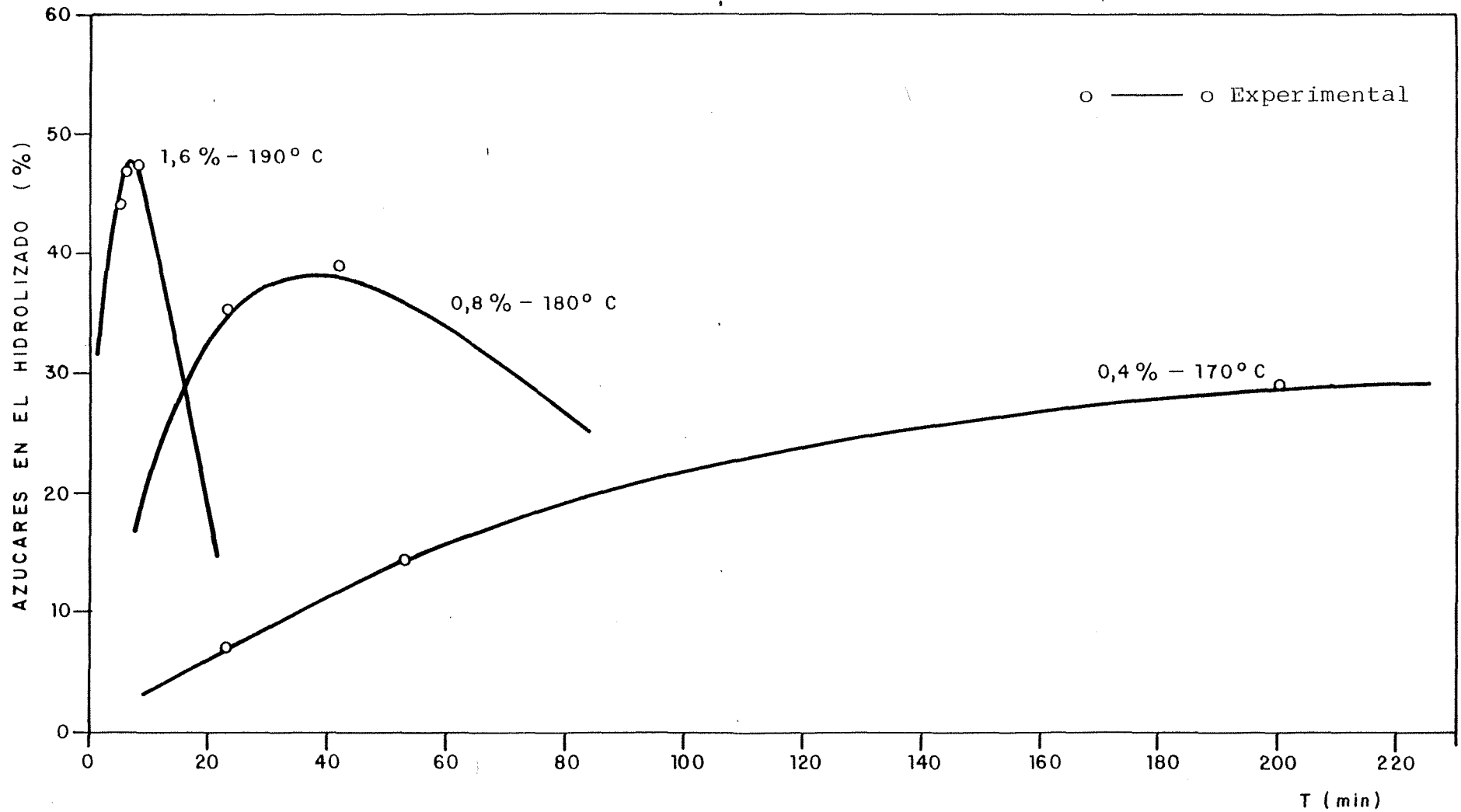


Fig. 10.- Hidrólisis de cardo exento de hemicelulosa:  
Rendimientos medios, en reductores, calculados a partir  
de los parámetros cinéticos.



J.E.N. 582

Junta de Energía Nuclear. Instituto de Energías Renovables. Madrid

"Hidrolisis ácida de la Biomasa lignocelulosa del cardo "Onopordum nervosum Boiss"."

SUAREZ, C.; DIAZ, A.; PAZ, M.D. (1986) 39 pp. 10 figs. 18 refs.

