

ANÁLISIS DE LA ETAPA DE HIDRÓLISIS DE LA LACTOSA DEL SUERO LÁCTEO PARA LA OBTENCIÓN DE BIOETANOL

ANALYSIS OF THE LACTOSE HYDROLYSIS STAGE OF MILK WHEY TO OBTAIN BIOETHANOL

Verónica Capdevila¹, María E. Vales^{1,2}, Cristina Gely¹ y Ana Pagano¹

(1) Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNICEN), Facultad de Ingeniería, Núcleo de Investigación Tecnologías de Semillas y Alimentos (TECSE), Depto. de Ingeniería Química y Tecnología de los Alimentos, Av. del Valle 5737, (7400) Olavarría - Argentina

(2) Becaria de Iniciación Científico-Tecnológica, Facultad de Ingeniería (UNICEN), Argentina
(e-mail: vero.capdevila@fio.unicen.edu.ar)

Recibido: 30/05/2020 - Evaluado: 11/07/2020 - Aceptado: 04/08/2020

RESUMEN

Se desarrolló un modelo de simulación de la hidrólisis de lactosa, principal carbohidrato del lactosuero, como primera etapa de la producción de bioetanol 2G (segunda generación) obtenido de residuos de alimentos. Se estudió experimentalmente la hidrólisis ácida y enzimática de un sustrato modelo de lactosuero (5-20% p/p lactosa) para obtener parámetros cinéticos necesarios para el modelado y simulación de los reactores involucrados para una escala de 88 t de lactosuero/h. Este análisis demostró ventajas comparativas de la hidrólisis enzimática en cuanto a dimensiones del reactor y condiciones operativas. Mediante un análisis exergoeconómico de este proceso se determinó que la hidrólisis enzimática con concentración 20% p/p lactosa, reacción modelada como pseudo-primer orden en un sistema óptimo de dos reactores (5 m³ y 4 m³) de mezcla completa en serie, resultó ser la más beneficiosa para una alcanzar 82% de conversión, involucrando un costo exergoeconómico de 31,2 U\$/s.

ABSTRACT

A simulation model was developed for the hydrolysis of lactose, the main carbohydrate in whey, as the first stage in the production of 2G bioethanol (second generation) obtained from food waste. The acid and enzymatic hydrolysis of a model substrate of whey (5-20% w/w lactose) was studied experimentally to obtain the necessary kinetic parameters for the modeling and simulation of the reactors involved for a scale of 88 t of whey/h. This analysis demonstrated comparative advantages of enzymatic hydrolysis in terms of reactor dimensions and operating conditions. By means of an exergo-economic analysis of this process, it was determined that the enzymatic hydrolysis with concentration 20% w/w lactose, reaction modeled as pseudo-first order in an optimal system of two reactors (5 m³ and 4 m³) of complete mixture in series, be the most beneficial for achieving an 82% conversion, involving an exergo-economic cost of 31.2 U\$/s.

Palabras clave: biocombustible, modelado, simulación, exergía
Keywords: biofuel, modeling, simulation, exergy

INTRODUCCIÓN

Entre las posibilidades de aprovechamiento del suero residual de la industria láctea para la obtención de bioetanol se encuentra su combinación con otros residuos, como pueden ser los materiales lignocelulósicos tales como cascarilla de arroz (Dagnino *et al.*, 2013; Capdevila *et al.*, 2015; Capdevila *et al.*, 2016a; Capdevila *et al.*, 2016b; Capdevila *et al.*, 2018), resultando este proceso una solución promisorio a la problemática medioambiental generada por el lactosuero asociada a los grandes volúmenes producidos, con alto contenido de carga orgánica (Guimaraes *et al.*, 2010). Aproximadamente se obtienen 9 L de suero lácteo a partir de 1 kg de queso producido, resultando una demanda química de oxígeno (DQO) de alrededor de 50000 a 80000 mg/L y una demanda bioquímica de oxígeno de 40000 a 60000 mg/L (Lappa *et al.*, 2019).

El azúcar presente en el lactosuero, a partir del cual es factible obtener bioetanol, es la lactosa, un disacárido que cuando se somete al proceso de hidrólisis proporciona D-glucosa y D-galactosa (Gómez Soto & Sánchez Toro, 2019). A partir del proceso fermentativo posterior, de estos monosacáridos se obtiene el bioetanol.

Existen dos formas para llevar a cabo la hidrólisis de la lactosa: por vía química (hidrólisis ácida) o por vía biológica (hidrólisis enzimática). Para la reacción química se requiere el empleo de ácidos inorgánicos fuertes como catalizadores, entre ellos, el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico. La hidrólisis ácida emplea condiciones operativas de altas temperaturas, entre 100 a 150 °C, alcanzándose mayor velocidad de reacción cuando se emplea ácido clorhídrico (Vujicic *et al.*, 1976; Arrastúa *et al.*, 2016). Asimismo se puede trabajar a temperaturas inferiores si se asiste el proceso con la técnica de ultrasonido que permite mayor transferencia de calor y de masa entre los reactantes y los catalizadores (Gajendragadkar & Gogate, 2017). Por otro lado, la reacción enzimática se lleva a cabo utilizando catalizadores biológicos como son las enzimas (Santos *et al.*, 1998). Los procesos que involucran organismos o sustancias bioquímicamente activas derivadas de dichos organismos, son ampliamente estudiados hoy en día para la generación de biocombustibles 2G, con la finalidad de aprovechar y revalorizar los residuos orgánicos y también favorecer la seguridad energética de los países. En estos procesos biológicos comúnmente se recurre al empleo de la enzima β -galactosidasa a temperaturas de trabajo típicamente entre 30 y 50 °C, mucho menores que la requerida en la catálisis ácida.

En ambas reacciones, ácida y enzimática, resulta necesario conocer el contenido de lactosa presente en el lactosuero residual para determinar la cantidad de carbohidratos disponibles para la etapa de hidrólisis y para los procesos fermentativos subsiguientes que involucran microorganismos; un contenido cercano al 5% es suficiente para ser convertible a bioetanol por fermentación (Akbas & Stark, 2016). La cuantificación del grado de conversión de la lactosa en monosacáridos puede realizarse a través de diferentes técnicas analíticas de alta precisión como HPLC (cromatografía líquida de alta eficiencia); también pueden aplicarse otros métodos alternativos de bajo costo relativo, como es la determinación de concentración de glucosa por medio de un analizador portátil automático (glucómetro clínico) (Nieto & Pirola, 2007).

La catálisis ácida empleada para hidrolizar el lactosuero presenta algunas desventajas, entre las cuales se pueden mencionar principalmente la desnaturalización de la proteína del suero y la formación de productos indeseables a temperaturas de procesamiento superiores a 100 °C, entre otras. Mientras tanto para la reacción enzimática, las principales desventajas se adjudican a los altos costos de procesamiento y de enzimas (si éstas no se reutilizan); también a la posible existencia de reacciones secundarias como la polimerización de lactosa o galactosa para producir GOS (mezcla de galactooligosacáridos) (Gajendragadkar & Gogate, 2017). En el caso de la reacción enzimática con enzimas libres (sistema homogéneo), una vez finalizado el proceso la enzima se elimina porque resulta difícil recuperarla activa al extraerla del medio de reacción (Gomez Soto & Sánchez Toro, 2019).

En la ingeniería de los procesos químicos, a la hora de la toma de decisiones, la simulación resulta una herramienta ventajosa dado que permite un rápido análisis del funcionamiento de las operaciones involucradas en los procesos frente a diferentes cambios en las variables implicadas, lo que contribuye a mejorar la eficiencia de dichos procesos.

En el mismo sentido, otro aspecto interesante es el análisis exergético, que permite mejorar y optimizar los procesos a través del estudio de la eficiencia energética de un sistema aplicando las leyes de la termodinámica, representando un significativo indicador en la comparación de fuentes de energía renovables. La integración de exergía con conceptos económicos cuando se emplean los costos de exergía, se denomina análisis exergo-económico (Aghbashlo *et al.*, 2018; de Oliveira Jr., 2013; Capdevila *et al.*, 2018). El análisis de costos basado en exergía tiene como objetivo determinar los costos de los productos e irreversibilidades (exergía destruida) generadas en los procesos, considerando que los costos son función del contenido de exergía de cada flujo del proceso estudiado. Este análisis resulta un importante método de evaluación de diferentes alternativas tecnológicas y productos. Se puede decir que, desde el punto de vista de los procedimientos de modelado, simulación y optimización de sistemas energéticos, el análisis exergoeconómico agrega, básicamente, dos conjuntos de ecuaciones:

- los flujos de costos para los componentes/equipos o procesos, y
- los criterios de partición de costos basados en la exergía (de Oliveira Jr., 2013).

