

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**ANÁLISIS Y MODELADO DE LA HIDRÓLISIS
DE BIOMASA AMILÁCEA PARA LA
OBTENCIÓN DE UNA CORRIENTE RICA EN
AZÚCARES**

**(Analysis and Modeling of the Hydrolysis of
Starchy Biomass to obtain a Sugar-Rich
Stream)**

Para acceder al Título de

Graduada en Ingeniería Química

Autor: Victoria Rego Delgado

TÍTULO	Análisis y modelado de la hidrólisis de biomasa amilácea para la obtención de una corriente rica en azúcares		
AUTOR	Victoria Rego Delgado		
DIRECTOR/CODIRECTOR	Tamara Llano Astuy / Gema Ruiz Gutiérrez		
TITULACIÓN	Grado en Ingeniería Química	FECHA	09/09/2025

PALABRAS CLAVE

Bagazo de cerveza, caracterización, biomasa amilácea, pretratamiento, hidrólisis ácida, azúcares, almidón, polisacáridos, modelado, industria cervecera.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El bagazo cervecero (BSG) es el principal subproducto de la industria cervecera, que representa hasta un 85 % de los residuos generados. Su destino habitual es la alimentación animal, pero su composición lo convierte en un recurso interesante dentro de un enfoque de economía circular. En particular, el BSG procedente de cervezas artesanas presenta un elevado contenido en almidón, lo que lo diferencia de otras biomasas lignocelulósicas y lo hace especialmente atractivo para la obtención de azúcares fermentables.

Este Trabajo de Fin de Grado tiene como objetivo principal modelar el proceso de hidrólisis ácida diluida del BSG para maximizar la liberación de azúcares. Para ello, se ha utilizado como materia prima un bagazo procedente de una cervecera local de Cantabria, y se ha implementado un modelo cinético en *Aspen Custom Modeler* que permite simular el comportamiento del proceso bajo diferentes condiciones de operación.

Para abordar este objetivo global, el trabajo se han planteado y llevado a cabo los siguientes objetivos específicos: (i) estudio de alternativas para la caracterización y fraccionamiento de biomasas ricas en almidón; (ii) caracterización físico-química del BSG empleado; (iii) desarrollo e implementación del modelo de hidrólisis ácida diluida en *Aspen Custom Modeler*; y (iv) evaluación de la conversión de almidón y hemicelulosas en función del factor de severidad, comparando los resultados con datos reportados en la bibliografía.

De esta manera, el estudio plantea la valorización del BSG como una alternativa viable para reducir el impacto ambiental de este residuo y, al mismo tiempo, aprovechar su potencial como fuente de azúcares fermentables.

RESULTADOS

La caracterización fisicoquímica del BSG empleado mostró un elevado contenido en almidón ($\approx 12\%$), acompañado de hemicelulosas ($\approx 27\%$), celulosa ($\approx 16\%$) y lignina ($\approx 15\%$), lo que confirma su potencial para la obtención de azúcares fermentables bajo condiciones de hidrólisis.

La hidrólisis ácida diluida se modeló a tres temperaturas (90 °C, 100 °C y 120 °C), planteando un esquema cinético que considera la hidrólisis de todo el almidón presente en el BSG y la hidrólisis parcial del xilano y arabinano, asumiendo cinéticas de orden 1. El simulador *Aspen Custom Modeler* se utiliza para la implementación del modelo y estimación de los parámetros cinéticos. La incorporación de la ecuación de Arrhenius al modelo permite estimar las constantes cinéticas a las diferentes temperaturas.

Los resultados muestran que a medida que aumentaba el tiempo, la liberación de azúcares crecía de forma significativa, destacando el papel del almidón como principal contribuyente a esta mejora, pasando a 120 °C de una conversión del 57.5 % a 120 min hasta un 87.5 % a 300 min, mientras que las conversiones para la xilosa (≈ 70 %) y arabinosa (≈ 62 %) permanecieron prácticamente constantes.

El rendimiento óptimo se alcanzó a 120 °C durante 300 min, con una recuperación total de azúcares del 79.8 % y un factor de severidad moderado ($SF \approx 3.07$), representando el mejor compromiso entre recuperación de azúcares y severidad del pretratamiento, en coherencia con el objetivo de este TFG: maximizar la liberación de azúcares fermentables.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican que el bagazo cervecero analizado presenta una composición rica en almidón y hemicelulosas, lo que lo convierte en una materia prima adecuada para la obtención de azúcares fermentables. El pretratamiento mediante hidrólisis ácida diluida permitió identificar como condición óptima 120 °C y 300 min, alcanzando una recuperación cercana al 80 % con un factor de severidad moderado. El almidón fue el polisacárido que más contribuyó a la mejora del rendimiento, mientras que xilosa y arabinosa se mantuvieron estables. El modelado en *Aspen Custom Modeler* validó el comportamiento cinético del proceso y confirmó la validez de este enfoque. Estos resultados demuestran el potencial de valorización del BSG de cervecerías artesanales, especialmente por su particular riqueza en almidón, como estrategia de aprovechamiento en un contexto de bioeconomía circular.

BIBLIOGRAFÍA

- Bianco, A., Budroni, M., Zara, S., Mannazzu, I., Fancello, F., & Zara, G. (2020). The role of microorganisms on biotransformation of brewers' spent grain. <https://doi.org/10.1007/s00253-020-10843-1>
- Rojas-Chamorro, J. A., Romero, I., López-Linares, J. C., & Castro, E. (2020). Brewer's spent grain as a source of renewable fuel through optimized dilute acid pretreatment. *Renewable Energy*, 148, 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.030>

TITLE	Analysis and modeling of starchy biomass hydrolysis to obtain a sugar-rich stream		
AUTHOR	Victoria Rego Delgado		
DIRECTOR/CODIRECTOR	Tamara Llano Astuy / Gema Ruiz Gutierrez		
TITULATION	Degree in Chemical Engineering	DATE	09/09/2025

KEYWORDS

Brewer's spent grain, characterization, amylaceous biomass, pretreatment, acid hydrolysis, sugars, starch, polysaccharides, modeling, brewing industry.

SCOPE

Brewer's spent grain (BSG) is the main byproduct of the brewing industry, accounting for up to 85% of the waste generated. Its usual destination is animal feed, but its composition makes it an interesting resource within a circular economy approach. BSG from craft beers has a high starch content, which sets it apart from other lignocellulosic biomasses and makes it especially attractive for obtaining fermentable sugars.

This Final Degree Project aims to model the dilute acid hydrolysis process of BSG to maximize sugar release. For this purpose, spent grain from a local brewery in Cantabria was used as feedstock, and a kinetic model was implemented in *Aspen Custom Modeler* to simulate the process behavior under different operating conditions.

To address this overall objective, the following specific objectives were established and carried out: (i) study of alternatives for the characterization and fractionation of starch-rich biomass; (ii) physicochemical characterization of the BSG used; (iii) development and implementation of the dilute acid hydrolysis model in *Aspen Custom Modeler*; and (iv) evaluation of starch and hemicellulose conversion as a function of the severity factor, comparing the results with data reported in the literature.

In this way, the study proposes the valorization of BSG as a viable alternative to reduce the environmental impact of this waste and, thus, leverage its potential as a source of fermentable sugars.

RESULTS

The physicochemical characterization of the BSG employed revealed a high starch content ($\approx 12\%$), accompanied by hemicelluloses ($\approx 27\%$), cellulose ($\approx 16\%$), and lignin ($\approx 15\%$), confirming its potential for obtaining fermentable sugars under hydrolysis conditions.

Dilute acid hydrolysis was modeled at three temperatures (90 °C, 100 °C, and 120 °C), proposing a kinetic scheme that considers the hydrolysis of all the starch present in the BSG and the partial

hydrolysis of xylan and arabinan, assuming first-order kinetics. The *Aspen Custom Modeler* simulator is used to implement the model and estimate the kinetic parameters. Incorporating the Arrhenius equation into the model allows for estimating the kinetic constants at different temperatures.

The results show that as time increased, sugar release grew significantly, highlighting the role of starch as the main contributor to this improvement, with conversion at 120 °C increasing from 57.5% at 120 min to 87.5% at 300 min, while conversions for xylose ($\approx 70\%$) and arabinose ($\approx 62\%$) remained virtually constant.

Optimal performance was achieved at 120 °C for 300 min, with a total sugar recovery of 79.8 % and a moderate severity factor ($SF \approx 3.07$), representing the best compromise between sugar recovery and pretreatment severity, in line with the objective of this final degree project: to maximize the release of fermentable sugars.

CONCLUSIONS

The results indicate that the BSG has a composition rich in starch and hemicelluloses, making it a suitable feedstock for obtaining fermentable sugars. Pretreatment with dilute acid hydrolysis identified 120 °C and 300 min as the optimal conditions, achieving a recovery of nearly 80% with a moderate severity factor. Starch was the polysaccharide that contributed most to improving yield, while xylose and arabinose remained stable. Modeling in *Aspen Custom Modeler* validated the kinetic behavior of the process and confirmed the validity of this approach. These results demonstrate the potential for valorizing BSG from craft breweries, especially given its unique starch content, as a resource recovery strategy within a circular bioeconomy context.

REFERENCES

- Bianco, A., Budroni, M., Zara, S., Mannazzu, I., Fancello, F., & Zara, G. (2020). The role of microorganisms on biotransformation of brewers' spent grain. <https://doi.org/10.1007/s00253-020-10843-1>
- Rojas-Chamorro, J. A., Romero, I., López-Linares, J. C., & Castro, E. (2020). Brewer's spent grain as a source of renewable fuel through optimized dilute acid pretreatment. *Renewable Energy*, 148, 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.030>

TABLA DE CONTENIDOS

Índice de Figuras	i
Índice de Tablas.....	ii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Industria cervecera y proceso de elaboración de la cerveza	1
1.2. Diferencias entre producción industrial y artesanal	3
1.3. Generación y características del bagazo cervecero	5
1.3.1. Origen del bagazo de cerveza	6
1.3.2. Composición química del BSG	7
1.3.3. Naturaleza del residuo y factores que afectan su composición	8
1.4. Estrategias de valorización y aprovechamiento del bagazo cervecero	9
1.4.1. Gestión convencional como residuo no peligroso.....	9
1.4.2. Uso directo como suplemento en alimentación animal y humana	10
1.4.3. Fraccionamiento mediante extracción secuencial para valorización de las diferentes fracciones del bagazo cervecero	10
1.4.4. Transformación de BSG en biocombustibles	11
1.4.5. Transformación biológica de BSG en biopolímeros.....	11
1.4.6. Transformación termoquímica del BSG	11
1.4.7. Incorporación de BSG en materiales para aislamiento térmico	11
2. OBJETIVO.....	12
3. METODOLOGÍA.....	13
3.1. Estudio bibliográfico sobre técnicas de caracterización y fraccionamiento de biomasa lignocelulósicas amiláceas	13
3.2. Caracterización composicional del BSG	13
3.2.1. Determinación de la humedad	13
3.2.2. Determinación de la composición en polisacáridos	14

3.2.3.	Determinación de la composición en lignina insoluble.....	14
3.2.4.	Determinación de la composición en almidón	14
3.3.	Modelado cinético de la hidrólisis ácida del bagazo cervecero	15
3.4.	Evaluación de pretratamientos para la liberación de azúcares	18
4.	RESULTADOS.....	20
4.1.	Estudio de las alternativas de caracterización y fraccionamiento de biomasas ricas en almidón	20
4.1.1.	Método para la conservación íntegra de todas las fracciones.....	20
4.1.2.	Método para la disolución y liberación de todos los monómeros	21
4.2.	Caracterización fisicoquímica del bagazo	23
4.3.	Modelado cinético del proceso de hidrólisis ácida diluida	25
4.3.1.	Evaluación del ajuste del modelo cinético.....	29
4.4.	Estudio de las alternativas de pretratamiento aplicables al BSG	31
5.	CONCLUSIONES.....	34
6.	BIBLIOGRAFÍA	36

Índice de Figuras

Figura 1 - Distribución de centros de producción de cerveza en España en 2022. Datos tomados de (Cerveceros de España y Ministerio de Agricultura, 2022).....	1
Figura 2 - Esquema del proceso de elaboración de cerveza. Adaptado de (Ramanan et al., 2024)	2
Figura 3 - Diagrama de flujo de una cerveza industrial y una cerveza artesanal. Adaptado de (Rodríguez Saavedra, 2021).....	4
Figura 4 - Bagazo cervecero en estado fresco y seco. Adaptado de (Bianco et al., 2020)	6
Figura 5 - Esquema cinético propuesto para la hidrólisis ácida de los polisacáridos presentes en el BSG.	16
Figura 6 - Diagrama de bloques del proceso de extracción secuencial de las fracciones del BSG, indicando las técnicas utilizadas en cada etapa. Adaptado de (Aguilar Arteaga et al., 2023).....	21
Figura 7 - Comparativa de publicaciones por tipo de método de caracterización	233
Figura 8 - Evolución de las concentraciones de glucosa, xilosa y arabinosa a las tres temperaturas estudiadas.	26
Figura 9 - Representación de Van't Hoff ($\ln K_{eq}$ vs $1/T$) para los equilibrios de hidrólisis del xilano y arabinano.	28
Figura 10 - Curvas de paridad entre concentraciones modeladas y experimentales a las temperaturas estudiadas de 120, 100 y 90 °C. (A) Rango completo (B) Ampliación a bajas concentraciones	29
Figura 11 - Evolución inicial de las concentraciones de glucosa, xilosa y arabinosa durante la primera hora de reacción a las temperaturas de 120° C (●), 100° C (●) y 90° C (●). 30	

Índice de Tablas

Tabla 1 - Comparación bibliográfica de la caracterización del BSG	7
Tabla 2 - Resultados de las medidas de humedad del bagazo	23
Tabla 3 - Composición porcentual en masa de polisacáridos en BSG seco.....	24
Tabla 4 - Parámetros de la ecuación de Arrhenius.....	26
Tabla 5 - Valores de los coeficientes cinéticos, constante de equilibrio y conversión a las tres temperaturas estudiadas	27
Tabla 6 - Pretratamientos aplicados al BSG y sus condiciones	31

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Industria cervecera y proceso de elaboración de la cerveza

La industria cervecera ocupa un papel relevante en Europa, siendo la segunda mayor productora mundial, con un sector que combina grandes plantas industriales y un creciente número de cervecerías artesanales. En España, la cerveza representa un importante motor económico, con una tendencia creciente hacia la sostenibilidad (Manrique et al., 2021).