Hydrolysis of resistant cellulose of "Onopordum nervosum Boiss" (thistle) to reducing sugars in dilute sulfuric acid in glass ampoules and long residence times has been studied and kinetic parameters determined. The rate of hydrolysis is similar to that of the cellulose of Douglas fir, but comparatively the effect of the acid is more pronounced than temperature.

From kinetic data it can be predicted the yield and since it can be obtained at least 45% of the potential glucose (48% as reducing sugars) at 190 °C, 1,6% acid and 6,1 min. residence time, it indicates that the continuous acid hydrolysis of thistle may be a process of commercial interest.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: B1400. Cellulose. Hydrolysis. Sulfuric Acid. Biomass. Kinetics. PH Value. Temperature Dependence. High Temperature.

J.E.N. 582

Junta de Energía Nuclear. Instituto de Energías Renovables. Madrid

"Hidrolisis ácida de la Biomasa Lignocelulosa del cardo "Onopordum nervosum Boiss"."

SUAREZ, C.; DIAZ, A.; PAZ, M.D. (1986) 39 pp. 10 figs. 18 refs.

Hydrolysis of resistant cellulose of "Onopordum nervosum Boiss" (thistle) to reducing sugars in dilute sulfuric acid in glass ampoules and long residence times has been studied and kinetic parameters determined. The rate of hydrolysis is similar to that of the cellulose of Douglas fir, but comparatively the effect of the acid is more pronounced than temperature.

From kinetic data it can be predicted the yield and since it can be obtained at least 45% of the potential glucose (48% as reducing sugars) at 190 °C, 1,6% acid and 6,1 min. residence time, it indicates that the continuous acid hydrolysis of thistle may be a process of commercial interest.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: B1400. Cellulose. Hydrolysis. Sulfuric Acid. Biomass. Kinetics. PH Value. Temperature Dependence. High Temperature.

J.E.N. 582

Junta de Energía Nuclear. Instituto de Energías Renovables. Madrid

"Hidrolisis ácida de la Biomasa Lignocelulosa del cardo "Onopordum nervosum Boiss"."

SUAREZ, C.; DIAZ, A.; PAZ, M.D. (1986) 39 pp. 10 figs. 18 refs.

Hydrolysis of resistant cellulose of "Onopordum nervosum Boiss" (thistle) to reducing sugars in dilute sulfuric acid in glass ampoules and long residence times has been studied and kinetic parameters determined. The rate of hydrolysis is similar to that of the cellulose of Douglas fir, but comparatively the effect of the acid is more pronounced than temperature.

From kinetic data it can be predicted the yield and since it can be obtained at least 45% of the potential glucose (48% as reducing sugars) at 190 °C, 1,6% acid and 6,1 min. residence time, it indicates that the continuous acid hydrolysis of thistle may be a process of commercial interest.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: B1400. Cellulose. Hydrolysis. Sulfuric Acid. Biomass. Kinetics. PH Value. Temperature Dependence. High Temperature.

J.E.N. 582

Junta de Energía Nuclear. Instituto de Energías Renovables. Madrid

"Hidrolisis ácida de la Biomasa lignocelulosa del cardo "Onopordum nervosum Boiss"."

SUAREZ, C.; DIAZ, A.; PAZ, M.D. (1986) 39 pp. 10 figs. 18 refs.

Hydrolysis of resistant cellulose of "Onopordum nervosum Boiss" (thistle) to reducing sugars in dilute sulfuric acid in glass ampoules and long residence times has been studied and kinetic parameters determined. The rate of hydrolysis is similar to that of the cellulose of Douglas fir, but comparatively the effect of the acid is more pronounced than temperature.

From kinetic data it can be predicted the yield and since it can be obtained at least 45% of the potential glucose (48% as reducing sugars) at 190 °C, 1,6% acid and 6,1 min. residence time, it indicates that the continuous acid hydrolysis of thistle may be a process of commercial interest.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: B1400. Cellulose. Hydrolysis. Sulfuric Acid. Biomass. Kinetics. PH Value. Temperature Dependence. High Temperature.

J.E.N. 582

Junta de Energía Nuclear. Instituto de Energías Renovables. Madrid.

"Hidrolisis ácida de la Biomasa lignocelulosa del cardo "Onopordum nervosum Boiss"."

SUAREZ, C.; DIAZ, A.; PAZ, M.D. (1986) 39 pp. 10 figs. 18 refs.

Se ha estudiado la hidrólisis a azúcares reductores de la celulosa resistente del cardo "Onopordum nervosum Boiss" en ácido sulfúrico diluido, en ampollas de vidrio y tiempos largos, y se han determinado los correspondientes parámetros cinéticos. La velocidad de hidrólisis es del mismo orden que la de la celulosa del abeto Douglas pero comparativamente el efecto del aumento de acidez es más pronunciado que el de subida de la temperatura.

