



**Benemérita Universidad
Autónoma de Puebla**



**FACULTAD DE
INGENIERÍA QUÍMICA**

*“Desarrollo de un modelo para hidrólisis termoquímica
de celulosa de origen agroindustrial”*

Que para obtener el Título de:

“Maestro en Ingeniería Química”

Presenta:

I.Q. José Alberto Mariscal Gámez

Asesor:

Dra. Mayra Ruiz Reyes

BUAP

H. Puebla Z., Diciembre 2014

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN

I ANTECEDENTES

1.1.- Generalidades de la hidrólisis	10
1.2.- Desechos agroindustriales	11
1.3.- Alternativas en el uso de desechos agroindustriales	12
1.3.1. Alimentación ganadera.....	12
1.3.2. Procesos de fermentación.....	12
1.3.3. Obtención de combustibles de segunda y tercera generación.....	13
1.4.- Modelación matemática	13
1.5.- Planteamiento del problema	14
1.6.- Justificación	15
1.7.- Hipótesis	16
1.8.- Objetivos del proyecto	17
1.8.1 Objetivo General.....	17
1.8.2 Objetivos específicos.....	17

II MARCO TEÓRICO

2.1.- Estructura de la pared celular de las plantas	19
2.2.- Composición química de los materiales lignocelulósicos	21
2.2.1. Celulosa.....	21
2.2.2. Hemicelulosa.....	23
2.2.3. Lignina.....	24
2.3.- Pretratamientos	27
2.3.1. Físicos.....	27
2.3.2. Físicoquímicos.....	28
2.3.3. Químicos.....	29
2.3.4. Métodos biológicos.....	31

2.4.- Hidrólisis	31
2.4.1. Hidrólisis ácida.....	31
2.4.2. Hidrólisis básica.....	33
2.4.3. Hidrólisis enzimática.....	33
2.5.- Secuencia y mecanismo de reacción de los procesos de hidrólisis	34
2.6.- Cinética química y mecanismos en la formación de azúcares	36
2.7.- Mecanismos de descomposición de azúcares a productos no deseados	39
2.8.- Técnicas de cuantificación	40
2.9.- Técnicas de caracterización	41
2.10.- Espectroscopía Infrarroja	42
2.11.- Análisis termogravimétrico	45
2.12.- Determinación de rendimientos experimentales	46

III METODOLOGÍA

3.1.- Preparación de la materia prima	48
3.2.- Lavados de agua destilada	50
3.3.- Secado de muestras	51
3.4.- Tratamiento básico	53
3.5.- Pruebas de hidrólisis	54
3.6.- Azúcares reductores	56
3.7.- Curvas de calibración	57
3.8.- Obtención de datos experimentales	58
3.9.- Determinación de compuestos por espectroscopía IR	60
3.10.- Determinación de rendimientos experimentales	60
3.11.- Desarrollo de mecanismos de reacción	63
3.12.- Ecuación de difusión	67
3.13.- Modelación	67

IV RESULTADOS

4.1.- Análisis de datos experimentales	69
4.2.- Cinéticas experimentales	69

4.3.- Determinación de las velocidades de reacción para celulosa y glucosa.....	69
4.4.- Análisis y efecto de la temperatura, concentración de H₂SO₄ y tamaño de partícula para las muestras de algodón.....	71
4.5.- Análisis y efecto de la temperatura, concentración de H₂SO₄ y tamaño de partícula para las muestras de bagazo de caña.....	75
4.6.- Validación de pruebas experimentales con infrarrojo.....	78
4.7.- Análisis y caracterización de furfural.....	82
4.8.- Análisis de pruebas por TGA.....	84
4.9.- Análisis del modelo cinético.....	86

CONCLUSIONES

RECOMENDACIONES

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1.- Estructuras y morfología de la pared celular compuesta por microfibrilas y como ejemplo, fibrillas de bagazo de caña.....	19
2.2.- Esquema representativo de la pared celular.....	20
2.3.- Diseño esquemático de la pared de las plantas.....	21
2.4.- Molécula de Celulosa.....	23
2.5.- Molécula de hemicelulosa y su representación en la pared celular.....	23
2.6.- Molécula de lignina y sus precursores y su imagen en 3D.....	24
2.7.- Molécula de lignina estructurada (Fross, 2000) respecto a molécula de lignina propuesta por Adler en 1977.....	25
2.8.- Representación molecular de la lignina y hemicelulosa (compuestos rosados) entrelazados en las cadenas de celulosa (compuestos azules) y sus zonas de enlace (círculos rojos).....	26