En este contexto, el presente trabajo se enfoca al diseño y simulación de los equipos involucrados en la etapa de la hidrólisis del lactosuero del proceso de obtención de bioetanol. Para la generación del modelo se realiza la investigación previa de los parámetros cinéticos tanto de la reacción de hidrólisis química como de la enzimática, a partir de un diseño experimental en cuyo desarrollo se utilizan diferentes técnicas analíticas para evaluar el progreso de las reacciones. Esta información se utiliza como insumo para el diseño y simulación de la hidrólisis hasta alcanzar un 82% de conversión típica de estos procesos, para un proyecto cuya escala se plantea en base a datos de disponibilidades geográficas y logísticas del lactosuero. Sobre esta base, se propone el desarrollo de una metodología para el análisis exergoeconómico considerando diferentes escenarios tecnológicos posibles, a fin de seleccionar la opción más conveniente.

MATERIALES Y MÉTODOS

Con la finalidad de realizar un análisis integral que involucre aspectos técnicos, operativos y exergoeconómicos del proceso de hidrólisis del lactosuero para la producción de bioetanol, el presente trabajo fue desarrollado considerando tres etapas: a) Diseño experimental para el estudio de la velocidad de reacción de hidrólisis química y enzimática, modelado y determinación de los parámetros cinéticos; b) Diseño y simulación en estado estacionario de los reactores involucrados en los procesos químico y enzimático, a partir de una escala de 88 t/h acorde a la producción de lactosuero en la región (INTI, 2013) y, c) Análisis exergoeconómico de los procesos.

a) Diseño experimental, modelado y determinación de parámetros cinéticos de la hidrólisis

Para llevar a cabo el diseño experimental, en ambas reacciones (hidrólisis ácida y enzimática) se trabajó con un sustrato modelo (representativo de la composición en carbohidratos del suero lácteo) a partir de la disolución de lactosa monohidratada (Merck Millipore) en agua destilada, a una concentración de 5% p/p (50 g/L, comparable con la concentración de lactosa en leche y en suero lácteo) (Vales *et al.*, 2019; Šerner *et al.*, 2008; Heinzerling *et al.*, 2012; Fisher *et al.*, 2013).

A distintos intervalos desde el inicio de la reacción, se extrajeron muestras del sistema reaccionante, inmediatamente se inactivaron y se evaluó la variación de la concentración de sustrato (Vales *et al.*, 2019, Vales *et al.*, 2020).

El grado de hidrólisis de la lactosa se cuantificó mediante un método clínico alternativo basado en el uso de un analizador automático de glucosa mediante tiras reactivas, contrastándose este método con la técnica analítica de cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) (Arrastúa *et al.*, 2016; Vales *et al.*, 2019). El método del glucómetro ha sido probado y validado por contrastación con el método de punto crioscópico por Nieto & Pirola (2007), presentando errores medios menores del 6,6%.

En este trabajo, para la técnica de HPLC se trabajó con un cromatógrafo Thermo Scientific Dionex Ultimate 3000, columna Phenomenex Monosaccharide RCM, detector de Índice de Refracción con las siguientes condiciones operativas: fase móvil agua desionizada, flujo de 0,6 mL/min, temperatura de 60 °C, presión 22 de bar y volumen de inyección de 20 µL en el equipo. Se prepararon soluciones de los patrones puros de lactosa, glucosa y galactosa de grado analítico (Sigma Aldrich) a distintas concentraciones en el rango de interés, las cuales se inyectaron en el equipo y se obtuvieron las correspondientes curvas de calibración (Vales *et al.*, 2020).

Los resultados experimentales fueron evaluados estadísticamente mediante análisis de la varianza (ANOVA) con el software SYSTAT v12 para evaluar efectos de los parámetros sobre las variables del proceso.

A partir de la información experimental obtenida se modelaron las reacciones correspondientes a las hidrólisis ácida y enzimática del lactosuero para obtener los parámetros cinéticos involucrados.

Hidrólisis ácida

Para llevar a cabo la reacción de hidrólisis ácida se tomó como base el diseño experimental propuesto por Gajendragadkar y Gogate (2017). Se empleó un reactor batch (sin agitación mecánica) de 2000 mL sumergido en un baño ultrasónico (Testlab, frecuencia 40kHz) termostatzado a 55 °C, temperatura notablemente inferior a las temperaturas habitualmente empleadas en la hidrólisis ácida sin asistencia de ultrasonido (Gajendragadkar & Gogate, 2017). Se utilizó ácido clorhídrico 3 N como catalizador con una relación 1:1 v/v. El seguimiento de la reacción se efectuó durante 3 horas, extrayéndose muestras de 20 mL de la mezcla reaccionante a intervalos de 60, 93, 121, 159 y 261 min. Los tests se realizaron por duplicado. Una vez extraída cada muestra fue inmediatamente inactivada por neutralización con soluciones de hidróxido de potasio en concentraciones adecuadas y llevada a refrigeración en freezer (-18 °C) hasta su posterior análisis (Vales *et al.*, 2019).

Los datos obtenidos durante la reacción se ajustaron a un modelo cinético de pseudo-primer orden con el objetivo de obtener los parámetros cinéticos del proceso. Los resultados se compararon con el trabajo realizado por Gajendragadkar y Gogate (2017), a temperaturas de 65 y 70 °C, obteniéndose los parámetros cinéticos necesarios para ingresar al software como datos de entrada en la simulación de los reactores.

El modelo cinético de pseudo-primer orden considera la reacción de hidrólisis como irreversible y dependiente linealmente de la concentración del reactante (ec. 1).

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A = k_0 e^{\left(-\frac{E_a}{RT_a}\right)} C_A \quad (1)$$

donde: k es la constante cinética de pseudo-primer orden (1/s); C_A es la concentración del reactante (mol/L); k_0 es el factor pre-exponencial (1/s); E_a es la energía de activación de la reacción (J/mol); R es la constante de los gases ideales (J/mol-K); T_a es la temperatura absoluta (K).

Hidrólisis enzimática

Con el objetivo de modelar la reacción de hidrólisis enzimática, la misma se estudió a escala experimental. A tal fin se utilizó el sustrato modelo antes mencionado (lactosa al 5% p/p) y la enzima β -galactosidasa comercial altamente purificada (NOLA® Fit 5500, CHR Hansen) en forma líquida, obtenida de *Bifidobacterium bifidum*. La reacción se evaluó en modo batch durante 20 minutos para una concentración de enzima de 5 mL/L empleando un baño termostatzado a distintas temperaturas (30, 40 y 50 °C), extrayéndose muestras a distintos intervalos (150, 285, 420, 555, 840 y 1125 s).

La reacción de hidrólisis enzimática de la lactosa ha sido descrita por Beltrán y Acosta (2012) y Heinzerling *et al.* (2012), a través del siguiente mecanismo sin inhibición competitiva por parte del producto,



donde: E es la enzima; S es el sustrato (lactosa); ES es el complejo lactosa-enzima; P es el producto (glucosa y galactosa).

A partir de los datos experimentales de concentración en función del tiempo de reacción, se procedió a modelar la cinética de la reacción enzimática, a fin de obtener los parámetros cinéticos necesarios para el diseño analítico de los reactores de flujo que validen la simulación del proceso. En este punto se analizaron dos posibles modelos cinéticos:

- Modelo de Michaelis-Menten
- Modelo de pseudo-primer orden

Modelo de Michaelis-Menten

Cuando se trabaja con catálisis enzimática, uno de los modelos cinéticos que generalmente se utiliza es el llamado modelo de Michaelis-Menten (ec. 2) (Heinzerling *et al.*, 2012; Jurado *et al.*, 2002; Santos *et al.*, 1998), el cual relaciona la concentración del sustrato (lactosa) con la velocidad máxima de la reacción o velocidad proporcional a la cantidad de enzima activa presente ($V_{m\acute{a}x}$, kmol/m³ s) y la constante de Michaelis-Menten K_m (kmol/m³).

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{V_{m\acute{a}x}C_A}{(K_m + C_A)} \quad (2)$$

donde: $-r_A$ es la velocidad de reacción volumétrica (kmol/m³ s); C_A es la concentración de reactivo (kmol/m³); t es el tiempo de reacción (s).

A través de la representación de Lineweaver-Buk (expresión linealizada del modelo de Michaelis-Menten) (ec. 3) es posible obtener los parámetros K_m y $V_{m\acute{a}x}$.

$$\frac{1}{-r_A} = \frac{1}{V_{m\acute{a}x}} + \frac{K_m}{V_{m\acute{a}x}C_A} \quad (3)$$

Modelo de pseudo-primer orden

En una expresión simplificada de la cinética del proceso enzimático, también es aplicable el modelo de pseudo-primer orden (ec. 1), al igual que en la hidrólisis ácida (Sener *et al.*, 2008), cuando $C_A \ll K_m$ (Levenspiel, 2004).

b) Diseño de los reactores de hidrólisis y simulación del proceso

Hidrólisis ácida – diseño de reactores para cinética de pseudo-primer orden

A partir de los valores obtenidos para los parámetros cinéticos de pseudo-primer orden, se realizó el diseño conceptual de los reactores necesarios para la escala del proyecto, determinándose el volumen requerido de un reactor de tanque agitado continuo ideal (RTAC) (ec. 4), un reactor de flujo en pistón ideal (PFR) (ec. 5) y un arreglo de dos RTACs de volumen óptimo en serie (ec. 6 y 7) (Levenspiel, 2004).