A partir de los datos cinéticos se puede predecir el rendimiento, y puesto que al menos se puede obtener un 45% de la glucosa potencial (48% como azúcares reductores) a 190 °C, 1,6% de ácido y 6,1 min. de tiempo de residencia, ello indica que la hidrólisis ácida del cardo en un proceso continuo podría tener interés comercial.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B1400. Cellulose. Hydrolysis. Sulfuric Acid. Biomass. Kinetics. PH Value. Temperature Dependence. High Temperature.

J.E.N. 582

Junta de Energía Nuclear. Instituto de Energías Renovables. Madrid.

"Hidrolisis ácida de la Biomasa lignocelulosa del cardo "Onopordum nervosum Boiss"."

SUAREZ, C.; DIAZ, A.; PAZ, M.D. (1986) 39 pp. 10 figs. 18 refs.

Se ha estudiado la hidrólisis a azúcares reductores de la celulosa resistente del cardo "Onopordum nervosum Boiss" en ácido sulfúrico diluido, en ampollas de vidrio y tiempos largos, y se han determinado los correspondientes parámetros cinéticos. La velocidad de hidrólisis es del mismo orden que la de la celulosa del abeto Douglas pero comparativamente el efecto del aumento de acidez es más pronunciado que el de subida de la temperatura.

A partir de los datos cinéticos se puede predecir el rendimiento, y puesto que al menos se puede obtener un 45% de la glucosa potencial (48% como azúcares reductores) a 190 °C, 1,6% de ácido y 6,1 min. de tiempo de residencia, ello indica que la hidrólisis ácida del cardo en un proceso continuo podría tener interés comercial.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B1400. Cellulose. Hydrolysis. Sulfuric Acid. Biomass. Kinetics. PH Value. Temperature Dependence. High Temperature.

J.E.N. 582

Junta de Energía Nuclear. Instituto de Energías Renovables. Madrid.

"Hidrolisis ácida de la Biomasa lignocelulosa del cardo "Onopordum nervosum Boiss"."

SUAREZ, C.; DIAZ, A.; PAZ, M.D. (1986) 39 pp. 10 figs. 18 refs.

Se ha estudiado la hidrólisis a azúcares reductores de la celulosa resistente del cardo "Onopordum nervosum Boiss" en ácido sulfúrico diluido, en ampollas de vidrio y tiempos largos, y se han determinado los correspondientes parámetros cinéticos. La velocidad de hidrólisis es del mismo orden que la de la celulosa del abeto Douglas pero comparativamente el efecto del aumento de acidez es más pronunciado que el de subida de la temperatura.

A partir de los datos cinéticos se puede predecir el rendimiento, y puesto que al menos se puede obtener un 45% de la glucosa potencial (48% como azúcares reductores) a 190 °C, 1,6% de ácido y 6,1 min. de tiempo de residencia, ello indica que la hidrólisis ácida del cardo en un proceso continuo podría tener interés comercial.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B1400. Cellulose. Hydrolysis. Sulfuric Acid. Biomass. Kinetics. PH Value. Temperature Dependence.

J.E.N. 582

Junta de Energía Nuclear. Instituto de Energías Renovables. Madrid.

"Hidrolisis ácida de la Biomasa lignocelulosa del cardo "Onopordum nervosum Boiss"."

SUAREZ, C.; DIAZ, A.; PAZ, M.D. (1986) 39 pp. 10 figs. 18 refs.

Se ha estudiado la hidrólisis a azúcares reductores de la celulosa resistente del cardo "Onopordum nervosum Boiss" en ácido sulfúrico diluido, en ampollas de vidrio y tiempos largos, y se han determinado los correspondientes parámetros cinéticos. La velocidad de hidrólisis es del mismo orden que la de la celulosa del abeto Douglas pero comparativamente el efecto del aumento de acidez es más pronunciado que el de subida de la temperatura.

A partir de los datos cinéticos se puede predecir el rendimiento, y puesto que al menos se puede obtener un 45% de la glucosa potencial (48% como azúcares reductores) a 190 °C, 1,6% de ácido y 6,1 min. de tiempo de residencia, ello indica que la hidrólisis ácida del cardo en un proceso continuo podría tener interés comercial.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B1400. Cellulose. Hydrolysis. Sulfuric Acid. Biomass. Kinetics. PH Value. Temperature Dependence.