2.9.- Mecanismo de reacción en la hidrólisis ácida.....	35
2.10.- Reacciones secundarias en la hidrólisis.....	39
2.11.- a) Mecanismo de reacción de Antal, b) Mecanismo de reacción de Zeitsch.....	40
2.12.- Imagen del espectro electromagnético.....	42
2.13.- a) Infrarrojo de algodón, b) Infrarrojo de bagazo de caña, c) infrarrojo de cáscara de naranja, d) Infrarrojo de cáscara de plátano.....	43
2.14.- Análisis térmico (TG) de las nanofibras de celulosa obtenidas a partir de bagazo de caña de azúcar.....	46
3.1.- Secuencia de preparación para la materia prima previa a hidrólisis.....	48
3.2.- Tamaños de fibra para algodón.....	49
3.3.- Caña antes durante y después del proceso de corte	49
3.4.- Proceso de remoción de aceites esenciales por arrastre de vapor para cáscara de naranja.....	50
3.5.- Lavados con agua destilada de los residuos propuestos a excepción del algodón	51
3.6.- Proceso de molienda y tamizado de bagazo de caña	52
3.7.- Cáscara de naranja seca y molida para tamizar	52
3.8.- Cáscara de plátano en el proceso de molienda y tamizado.....	53
3.9.- Tratamiento básico de los residuos propuestos.....	53
3.10.- Secuencia de análisis de datos posterior a la hidrólisis.....	55
3.11.- Color base de la técnica DNS y variación del mismo debido a los azúcares.....	56
3.12.- Imagen una muestra diluida de fructosa medida en la región comprendida de 500 a 600 nm.....	56
3.13.- Curva de calibración de fructosa.....	57
3.14.- Autoclave utilizada en el desarrollo de muestras a presión a 15 psi	
3.15.- Proceso de filtración para muestras de algodón.....	58
3.16.- Muestras de bagazo de caña listas para hidrolisis termoquímica en autoclave.....	58
3.17.- Muestras de bagazo de caña en la etapa de secado después de ser lavadas.....	59
3.18.- De izquierda a derecha: etapa de pesado, almacenamiento, remoción de humedad para caracterización y almacenamiento de muestras.....	59
3.19.- Gráfica de comparación de la variación de reactivo y producto con respecto del tiempo para algodón a 80°C y 0.1 % v/v.....	63

4.1.- Gráficas de contorno y distribución para velocidades de reacción de algodón a 80 °C.	72
4.2.- Gráficas de contorno y distribución para velocidades de reacción de algodón a 100 °C	73
4.3.- Gráficas de contorno y distribución para velocidades de reacción de algodón a 120 °C y 15 psi.....	73
4.4.- Gráficas de contorno y distribución para velocidades de reacción de algodón a tamaños de 2, 5 y 12mm.....	74
4.5.- Gráficas de contorno y distribución para velocidades de reacción de bagazo de caña a 80 °C.....	75
4.6.- Gráficas de contorno y distribución para velocidades de reacción bagazo de caña a 100 °C.....	75
4.7.- Gráficas de contorno y velocidades de reacción de bagazo de caña a 120 °C y 15 psi...	
4.8.- Gráficas de contorno de velocidades de reacción de bagazo de caña a tamaños de 2mm.....	76
4.9.- Gráficas de contorno de velocidades de reacción de bagazo de caña a tamaños de 5mm.....	76
4.10.- Gráficas de contorno de velocidades de reacción de bagazo de caña a tamaños de 12mm.....	77
4.11.- Comparativa de muestras antes del tratamiento (NT) y después de ser tratadas (T) con hidróxido de sodio.....	77
4.12.- Espectro infrarrojo de algodón a 80 °C a diferentes concentraciones.....	78
4.13.- Espectro infrarrojo de algodón en autoclave a 120 °C y tamaño de partícula de 2mm.	79
4.14.- Espectro infrarrojo de algodón en autoclave a 120 °C y tamaño de partícula de 5mm.	80
4.15.- Espectro infrarrojo de algodón en autoclave a 120 °C y tamaño de partícula de 12mm.....	80
4.16.- Espectro infrarrojo de bagazo de caña de 12mm con concentración de 0.6% a 80 °C.	80
4.17.- Espectro infrarrojo de bagazo de caña de 2mm con concentración de 0.6% a 100 °C.	81
4.18.- Análisis del espectro infrarrojo de bagazo de caña a 2mm con concentración de 0.6% a 100 °C.....	81
4.19.- Picos en la región de 1,513 cm ⁻¹ a 1,423 cm ⁻¹ propios de enlaces C=C del furfural en bagazo de caña.....	82
4.20.- Picos de enlaces =CH (a) y de enlaces C-O (b) de furfural presente en bagazo de	