En 2003, España ya era el tercer productor de cerveza de la Unión Europea (UE), con una producción de 30,7 millones de hectolitros (hL) (Ministerio de Medio Ambiente, 2005) . En comparación, en 2021 la producción alcanzó los 37,8 millones de hL y en 2022 aumentó hasta los 41,1 millones, consolidando a España como el segundo mayor productor europeo, solo por detrás de Alemania, y noveno a nivel mundial, superando a Reino Unido y Polonia (Cerveceros de España y Ministerio de Agricultura, 2022). Este aumento se ha visto favorecido por factores como la recuperación del turismo tras la pandemia, el consumo doméstico y un fuerte crecimiento en las exportaciones.

A nivel nacional, la industria cervecera refleja esta diversidad, en la que conviven grandes productores y un número significativo de operadores artesanales. En la Figura 1 se observa la distribución de las cerveceras registradas en 2022 por comunidad autónoma, diferenciando entre grandes y pequeñas.

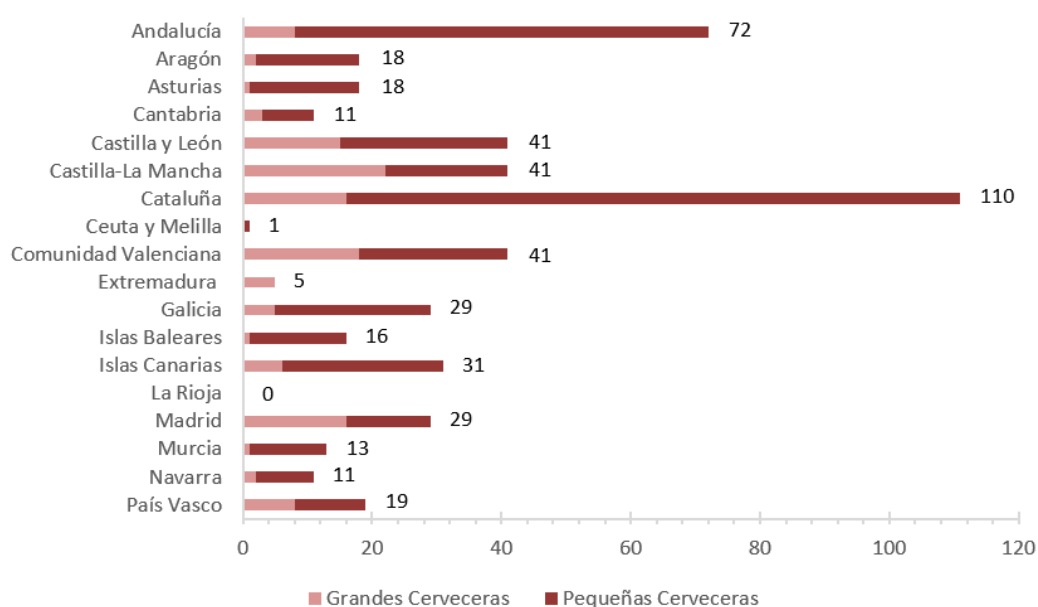


Figura 1 - Distribución de centros de producción de cerveza en España en 2022. Datos tomados de (Cerveceros de España y Ministerio de Agricultura, 2022).

Cataluña y Andalucía destacan claramente como los principales núcleos de producción, con 110 y 72 instalaciones respectivamente.

La Figura 2 presenta una visión general del proceso de producción cervecera, siguiendo el esquema propuesto por (Ramanan et al., 2024).

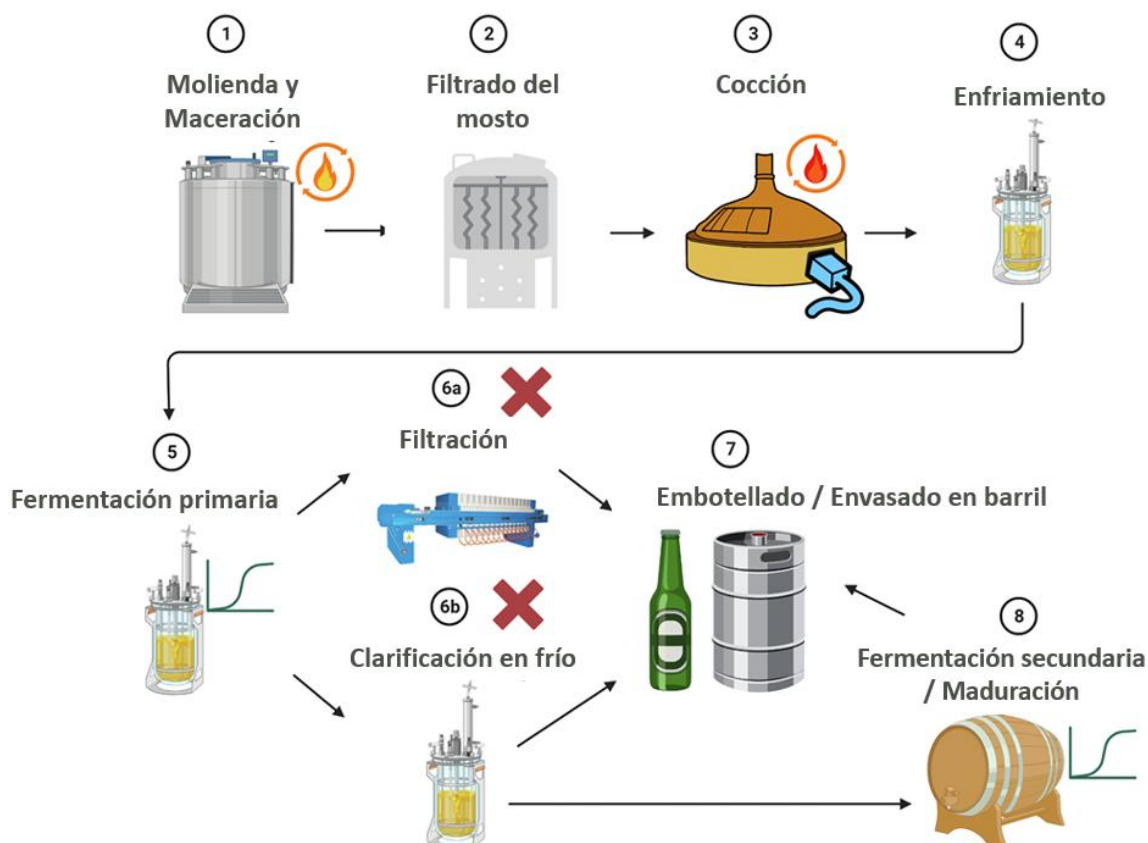


Figura 2 - Esquema del proceso de elaboración de cerveza. Adaptado de (Ramanan et al., 2024).

El proceso cervecero, adaptado a partir de la metodología general propuesta por (Ramanan et al., 2024), comienza con la molienda de la malta, que es cebada previamente modificada en un proceso enzimático para generar compuestos fermentables y precursores de sabor y color (Cerveceros de España y Ministerio de Agricultura, 2022). La molienda busca romper el grano para liberar su contenido interno, facilitando la extracción de azúcares durante las etapas siguientes. El producto resultante, denominado grist, se mezcla con agua caliente en la etapa de maceración, donde las enzimas naturales de la malta transforman los almidones en azúcares simples y las proteínas en aminoácidos. El resultado es un líquido azucarado conocido como mosto. Durante esta etapa o en la cocción, es posible incorporar fuentes suplementarias de carbohidratos. Estos pueden ser cereales como maíz o arroz, que se añaden al

macerador para complementar el contenido de almidón, o bien azúcares simples como sacarosa o jarabes de glucosa y maltosa, que se incorporan durante la ebullición (Ministerio de Medio Ambiente, 2005).

El mosto se separa de los restos sólidos y se hierve junto con el lúpulo, **obteniéndose como subproducto el bagazo cervecero** estudiado en este Trabajo Fin de Grado. Durante esta ebullición, se logra la isomerización de los compuestos amargos del lúpulo, se esteriliza el líquido y se eliminan sustancias no deseadas por evaporación. Después de la cocción, el mosto se enfría rápidamente para dejarlo en condiciones adecuadas para la fermentación y evitar contaminaciones.

Antes de la inoculación de la levadura, se realiza una oxigenación controlada del mosto mediante inyección de aire estéril, favoreciendo el crecimiento celular de la levadura durante la fermentación (Ministerio de Medio Ambiente, 2005). Entonces, una vez enfriado, se le añade levadura al mosto para iniciar la fermentación. En esta etapa, los azúcares se convierten en alcohol, dióxido de carbono y otros compuestos que definen el perfil de la cerveza. Tras la fermentación, se da paso a la maduración, donde la cerveza se estabiliza y se desarrollan mejor sus características de sabor y aroma.

A partir de aquí, pueden seguirse distintos caminos. En algunos casos, puede filtrarse y pasteurizarse antes del envasado. En otros casos, se envasa sin filtrar permitiendo una fermentación secundaria en botella o barril, lo que genera carbonatación natural. Finalmente, la cerveza se distribuye para su consumo, habitualmente en hostelería o en entornos sociales (Cerveceros de España y Ministerio de Agricultura, 2022), lo que forma parte integral de su cadena de valor.

1.2. Diferencias entre producción industrial y artesanal

La elaboración de cerveza, tanto artesanal como industrial, parte del mismo principio: producir mosto a partir de materias primas y agua potable, seguido por la fermentación y la maduración. Sin embargo, a partir de ahí, los procesos divergen notablemente. En la Figura 3 se muestra el diagrama de flujo del proceso de elaboración de cerveza industrial y de cerveza artesanal, donde se ponen de manifiesto algunas de las principales diferencias entre ambos procesos de fabricación.

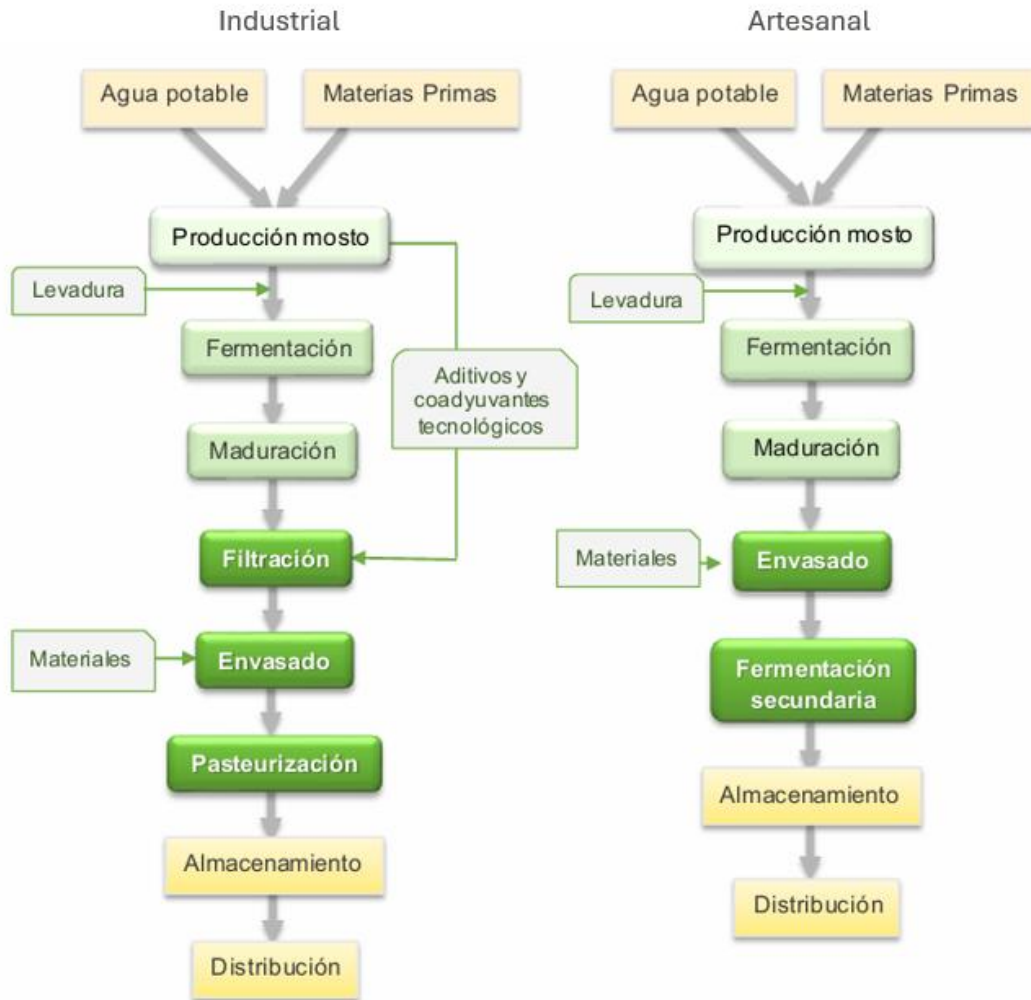


Figura 3 - Diagrama de flujo de una cerveza industrial y una cerveza artesanal. Adaptado de (Rodríguez Saavedra, 2021).

En la producción industrial, se incorporan aditivos y coadyuvantes desde etapas tempranas para optimizar el rendimiento y controlar las características del producto. Además, tras la maduración, se realizan etapas de filtración y pasteurización. La filtración elimina levaduras, proteínas y otras partículas, y la pasteurización asegura la estabilidad microbiológica del producto envasado.

En la producción artesanal, en cambio, no se añaden coadyuvantes ni se realiza filtración ni pasteurización. Después de la maduración, la cerveza se envasa y continúa una fermentación secundaria en el propio recipiente, lo que permite mantener levaduras vivas y compuestos que siguen actuando sobre el producto. Esto genera mayor turbidez y variabilidad entre lotes.

La principal diferencia entre ellas es que, a nivel de operación, la industria trabaja con más automatización para conseguir mayores cantidades; mientras que, la producción artesanal se caracteriza por un mayor control manual y menor volumen en busca de calidad (Rodríguez Saavedra, 2021).