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A} \quad (4)$$

$$\int_0^V \frac{dV}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (5)$$

$$\frac{V_1}{F_{A0}} = \frac{X_{A1}}{-r_{A1}} \quad (6)$$

$$\frac{V_2}{F_{A0}} = \frac{(X_{A2} - X_{A1})}{-r_{A2}} \quad (7)$$

donde: V es el volumen del reactor (m^3); F_{A0} es el flujo molar del reactante A en la corriente de alimentación al reactor ($kmol/m^3$); X_A es la conversión del reactante A; $(-r_A)$ es la velocidad de reacción del reactante A ($kmol/m^3 s$); los subíndices 1 y 2 indican los volúmenes para los reactores 1 y 2 del sistema RTAC-RTAC y sus respectivas conversiones y velocidades de reacción.

Al aplicar el modelo de pseudo-primer orden (ec. 1) en las ecuaciones de diseño de los reactores, la velocidad de reacción fue expresada en términos de conversión como $C_A=C_{A0}(1-X_A)$, siendo C_{A0} la concentración inicial del sustrato reactante ($kmol/m^3$).

Hidrólisis enzimática – diseño de reactores para cinéticas de Michaelis-Menten y de pseudo-primer orden

Una vez obtenidos los parámetros cinéticos de los modelos de Michaelis-Menten y de pseudo-primer orden para la reacción enzimática, se desarrolló el diseño analítico de los reactores de flujo necesarios para la escala del proceso. Para ello se tuvieron en consideración diferentes reactores: un RTAC, un PFR y un arreglo de dos RTACs de volumen óptimo en serie.

Con respecto al modelo de Michaelis-Menten, se aplicó la (ec. 8) a fin de obtener la velocidad de la reacción en términos de conversión que involucran las ecuaciones de diseño de los reactores.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{V_{m\acute{a}x}C_{A0}(1-X_A)}{K_m+C_{A0}(1-X_A)} \quad (8)$$

Mientras tanto cuando se consideró una cinética de pseudo-primer orden, la velocidad de reacción de las ecuaciones de diseño de los reactores se representó por la (ec. 1), reemplazando la concentración en función de la conversión, al igual que en la hidrólisis química.

Simulación de los procesos de hidrólisis ácida y enzimática

El desarrollo de la simulación se llevó a cabo en estado estacionario empleando el software Aspen Hysys®. Para la determinación de las corrientes de alimentación y de la reacción involucrada en cada proceso, debió definirse el compuesto hipotético Galactosa (no disponible en la librería de componentes del software) en base a la definición de su estructura UNIFAC y de sus propiedades fisicoquímicas, tales como peso molecular, punto de ebullición normal y propiedades críticas (Peres & Macedo, 1999). Se seleccionó el modelo termodinámico NRTL como adecuado para estimar las propiedades de las sustancias, estimándose los coeficientes binarios vapor-líquido mediante UNIFAC. Sobre esta base se construyó el modelo de simulación de la hidrólisis del lactosuero considerando su composición (p/p) como 5% de lactosa y 95% de agua.

c) Análisis desde el punto de vista exergoeconómico

El balance del costo exergoeconómico de cualquier equipo individual puede determinarse considerando los costos monetarios de la exergía de los flujos del proceso. Es decir, se puede definir el costo exergoeconómico de un flujo de salida como la suma del costo monetario de la exergía de la corriente de entrada y de los costos originados en el proceso productivo (en este caso el reactor de hidrólisis) para su obtención (capital, operación, mantenimiento, etc.) (Torres Gonzalez, 2004; Torres Gonzalez *et al.*, 2011; Aghbashlo *et al.*, 2018).

En líneas generales el balance exergoeconómico (en U\$/s) queda determinado por la (ec. 9).

$$C_e * B_e + Z = C_s * B_s \quad (9)$$

donde: C_e es el costo exergoeconómico unitario de la corriente de entrada; B_e es la exergía de la corriente de entrada; Z son los costos no energéticos (incluyen costo capital de instalación, de operación y de mantenimiento); C_s es el costo exergoeconómico unitario de la corriente de salida; B_s es la exergía de la corriente de salida.

Es de importancia mencionar que en este caso el cálculo del costo del reactor está basado en la ecuación de Turton *et al.* (2007) (ec. 10).

$$\log_{10} C = K_1 + K_2 \log_{10}(A) + K_3 [\log_{10}(A)]^2 \quad (10)$$

donde: C es el costo del equipo; K_1 , K_2 , K_3 son constantes características de cada equipo; A es el parámetro de capacidad o tamaño del equipo.

Aplicando esta metodología se analizaron diferentes escenarios posibles: hidrólisis ácida o enzimática en 1 RTAC para una concentración inicial de lactosa de 5% (p/p) (HE1); hidrólisis ácida o enzimática en 2 RTACs para una concentración inicial de lactosa de 5% (p/p) (HE2); hidrólisis ácida o enzimática en 2 RTACs de volumen mínimo en serie para una concentración inicial de lactosa concentrada de 20% (p/p) (HE3), a fin de seleccionar la opción más ventajosa desde el punto de vista técnico, operativo y exergoeconómico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Hidrólisis ácida

Parámetros cinéticos

Para el proceso de hidrólisis ácida asistida por ultrasonido llevada a cabo en condiciones isotérmicas a una temperatura de 55 °C, se obtuvieron concentraciones de lactosa decrecientes y conversiones crecientes con el tiempo de reacción. Los valores temporales de conversión del reactante, calculados a partir de su concentración determinada experimentalmente con ambos métodos analíticos (glucómetro clínico y cromatografía HPLC), resultaron congruentes, observándose una clara correlación lineal con un coeficiente R^2 mayor a 0,965 (Fig. 1).

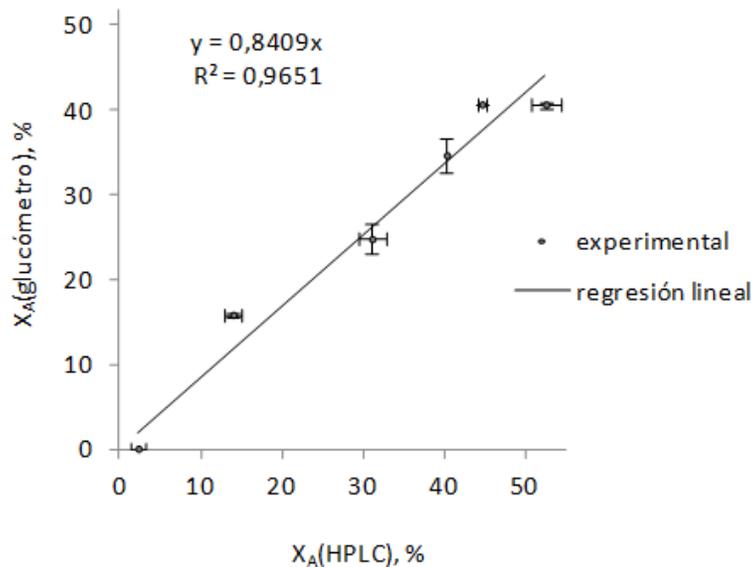


Fig. 1: Correlación lineal entre las determinaciones de conversión del sustrato obtenidas por ambos métodos analíticos (glucómetro clínico y HPLC) en la hidrólisis ácida de la lactosa (Fuente: elaboración propia).

Este análisis fue estadísticamente refrendado por la técnica del análisis de la varianza (ANOVA) ($\alpha=0,05$), el cual evidenció efecto significativo de la variable tiempo sobre la concentración de lactosa residual y sobre su grado de conversión en productos ($p<0,0001$), no encontrándose influencia del método analítico de determinación ($p>0,0516$) ni de la interacción de estos factores ($p>0,6073$). En virtud de ello, para estimar la constante cinética

del modelo de pseudo-primer orden (ec. 1) mediante ajuste de regresión no lineal para la hidrólisis ácida a 55 °C, se utilizó el conjunto completo de datos obteniéndose un valor de $k_{(55\text{ °C})} = 4,92 \times 10^{-5} \pm 8,25 \times 10^{-6}$ (1/s).