caña.....	83
4.21.- Diagrama TGA-DSC de bagazo de caña de tamaños de partícula de 2 (M1) y 5 mm (M2).....	84
4.22.- Análisis de temperaturas de descomposición de celulosa en bagazo de caña.....	85
4.23.- Concentración de la glucosa producida (teórica y experimental).....	86
4.24.- Producción teórica de glucosa vs. Consumo teórico de celulosa.....	87
4.25.- Concentración de ácido disponible en la partícula.....	88

ÍNDICE DE TABLAS

2.1.- Contenido de las componentes principales de residuos agrícolas y forestales.....	22
2.2.- Mecanismos de reacción para la hidrólisis de azúcares fermentables.....	36
2.3.- Picos característicos de la lignina y la celulosa.....	44
3.1.- Número de lavados llevados a cabo en los materiales propuestos.....	51
3.2.- Niveles y factores a emplear en las pruebas experimentales de algodón y bagazo.....	54
3.3.- Datos obtenidos para la curva de calibración.....	57
3.4.- Balance de masa para algodón.....	61
3.5.- Balance de masa para Bagazo de caña.....	61
3.6.- Resultados experimentales de velocidades de reacción para algodón a 80°C, 2mm y 0.1 %v/v de H ₂ SO ₄	62
3.7.- Concentración de iones hidronio presentes en cada solución ácida.....	65
4.1.- Velocidades de reacción para algodón.....	70
4.2.- Velocidades de reacción para bagazo de caña.....	71

INTRODUCCIÓN

A lo largo de la historia, el desarrollo de un país involucra el crecimiento de una sociedad así como de sus necesidades, lo que puede provocar el aumento en la generación de residuos de diverso origen. La búsqueda en la reducción de los desechos generados, es una necesidad básica de toda sociedad, especialmente para el beneficio de la misma. Cualquiera que sea el campo en que el hombre se desenvuelva, ya sea industrial, agrícola, social o doméstico, siempre estarán presentes los residuos.

En la actualidad, el tratamiento de residuos orgánicos o agroindustriales y su reutilización es un tema que busca proponer alternativas para la disminución de contaminantes, un tema con peso hoy en día es el uso de tratamientos químicos como la hidrólisis, que busca utilizar la materia orgánica en alternativas de energía renovable (Bansal, 2009); en conjunto con análisis y estudios tanto químicos como matemáticos, se han propuesto diversos desarrollos matemáticos que permiten comprender el mecanismo de reacción simple de las reacciones de hidrólisis, sin embargo, el camino aún es complicado ya que los modelos son aproximados a la realidad sin mencionar que son bastante restrictivos en los parámetros que están involucrados, por ello, los procesos actuales para la obtención de azúcares reductores se ve limitado en cuanto a rendimiento y eficiencia, ya que no se han logrado establecer de manera concreta las interacciones entre el medio y la partícula de contacto.

Es aquí donde el desarrollo de herramientas de análisis matemático en base a estudios experimentales de los procesos de reacción de hidrólisis termoquímica permitirán delimitar los alcances de las futuras investigaciones en el tema para así brindar más opciones o incluso proponer planes de desarrollo para la disposición de la basura agroindustrial que se genera en México y a futuro, cuando la economía y el desarrollo de leyes en energías alternativas lo permitan, se cuente con bases científicas, tecnológicas y matemáticas que permitan el desarrollo de este tipo de energías “verdes” para beneficio tanto de zonas rurales como para el medio ambiente.