En cuanto al marco legal, no existe una definición normativa única de “cerveza artesanal”, ya que esta denominación depende no solo de la escala de producción, sino también del tipo de proceso, el grado de automatización y otros criterios cualitativos relacionados con el método de elaboración. Sin embargo, desde el punto de vista fiscal, el RD 1512/2018 (Gobierno de España, 2018) establece un umbral de 5.000 hL/año para aplicar reducciones en los impuestos especiales a pequeñas cerveceras, mientras que la Directiva 2020/1151 (Consejo de la Unión Europea, 2020) amplía este límite hasta 15.000 hL/año a nivel europeo. Más allá del volumen de producción, el marco legal español introduce también criterios cualitativos. El RD 678/2016 (Gobierno de España, 2016) define la “cerveza de fabricación artesana” como aquella producida íntegramente en una misma instalación, bajo la supervisión directa de un maestro cervecero, con predominancia de intervención manual sobre los procesos mecánicos y sin producción en grandes series. Además, exige el uso de ingredientes sencillos, gasificación natural, y prohíbe técnicas como la pasteurización, la microfiltración o el uso de aditivos, garantizando así que el producto conserve su carácter “vivo”. Este TFG se centra en la caracterización y el pretratamiento del bagazo generado en una cervecería artesanal ubicada en Cantabria.

1.3. Generación y características del bagazo cervecero

En un contexto de bioeconomía circular y de aprovechamiento de biomasa, es necesario analizar los residuos sólidos que se forman en una fábrica de cerveza. Los principales residuos que se forman de este tipo de instalaciones son: (i) el trub caliente o sedimento formado durante la ebullición del mosto, y compuesto principalmente por proteínas coaguladas, lúpulo y otros sólidos; (ii) el bagazo cervecero que consiste en los restos sólidos de la malta, la cebada y otros cereales tras la maceración de la cerveza; (iii) la levadura residual cervecera sobrante después de la fermentación (dos Santos et al., 2014). Por ser el más abundante, este TFG se centra en el bagazo cervecero como eje

central para la transformación de una cervecera artesanal en una biorrefinería de segunda generación.

1.3.1. Origen del bagazo de cerveza

Tras la etapa de maceración y filtración, se genera un residuo sólido conocido como bagazo de cerveza o BSG (Brewers' Spent Grain). Este subproducto, compuesto principalmente por cáscaras de cebada, restos de malta y otros residuos de grano, se origina a partir de la transformación del cereal (Mussatto et al., 2006). Como puede verse a continuación en la Figura 4, el BSG está formado por el gluten, el pericarpio y los tegumentos de las capas externas de los granos de cebada y de los demás cereales, que contienen nutrientes que no se extraen durante las etapas de malteado y maceración (Bianco et al., 2020). Mientras tanto, el líquido resultante, llamado mosto cervecero o *wort*, continua en el proceso para la obtención de la cerveza (Manrique et al., 2021).

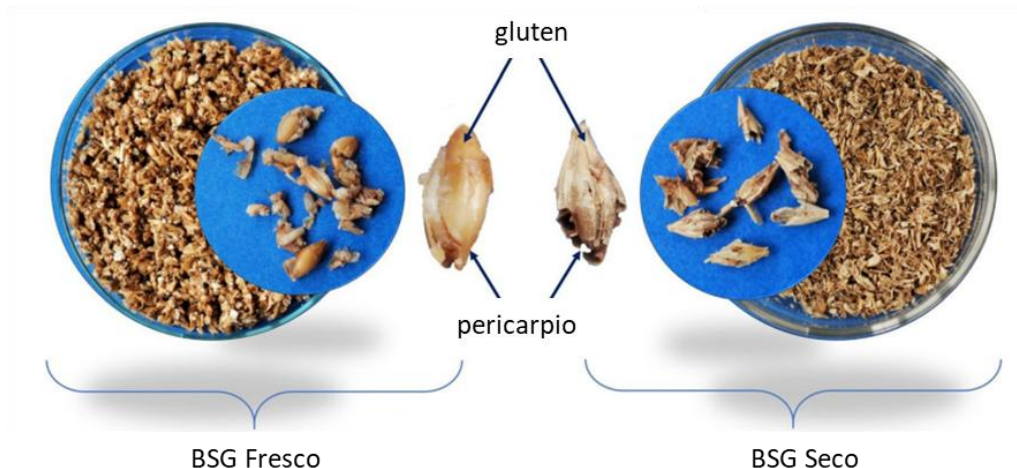


Figura 4 - Bagazo cervecero en estado fresco y seco. Adaptado de (Bianco et al., 2020).

El BSG constituye el 85 % del total de los residuos generados por la cervecera (Manrique et al., 2021), con una producción estimada de 39 Mton/año a nivel global y 3,4 Mton/año en Europa, lo que equivale a unos 22 kg por hL de cerveza (Bianco et al., 2020). Una de sus ventajas es su disponibilidad a lo largo del año, a bajo coste y en grandes cantidades, al contrario que los cultivos convencionales (Plaza Lázaro, 2022).

1.3.2. Composición química del BSG

La Tabla 1 recoge la composición aproximada del bagazo cervecero (BSG) según diferentes referencias bibliográficas, mostrando los principales componentes que lo integran.

Tabla 1 - Comparación bibliográfica de la caracterización del BSG

	Meneses et al., 2013	Castillo Ramirez et al., 2019	Bianco et al., 2020	Rojas-Chamorro et al., 2020	Plaza Lázaro, 2022	Aguilar Arteaga et al., 2023	Belardi et al., 2025
Celulosa	21.7 ± 1.4	22.2 ± 3.4	16.7 ± 8.2	15.2 ± 0.50	22.0 ± 2.0	17.5 ± 1.4	29.0
Hemicel.	19.27 ± 1.2	25.7 ± 5.4	30.6 ± 5.7	25.1 ± 0.70	22.5 ± 2.8	25.3 ± 2.9	16.9
Xilano	13.6 ± 0.82	18.0 ± 3.8	17.1 ± 1.8	16.9 ± 0.70	16.0 ± 2.0	NR	NR
Arabinano	5.64 ± 0.35	7.70 ± 1.8	23.8 ± 9.1	6.60 ± 0.30	6.90 ± 0.55	NR	NR
Lignina	19.4 ± 0.34	19.5 ± 5.6	19.6 ± 4.1	12.5 ± 0.80	20.0 ± 4.0	20.0 ± 4.0	23.10
Almidón	NR	NR	6.5 ± 2.8	5.30 ± 0.20	NR	20.9 ± 0.10	1.10
Proteínas	24.7 ± 1.0	22.1 ± 4.4	22.6 ± 4.2	23.1 ± 0.70	NR	NR	20.2
Cenizas	4.18 ± 0.030	3.40 ± 1.5	2.90 ± 0.90	3.50 ± 0.20	NR	NR	4.90

Nota: Todos los valores están expresados en g por 100 g de material seco (% g/g); NR, no registra

Tal como se muestra en la Tabla 1, la matriz estructural del BSG está formada principalmente por celulosa (~20 %), hemicelulosa (~17 %) y lignina (~20 %), fracciones que le confieren rigidez, resistencia a la degradación y limitan su aprovechamiento directo (Belardi et al., 2025). La **celulosa**, un polímero lineal de glucosa con alto grado de polimerización, aporta integridad estructural a la pared celular y puede ser transformada en azúcares fermentables mediante hidrólisis. La **hemicelulosa**, en cambio, presenta una estructura más amorfa y ramificada, lo que facilita su conversión en monosacáridos como xilosa, arabinosa y manosa. La **lignina**, compuesta por unidades fenólicas de estructura tridimensional, confiere impermeabilidad y protege frente al ataque microbiano, pero representa una barrera en procesos de valorización por su estabilidad química (Barroso Casillas, 2010).

A diferencia de otras biomásas lignocelulósicas, el BSG contiene también una cantidad significativa de **almidón** (~7 %), este polisacárido representa una fuente de glucosa más fácilmente accesible que la proporcionada por los polímeros estructurales como la celulosa, cuyos enlaces glicosídicos requieren tratamientos más complejos para su hidrólisis (Michel et al., 2021). Esta fracción puede interferir además en análisis químicos posteriores debido a su elevada reactividad (Alfonso Rodríguez, 2022).

Además de los polímeros estructurales, el BSG presenta un perfil nutricional interesante, incluyendo alrededor de 23 % de proteínas, 7 % de lípidos, 3,5 % de cenizas y pequeñas cantidades de compuestos fenólicos (~7 mg/g BSG) (Belardi et al., 2025).

Esta riqueza en nutrientes hace que el BSG tenga un gran potencial de revalorización.

1.3.3. Naturaleza del residuo y factores que afectan su composición

La composición química del bagazo de cerveza (BSG) es altamente variable, como se ha visto en la Tabla 1, y depende de numerosos factores como el tipo de cebada empleada (momento de cosecha, origen geográfico), las condiciones agronómicas (tipo de suelo, pluviometría), así como del propio proceso cervecero (malteado, maceración, uso de aditivos (Bianco et al., 2020). Aunque se observa heterogeneidad entre cervecerías, dentro de una misma instalación el BSG tiende a presentar una composición bastante homogénea (Lynch et al., 2016).

Además del tipo de malta y las condiciones del proceso cervecero, la procedencia del BSG también podría influir en su composición, dado que factores climáticos como la humedad, la temperatura o las lluvias afectan directamente al cultivo de la cebada. (Belardi et al., 2025) analizaron un BSG danés, procedente de una cerveza elaborada al 100 % con cebada malteada, cultivada presumiblemente en un clima templado y húmedo como el de Dinamarca. Estas condiciones podrían favorecer un mayor contenido en polímeros estructurales, como la celulosa (29 %) y la lignina (23.1 %), tal como se observa en sus resultados. En cambio, (Rojas-Chamorro et al., 2020) caracterizaron un BSG español, de la cervecera Cruzcampo (Heineken), donde el clima mediterráneo-semiárido del sur de España podría explicar un perfil ligeramente distinto, con valores más bajos de celulosa (15.2 %) y lignina (12.5 %), posiblemente debido a un crecimiento más rápido o a diferencias en la estructura del grano. Por su parte, (Meneses et al., 2013) emplearon BSG de la empresa portuguesa UNICER; el clima atlántico de Portugal, intermedio entre los anteriores, podría corresponderse con los niveles medios observados en celulosa (21.7 %) y lignina (19.4 %).

Esta hipótesis encuentra respaldo en estudios como el de (Perera et al., 2022), quienes señalan que factores ambientales y agronómicos afectan significativamente la composición química de la cebada.

Por otro lado, las metodologías analíticas también explican parte de las diferencias observadas. (Belardi et al., 2025), por ejemplo, lavaron el BSG con etanol para eliminar azúcares solubles, evitando así sobreestimar el contenido de almidón en su análisis (1.1 %); mientras que, (Aguilar Arteaga et al., 2023), al usar extracción térmica sin este paso, obtuvieron valores más altos.

1.4. Estrategias de valorización y aprovechamiento del bagazo cervecero

El destino final de estos residuos representa un desafío relevante y varía según la escala de producción. En el caso de las grandes cerveceras, la mayor parte se destina a empresas de alimentación animal, mientras que en muchas cervecerías de menor escala, especialmente artesanales, suele eliminarse en vertederos o sistemas de aguas residuales, generando un problema ambiental (Aguilar Arteaga et al., 2023). A nivel global, se estima que alrededor del 70 % del BSG se utiliza en alimentación animal, un 20 % termina en vertederos y aproximadamente un 10 % se transforma en biogás mediante digestión anaerobia (Bianco et al., 2020). Ante esta problemática, se han estudiado diversas alternativas para su valorización con el fin de reducir su impacto ambiental y aprovechar su potencial como recurso.

En este apartado, se analizan distintas vías de valorización, organizadas según el grado de transformación requerido, desde su gestión más simple como residuo no peligroso hasta alternativas que permiten obtener productos de alto valor añadido.

1.4.1. Gestión convencional como residuo no peligroso

El BSG está clasificado como residuo no peligroso bajo el código 02 07 01 del sistema de codificación asociado a la Lista Europea de Residuos (LER), correspondiente a *Residuos del lavado, limpieza y reducción mecánica de materias primas* dentro del grupo 02 07 *Residuos de la producción de bebidas alcohólicas y no alcohólicas (excepto café, té y cacao)* (Ministerio de Medio Ambiente, 2005). Esta clasificación implica que no requiere tratamientos especiales al finalizar su ciclo, dado que su composición, rica en fibras vegetales, proteínas y lignina, no representa riesgos ambientales ni sanitarios. Esto simplifica su gestión y abre posibilidades para su valorización sin las limitaciones asociadas a residuos peligrosos (Comisión Europea, 2014).

1.4.2. Uso directo como suplemento en alimentación animal y humana

El BSG, rico en fibra dietética (30–70 %) y proteína (19–36 %), incluyendo aminoácidos esenciales como la lisina, es una buena opción para complementar la dieta de ganado y otros rumiantes (Souza et al., 2025).

Mientras que el grano fresco o húmedo se destina a rumiantes, el BSG seco se utiliza como alimento de animales monogástricos. Estudios recientes demostraron que se puede añadir 17-25 % a la dieta porcina para mejorar la producción o incluso, reemplazar hasta en un 75 % a la soja de los rumiantes (Rachwał et al., 2020).

Sin embargo, su alto contenido de humedad y la presencia de lignina y celulosa limitan su conservación y digestibilidad, respectivamente. Por lo tanto, su uso directo tiene ciertas limitaciones (Plaza Lázaro, 2022).

En el ámbito de la alimentación humana, el BSG ha comenzado a valorarse como ingrediente funcional. Empresas como ReGrained, en EE. UU., lo deshidratan y muelen para transformarlo en harina rica en fibra y proteína, con solo 225 kcal por cada 100 g frente a las 364 kcal de la harina tradicional (ReGrain, 2019).

1.4.3. Fraccionamiento mediante extracción secuencial para valorización de las diferentes fracciones del bagazo cervecero

Otra vía de valorización del BSG es la extracción secuencial de sus componentes principales mediante un proceso diseñado para preservar la integridad estructural de cada fracción. A diferencia de otros métodos que evalúan los polímeros a partir de la hidrólisis o medición indirecta de monómeros, esta metodología permite obtener las fracciones en su estado original y aprovecharlas en industrias como la farmacéutica o la cosmética (Aguilar Arteaga et al., 2023).