Por otra parte, se observó que la progresión de conversiones del sustrato a 55 °C presentó un comportamiento creciente con el tiempo de proceso comparativamente análogo al reportado por Gajendragadkar y Gogate (2017). Estos autores estudiaron la hidrólisis ácida de lactosa en las mismas condiciones experimentales que las del presente trabajo (tipo y concentración de sustrato: solución de lactosa 5% p/p, tipo y concentración de catalizador ácido: HCl 3 N, reactor asistido por ultrasonido) a temperaturas 65 °C y 70 °C (Vales *et al.*, 2019; Vales *et al.*, 2020). Entonces, a partir de las curvas experimentales publicadas por Gajendragadkar y Gogate (2017), para la conversión de lactosa en función del tiempo a 65 °C y 70 °C, se obtuvieron las constantes de pseudo-primer orden a cada temperatura mediante ajuste de regresión no lineal, con la finalidad de conformar un grupo de datos comparables con este trabajo. La Tabla 1 muestra el parámetro cinético experimental de este trabajo a 55 °C y las constantes k determinadas a 65 °C y 70 °C con datos de Gajendragadkar y Gogate (2017), comparativamente con los reportados por otros autores para condiciones experimentales similares. Como se esperaba, se observó que las constantes de reacción de pseudo-primer orden en el rango 55-70 °C, obtenidas bajo las mismas condiciones, aumentaron con la temperatura tal como puede observarse en la Tabla 1. Entonces, sobre la base de este conjunto de parámetros cinéticos, a partir de la expresión de Arrhenius (ec. 1) se estimó una energía de activación $E_a(55-70\text{ °C}) = 55,76$ kJ/mol y un factor pre-exponencial $k_0(55-70\text{ °C}) = 3,36 \times 10^4$ (1/s) para la reacción de hidrólisis ácida en el rango 55-70 °C.

Tabla 1: Comparativa de los valores de las constantes cinéticas de pseudo-primer orden reportados por diferentes autores para la hidrólisis ácida de la lactosa a una concentración inicial de 5% (p/p).

Autor	Temperatura (°C)	Constante cinética, k (1/s)
Este trabajo – Lactosa en solución acuosa	55	$4,92 \times 10^{-5}$
Gajendradkar & Gogate (2017) – Lactosa en solución acuosa	65	$5,83 \times 10^{-5}$
Gajendradkar & Gogate (2017) – Lactosa en solución acuosa	70	$1,35 \times 10^{-4}$
Coughlin & Nickerson (1974) – Lactosa en solución acuosa	50	$2,14 \times 10^{-5}$
Coughlin & Nickerson (1974) – Lactosa en lactosuero	50	$2,22 \times 10^{-5}$
Coughlin & Nickerson (1974) – Lactosa en solución acuosa	60	$9,36 \times 10^{-5}$
Coughlin & Nickerson (1974) – Lactosa en lactosuero	60	$9,72 \times 10^{-5}$
Coughlin & Nickerson (1974) – Lactosa en solución acuosa	70	$3,31 \times 10^{-4}$
Coughlin & Nickerson (1974) – Lactosa en lactosuero	70	$2,76 \times 10^{-4}$
Arrastúa <i>et al.</i> (2016) – Lactosa en lactosuero sin desproteínizar	80	$2,90 \times 10^{-4}$

(Fuente: elaboración propia).

En un análisis más extendido de la constante cinética de pseudo-primer orden de la hidrólisis ácida de lactosa informada por otros investigadores, Coughling y Nickerson (1974) determinaron k en el rango 50-70 °C y Arrastúa *et al.* (2016) a 80 °C, en condiciones experimentales también comparables a las del presente trabajo y a las de Gajendragadkar y Gogate (2017) (concentración de lactosa, tipo y concentración de catalizador ácido) salvo que aquellos autores usaron agitación magnética convencional en lugar de ultrasonido. Coughling y Nickerson (1974), determinaron velocidades de hidrólisis muy similares para lactosa en solución y lactosuero hasta los 70 °C donde la velocidad de reacción del suero, fundamentalmente a elevada conversión, comienza a ser menor que la de lactosa (10-20%), atribuyéndolo a reacciones secundarias indeseables de pardeamiento a esa temperatura. La Fig. 2 elaborada a fines comparativos de mejor visualización, presenta la evolución temporal de la conversión del sustrato del presente trabajo (círculo lleno) y algunas de los autores mencionados en la Tabla 1. Por otro lado, en un trabajo previo, Arrastúa *et al.* (2016) hidrolizando suero lácteo sin desproteínizar a 80 °C basado en un diseño experimental propuesto por López Ríos *et al.* (2006), reportaron una constante cinética en el mismo orden de Coughlin y Nickerson (1974) a 70°C.

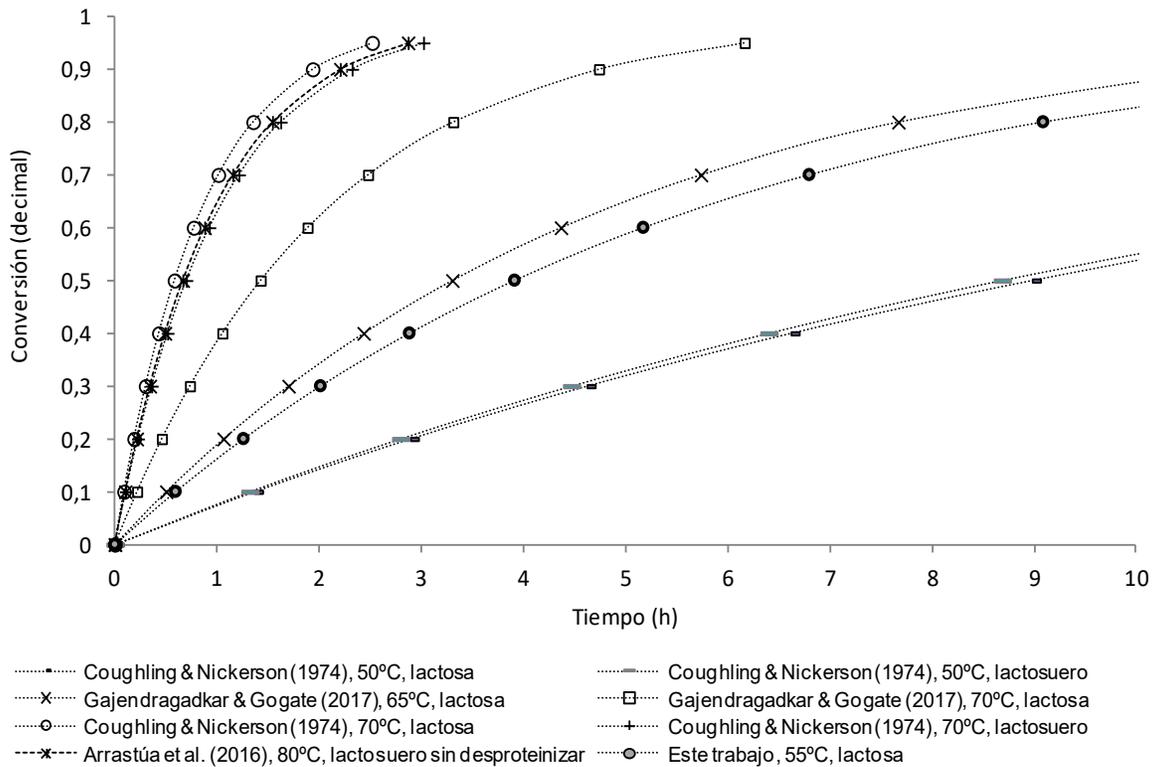


Fig. 2: Comparativo de la cinética de conversión del sustrato en la hidrólisis ácida en el rango 55-80 °C. (Fuente: elaboración propia).

Teniendo en cuenta estos aspectos, se utilizó el conjunto completo de constantes cinéticas de la Tabla 1 obtenidas para solución de lactosa y lactosa en lactosuero a fin de realizar una estimación global aproximada de la energía de activación media en el rango 55-80 °C a través de la expresión de Arrhenius (ec. 1).

La Fig. 3 muestra comparativamente en escala semilogarítmica la linealización de la ecuación de Arrhenius para el conjunto completo de datos de la constante k en el rango amplio 55–80 °C, evidenciando la semejanza en el comportamiento de las determinaciones. En función de ello, con el propósito de aportar un modelo cinético generalizado a partir de esta información, mediante análisis de regresión no lineal se determinó una constante cinética global de pseudo-primer orden para la hidrólisis ácida de lactosa al 5% (p/p) en todo el rango de 55-80 °C, resultando valores medios de energía de activación y factor pre-exponencial de $\bar{E}_a (55-80^\circ\text{C}) = 88,09 \text{ kJ/mol}$ y $k_0 (55-80^\circ\text{C}) = 4,69 \times 10^9 (1/s)$ ($R^2=0,83$). Reacciones con energías de activación pequeñas son relativamente poco sensibles a la temperatura (Levenspiel, 2004).