CAPÍTULO I



ANTECEDENTES

1.1 Generalidades de la hidrólisis

El proceso de hidrólisis ha sido ampliamente estudiado en búsqueda de comprender fenómenos involucrados en el rompimiento de macromoléculas (hemicelulosa, celulosa y lignina) de materiales lignocelulósicos para la producción de azúcares fermentables que puedan ser empleados para la producción de bioetanol de segunda generación que a diferencia de etanol que se obtiene de la fermentación de azúcares, el bioetanol se obtiene a partir de una diversa gama de materia prima como son los residuos de biomasa (materia orgánica de las plantas) (San Juan del Angel, 2012). Sin embargo, el desarrollo de modelos cinéticos que describan la interrelación de variables y parámetros del proceso de hidrólisis hasta el momento ha sido dirigido a contemplar sistemas homogéneos, introduciendo idealizaciones del sistema (Bansal, 2009).

Los procesos que involucran las idealizaciones para la producción de bioetanol partir de materiales lignocelulósicos constan de un pretratamiento, hidrólisis, fermentación y separación (SAGARPA, 2010). Para el pretratamiento, es importante establecer la materia prima a utilizar ya que la generación de residuos agrícolas en México llega a estar entre 45'456,250 a 48'304,648 toneladas según un estudio de 2004 a 2008 (SAGARPA, 2010), con un alto contenido de hemicelulosa y celulosa como el bagazo, la madera, residuos orgánicos, etc. Mismos que pueden tener un valor útil si son aprovechados como materia prima básica en procesos de hidrolisis para la producción de azúcares fermentables. El proceso de hidrólisis puede alcanzar eficiencias al 90% (Aguilar 2011) siempre que exista un pretratamiento aplicado a la biomasa; dado que existe gran variedad de materiales con contenido en celulosa y hemicelulosa, existen diversos métodos como la fragmentación mecánica y pirolisis (Millet *et al.*, 1976; Kilzer y Broido, 1965), la ozonólisis (Vidal y Molinier, 1988) y la deslignificación oxidativa (Azzam, 1989), que buscan establecer las condiciones y el método óptimo para el tratamiento más adecuado en base a su morfología para su posterior hidrólisis enzimática o ácida que son factibles para biomásas con alto contenido de celulosa (SAGARPA, 2010). Estos métodos varían de acuerdo al tipo de biomasa, ya sea de alto o bajo contenido lignocelulósico, afectando las consideraciones planteadas en cada modelo. Este tratamiento se describe como un proceso que favorece la interacción entre catalizador y soluto (biomasa). Durante el proceso de hidrólisis, en sistemas sólido-líquido, el catalizador tiene que penetrar la estructura de la biomasa para interactuar con

las cadenas poliméricas y llevar a cabo la reacción por lo que la velocidad de reacción de la descomposición de las macromoléculas está determinada por la resistencia a la transferencia de masa intrapartícula y por los gradientes de temperatura en el sistema de reacción, lo cual afectan directamente la producción de azúcares fermentables. Esta descripción sin embargo, no aplica en la mayoría de los modelos actuales, tanto químicos como enzimáticos en donde las idealizaciones del pretratamiento y de las interacciones son restringidas (Bansal, 2009).

1.2 Desechos agroindustriales

Considerados como desechos orgánicos por estar constituidos a base de carbono, oxígeno e hidrógeno, los desechos agroindustriales son materiales con un gran potencial de reutilización, ya sea para alimentación ganadera o procesos industriales como la fermentación o la producción de papel, todo ello en la búsqueda de un desarrollo con calidad y beneficios ambientales, económicos y sociales para las generaciones actuales y las futuras (Prado, 2007).

El aprovechar los residuos orgánicos es algo que en México no tiene un fin benéfico prioritario más que el de alimentación ganadera. Por lo general en algunos procesos agroindustriales se generan subproductos o residuos que si no son reciclados o procesados apropiadamente generan diversos problemas ambientales (Barragán, 2008). La industria de alimentos produce grandes cantidades de residuos que pueden ser aprovechados de diversas formas. Entre estos residuos se encuentran los provenientes de las frutas, los cuales pueden ser utilizados en alimentación animal y humana, abonos, obtención de biogás, en la extracción de aceites esenciales, azúcares fermentables, entre otros (Yepes, 2008). También en la industria papelera el uso de materiales orgánicos como la madera, material natural renovable de amplias aplicaciones (García, 2004).