La lignina, por ejemplo, puede transformarse en carbón activo, útil en la remoción de metales pesados y colorantes de aguas residuales (Castillo Ramirez et al., 2019). La celulosa presenta aplicaciones en el envasado alimentario por su resistencia al agua, además de utilizarse como aditivo funcional en alimentos y bebidas, o como precursor para materiales nanocompuestos y poliuretanos orgánicos (Chetrariu & Dabija, 2020). Por su parte, hemicelulosas como los arabinoxilanos pueden emplearse en productos farmacéuticos y de cuidado personal, y también como fuente de xilosa para la obtención de xilitol, con aplicaciones en salud bucodental (Thai et al., 2022).

1.4.4. Transformación de BSG en biocombustibles

Además de las opciones de valorización ya descritas, el bagazo de malta (BSG) puede transformarse en biocombustibles, como bioetanol o biogás, debido a su alto contenido en polisacáridos y su disponibilidad (Castillo Ramirez et al., 2019). Su carácter lignocelulósico lo convierte en una materia prima adecuada para procesos de conversión en bioetanol de segunda generación (Umesh & Moholkar, 2025), tras la aplicación de pretratamientos que permitan liberar los azúcares fermentables de su matriz estructural. La disponibilidad masiva de este residuo, junto a su bajo coste y composición favorable, refuerza su potencial en el contexto energético actual. En este sentido, las biorrefinerías lignocelulósicas de segunda generación (2G) han surgido como una solución clave para la conversión de biomasa en productos de alto valor agregado, contribuyendo a la economía circular y a la reducción de la dependencia de los combustibles fósiles (Manrique et al., 2021).

1.4.5. Transformación biológica de BSG en biopolímeros

El proyecto LIFE RESTART propone una valorización del BSG mediante su presecado y conversión en rellenos funcionales (BSGF), empleados en la obtención de biopolímeros biodegradables para envases y productos reutilizables. El proyecto representa el primer ejemplo de reciclaje de granos de cerveza (BSG) para la producción de bioplásticos verdes, de alta calidad, biodegradables, reciclables y a precios competitivos (LIFE 3.0, 2022).

1.4.6. Transformación termoquímica del BSG

Por otra parte, (Manrique et al., 2021) evaluaron la transformación del BSG en energía útil a través de diferentes procesos termoquímicos. La combustión directa permite aprovechar el residuo como fuente de calor en el propio proceso cervecero, mientras que la pirólisis genera biochar, bio-oil y gases combustibles, y la gasificación produce un gas de síntesis rico en CO y H₂ con aplicaciones en motores y turbinas.

1.4.7. Incorporación de BSG en materiales para aislamiento térmico

Finalmente, (Silva et al., 2025) estudiaron la incorporación del BSG en biocomposites para la construcción, obteniendo paneles ligeros con almidón como aglutinante. Estos materiales presentaron propiedades aislantes adecuadas y resultados comparables a otros compuestos vegetales como el cáñamo.

2. OBJETIVO

El aprovechamiento de subproductos generados en la industria cervecera, como el bagazo cervecero, representa una oportunidad para optimizar procesos y reducir costes en empresas del sector. En este sentido, obtener azúcares fermentables a partir de este residuo mediante hidrólisis ácida diluida permitiría su valorización, aprovechando la contribución del almidón bajo condiciones de menor severidad.

El objetivo global de este trabajo es el **modelado del proceso de hidrólisis ácida diluida** de un material lignocelulósico rico en almidón, el BSG, **para la obtención de azúcares fermentables**. El BSG empleado en este proyecto procede de una pequeña empresa local de Cantabria. Este modelado se llevará a cabo mediante el software *Aspen Custom Modeler*, que permite simular procesos químicos y estudiar su comportamiento de forma precisa.

Con el fin de desarrollar este trabajo, se proponen los siguientes objetivos específicos:

- Estudio de alternativas para la caracterización y fraccionamiento de biomásas lignocelulósicas ricas en almidón.
- Caracterización fisicoquímica del BSG como materia prima.
- Modelado cinético del proceso de hidrólisis ácida diluida e implementación del modelo en *Aspen Custom Modeler* para su simulación.
- Evaluación de la conversión del almidón y las hemicelulosas en azúcares fermentables mediante distintos pretratamientos, con especial énfasis en la hidrólisis ácida diluida y, comparar los resultados obtenidos con otros métodos mediante el cálculo del factor de severidad.

3. METODOLOGÍA

3.1. Estudio bibliográfico sobre técnicas de caracterización y fraccionamiento de biomasas lignocelulósicas amiláceas

En el marco del trabajo, se llevó a cabo un estudio bibliográfico exhaustivo mediante la base de datos Scopus, especializada en literatura científica revisada por pares. Esta búsqueda se centró en la recopilación de información relevante sobre métodos de caracterización y procedimientos de extracción secuencial aplicados tanto al bagazo cervecero como a otras materias lignocelulósicas con alto contenido en almidón. Para ello, se emplearon palabras clave específicas con el fin de obtener artículos actualizados que sirvan de referencia y respaldo teórico a los procedimientos experimentales empleados, así como para el análisis comparativo de los resultados.

3.2. Caracterización composicional del BSG

Con el fin de obtener los datos composicionales requeridos para la simulación, se utilizó el método NREL simplificado, desarrollado originalmente por el *National Renewable Energy Laboratory (NREL)* (Sluiter & Sluiter, 2011) y posteriormente adaptado por investigadores de la *Universidad Nacional del Litoral (UNL)*. Esta metodología, previamente estudiada durante el desarrollo del presente trabajo, fue aplicada por triplicado y posteriormente validada mediante consulta con expertos en el tratamiento de bagazo cervecero provenientes de la UNL.

A continuación, se describen las etapas llevadas a cabo para la determinación de la composición del bagazo cervecero.

3.2.1. Determinación de la humedad

La determinación de la humedad del bagazo cervecero se realiza mediante el método gravimétrico convencional. Para ello, se pesa una cantidad conocida de muestra húmeda y se introduce en una estufa a 105 °C. La masa de la muestra se controla periódicamente hasta alcanzar peso constante, garantizando así la completa eliminación del contenido de agua. La humedad final se calcula a partir de la diferencia de masas entre la muestra inicial y la muestra seca.

3.2.2. Determinación de la composición en polisacáridos

Para la cuantificación de polisacáridos estructurales (glucanos y xilanos) y lignina insoluble se emplea el procedimiento de hidrólisis ácida secuencial. Inicialmente, se pesan 0.30 g de muestra seca en un frasco de vidrio, al que se añaden 3 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 72 %, asegurando un contacto homogéneo con el sólido. La mezcla se mantiene en un baño termostático a 30 °C durante 1 hora, con agitación manual cada 10-15 minutos para favorecer la penetración del reactivo en la matriz lignocelulósica.

Finalizada esta etapa, se procede a la dilución de la mezcla con 84 g de agua destilada, utilizando balanza analítica para una medición precisa. Posteriormente, el frasco se cierra herméticamente y se mantiene a 120 °C en estufa durante 1 hora para completar el proceso de hidrólisis. Una vez transcurrido el tiempo, la muestra se deja enfriar a temperatura ambiente y se permite el sedimentado del sólido.

Para la cuantificación de azúcares solubles, se extraen 3 mL del sobrenadante y se analizan por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

3.2.3. Determinación de la composición en lignina insoluble

El residuo sólido restante se emplea para la determinación gravimétrica de lignina insoluble. Este residuo se filtra utilizando un filtro de placa porosa previamente pesado, que se seca posteriormente a 105° C hasta alcanzar peso constante. La fracción de lignina insoluble se calcula por diferencia de masas, restando el contenido en cenizas.

3.2.4. Determinación de la composición en almidón

La determinación del contenido en almidón se realiza mediante hidrólisis enzimática. Se pesan 0.30 g de BSG seco y se añade agua destilada hasta alcanzar una concentración final de 35 g/L. La suspensión se introduce en un baño termostático a 90 °C durante 20 minutos, agitando manualmente cada 10 minutos para asegurar una dispersión homogénea.

Posteriormente, se añaden 15 μ L de α -amilasa, manteniendo la muestra a 85 °C durante 1 hora con agitación periódica. Finalizada esta etapa, se incorporan 30 μ L de glucoamilasa y se mantiene en un baño termostático a 65 °C. Durante el proceso, se toman alícuotas de muestra a 1 h, 2 h y 12 h para la determinación del contenido de glucosa liberada, mediante análisis por HPLC. El procedimiento se realiza también

empleando almidón soluble como blanco, con el fin de verificar la eficiencia del proceso de hidrólisis enzimática.

3.3. Modelado cinético de la hidrólisis ácida del bagazo cervecero

En el departamento ya se habían desarrollado trabajos previos por parte de (García Quijano, 2024) y (Gómez Sánchez, 2023), en los que se comenzó a modelar y caracterizar el bagazo cervecero. En dichos estudios se observó una elevada despolimerización de azúcares C5 y C6, lo que puso de manifiesto el potencial de este residuo para su valorización. Partiendo de esa base y dado que en el presente trabajo se busca evaluar y modelar un pretratamiento eficaz, se ha optado por centrar el estudio en la hidrólisis ácida diluida, de manera que sea posible describir cuantitativamente la evolución temporal de la liberación de azúcares bajo diferentes condiciones de operación y profundizar en su modelado cinético, con ayuda de los datos obtenidos en dichos trabajos previos. No obstante, en el apartado siguiente se presentará una comparación entre distintos pretratamientos descritos en la bibliografía y el aplicado en este trabajo, junto con los resultados obtenidos.

El modelado planteado en este estudio, así como la estimación de los parámetros asociados, se lleva a cabo empleando el software *Aspen Custom Modeler* (Bedford, Massachusetts, EE. UU.), que permite tanto la resolución de modelos rigurosos como la estimación simultánea de parámetros. Para ajustar dichos parámetros se utiliza el algoritmo NL2SOL, destinado a la minimización por mínimos cuadrados de la desviación existente entre los datos experimentales y los valores teóricos obtenidos. Asimismo, se verifica la validez del modelo calculando indicadores como el coeficiente de correlación (R^2), la desviación estándar (σ), el coeficiente de variación (CV), además del error relativo y absoluto, que proporcionan una visión cuantitativa de la calidad del ajuste alcanzado. La base de todo el planteamiento es el modelo cinético, el cual se estructura en torno a un sistema de dos compartimentos: uno sólido, que engloba los polisacáridos presentes en la biomasa (almidón, celulosa y hemicelulosas), y uno líquido, correspondiente a la fase acuosa, en la cual se acumulan los monosacáridos liberados (glucosa, xilosa y arabinosa). La representación esquemática de las rutas cinéticas consideradas se recoge en la Figura 5.

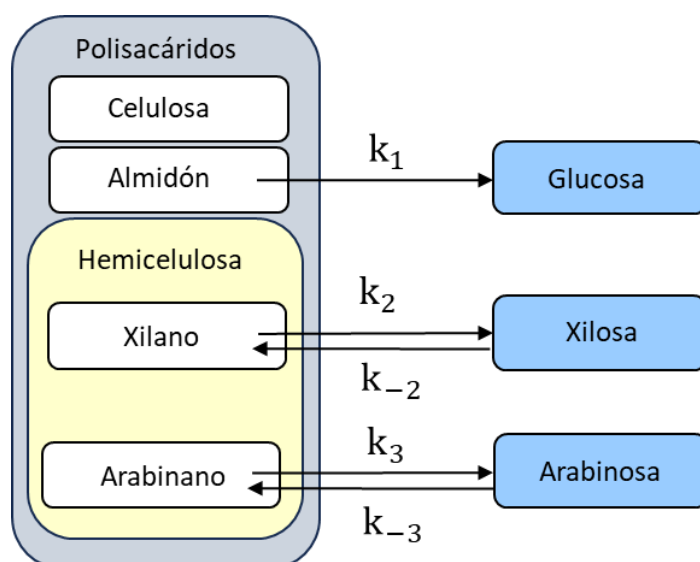


Figura 5 - Esquema cinético propuesto para la hidrólisis ácida de los polisacáridos presentes en el BSG.

Como se observa en la Figura 5, el modelo cinético propuesto en este TFG se basa en la hipótesis de que el almidón presente en el bagazo cervecero se hidroliza por completo a glucosa. Por otro lado, se asume que las fracciones hemicelulósicas, representadas por el xilano y el arabinano, sufren una conversión parcial a xilosa y arabinosa, respectivamente.

La decisión de asumir que la totalidad de la glucosa generada proviene exclusivamente del almidón, excluyendo la contribución de la celulosa, se sustenta en observaciones previas que indican que, bajo condiciones suaves de hidrólisis (100–120 °C y ácidos diluidos), la fracción celulósica permanece prácticamente inalterada. Solo a temperaturas significativamente más elevadas, en torno a 140 °C, se comienza a evidenciar una ligera solubilización, tal como se recoge en el estudio de (Chandler et al., 2012). Esta decisión también se apoya en el estudio de (Rojas-Chamorro et al., 2020), donde al aplicar una hidrólisis ácida suave con ácido sulfúrico al 3 % y temperaturas cercanas a 130 °C, se observó que la mayor parte de la glucosa liberada procedía del almidón, ya que este se hidroliza más fácilmente que la celulosa en estas condiciones. En la misma línea, (Plaza et al., 2017) señalan que la fracción celulósica es poco susceptible a la hidrólisis ácida bajo condiciones habituales de operación, y que la elevada concentración de glucosa en el licor se debe principalmente a la degradación del almidón residual en el BSG.

Todas las reacciones implicadas en este proceso se consideran de primer orden, lo que permite describir su cinética mediante ecuaciones diferenciales lineales. De forma que las ecuaciones que describen el balance de materia de cada azúcar son:

$$\frac{d[\text{Glucosa}]}{dt} = k_1[\text{Almidón}] \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{Xilosa}]}{dt} = k_2[\text{Xilano}] - k_{-2}[\text{Xilosa}] = k_2([\text{Xilano}] - K_{e,2}[\text{Xilosa}]) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Arabinosa}]}{dt} &= k_3[\text{Arabinano}] - k_{-3}[\text{Arabinosa}] = \\ &= k_3([\text{Arabinano}] - K_{e,3}[\text{Arabinosa}]) \end{aligned} \quad (3)$$

Siendo k_i los coeficientes cinéticos de las reacciones, $K_{e,i}$ las constantes de equilibrio y t el tiempo. $[\quad]$ representa las correspondientes concentraciones molares.