Modelado y simulación

Para un caudal de 88 t/h de lactosuero, que representa la producción típica de lactosuero en la región de influencia de la UNICEN (INTI, 2013), aplicando los parámetros cinéticos (energía de activación y factor pre-exponencial) para una conversión de 82% típica de estos procesos (Gajendragadkar & Gogate, 2017; López Ríos *et al.*, 2006; Coughlin & Nickerson, 1974; Jurado *et al.*, 2002; Beltrán & Acosta, 2012), mediante las (ec. 1, 4 y 5) se determinaron los siguientes volúmenes requeridos para los reactores ideales de flujo: RTAC de 2310 m³ y PFR de 1035 m³, evidenciándose la ventaja comparativa de menor volumen necesario para el PFR que para el RTAC, característica de las reacciones de orden mayor que cero para una conversión dada. No obstante, considerando la simplicidad operativa del RTAC, y con la finalidad de mejorar el volumen requerido para el diseño de esta etapa, se

analizó la combinación de dos reactores RTAC de volumen óptimo en serie, determinándose un volumen requerido de 749 m³ para el primer RTAC que alcanzó una conversión de 58% y un volumen de 724 m³ para el segundo RTAC para alcanzar una conversión final del 82%. Esta combinación optimizada RTAC-RTAC en serie redujo el volumen total necesario para el sistema (con respecto al uso de un solo reactor de tanque agitado continuo) en un 36,24%, aunque de todos modos resultó un 42,32% mayor que un PFR.

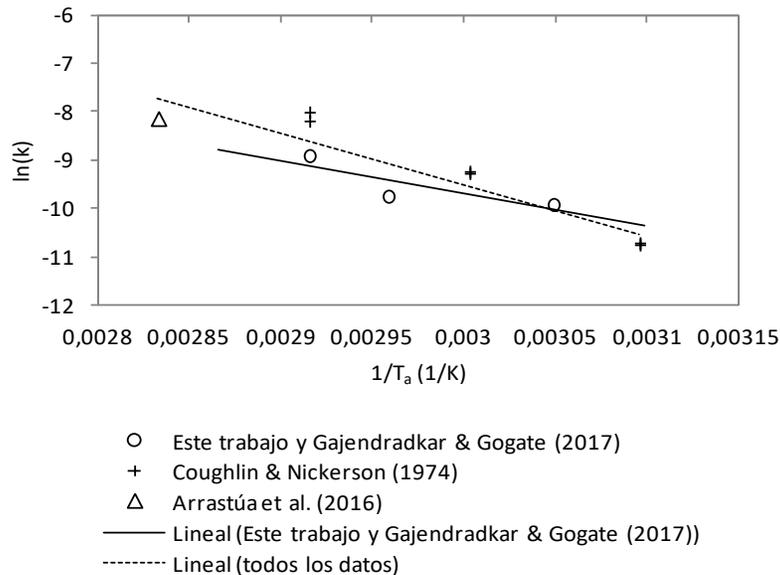


Fig. 3: Linealización de la expresión de Arrhenius para la constante de pseudo-primer orden de la hidrólisis ácida de lactosa a una concentración de 5% (p/p) en el rango 55–80 °C. (Fuente: elaboración propia).

Paralelamente se construyó el modelo de simulación de la etapa de la hidrólisis ácida, tanto para el RTAC como para el PFR previamente diseñados analíticamente (Fig. 4). Para el reactor de mezcla completa se definió operación isotérmica a 55 °C, reacción cinética irreversible de primer orden, caída de presión nula y grado de llenado 100%, arrojando como resultado una conversión de 80,85% del total de lactosa contenida en el lactosuero para un reactor de 2310 m³, dando como producto un flujo molar de 4663 kgmol/h de lactosuero hidrolizado con un flujo molar de 10,39 kmol/h de glucosa y 9,35 kmol/h de galactosa. En iguales condiciones operativas, para el reactor de flujo en pistón de 1035 m³ se obtuvo una conversión de 83,61%, un flujo molar de lactosuero hidrolizado es 4663 kgmol/h con un flujo molar de 10,75 kmol/h de glucosa y 9,67 kmol/h de galactosa. Para la cascada de RTACs en serie de volumen óptimo (Fig. 5), el modelo desarrollado en Aspen Hysys® estimó también conversiones similares a los resultados analíticos validando la simulación.

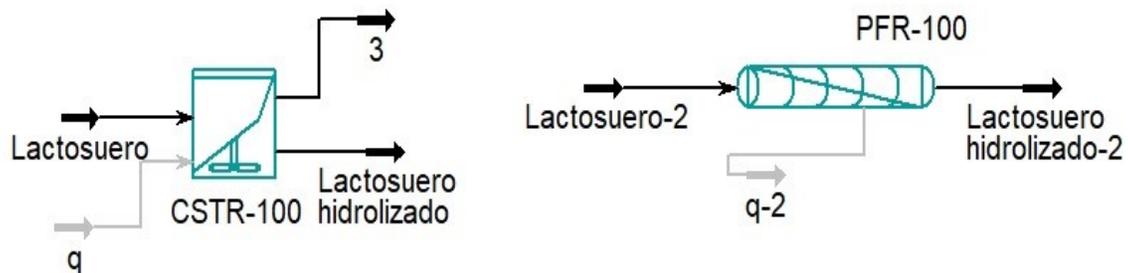


Fig. 4: Simulación de los reactores de flujo RTAC y PFR para una alimentación de 5% (p/p) de lactosa. (Fuente: elaboración propia).

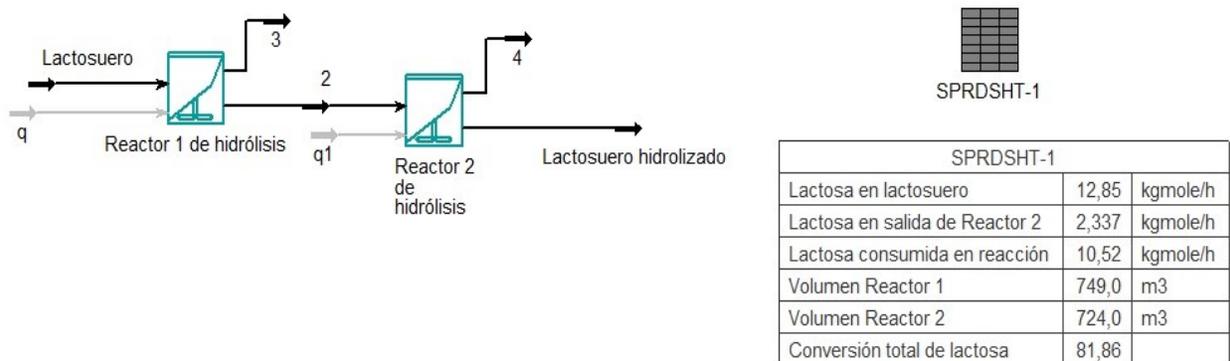


Fig. 5: Simulación de la cascada de RTACs de volumen óptimo para una alimentación de 5% (p/p) de lactosa. (Fuente: elaboración propia).

Modelado y simulación para alimentación concentrada

Con el objetivo de optimizar el proceso reduciendo aún más el volumen requerido para los reactores involucrados, se propuso incrementar la concentración de la lactosa en la alimentación hasta un 20% (p/p) (Oda & Nakamura, 2009). Se mantuvieron fijos los datos cinéticos (energía de activación y factor pre-exponencial) determinados experimentalmente para una concentración 5% (p/p) de lactosa (dado que son independientes de C_{A0}), mientras que la velocidad de la reacción de pseudo-primer orden se verá afectada proporcionalmente al aumento de la concentración inicial del sustrato (Levenspiel, 2004). Bajo estas condiciones, los volúmenes de los reactores necesarios determinados por cálculos analíticos para alcanzar una conversión del 82% resultaron ser: RTAC de 536 m³ y PFR de 240 m³. Análogamente, para el sistema óptimo RTAC-RTAC en serie se determinaron volúmenes de 174 m³ para la primera etapa con un 58% de conversión, y de 168 m³ para la segunda etapa que llega hasta un 82% de conversión global; valores todos en el orden de la cuarta parte de los requeridos para 5% p/p de lactosa, como era de esperar manteniendo las constantes cinéticas invariables con la concentración de sustrato.

Paralelamente, para simular este proceso que hidroliza una alimentación más concentrada en lactosa, previo al reactor de hidrólisis, la corriente "Lactosero" con un flujo másico de 88 t/h a 40 °C y una presión de 101,3 kPa, se concentró desde 5% (p/p) hasta 20% (p/p) de lactosa (Oda & Nakamura, 2009) mediante un separador Flash (V-101), tal como se muestra en la Fig. 6. La función lógica "Adjust" (ADJ-1) sobre la corriente "2" permitió ajustar la temperatura de la corriente de líquido a la salida del separador ("2") en 106,4 °C a fin de mantener la concentración de lactosa de la corriente "2" en 20% (p/p) (Capdevila *et al.*, 2016a; Capdevila *et al.*, 2016b; Capdevila *et al.*, 2018), obteniéndose valores para los volúmenes óptimos de la cascada RTAC-RTAC congruentes con las determinaciones teóricas (Fig. 6), lo que valida el modelo.