En México, los desechos agrícolas y forestales son diversos y en diferente proporción a lo largo del año, de acuerdo a sus características además de lo reportado por la SAGARPA (SAGARPA, 2012) anualmente se tienen registro de grandes toneladas de desecho, como lo reportado de algodón (746,245.83 toneladas) de caña de azúcar (49'735,273.26 toneladas) para uso industrial y 6'429,311.46 toneladas de sorgo, por mencionar algunos.

1.3 Alternativas en el uso de desechos agroindustriales

Los desechos agroindustriales también considerados como biomasa o material lignocelulósico por su composición química de celulosa, hemicelulosa y lignina pueden ser utilizados en diversas formas para obtener un producto final siendo las más comunes las siguientes:

1.3.1 Alimentación ganadera

Cualquier intento de potenciar la producción ganadera requiere entre otros aspectos, realizar un aprovechamiento racional de los recursos alimenticios existentes (Gasa, 2000). Por lo general, de la producción y procesamiento de alimentos para el hombre se originan numerosos subproductos y residuos que pueden ser destinados a la alimentación animal. Un número importante de los mismos tienen características nutritivas diferentes según su origen y el tipo de procesos industriales (INTA, 2002).

Entendemos por subproductos agroindustriales los residuos sólidos o semisólidos originados por la actividad agraria, derivados de la recolección de los productos principales o procedentes de alguna manufacturación industrial. Entre estos recursos se ha prestado consideración a los subproductos agroindustriales, cuya disponibilidad y precio los convierte en productos atractivos; en la actualidad, el interés de su aprovechamiento no es sólo de carácter económico, sino también ecológico ya que el aumento de dichos residuos puede generar una contaminación ambiental considerable (Gasa, 2000).

1.3.2 Procesos de fermentación

Debido a la composición química de los materiales lignocelulósicos, es viable su uso para los procesos de fermentación en estado sólido, dicha fermentación es sin embargo un sistema complejo que involucra la interacción de fases sólidas, líquidas y gaseosas (González *et al.*, 2009). La característica principal de este tipo de procesos es que a partir del material celulósico se pueden obtener azúcares fermentables a partir de la ruptura de las moléculas internas de la biomasa y así mediante diversos procesos químicos como la hidrólisis ácida y básica (Cuervo, 2009), se puede obtener un fermentado como producto final.

La fermentación en medio sólido, o también fermentación en estado sólido, se define como el crecimiento de microorganismos en medios sólidos o semisólidos en ausencia de agua libre. Las fermentaciones de estas características son aquellas en las cuales el sustrato no está disuelto ni en suspensión en un gran volumen de agua. En la definición más general y reciente se plantea que "es un proceso microbiológico que ocurre comúnmente en la superficie de materiales sólidos que tienen la propiedad de absorber y contener agua, con o sin nutrientes solubles" (González, 2009).

1.3.3 Obtención de combustibles de segunda y tercera generación

Bajo el término biocombustible, se recoge un amplio abanico de productos con un grado de desarrollo muy diferente. Algunos están todavía en etapa experimental mientras que otros se comercializan desde hace décadas (Ballesteros, 2008). Los productos utilizados actualmente, denominados "de primera generación", son el biodiésel, procedente de semillas, aceite de girasol y de colza; o el bioetanol, procedente de cereales y azúcares.

El material lignocelulósico es atractivo por su bajo costo y alta disponibilidad en diversos climas y localidades, sin embargo, el principal impedimento para su utilización es la falta de una tecnología de bajo costo para degradarla fracción recalcitrante de la biomasa. Aunque existen métodos físicoquímicos que permiten utilizar la biomasa en la producción de biocombustibles, una alternativa prometedora son los métodos biológicos que utilizan organismos celulolíticos para obtener azúcares fermentables (Cuervo, 2009).

Los cultivos de los biocombustibles de segunda generación se caracterizan por su alta densidad energética almacenada en la celulosa, que libera mucha energía al romper sus enlaces químicos.