Una vez planteados los balances de materia individuales para cada componente, se implementan de forma separada en *Aspen Custom Modeler* con el objetivo de estimar los valores iniciales de las constantes cinéticas k_i a distintas temperaturas para cada reacción. Con estos valores se comprueba la validez de la ecuación de Arrhenius, y mediante la regresión lineal correspondiente se obtienen los parámetros necesarios: energía de activación (E_a) y factor preexponencial (k_0), para definir su forma completa:

$$k_i = k_{0,i} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{R T}\right) \quad (4)$$

Siendo $k_{0,i}$ la constante preexponencial de la ecuación de Arrhenius para la reacción i , R la constante de los gases ideales y T la temperatura absoluta. Esta relación permite describir la dependencia de cada reacción con la temperatura, y su incorporación al modelo general permite simular de forma más precisa la evolución de los distintos azúcares liberados durante el proceso de hidrólisis ácida.

3.4. Evaluación de pretratamientos para la liberación de azúcares

En trabajos previos realizados en el departamento se observó una elevada liberación de glucosa durante los procesos de hidrólisis diluida de determinadas biomasas. Inicialmente, esta glucosa se atribuía erróneamente a la conversión de la celulosa, sin considerar que podía proceder de otras fracciones presentes en la biomasa, como el almidón. **Este Trabajo de Fin de Grado nace precisamente de la necesidad de aclarar este fenómeno y entender por qué se obtenían rendimientos tan altos de glucosa**, con el objetivo último de **maximizar la obtención de azúcares fermentables**, tanto pentosas como hexosas, para su posterior valorización.

Hasta ahora, las biomasas que se habían empleado en el grupo de investigación contenían cantidades mínimas de almidón, por lo que era necesario recurrir a pretratamientos químicos severos para conseguir liberar la glucosa procedente de la fracción celulósica, además de obtener pentosas a partir de hemicelulosas. Sin embargo, el nuevo escenario plantea el uso de una biomasa con un contenido significativo en almidón, que podría liberarse fácilmente mediante procesos más simples, como la autohidrólisis o la hidrólisis ácida diluida. **Esta facilidad para liberar glucosa convierte al almidón en un componente clave en el proceso de pretratamiento**, ya que permite obtener rápidamente azúcares fermentables que complementan a los procedentes de las fracciones hemicelulósicas.

Para abordar esta problemática, se llevó a cabo una revisión bibliográfica orientada a identificar métodos de pretratamiento aplicables a biomasas lignocelulósicas, con el objetivo de comparar sus condiciones óptimas con las obtenidas en el presente trabajo y calcular el correspondiente factor de severidad en cada caso.

El factor de severidad (R_0) es un parámetro que permite cuantificar y comparar la intensidad de los diferentes tratamientos térmicos aplicados a las biomasas, teniendo en cuenta tanto el tiempo de reacción como la temperatura a la que se realiza el pretratamiento. De este modo, facilita el análisis comparativo entre distintos métodos, incluso cuando se han aplicado en condiciones operativas diferentes.

La expresión matemática utilizada para calcularlo es la siguiente (Yoshida et al., 2010):

$$\log R_0 = \log \left[\int_0^t \exp \left(\frac{T(t) - T_{ref}}{14.75} \right) dt \right] \quad (5)$$

Donde:

- t es el tiempo de tratamiento (minutos),
- T es la temperatura del tratamiento ($^{\circ}\text{C}$),
- T_{ref} es la temperatura de referencia - que suele ser 100°C ,
- 14.75 es un valor empírico relacionado con la energía de activación del proceso.

Este parámetro resulta útil para correlacionar el grado de despolimerización de los polisacáridos con las condiciones del pretratamiento y optimizar así la liberación de azúcares fermentables.

4. RESULTADOS

4.1. Estudio de las alternativas de caracterización y fraccionamiento de biomásas ricas en almidón

En el grupo de investigación, hasta la fecha, no se habían abordado materias primas amiláceas de forma específica, aunque sí se ha trabajado previamente con materiales lignocelulósicos no amiláceos, como residuos de café, yute, bagazo de caña de azúcar, biomasa forestal (saúco y eucalipto), residuos de soja, licor gastado al sulfito, entre otros. Este contexto motivó la realización de una revisión bibliográfica centrada en técnicas de caracterización y fraccionamiento de biomásas con alto contenido en almidón, con el fin de identificar los métodos más adecuados según los objetivos del análisis.

4.1.1. Método para la conservación íntegra de todas las fracciones

Cuando se busca mantener intacto el almidón en su forma polimérica y obtener fracciones separadas (almidón, celulosa, hemicelulosas, lignina), resulta adecuado el fraccionamiento secuencial propuesto por (Aguilar Arteaga et al., 2023). Este método permite identificar y cuantificar los componentes sin alterar su estructura original, mediante etapas sucesivas de secado, tratamientos alcalinos, ácidos y precipitación selectiva. La Figura 6 muestra un esquema del proceso, que permite disponer de cada fracción por separado, manteniendo sus propiedades para posibles usos (ver apartado 1.4.3 de la Introducción).

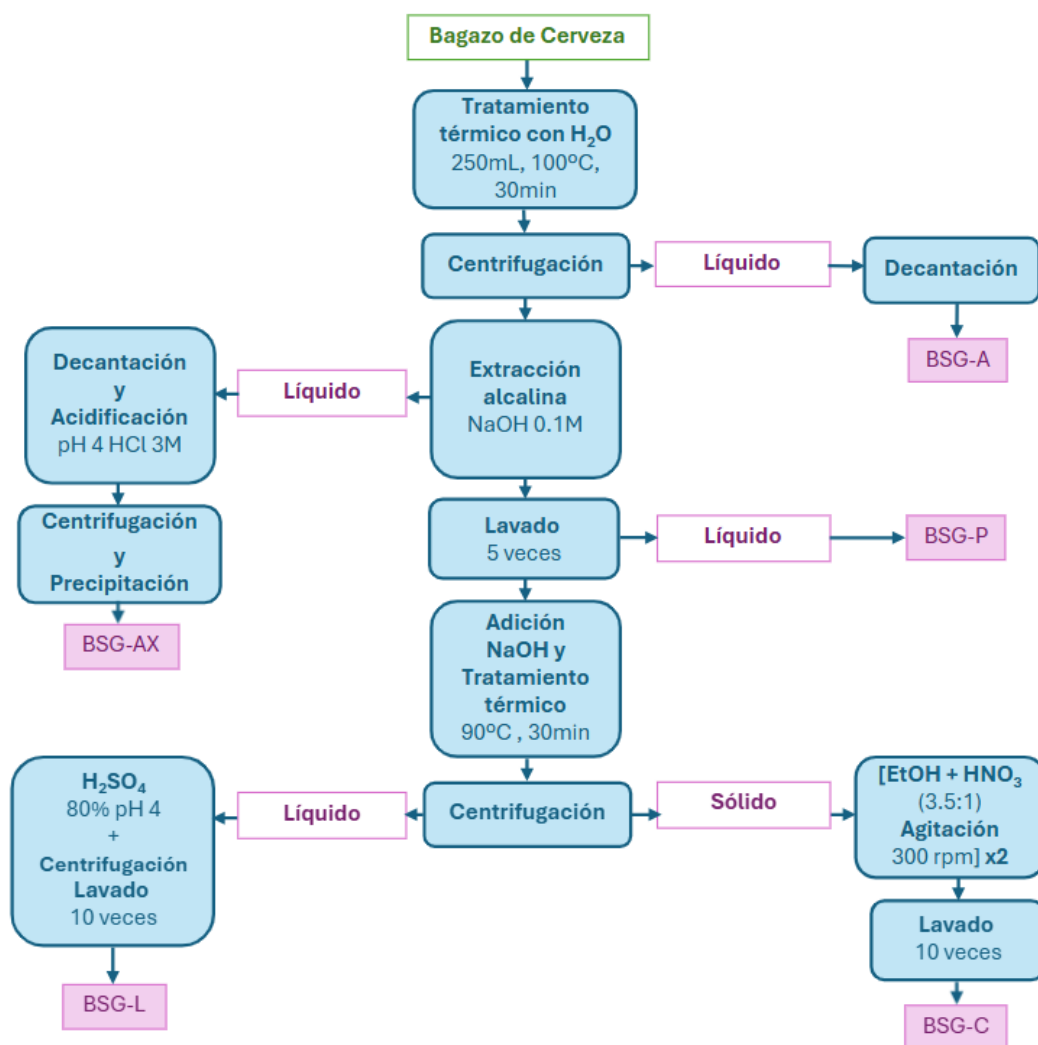


Figura 6 - Diagrama de bloques del proceso de extracción secuencial de las fracciones del BSG, indicando las técnicas utilizadas en cada etapa. Adaptado de (Aguilar Arteaga et al., 2023).

4.1.2. Método para la disolución y liberación de todos los monómeros

Por otro lado, cuando el objetivo es analizar la composición en azúcares monoméricos para fines de cuantificación y evaluación de la disponibilidad de azúcares fermentables, se emplean métodos que incluyen **hidrólisis química**, como el procedimiento estándar desarrollado por el NREL de Estados Unidos, o la **hidrólisis enzimática**.

La primera de ellas es un método de dos etapas que implica la despolimerización de los polisacáridos, convirtiéndolos en azúcares solubles que pueden ser medidos y cuantificados con mayor precisión mediante técnicas analíticas posteriores, como HPLC.

Por otro lado, la hidrólisis enzimática es una estrategia eficiente para la degradación controlada de polisacáridos complejos presentes en biomasas lignocelulósicas, como el almidón y la celulosa, con el fin de obtener azúcares fermentables.

En el caso del almidón, la hidrólisis enzimática se desarrolla en dos etapas principales: la licuefacción, donde se generan oligosacáridos intermedios (maltodextrinas), y la sacarificación, en la que se produce glucosa libre (Piñeros-Castro, 2022). Para la celulosa, el proceso es más complejo e involucra la acción conjunta de *endoglucanasas*, *exoglucanasas* y *β -glucosidasas*, que degradan secuencialmente las regiones amorfas y cristalinas de las fibras. La hidrólisis enzimática presenta ventajas frente a otros métodos, como una menor formación de productos de degradación inhibitorios y una alta compatibilidad con procesos fermentativos posteriores. Sin embargo, su eficiencia depende de factores como el pretratamiento previo del material, la accesibilidad del sustrato y la presencia de lignina (Piñeros-Castro, 2022).

En la revisión bibliográfica realizada se identificaron únicamente dos publicaciones que aplican el enfoque de fraccionamiento secuencial [(Calvete-Torre et al., 2023) y (Sajib et al., 2018)], frente a más de nueve que emplean hidrólisis (química o enzimática), en su mayoría siguiendo protocolos del NREL [(Alonso Riaño, 2022) y (Lobo Gomes et al., 2021), entre otras]. Este resultado refleja que la mayoría de los estudios priorizan la liberación de monómeros como estrategia principal de caracterización, mientras que la conservación de fracciones se utiliza solo cuando interesa mantener un polímero específico, a veces combinándola con hidrólisis para los componentes secundarios.

A la vista del análisis de la Figura 7, y considerando que el método del NREL está ampliamente validado, replicado y aceptado en la comunidad científica, se optó por un método mixto de caracterización. En él, el almidón se determina mediante hidrólisis enzimática; mientras que, para el glucano y las hemicelulosas se aplica hidrólisis ácida, en una estrategia metodológica alineada con la propuesta del NREL.

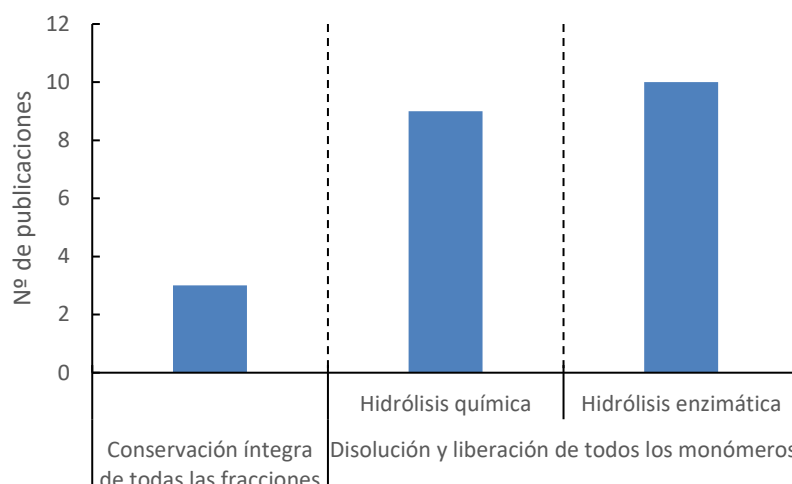


Figura 7 - Comparativa de publicaciones por tipo de método de caracterización.

4.2. Caracterización fisicoquímica del bagazo

La composición del bagazo se determinó según lo descrito en el capítulo de metodología, incluyendo el contenido de humedad y de los principales polisacáridos presentes (glucano, xilano, arabinano, almidón), así como el contenido de lignina insoluble. El análisis se realizó sobre tres muestras independientes de bagazo seco, siguiendo el protocolo detallado en el subapartado 3.2. El porcentaje de celulosa se obtuvo restando el almidón al glucano total, dado que ambos compuestos están formados por glucosa, pero con diferentes estructuras.

El contenido de humedad promedio del bagazo analizado junto a su desviación estándar fue de 4.22 ± 0.653 %, con un coeficiente de variación del 15.5 %. Los resultados individuales para cada muestra se presentan en la Tabla 2, donde se detallan la masa de bagazo húmedo, masa seca, masa de agua y porcentaje de humedad correspondiente a cada réplica experimental.

Tabla 2 - Resultados de las medidas de humedad del bagazo.