Hidrólisis enzimática

Parámetros cinéticos

Para una concentración de enzima de 5 mL/L, un pH de 6,36 y una temperatura óptima de 40 °C en un trabajo previo (Vales *et al.*, 2019), se obtuvieron experimentalmente conversiones del orden del 80-82%, al igual que han reportado otros autores como Jurado *et al.* (2002) y Beltrán y Acosta (2012), pero a menor tiempo de proceso. Ello puede atribuirse a diferentes aspectos que influyen sobre la velocidad de reacción, tales como la concentración y origen de la enzima utilizada. Comparativamente con el presente trabajo, aquellos investigadores emplearon menores dosis de la enzima β -galactosidasa (Beltrán & Acosta, 2012: 0,1 mL/L; Jurado *et al.*, 2002: 0,5 mL/L), lo cual podría redundar en procesos de hidrólisis más lentos; por otra parte, la enzima β -galactosidasa utilizada por estos autores es de distinto origen (*K. lactis* y *K. fragilis*, respectivamente) (Vales *et al.*, 2020).

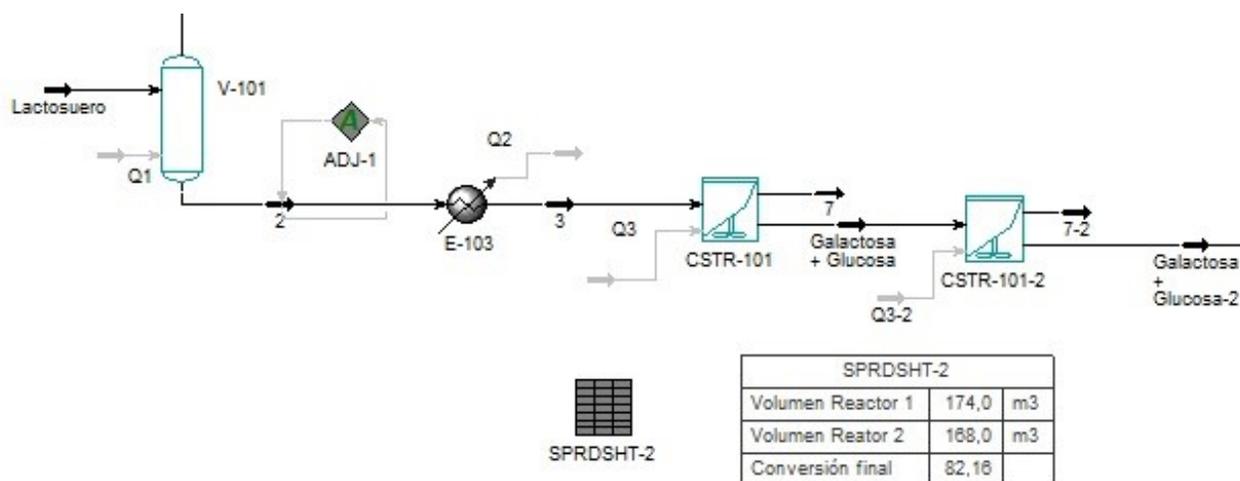


Fig. 6: Simulación de RTACs de volumen óptimo en serie para lactosuero concentrado al 20% (p/p) de lactosa. (Fuente: elaboración propia).

Los datos experimentales propios se ajustaron mediante análisis de regresión no lineal con modelo cinético de Michaelis-Menten aplicando su forma linealizada (ec. 3). Para una temperatura de 40 °C se obtuvo un valor de $V_{m\acute{a}x}$ de $3,6 \times 10^{-3}$ kmol/m³ min (6×10^{-3} kmol/m³ s), mientras que K_m resultó de 9×10^{-2} kmol/m³. Ambos constantes resultaron similares a las reportadas por Juaréz Mamani (2011), Heinzerling *et al.* (2012), Beltrán y Acosta (2012) y Jurado *et al.* (2002) a temperaturas en el mismo orden; las pequeñas divergencias encontradas podrían atribuirse a diferencias en cuanto la concentración, tipo y forma de utilización de las enzimas empleadas por cada autor.

Para el modelo de pseudo-primer orden, a fin de obtener los parámetros cinéticos se construyó la gráfica semi-logarítmica $\ln(1-X_A)^{-1}$ en función del tiempo de reacción en el rango de linealidad del conjunto completo de los determinaciones realizadas por los dos métodos analíticos (glucómetro y HPLC). Mediante ajuste de regresión lineal se determinaron las constantes cinéticas de pseudo-primer orden a cada temperatura ensayada (30 °C, 40 °C y 50 °C). A modo de ilustrativo, para 40 °C (temperatura óptima para la enzima β -galactosidasa NOLA® Fit 5500, www.chr-hansen.com) la constante de reacción enzimática resultó de $k_{(40^\circ C)} = 1,7 \times 10^{-3}$ 1/s, notablemente mayor que las correspondientes a la hidrólisis ácida (Tabla 1), pero similar a la obtenida por Serner *et al.* (2008) ($1,4 \times 10^{-3}$ 1/s) a 37 °C para un pH de 6,7 y una concentración de lactosa en lactosuero de 4,85% p/p. A partir de estos parámetros cinéticos se obtuvo una energía de activación $E_a = 22,27$ kJ/mol y un factor pre-exponencial $k_0 = 7,55$ 1/s para la hidrólisis enzimática en el rango 30-50 °C.

Modelado y simulación

En el modelado y simulación del proceso enzimático para alcanzar una conversión final de 82% a partir de un caudal de alimentación fijado en 88 t/h de lactosuero, se definió modo de operación isotérmica a la temperatura óptima de la enzima (40 °C), condición que redundaba en la máxima velocidad de reacción.

Modelo cinético de Michaelis-Menten: Bajo estas condiciones, para una conversión del 82%, los volúmenes teóricos de los reactores cinéticos continuos ideales de tanque agitado y de flujo pistón, calculados con las (ecs. 4, 5 y 8) utilizando las constantes $V_{m\acute{a}x}$ y K_m determinadas experimentalmente, resultaron: RTAC de 227 m³ y PFR 111 m³, claramente inferiores (en un orden de magnitud) a los requeridos para el proceso catalizado por medio ácido.

Modelo cinético de pseudo-primer orden: Con los parámetros cinéticos obtenidos para este modelo a 40 °C, aplicando las (ecs. 4 y 5) analíticamente se obtuvieron volúmenes de 60 m³ para un RTAC y de 24 m³ para un PFR. Considerando 2 RTACs de volumen óptimo en serie, los volúmenes requeridos para una conversión final de 82% se redujeron a 20 m³ y 19 m³ para la primera y segunda etapa, respectivamente.

Con respecto al desarrollo de la simulación en Aspen Hysys®, para cada modelo se fijaron los volúmenes de los reactores y se determinaron las conversiones obtenidas en cada caso, considerando operación isotérmica (40°C), caída de presión nula, 100% de llenado y una conversión final deseada de 82%. En el caso del proceso enzimático descrito por la ecuación cinética de Michaelis-Menten, a fin de ingresar este modelo en el simulador Aspen Hysys®, se recurrió a aplicar una cuasi-analogía, en cuanto a su expresión matemática y parámetros, interpretándola con el modelo cinético de las reacciones catalíticas heterogéneas. Congruentemente, se diseñaron reactores "catalíticos heterogéneos" isotérmicos a 40 °C, con caída de presión nula, 100% de llenado, alimentando el modelo con los volúmenes teóricos previamente calculados para las diferentes opciones planteadas (1 RTAC, 1 PFR, 2 RTACs de volumen mínimo en serie). Mientras que para el modelo cinético de pseudo-primer orden, el proceso se simuló con reactores cinéticos y reacción cinética, utilizando los parámetros obtenidos para este modelo, obteniéndose conversiones predichas por simulación del orden del 82%.

Modelado y simulación para alimentación concentrada

De igual manera que se hizo con la hidrólisis ácida con la finalidad de reducir el tamaño de los reactores, se analizó la alternativa de concentrar el lactosuero a un 20% (p/p) de lactosa en la hidrólisis enzimática. En este punto se utilizaron los parámetros cinéticos determinados para un 5% (p/p) de lactosa, dado que no se observan diferencias significativas en los reportados por otros investigadores para 20% (p/p) de concentración inicial de sustrato (Freitas *et al.*, 2011; Mehaia *et al.*, 1993; Gao *et al.*, 2019); las pequeñas dispersiones se atribuyen al pH, temperatura, concentración de lactosa, concentración de enzima, tipo de enzima y forma de utilizar la enzima en los trabajos referenciados (Tabla 2).

Tabla 2: Comparación de los parámetros cinéticos del modelo de Michaelis-Menten reportados por diferentes investigadores para la hidrólisis enzimática de la lactosa a una concentración inicial de 20% (p/p).