Muestras	Masa del bagazo húmedo (g)	Masa del bagazo seco (g)	Masa del agua (g)	Humedad (%)
M1	0.0819	0.0786	0.0033	4.20
M2	0.0753	0.0727	0.0026	3.58
M3	0.1418	0.1352	0.0066	4.88

Respecto a la composición química en base seca, se cuantificaron los porcentajes de glucano, xilano, arabinano y almidón para cada una de las tres muestras, obteniendo resultados consistentes entre ellas, como se detalla en la Tabla 3. Se indican los valores individuales, promedio, desviación estándar y coeficiente de variación para cada componente.

Tabla 3 - Composición porcentual en masa de polisacáridos en BSG seco.

	M1	M2	M3	Promedio	DS	CV
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
% Glucano	38.1	38.3	36.6	37.7	0.924	2.45
% Xilano	9.84	10.1	9.60	9.85	0.254	2.58
% Arabinano	5.07	5.20	5.07	5.11	0.0741	1.45
% Almidón	22.9	23.9	22.9	23.2	0.616	2.65
% Celulosa *	15.3	14.4	13.8	14.5	0.758	5.23

*Celulosa calculada como glucano menos almidón.

Finalmente, el **porcentaje de lignina insoluble** en el bagazo se determinó en 12.0 ± 0.700 %, con un coeficiente de variación del 5.87 %, lo que indica una buena homogeneidad entre muestras.

Los resultados obtenidos, resumidos en la Tabla 3, muestran una composición promedio de polisacáridos en el BSG seco consistente con algunas de las referencias bibliográficas consultadas (Tabla 1), aunque con ciertas desviaciones relevantes. En primer lugar, el contenido de glucano promedio (37,7 %) se encuentra por encima de los valores de celulosa reportados en la literatura, lo cual puede atribuirse a la cuantificación conjunta del almidón y la celulosa, ya que la metodología experimental considera el glucano total. Tras descontar el almidón, el contenido estimado de celulosa (14,5 %) se alinea con el rango observado en estudios previos, particularmente con los datos de (Rojas-Chamorro et al., 2020) y (Bianco et al., 2020), que reportaron valores cercanos al 15–17 %. Por otro lado, el almidón medido (23,2 %) resulta significativamente más alto que los valores reportados en la mayor parte de la bibliografía (Tabla 1), a excepción de la referencia de (Aguilar Arteaga et al., 2023), que también identificó un contenido elevado de almidón (20,9 %). En cuanto a los azúcares estructurales, el xilano (9,85 %) y el arabinano (5,11 %) se encuentran dentro del intervalo reportado en la literatura, aunque el xilano está en

el rango inferior. Estas diferencias pueden estar relacionadas con factores como la variedad de cebada utilizada, las condiciones de secado, el manejo posterior al proceso cervecero o la estacionalidad de la materia prima.

En el caso de la lignina, los resultados obtenidos son consistentes con los reportados por (Plaza et al., 2017), quienes emplearon también el método NREL, y además se alinean con los datos presentados en la Tabla 1.

4.3. Modelado cinético del proceso de hidrólisis ácida diluida

Con el objetivo de analizar su despolimerización, se han analizado las reacciones de hidrólisis ácida de los polisacáridos presentes en el BSG bajo tres condiciones térmicas. En todos los casos, la concentración de ácido se fijó en un 3 % (v/v) y la relación sólido/líquido en 10 g/L. Para ello, se han utilizado datos experimentales procedentes del trabajo previo de (García Quijano, 2024), referidos como *Concentraciones Experimentales*. Por otro lado, las *Concentraciones Estimadas* corresponden a los valores calculados mediante el simulador *Aspen Custom Modeler*, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.3. de la metodología.

Las representaciones gráficas que muestran la variación de la concentración de azúcares respecto del tiempo a las tres temperaturas estudiadas se muestran en la Figura 8. Los puntos representan los datos obtenidos experimentalmente, mientras que las líneas representan las curvas simuladas, considerando el modelo planteado. Se observa que las curvas interpretan correctamente los resultados experimentales con un $R^2 = 97,03$. Aunque las gráficas solo se muestran hasta los 480 minutos, dado que los datos experimentales disponibles no superan ese intervalo, es posible extender la simulación hasta alcanzar el estado estacionario. Al prolongar los tiempos de simulación, se observa que la arabinosa es el azúcar que más rápidamente alcanza dicho estado: aproximadamente a las 2, 5 y 8 horas a 120 °C, 100 °C y 90 °C, respectivamente. Le sigue la xilosa, que lo alcanza a las 5 horas a 120 °C, 37 horas a 100 °C y 60 horas a 90 °C. Por último, la glucosa presenta la cinética más lenta, sin llegar al estado estacionario dentro del tiempo experimental. Según la simulación, alcanzaría dicho estado a las 35.5, 121 y 234.5 horas para 120 °C, 100 °C y 90 °C, respectivamente.

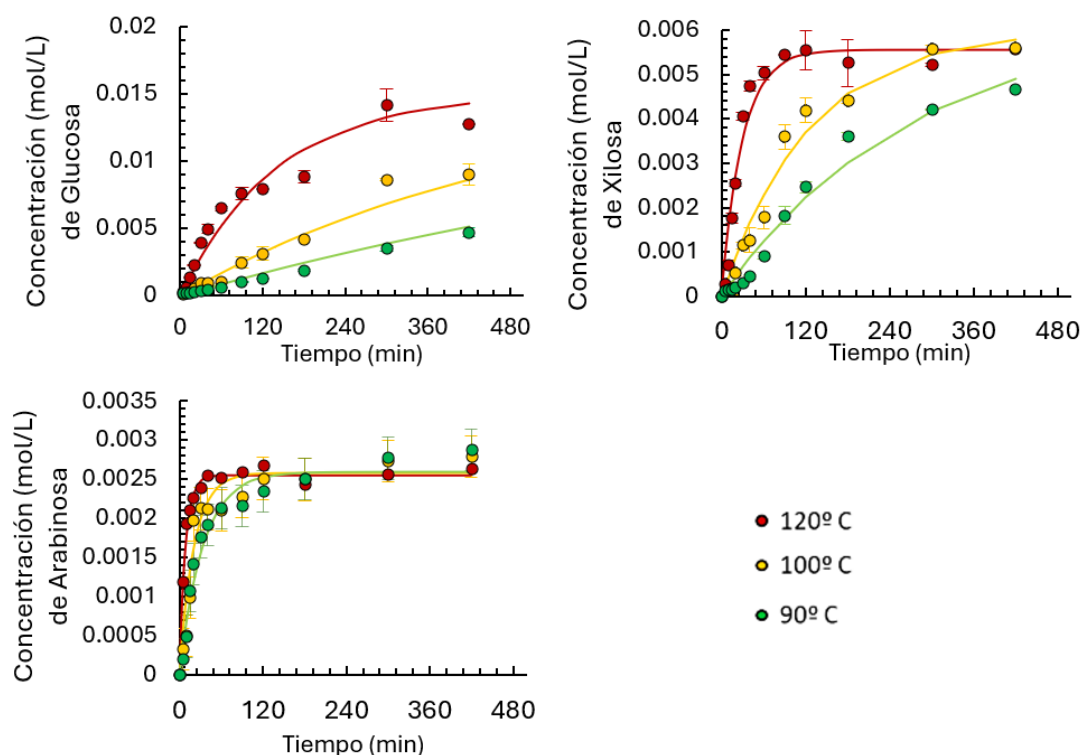


Figura 8 - Evolución de las concentraciones de glucosa, xilosa y arabinosa a las tres temperaturas estudiadas.

Para obtener las concentraciones estimadas fue necesario realizar previamente una serie de pasos, descritos en el capítulo 3.3. de metodología. Como parte de este proceso, se llevó a cabo la estimación de parámetros cinéticos con el fin de describir la evolución térmica de las reacciones. Los resultados de este ajuste, incluyendo los parámetros de la ecuación de Arrhenius y sus indicadores estadísticos (σ , CV y R^2), se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4 - Parámetros de la ecuación de Arrhenius.

Reacción		$\frac{Ea_i}{R}$ (K)	$\ln k_{0,i}$	Ea_i (julios/mol)	$k_{0,i}$ (min^{-1})	σ (mol/L)	CV (%)	R^2 (%)
Glucano $\rightarrow$ Glucosa	1	9513	19.2	78424	$1.87 \cdot 10^8$	$3.86 \cdot 10^{-4}$	14.9	95.7
Xilano $\rightleftharpoons$ Xilosa	2	9984	21.7	82964	$2.58 \cdot 10^9$	$2.13 \cdot 10^{-4}$	8.54	97.3
	-2	12007	25.9	54324	$1.83 \cdot 10^{11}$			
Arabinano $\rightleftharpoons$ Arabinosa	3	6537	14.1	55887	$1.27 \cdot 10^6$	$1.12 \cdot 10^{-4}$	10.4	95.7
	-3	6725	14.0	99776	$1.22 \cdot 10^6$			

Los valores de CV son para las tres reacciones inferiores al 15 % y el R^2 superior al 95 %, lo que muestra un buen ajuste entre los datos experimentales y los estimados, tal como se aprecia en la Figura 8.

A partir de estos parámetros, se calcularon los coeficientes cinéticos a 90, 100 y 120 °C, así como las constantes de equilibrio y los porcentajes de conversión alcanzados, que se resumen en la Tabla 5. Como era de esperar, los coeficientes cinéticos directos e inversos (k_i y k_{-i}) aumentan con la temperatura. Sin embargo, las conversiones tienden a disminuir, lo que refleja la influencia de las reacciones inversas y procesos secundarios.

Tabla 5 - Valores de los coeficientes cinéticos, constante de equilibrio y conversión a las tres temperaturas estudiadas.

Reacción	Temp. (K)	k_i (min^{-1})	k_{-i} (min^{-1})	K_{eq}	Conversión (%)
Glucano $\rightarrow$ Glucosa	393	$6.96 \cdot 10^{-3}$			100
	373	$1.92 \cdot 10^{-3}$			
	363	$9.56 \cdot 10^{-4}$			
Xilano $\rightleftharpoons$ Xilosa	393	$2.39 \cdot 10^{-2}$	$9.89 \cdot 10^{-3}$	0.413	70.8
	373	$6.13 \cdot 10^{-3}$	$1.92 \cdot 10^{-3}$	0.313	76.1
	363	$2.93 \cdot 10^{-3}$	$7.91 \cdot 10^{-4}$	0.270	78.7
Arabinano $\rightleftharpoons$ Arabinosa	393	$7.58 \cdot 10^{-2}$	$4.53 \cdot 10^{-2}$	0.597	62.7
	373	$3.11 \cdot 10^{-2}$	$1.81 \cdot 10^{-2}$	0.582	63.2
	363	$1.92 \cdot 10^{-2}$	$1.10 \cdot 10^{-2}$	0.574	63.5

La conversión del glucano alcanza el 100 % en todos los casos, dado que solo se considera la fracción de almidón, cuya hidrólisis es rápida e irreversible. En cambio, las hemicelulosas presentan limitaciones asociadas a la reversibilidad de las reacciones.

Por otro lado, la dependencia de la constante de equilibrio, K_{eq} , con la temperatura es mucho más acusado en la hidrólisis del xilano a xilosa que para la transformación de arabinano en arabinosa en el rango de temperaturas estudiado. Esta distinta dependencia térmica se aprecia claramente en la Figura 9, que representa el logaritmo de K_{eq} en función de la inversa de la temperatura.

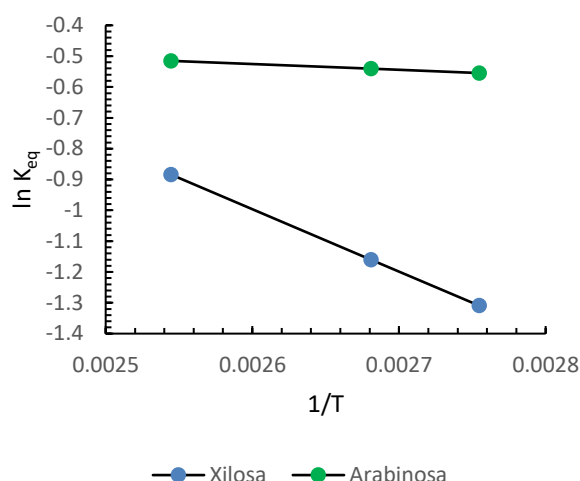


Figura 9 - Representación de Van't Hoff ($\ln K_{eq}$ vs $1/T$) para los equilibrios de hidrólisis del xilano y arabinano.

Mientras que en el xilano el equilibrio se desplaza desfavorablemente con la temperatura, en el arabinano apenas se observa variación. De hecho, en las representaciones gráficas de la Figura 8 se aprecia que, para la hidrólisis de la arabinosa, la variación entre las tres curvas representadas, correspondientes a las tres temperaturas estudiadas, es mucho menor que en el caso de la xilosa, lo que se debe a la menor dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura dentro del intervalo considerado.

Ello confirma que no solo la velocidad de reacción (k_i) determina el rendimiento, sino también la posición del equilibrio y la incidencia de reacciones secundarias, lo que obliga a buscar un compromiso entre rapidez y conversión en el diseño del pretratamiento.

Comparando estos resultados con los obtenidos por (Rojas-Chamorro et al., 2020), quien estudió hidrólisis ácida diluida con H_2SO_4 al 1 % (v/v), a 130 °C durante 26 minutos, se observan diferencias notables en las conversiones. En su caso, se alcanzó una conversión completa del almidón, lo que coincide con nuestros resultados, donde también se logra una liberación total de glucosa a partir de esta fracción.

Sin embargo, en el caso de las hemicelulosas, sus conversiones fueron más elevadas: 90.9 % para la xilosa y 100 % para la arabinosa. En nuestro caso, empleando también hidrólisis ácida diluida, pero con H_2SO_4 al 3 % (v/v) a las temperaturas de 120, 100 y 90 °C, se obtuvieron conversiones más moderadas (máximas de 78.7 % para xilosa y 63.5 % para arabinosa). Esta diferencia puede deberse a las condiciones térmicas de (Rojas-Chamorro et al., 2020) lo que puede favorecer el desplazamiento del equilibrio hacia la

formación de monómeros, aunque también incrementar el riesgo de degradación secundaria y formación de inhibidores tales como ácidos carboxílicos y furanos.

4.3.1. Evaluación del ajuste del modelo cinético

Con el fin de verificar la capacidad del modelo para reproducir los datos experimentales, se realizaron curvas de paridad entre las concentraciones experimentales y las estimadas para los distintos monómeros liberados durante la hidrólisis, que se muestran en la Figura 10. En esta figura se distingue entre el rango completo y un rango ampliado, con el fin de visualizar mejor los resultados.

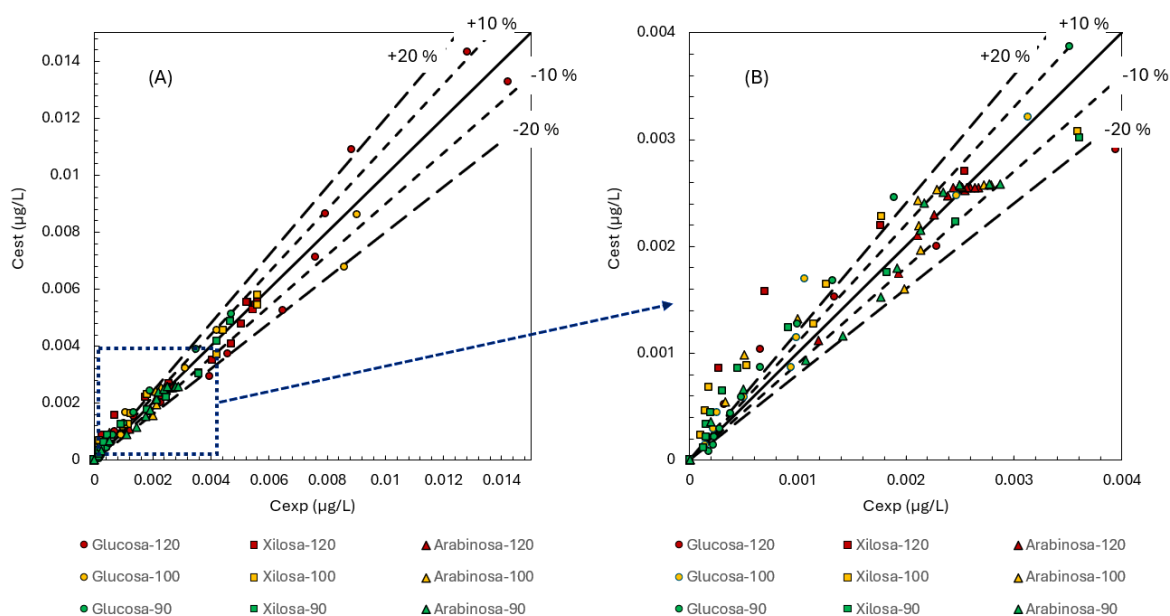


Figura 10 - Curvas de paridad entre concentraciones modeladas y experimentales a las temperaturas estudiadas de 120, 100 y 90 °C. (A) Rango completo (B) Ampliación a bajas concentraciones

En la Figura 10A se presentan las curvas de paridad entre las concentraciones experimentales (C_{exp}) y estimadas (C_{est}) de los monómeros obtenidos a partir de la hidrólisis de biomasa lignocelulósica: glucosa (procedente de almidón), xilosa y arabinosa, a distintas temperaturas (90, 100 y 120 °C). Las líneas punteadas representan márgenes de error del $\pm 10\%$ y $\pm 20\%$ respecto a la diagonal ($C_{exp} = C_{est}$), lo que permite evaluar la precisión del modelo cinético propuesto.

De los 117 datos totales, 57 de los datos presentan un error superior al 10 %, lo que corresponde al 48.72 % presenta un error superior al 10 %, mientras 36 de los datos presentan un error superior al 20 % lo que corresponde al 30.77 %.

En la gráfica ampliada (Figura 10B) se observa que los mayores desvíos se concentran en los primeros tiempos, lo cual puede atribuirse a la presencia de intermedios transitorios que aún no han alcanzado un equilibrio o degradación completa hacia los monómeros finales. Este comportamiento es consistente con la naturaleza multietapa de la hidrólisis de hemicelulosas y almidón, en la que compuestos intermedios como por ejemplo celobiosas, en el caso de la hidrólisis de celulosa (Coz et al., 2016), pueden acumularse temporalmente antes de su conversión completa en azúcares simples. Cabe destacar que el modelo planteado no contempla de forma explícita la formación y transformación de estos compuestos intermedios, lo cual podría contribuir a los errores observados en las etapas iniciales de la reacción.

En la Figura 11 se muestra, a modo de ejemplo, la evolución de las concentraciones de glucosa, xilosa y arabinosa durante la primera hora.

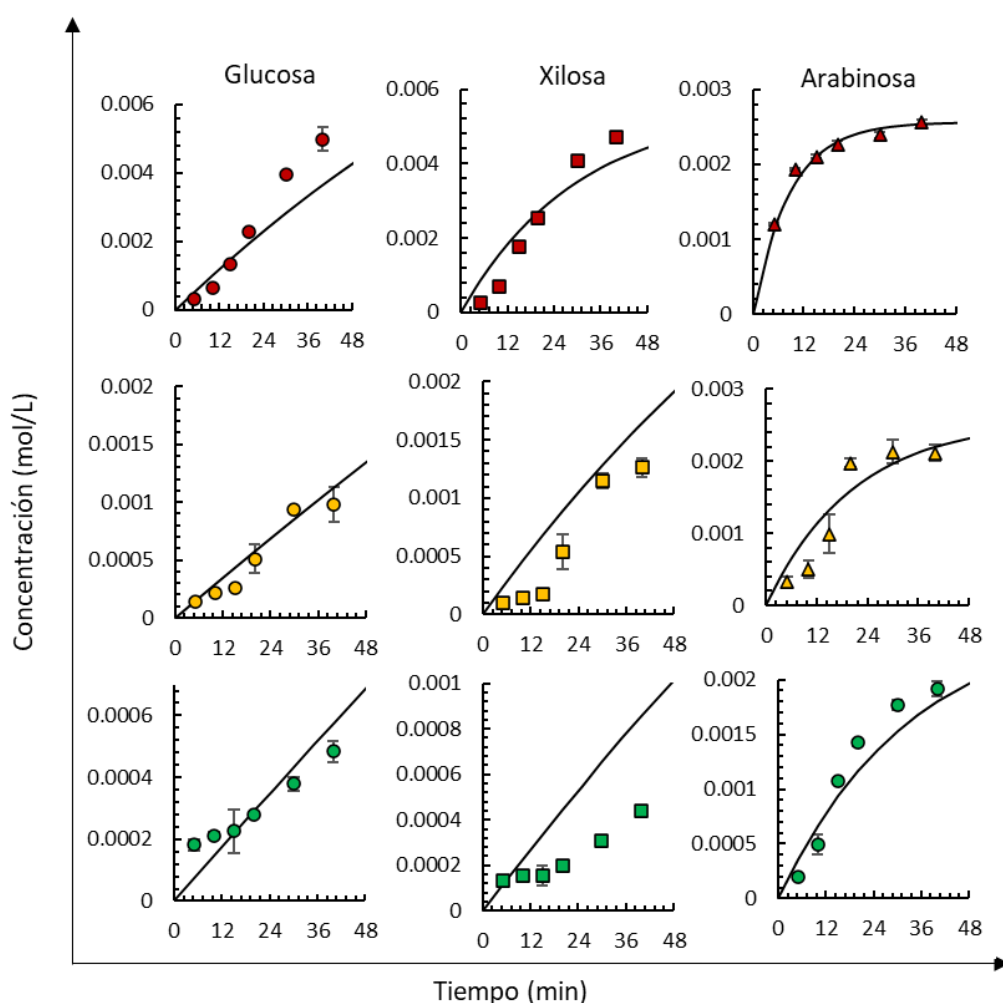


Figura 11 - Evolución inicial de las concentraciones de glucosa, xilosa y arabinosa durante la primera hora de reacción a las temperaturas de 120°C (●), 100°C (●) y 90°C (●).

Se aprecia un retardo en la liberación de glucosa y xilosa en los primeros minutos, no así en la arabinosa cuya cinética resulta mucho más rápida. Este comportamiento puede atribuirse a la formación de intermedios de reacción no contemplados en el modelo, lo que explica los mayores desajustes en los tiempos iniciales, tal como también se refleja en las gráficas de paridad.

4.4. Estudio de las alternativas de pretratamiento aplicables al BSG

A continuación, se presentan los principales resultados encontrados en la bibliografía sobre alternativas de pretratamiento aplicadas a biomásas amiláceas de bagazo de cerveza para la liberación de azúcares.

Tabla 6 - Pretratamientos aplicados al BSG y sus condiciones.

Fuente	Pretratamiento	Condiciones de operación	Factor de Severidad (SF)	Componentes principales	Azúcares recuperados
(Plaza et al., 2017)	Hidrólisis ácida diluida	Temp. (°C): 121 Tiempo (min): 30	2.095	A: 12.0% AX: 22.9% C: 23.1% L: 19.0%	70.78%
(Rojas-Chamorro et al., 2020)		Temp. (°C): 130 Tiempo (min): 26	2.298	A: 5.3% AX: 25.1% C: 15.2% L: 12.5%	66.5%
(Parchami et al., 2021)	Autohidrólisis	Temp. (°C): 180 Tiempo (min): 30	3.833	A: 20.9% AX: 25.3% C: 17.5% L: 16.7%	73.69%
(Kemppainen et al., 2016)	Explosión de vapor	Temp. (°C): 200 Tiempo (min): 10	3.944	A: 3.1% AX: 25.3% C: 13.2% L: 15.0%	33.19%
(Parchami et al., 2022)	Organosolv	Temp. (°C): 180 Tiempo (min): 120	4.435	A: 16.3% AX: 20.1% C: 14.7% L: 23.0%	26.05%
Este TFG	Hidrólisis ácida diluida	Temp. (°C): 120 Tiempo (min): 300	3.066	A: 23.2% AX: 15.0% C: 14.4% L: 12.0%	79.76%

Nota: Las abreviaturas de los componentes principales en la tabla hacen referencia a: A para el almidón, AX para la hemicelulosa, C para la celulosa y L para la lignina.

Asimismo, en la última fila se incluye el resultado óptimo obtenido en este trabajo, de modo que pueda compararse directamente con los datos bibliográficos mediante el cálculo del factor de severidad (SF). La Tabla 6 resume alguno de los métodos más representativos, detallando las condiciones de operación (temperatura y tiempo), el factor de severidad calculado (ec. 5), la composición inicial de los componentes más relevantes y la recuperación de azúcares alcanzada, es decir, la fracción de azúcares efectivamente liberada en el extracto líquido resultante.

Finalmente, se seleccionó como condición óptima **120 °C durante 300 min, con un rendimiento en azúcares del 79.8 % y un factor de severidad moderado (SF $\approx$ 3.07)**. Aunque a 180 min ya se alcanzaba un valor elevado (70.5 %, SF $\approx$ 2.84), la prolongación hasta 300 min supone una ganancia significativa de azúcares sin incrementar excesivamente el SF. En cambio, extender el proceso hasta 420 min apenas aporta una mejora adicional en la recuperación (84.3 %).

El análisis de la contribución de cada polisacárido muestra que la ganancia adicional entre 180 y 300 min se debe principalmente al almidón, cuyo rendimiento aumenta de 57.5 % a 87.5 %, mientras que la xilosa ($\approx$ 70 %) y la arabinosa ($\approx$ 62 %) se mantienen prácticamente constantes. Dado que gran parte del TFG se centra en la valorización del almidón, resulta coherente maximizar su conversión. Por tanto, 120 °C y 300 min constituyen el compromiso más adecuado entre rendimiento y severidad, consolidándose como la condición óptima de referencia para este estudio.

Este análisis permite justificar la elección de la hidrólisis ácida diluida. Sus principales ventajas se detallan a continuación: se obtiene una fracción líquida rica en azúcares fermentables desde el inicio, principalmente procedentes del almidón y las hemicelulosas, con condiciones operativas manejables y un consumo reducido de catalizador ácido. Nuestros propios resultados de caracterización del BSG muestran que el almidón representa aproximadamente el 23 % y las hemicelulosas alrededor del 15 % del material seco, lo que garantiza que, aun sin hidrolizar la celulosa (14.5 %), se logrará recuperar cerca del 80 % del total de azúcares fermentables. Esto demuestra que la combinación de almidón y hemicelulosas es suficiente para generar una corriente líquida rica en azúcares, sin necesidad de una etapa adicional de hidrólisis enzimática de la celulosa.

Por otro lado, los **factores de severidad (SF)** calculados permiten comparar la intensidad de los pretratamientos y su efecto sobre la liberación de azúcares. Valores bajos, en torno a 2.0–2.3, como los reportados por (Rojas-Chamorro et al., 2020) y (Plaza et al., 2017), corresponden a condiciones suaves que favorecen la solubilización de almidón y hemicelulosas, aunque dejan parte de los polisacáridos sin transformar. En el extremo opuesto, valores elevados por encima de 3.8, como en los pretratamientos de (Parchami et al., 2021), (Kemppainen et al., 2016) y (Parchami et al., 2022), implican condiciones muy intensas que aceleran la degradación de los azúcares y generan subproductos inhibitorios, reduciendo drásticamente el rendimiento fermentable; además, tratamientos como la explosión de vapor apenas afectan al almidón, que permanece sin modificar. En este contexto, el factor de severidad obtenido en este trabajo ($SF \approx 3.0$) se sitúa en un rango intermedio o moderado, que representa un compromiso técnico adecuado. Esto es aún más consistente con nuestros resultados, ya que bajo condiciones suaves de temperatura (120 °C) y considerando únicamente el almidón como fuente de glucosa, se alcanzó una recuperación cercana al 80 %.

Finalmente, cabe señalar que si bien este estudio se centra en la hidrólisis ácida diluida como vía principal de pretratamiento para la liberación de azúcares fermentables, como trabajo futuro se plantea la posibilidad de emplear autohidrólisis como alternativa aún más sostenible, reduciendo el uso de catalizadores químicos o incluso evaluar el mismo proceso bajo condiciones térmicas más intensas. No obstante, estos enfoques quedan fuera del alcance del presente trabajo.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado y modelado la hidrólisis ácida diluida del bagazo cervecero (BSG) como etapa de pretratamiento para la obtención de azúcares fermentables. El objetivo principal ha sido evaluar el potencial de valorización de este subproducto mediante la liberación de azúcares a partir de sus fracciones amilácea y hemicelulósica, analizando tanto datos experimentales como simulaciones llevadas a cabo en Aspen Custom Modeler.