Autor	T (°C)	C _{A0} (% p/p)	C _{enzima}	Tipo de enzima	pH	K _m (kmol/m ³)	V _{máx} (kmol/m ³ min)
Este trabajo	40	5	5 mL/L	NOLA Fit	libre	6,36	0,090
Freitas <i>et al.</i> (2011)	35	1-9		Asp. Ory	libre	4,5	0,052
	35	1-14			inmovilizada	4,5	0,060
Mehaia <i>et al.</i> (1993)	40	5-25	5-20 mg/mL	Lactozyme	libre (batch)	6,5	0,065
Gao <i>et al.</i> (2019)	55	10	12 U/mL		inmovilizada	5	0,212

(Fuente: elaboración propia).

Los volúmenes obtenidos de manera analítica para los reactores considerando 82% de conversión final deseada y una concentración de lactosuero de 20% p/p de lactosa fueron los siguientes:

Modelo de Michaelis-Menten: 45 m³ para un RTAC y 24 m³ para un PFR.

Modelo pseudo-primer orden: 14 m³ para un RTAC, 6 m³ para un PFR y para el sistema RTAC-RTAC de volumen mínimo en serie de 5 m³ y 4 m³ para la primera y segunda etapa, respectivamente.

En los modelos de simulación desarrollados para la hidrólisis enzimática isotérmica a 40 °C con esta alimentación más concentrada, fijando los volúmenes de los reactores fueron verificadas conversiones del orden de 82%, ratificando la validez del modelo computacional.

A la vista de los resultados obtenidos, se hace evidente la ventaja cuantitativa de la hidrólisis enzimática frente a la ácida, ya que involucra volúmenes de reactores de flujo menores para la misma conversión, principalmente cuando se utilizan combinaciones de RTACs de tamaño mínimo en serie con cinéticas de pseudo-primer orden. Por otro lado, al concentrar el lactosuero a 20% de lactosa para la hidrólisis ácida comienza a producirse mayor cantidad de galactosa que glucosa, situación no deseable, dado que implicaría dificultades en el posterior reactor fermentativo del proceso completo de bioetanol.

Respecto al tipo de reactor, se decide continuar el trabajo con reactores en serie RTAC-RTAC, ya que los reactores RTAC frente a los PFR tienen la ventaja de que para su funcionamiento resulta fácil controlar su temperatura (variable que en reacciones enzimáticas es de importancia).

Análisis desde el punto de vista exergoeconómico

El análisis exergo-económico se efectuó considerando comparativamente los siguientes tres escenarios (se tuvieron en cuenta las etapas preliminares en el caso del concentrado, el resto de las etapas previas son idénticas en todos los casos):

- Escenario 1: Hidrólisis enzimática 1 RTAC para un contenido de lactosa de 5% (p/p) (HE1)
- Escenario 2: Hidrólisis enzimática en 2 RTACs en serie para un contenido de lactosa de 5% (p/p) (HE2)
- Escenario 3: Hidrólisis enzimática en 2 RTACs en serie para un contenido de lactosa de 20% (p/p) (HE3)

Se empleó la (ec. 9) y se tuvo en cuenta la exergía de la corriente de entrada, considerando el lactosuero y el catalizador (enzima) para cada caso. La exergía total de la corriente de entrada al reactor está compuesta por exergía física y exergía química (la exergía potencial y la exergía cinética se supusieron despreciables). Con información generada por el software de simulación, considerando la exergía estándar de cada compuesto y sus fracciones molares, fue posible obtener un valor de exergía total de la corriente de entrada.

Además, se consideraron los costos monetarios correspondientes al lactosuero y a los catalizadores (enzima o ácido clorhídrico). Por otro lado, a partir de la (ec. 10) y considerando $K_1= 3,4974$, $K_2= 0,4485$ y $K_3= 0,1074$ (Vázquez *et al.*, 2017) se obtuvieron los costos de los reactores respectivos, actualizados a 2019 con un índice de 607,5 (<https://www.chemengonline.com/>). Utilizando la (ec. 9) y considerando que el reactor tendrá una vida útil de 10 años se obtuvieron los costos exergoeconómicos unitarios de la corriente de salida por la exergía de dicha corriente. En la Tabla 3 se muestran los resultados para los tres escenarios estudiados.

Tabla 3: Costos exergoeconómicos unitarios.

Escenario	Costo exergoeconómico unitario (U\$/s)
HE1	283
HE2	288
HE3	31,2

(Fuente: elaboración propia)

El escenario correspondiente a hidrólisis enzimática con una concentración del 20% (p/p) de lactosa y un sistema RTAC – RTAC de volumen óptimo en serie (HE3) es aquel que genera un menor costo exergoeconómico de la corriente de salida, compuesta por la lactosa remanente y los productos glucosa y galactosa (insumo para el reactor de fermentación en la producción de bioetanol 2G a partir de lactosuero combinado con otras biomásas como cascarilla de arroz pretratada). Entre los escenarios HE1 y HE2, la diferencia de costo exergoeconómico radica principalmente en los volúmenes similares de los reactores; mientras que la diferencia entre los escenarios HE2 y HE3 se atribuye a la cantidad de enzima y lactosuero a utilizar en cada escenario, a la concentración de lactosa necesaria en un evaporador y a la diferencia en el volumen total del reactor/es requerido/s, resultando ser HE3 el escenario exergoeconómicamente más conveniente.

A partir de la simulación del RTAC-RTAC para este escenario HE3 se obtiene como producto un flujo molar de 998 kgmol/h de lactosuero hidrolizado con una fracción molar de 0,0106 de glucosa y 0,0096 de galactosa, generando un costo exergoeconómico 31,2 U\$/s para dicha corriente. El producto será insumo para el reactor de fermentación en la producción de bioetanol de segunda generación a partir de lactosuero combinado con cascarilla de arroz pretratada.

CONCLUSIONES

A partir del presente trabajo se efectuó un análisis integral de la etapa de hidrólisis de lactosuero con vistas a ser parte complementaria del proceso completo de obtención de bioetanol de segunda generación.

Se determinaron experimentalmente los parámetros cinéticos involucrados en la hidrólisis por vía química y por vía biológica con el objetivo de compararlas. Para la cuantificación de los resultados se contrastó una técnica no convencional (glucómetro clínico de análisis de glucosa con tiras reactivas) y una técnica convencional HPLC, pudiendo validar la técnica del glucómetro. Las constantes cinéticas, energías de activación y factor pre-exponencial encontrados fueron insumos para modelar los reactores involucrados en la hidrólisis.

A partir del diseño y simulación del proceso se concluye que los resultados obtenidos ponen de manifiesto la importante ventaja de la hidrólisis enzimática comparada con la hidrólisis química, en cuanto a la marcada reducción del tiempo de proceso y de los volúmenes de reactores requeridos. Asimismo, se valoriza concentrar el lactosuero para reducir el volumen de los reactores y finalmente optar el modelo representado por la reacción enzimática, concentración de lactosuero de un 20% (p/p) y modelo de pseudo-primer orden. Complementariamente, se realizó una comparación para los diferentes escenarios presentados considerando el análisis exergoeconómico, representando la opción más favorable la correspondiente a hidrólisis por vía biológica partiendo de un 20% pp de lactosa obteniéndose un costo exergoeconómico de 31,2 U\$/s.

Este trabajo representa una parte del análisis del proceso completo de obtención de bioetanol a partir de residuos de la industria de alimentos, permitiendo optimizar desde el punto de vista exergoeconómico la etapa inicial correspondiente a la hidrólisis del sustrato para producir monosacáridos fermentables, integrando aspectos experimentales, cinéticos, técnicos, termodinámicos y económicos para facilitar la toma de decisiones.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNICEN) el financiamiento del proyecto a través de su Secretaría de Ciencia, Arte y Tecnología.

REFERENCIAS

- Aghbashlo, M., Tabatabaeib, M. & Hosseinpoura, S. (2018). On the exergoeconomic and exergoenvironmental evaluation and optimization of biodiesel synthesis from waste cooking oil (WCO) using a low power, high frequency ultrasonic reactor [versión electrónica]. *Energy Conversion and Management*, 164, 385–398.
- Akbas, M.Y. & Stark, B.C. (2016). Recent trends in bioethanol production from food processing byproducts [versión electrónica]. *J Ind Microbiol Biotechnol.*, 43, 1593–1609.
- Arrastúa, M., Capdevila, V., Gely, M.C. & Pagano, A.M. (2016). Bioetanol Sustentable: estudio cinético y modelado de la hidrólisis de lactosuero como primera etapa del proceso productivo. *The Journal of The Argentine Chemical Society*, 103, 1-2.
- Beltrán, F.L.J. & Acosta, C.A. (2012). Empleo de una β -galactosidasa comercial de *Kluyveromyces lactis* en la hidrólisis de lactosuero [versión electrónica]. *Hechos Microbiológicos*, 3(2), 25–35.
- Capdevila, V.E., Arrastúa, M., Gely, M.C. & Pagano, A.M. (2018). *Análisis exergoeconómico aplicado a la etapa de hidrólisis de lactosuero*. Proceedings of the IV Congreso Argentino de Ingeniería – X CAEDI, Córdoba, Argentina.
- Capdevila, V., Kafarov, V., Gely, C. & Pagano, A.M. (2016a). Valorization of waste food industry for producing second generation bioethanol. *Advanced Materials Research*, 1139, 33-39.
- Capdevila, V.E., Arrastúa, M., Gely, M.C. & Pagano, A.M. (2016b). Los residuos de la industria alimentaria y su valor agregado para la bioenergía. Un enfoque integral en I+D+E+i+e. *La Alimentación Latinoamericana*, 314, 66 – 68.