Para alcanzar este objetivo se ha realizado una caracterización fisicoquímica del BSG empleado, obteniéndose que el material seco contiene aproximadamente un 23 % de almidón, un 15 % de hemicelulosas, un 14.5 % de celulosa y un 12 % de lignina. Estos resultados confirman la elevada contribución potencial del almidón y de las hemicelulosas como fuentes principales de azúcares en condiciones moderadas.

Se ha llevado a cabo un estudio cinético de la hidrólisis ácida bajo tres temperaturas (90, 100 y 120 °C) y diferentes tiempos de reacción (0–420 min). El esquema cinético planteado en el modelado cinético considera la hidrólisis de todo el almidón presente en el BSG y la hidrólisis parcial del xilano y arabinano. El modelo asume que la celulosa no se hidroliza y que todas las reacciones implicadas son de orden 1. La mayor rapidez de liberación en la hidrólisis del arabinano, observado en las curvas de evolución de la concentración de los monosacáridos con el tiempo, está de acuerdo con los mayores valores de las constantes cinéticas y menores energías de activación, determinadas por la estación de parámetros del modelo planteado. Además, el modelo planteado interpreta correctamente los resultados experimentales con un $R^2 = 97.03$ considerando todos los datos experimentales a las tres temperatura de estudio.

Los datos experimentales y las simulaciones mostraron que, a 120 °C, se logra una liberación más rápida de los azúcares sin evidenciar una degradación significativa hacia subproductos indeseados.

Por lo que, **la condición operativa seleccionada como óptima fue 120 °C durante 300 min**, que proporciona un compromiso entre conversión y tiempo, alcanzando una **recuperación de azúcares cercana al 80 % y un factor de severidad moderado ($SF \approx 3.0$)**. Esta recuperación se corresponde con una conversión del 87.5 % del almidón a glucosa, y del 62.7 % y 70.8 % de las hemicelulosas a arabinosa y xilosa, respectivamente.

La comparación con pretratamientos físico-químicos reportados en bibliografía (hidrólisis ácida diluida, autohidrólisis, explosión de vapor y organosolv) ha permitido contextualizar los resultados. Mientras que los procesos con SF bajos ($\approx 2.1-2.3$) logran conversiones moderadas y los muy severos ($SF > 3.8$) generan compuestos de degradación que inhiben procesos fermentativos y rendimientos bajos, el valor intermedio obtenido en este trabajo confirma **que un SF moderado maximiza la recuperación de azúcares fermentables sin necesidad de condiciones extremas.**

En conjunto, el estudio demuestra que **la hidrólisis ácida diluida aplicada al BSG** bajo condiciones moderadas **es una estrategia viable para generar corrientes líquidas ricas en azúcares fermentables**, aprovechando principalmente el almidón residual y las hemicelulosas. Estos resultados abren la posibilidad de integrar este pretratamiento en futuros procesos de valorización, contribuyendo al aprovechamiento sostenible de un residuo abundante de la industria cervecera.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar Arteaga, K., Castañeda-Ovando, A., Tapia-Ignacio, C., Castañeda-Ovando, P. E., Hernández Hernández, A. A., & Jaguey-Hernández, Y. (2023). *Extracción secuencial de fracciones ricas en polisacáridos y proteínas a partir de bagazo de cebada*.
- Alfonso Rodríguez, M. (2022). *Evaluación de la incidencia del contenido de almidón en el proceso de producción de azúcar crudo*.
- Alonso Riaño, P. (2022). *Integral valorization of brewer's spent grain by emerging technologies - PhD Thesis*.
- Barroso Casillas, M. (2010). *Pretratamiento de biomasa celulósica para la obtención de etanol en el marco de una biorrefinería*.
- Belardi, I., Marconi, O., Marrocchi, A., & Mussatto, S. I. (2025). Sequential extraction of protein, phenolic compounds, and oligosaccharides from brewer's spent grains. *Separation and Purification Technology*, 371. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.133385>
- Bianco, A., Budroni, M., Zara, S., Mannazzu, I., Fancello, F., & Zara, G. (2020). The role of microorganisms on biotransformation of brewers' spent grain. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 104(20), 8661–8678. <https://doi.org/10.1007/s00253-020-10843-1>
- Calvete-Torre, I., Sabater, C., Montilla, A., Moreno, F. J., Riestra, S., Margolles, A., & Ruiz, L. (2023). Physicochemical characterization and microbiota modulatory potential of brewer's spent grain and arabinoxylan-derived fractions: A valorization study. *LWT*, 185. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.115107>
- Castillo Ramirez, M. A., Castro Cabrera, J. J., Gil Gomez, S., & Useche Caicedo, J. A. (2019). *Diseño de un producto y proceso industrial aprovechando el bagazo de malta obtenido de la producción de cerveza artesanal*.
- Cerveceros de España y Ministerio de Agricultura. (2022). *Informe socioeconómico del Sector de la Cerveza en España, 2022*. <http://publicacionesoficiales.boe.es/>
- Chandler, C., Villalobos, N., González, E., Arenas, E., Mármol, Z., Ríos, J., Cateryna, Y., Mazzarri, A., & Básicas, C. (2012). Hidrólisis ácida diluida en dos etapas de bagazo de caña de azúcar para la producción de azúcares fermentables. *MULTICIENCIAS*, 12, 245–253.

- Chetrariu, A., & Dabija, A. (2020). Brewer's spent grains: Possibilities of valorization, a review. In *Applied Sciences (Switzerland)* (Vol. 10, Issue 16). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/app10165619>
- Comisión Europea. (2014). *Decisión de la Comisión 2014/955/UE, de 18 de diciembre de 2014*.
- Consejo de la Unión Europea. (2020). *DIRECTIVA (UE) 2020/1151 DEL CONSEJO de 29 de julio de 2020 por la que se modifica la Directiva 92/83/CEE relativa a la armonización de las estructuras de los impuestos especiales sobre el alcohol y las bebidas alcohólicas*.
- Coz, A., Llano, T., Cifrián, E., Viguri, J., Maican, E., & Sixta, H. (2016). Physico-chemical alternatives in lignocellulosic materials in relation to the kind of component for fermenting purposes. In *Materials* (Vol. 9, Issue 7). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/MA9070574>
- dos Santos, T. R., Paulo Moretzsohn de Mello, P., & Camporese Sérvulo, E. F. (2014). Solid wastes in brewing process: A review. *Journal of Brewing and Distilling*, 5(1), 1–9. <https://doi.org/10.5897/jbd2014.0043>
- García Quijano, P. (2024). Hidrólisis de bagazo de cerveza para la producción de etanol de segunda generación. In *Materials* (Vol. 9, Issue 7). MDPI AG.
- Gobierno de España. (2016). *Real Decreto 678/2016, de 16 de diciembre, por el que se aprueba la norma de calidad de la cerveza y de las bebidas de malta*.
- Gobierno de España. (2018). *Real Decreto 1512/2018, de 28 de diciembre, por el que se modifican el Reglamento del Impuesto sobre el Valor Añadido*. <http://www.boe.es>
- Gómez Sánchez, F. S. (2023). *Caracterización y pretratamiento de residuos de la industria cervecera para su valorización en bioetanol*. Elsevier Ltd.
- Kemppainen, K., Rommi, K., Holopainen, U., & Kruus, K. (2016). Steam explosion of Brewer's spent grain improves enzymatic digestibility of carbohydrates and affects solubility and stability of proteins. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 180(1), 94–108. <https://doi.org/10.1007/s12010-016-2085-9>
- LIFE 3.0. (2022, October 1). *Reuse of bEer SpentTgrAin foR bioplasTics*.
- Lobo Gomes, C., Gonçalves, E., Alberto, C., Suarez, G., De Sousa Rodrigues, D., & Montano, I. C. (2021). Effect of reaction time and Sodium Hydroxide concentration on delignification and enzymatic hydrolysis of brewer's spent grain from two

- brazilian brewers. In *CELLULOSE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY Cellulose Chem. Technol* (Vol. 55, Issue 2).
- Lynch, K. M., Steffen, E. J., & Arendt, E. K. (2016). Brewers' spent grain: a review with an emphasis on food and health. In *Journal of the Institute of Brewing* (Vol. 122, Issue 4, pp. 553–568). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/jib.363>
- Manrique, S., Ojeda, M., Sánchez Hervás, J., Curbelo Alonso, A., & Garrido, S. (2021). *Sistemas de Biomasa y Bioenergía: Casos Ejemplares en Iberoamérica. Hacia la sustentabilidad bioenergética territorial*. (CYTED Ediciones). Red Iberoamericana de Tecnologías de Biomasa y Bioenergía Rural (ReBiBiR-T).
- Meneses, N. G. T., Martins, S., Teixeira, J. A., & Mussatto, S. I. (2013). Influence of extraction solvents on the recovery of antioxidant phenolic compounds from brewer's spent grains. *Separation and Purification Technology*, 108, 152–158. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.02.015>
- Michel, K., Sluiter, J., Payne, C., Ness, R., Thornton, B., Reed, M., Schwartz, A., & Wolfrum, E. (2021). *Determination of Cellulosic Glucan Content in Starch Containing Feedstocks. Laboratory Analytical Procedure (LAP)*, Issue Date: February 26, 2021. www.nrel.gov/publications.
- Ministerio de Medio Ambiente. (2005). *Guía de las Mejores Técnicas Disponibles en España del sector cervecero*.
- Mussatto, S. I., Dragone, G., & Roberto, I. C. (2006). Brewers' spent grain: Generation, characteristics and potential applications. In *Journal of Cereal Science* (Vol. 43, Issue 1, pp. 1–14). <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2005.06.001>
- Parchami, M., Agnihotri, S., & Taherzadeh, M. J. (2022). Aqueous ethanol organosolv process for the valorization of Brewer's spent grain (BSG). *Bioresource Technology*, 362. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127764>
- Parchami, M., Ferreira, J. A., & Taherzadeh, M. J. (2021). Starch and protein recovery from brewer's spent grain using hydrothermal pretreatment and their conversion to edible filamentous fungi – A brewery biorefinery concept. *Bioresource Technology*, 337. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125409>
- Perera, U., Abdollahi, M. R., Zaefarian, F., Wester, T. J., & Ravindran, V. (2022). *Composition of Barley | Encyclopedia Composition of Barley*.

- Piñeros-Castro, Y. (2022). Aprovechamiento de biomasa lignocelulósica, algunas experiencias de investigación en Colombia. In *Aprovechamiento de biomasa lignocelulósica, algunas experiencias de investigación en Colombia*. Universidad Jorge Tadeo Lozano. <https://doi.org/10.2307/j.ctv2rcnqc5>
- Plaza Lázaro, P. E. (2022). *Obtención de biobutanol a partir del residuo sólido de la industria cervecera. Estudio de alternativas y optimización de variables de proceso*.
- Plaza, P. E., Gallego-Morales, L. J., Peñuela-Vásquez, M., Lucas, S., García-Cubero, M. T., & Coca, M. (2017). Biobutanol production from brewer's spent grain hydrolysates by *Clostridium beijerinckii*. *Bioresource Technology*, 244, 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.139>
- Rachwał, K., Waśko, A., Gustaw, K., & Polak-Berecka, M. (2020). Utilization of brewery wastes in food industry. *PeerJ*, 8. <https://doi.org/10.7717/peerj.9427>
- Ramanan, M., Fox, G. P., & Marco, M. L. (2024). Beer for live microbe delivery. In *Journal of Functional Foods* (Vol. 113). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2023.105987>
- ReGrain. (2019). *ReGrain Beer Company – Upcycled Food Innovation*. <https://Regrainbeercompany.Com/>.
- Rodríguez Saavedra, M. (2021). *Cerveza artesanal: innovaciones biotecnológicas en cervecería y sobre su impacto en la microbiota y salud intestinal*. www.cial.uam-csic.es
- Rojas-Chamorro, J. A., Romero, I., López-Linares, J. C., & Castro, E. (2020). Brewer's spent grain as a source of renewable fuel through optimized dilute acid pretreatment. *Renewable Energy*, 148, 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.030>
- Sajib, M., Falck, P., Sardari, R. R. R., Mathew, S., Grey, C., Karlsson, E. N., & Adlercreutz, P. (2018). Valorization of Brewer's spent grain to prebiotic oligosaccharide: Production, xylanase catalyzed hydrolysis, in-vitro evaluation with probiotic strains and in a batch human fecal fermentation model. *Journal of Biotechnology*, 268, 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2018.01.005>
- Silva, C., Ramírez, A. M. R., Pavez, B., Gonzalez, M. E., Kopp, M., Meza, P., & Cea, M. (2025). Valorization of Residual Brewery Biomass for the Production of Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Catalysts*, 15(5). <https://doi.org/10.3390/catal15050433>

- Sluiter, J., & Sluiter, A. (2011). *Summative Mass Closure: Laboratory Analytical Procedure (LAP) Review and Integration: Feedstocks*.
http://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html
- Souza, A., Arias, E., Arellano, V., Macarin, G., Vargha, S., & Raggio, L. M. (2025). Revaluation of a beer industry by-product towards the development of a sustainable product: beer by-product pasta. *Frontiers in Food Science and Technology*, 5. <https://doi.org/10.3389/frfst.2025.1491253>
- Thai, S., Avena-Bustillos, R. J., Alves, P., Pan, J., Osorio-Ruiz, A., Miller, J., Tam, C., Rolston, M. R., Teran-Cabanillas, E., Yokoyama, W. H., & McHugh, T. H. (2022). Influence of drying methods on health indicators of brewers spent grain for potential upcycling into food products. *Applied Food Research*, 2(1). <https://doi.org/10.1016/j.afres.2022.100052>
- Umesh, & Moholkar, V. S. (2025). 2G Bioethanol for Sustainable Transport Sector: Review and Analysis of the Life Cycle Assessments. In *Current Pollution Reports* (Vol. 11, Issue 1). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s40726-025-00340-2>
- Yoshida, T., Tsubaki, S., Teramoto, Y., & Azuma, J. (2010). Optimization of microwave-assisted extraction of carbohydrates from industrial waste of corn starch production using response surface methodology. *Bioresource Technology*, 101(20), 7820–7826. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.011>