Capdevila, V., Kafarov, V., Gely, C. & Pagano, A.M. (2015). Simulación del proceso fermentativo para la obtención de bioetanol a partir de residuos de arroz. *Avances en Ciencia e Ingeniería*, 6 (2), 11-21.

Coughlin, J.R. & Nickerson, T.A. (1974). Acid-catalyzed hydrolysis of lactose in whey and aqueous solutions [versión electrónica]. *Journal of Dairy Science*, 58 (2), 169-174.

Dagnino, E.P., Chamorro, R.E., Romano, D.S., Felissia, F. & Area, M.C (2013). Optimization of the acid pretreatment of rice hulls to obtain fermentable sugars for bioethanol production [versión electrónica]. *Industrial Crops and Products*, 42, 363–368.

de Oliveira Jr., S. (2013). *Exergy, Exergy Costing, and Renewability Analysis of Energy Conversion Processes*. Exergy. Green Energy and Technology, Cap. 2, v 14, pp. 5-53. London.

Fisher, J., Zanella Guidini, C., Soares Santana, L.N., de Resende, M.M., Luiz Cardos, V. & Ribeiro, E.J. (2013). Optimization and modeling of lactose hydrolysis in a packed bed system using immobilized β -galactosidase from *Aspergillus oryzae* [versión electrónica]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 85 (86), 178–186.

Freitas, F.F., Marquez, L.D.S, Ribeiro, G.P. & Brandão, G.C. (2011). A comparison of the kinetic properties of free and immobilized *Aspergillus oryzae* β -galactosidase [versión electrónica]. *Biochemical Engineering Journal*, 58 (59), 33-38.

Gajendragadkar, C.N. & Gogate, P.R. (2017). Ultrasound assisted acid catalyzed lactose hydrolysis: understanding into effect of operating parameters and scale up studies [versión electrónica]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 37, 9–15.

Gao, L., Guo, Q., Lin, H., Pan, D., Huang, X., Lin, J. *et al.* (2019). Modeling of lactose enzymatic hydrolysis using Monte Carlo method [versión electrónica]. *Electronic Journal of Biotechnology*, 40, 78-83.

Guimarães, P.M.R., Teixeira, J.A. & Domingues, L. (2010). Fermentation of lactose to bio-ethanol by yeasts as part of integrated solutions for the valorisation of cheese whey [versión electrónica]. *Biotechnology Advances*, 28 (3), 375–384.

Gómez Soto J.A. & Sánchez Toro O.J. (2019). Producción de galactooligosacáridos: alternativa para el aprovechamiento del lactosuero. Una revisión [versión electrónica]. *Ingeniería y Desarrollo*, 37(1), 129-158.

Heinzerling, P., Schrader, F. & Schanze, S. (2012). Measurement of enzyme kinetics by use of a blood glucometer: hydrolysis of sucrose and lactose [versión electrónica]. *Journal of Chemical Education*, 89, 1582–1586.

INTI (2013). *Utilización actual del suero de quesería*. Ministerio de Industria. Presidencia de la Nación Argentina. <https://studylib.es/doc/6613065/utilizaci%C3%B3n-actual-del-suero-%E2%80%93-problem%C3%A1ticas-regionales>

Juárez Mamani (2011). *Hidrólisis enzimática de la lactosa del suero en polvo*. Proyecto de grado. Universidad Mayor de San Andrés Facultad Técnica, Bolivia. <https://repositorio.umsa.bo/bitstream/handle/123456789/10606/PG-675-Juarez%20Mamani%2c%20Raul.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Jurado, E., Camacho, F., Luzón, G. & Vicaria, J.M. (2002). A new kinetic model proposed for enzymatic hydrolysis of lactose by β -galactosidase from *Kluyveromyces fragilis* [versión electrónica]. *Enzyme and Microbial Technology*, 31, 300-309.

Lappa, I.K., Papadaki, A., Kachrimanidou, V., Terpou, A., Koulougliotis, D., Eriotou, E. *et al.* (2019). Cheese whey processing: integrated biorefinery concepts and emerging food applications [versión electrónica]. *Foods*, 8 (8), 347. <https://doi.org/10.3390/foods8080347>.

Levenspiel O. (2004). *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. 3ª ed. México: Limusa Wiley.

López Ríos, C.A., Zuluaga Meneses, A., Herrera Penagos, S.N. & Medina de Pérez, V.I. (2006). Producción de ácido cítrico con *Aspergillus niger* NRRL 2270 a partir de suero de leche [versión electrónica]. *Dyna*, 73(150), 39–57.

Mehaia, M.A., Alvarez, J. & Cheryan, M. (1993). Hydrolysis of whey permeate lactose in a continuous stirred tank membrane reactor [versión electrónica]. *In Dairy Journal*, 3, 179-192.

Nieto, I. & Pirola, M.B. (2007). *Método alternativo para medida de hidrólisis de lactosa*. Proceeding of the 6° Jornada de Desarrollo e Innovación Tecnológica. INTI (Instituto Nacional de Tecnología Industrial) (pp. 1-2), Rafaela, Argentina.

Oda, Y. & Nakamura, K. (2009). Production of ethanol from the mixture of beet molasses and cheese whey by a 2-deoxyglucose-resistant mutant of *Kluyveromyces marxianus* [versión electrónica]. *FEMS Yeast Re*, 9, 742-748.

Peres A.M & Macedo E.S. (1999). Prediction of thermodynamic properties using a modified UNIFAC model: application to sugar industrial systems [version electrónica]. *Fluid Phase Equilibria*, 158(160), 391–399.

Santos, A., Ladero, M. & García-Ochoa, F. (1998). Kinetic modeling of lactose hydrolysis by a β -galactosidase from *Kluyveromyces fragilis* [versión electrónica]. *Enzyme and Microbioal. Technology* 22, 558–567.

Şerner, N., Kılıç Apar, D., Demirhan, E. & Ozbek, B. (2008). Milk lactose hydrolysis in a batch reactor: optimisation of process parameters, kinetics of hydrolysis and enzyme inactivation [versión electrónica], *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 22(2), 185–193.

Torres Gonzalez, E.V. (2004). *Estudio del funcionamiento del sistema de enfriamiento de una central termoeléctrica mediante el análisis exergoeconómico*. Tesis de grado. Instituto Politécnico Nacional, México. <https://tesis.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/1488/1/torresgonzalez.pdf>

Torres Gonzalez, E.V., Salazar Pereyra, M., Lugo Leyte, R. & Torres Aldaco. A. (2011). Análisis exergoeconómico de una planta de cogeneración con turbina de gas considerando el proceso de formación del residuo [versión electrónica]. Proceedings of the CIBIM 10 - CIBEM 10 (pp. 1387–1392), Oporto, Portugal.

Turton, R., Bailie, R.C., Whiting, W.B. & Shaeiwitz, J.A. (2007). *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*. 2ª ed. New Jersey: Prentice-Hall.

Vales, M.E., Capdevila, V.E., Iraporda, C., Rubel, I., Gely C. & Pagano, A.M. (2020). Revalorización del lactosuero: estudio de la hidrólisis para obtención de biocombustible [versión electrónica]. *La Alimentación Latinoamericana*, 347, 44-48.

Vales, M.E., Capdevila, V.E., Iraporda, C., Rubel, I., Gely, C. & Pagano, A.M. (2019). *Biotecnología: Estudio experimental de la hidrólisis enzimática de lactosuero como primera fase del proceso de obtención de bioetanol-2G*. Proceedings of the CONEQ 2019 (pp. 128-133), San Rafael, Mendoza, Argentina.

Vázquez, R., Arriaga, M.J., Alcántara, M.C. & Mozalvo, F. (2017). Evaluación técnico-económica de reactores químicos homogéneos usando la herramienta computacional Excel [versión electrónica]. *Revista de Sistemas Experimentales*, 13(4), 38-49.

Vujicic, I.F., Lin, A.Y. & Nickerson, T.A. (1976). Changes during acid hydrolysis of lactose [versión electrónica]. *J. Dairy Sci.*, 60(1), 29–33.