1.4 Modelación matemática

La modelación matemática de procesos es una herramienta de gran utilidad para los estudios actuales ya que permiten conocer, entender e interpretar un fenómeno de estudio (Villamizar, 2010). Se pueden aplicar diversos modelos de estudio como los fenomenológicos que relacionan la práctica con un estudio teórico del proceso y las variables que lo afectan (Ribas, 2011), también pueden aplicarse modelos empíricos obtenidos mediante la experimentación y la

observación y modelos semifísicos los cuales relacionan los casos anteriores en donde algunas características del proceso están descritas mediante correlaciones empíricas particulares para una condición dada.

Por lo general, las suposiciones y las limitantes en los modelos son necesarias cuando el conocimiento fenomenológico resulta insuficiente para describir la situación física real del sistema que se modela lo cual sucede muy comúnmente en los procesos de hidrólisis (Quiroga *et al*, 2009) en donde las condiciones para que se lleve a cabo la reacción de hidrólisis termoquímica son dependientes de la relación directa de diversas variables que, por lo general no son fáciles de interpretar y mucho menos de relacionar a menos que se establezca un modelo base del cual partir. En la actualidad los modelos propuestos han demostrado gran utilidad por su capacidad de extrapolar resultados experimentales a diferentes escalas y regímenes de operación, si se logran establecer y relacionar las variables presentes en el modelo que se desarrolle y si estos están dentro del rango de validez, entonces es cuando se pueden extrapolar (Gómez, 2010).

Si se logra establecer un modelo matemático que establezca la relación entre las variables del fenómeno y sus posibles extrapolaciones dependiendo de las condiciones de operación, se pueden obtener diferentes perfiles de operación y de cada uno de ellos, buscar la optimización del diseño de equipos propios del proceso en cuestión (Garduño, 2013). Por ello la importancia del desarrollo de modelos de programación permitirá optimizar el proceso en cuanto a los procesos de hidrólisis refiere.

1.5 Planteamiento del Problema

En la mayoría de los trabajos reportados hasta el momento, la limitante central se enfoca a la interpretación de los modelos matemáticos actuales que predicen el comportamiento cinético para la obtención de azúcares fermentables; modelos que predicen la conversión máxima alcanzada han sido reportados (Bansal, 2009; Aguilar *et al*, Quiroga *et al*, 2009) y contemplan que la hidrólisis se lleva a cabo con modelos homogéneos y bajo suposiciones respecto a rendimientos alcanzados, pero no contemplan la transferencia de masa extra e intrapartícula que se lleva a cabo entre el soluto y el catalizador, dado que el sistema real en la hidrólisis de

materiales lignocelulósicos es heterogéneo (interacción biomasa-catalizador), la aplicación de modelos en el diseño de reactores u optimización del proceso es limitada. Por ello para lograr la simulación de los sistemas actuales del proceso de hidrólisis para azúcares fermentables es necesario desarrollar un modelo matemático que a partir de datos experimentales se establezca un modelo cinético “pseudo-homogéneo” que relacione la resistencia a la transferencia de masa intrapartícula y permita mejorar la estimación del proceso de hidrólisis termoquímica en sistemas sólido-líquido.

1.6 Justificación

De acuerdo a estudios reportados respecto a hidrólisis enzimática, la complejidad de la relación sólido-líquido varía respecto a las características de la biomasa. En el proceso enzimático se han distinguido las siguientes etapas de interacción en cuanto a sus cinéticas.

1. Adsorción de celulosa en el sustrato sobre un punto de contacto (Stahlbert *et al.*, 1991).
2. Localización de una unión susceptible a hidrólisis en la superficie del sustrato (Jervis *et al.*, 1997).
3. Formación del complejo de enzima-sustrato (por tratamiento de la cadena para iniciar la hidrólisis (Divine *et al.*, 1998, Mulakala y Reilly, 2005).

Sin embargo, los estudios realizados respecto a la reacción han sido limitados (Khamesh, 2012, San Juan del Angel, 2012, Xiang, 2003). En la industria, el desarrollo de modelos termoquímicos de esta índole, beneficiará a futuro la optimización del proceso, ya que el lograr introducir las características promedio de la materia prima en la cinética del proceso de hidrólisis del material lignocelulósico será de vital importancia de la estimación del proceso. Los modelos actuales (Khamesh, 2012; Xiang, 2003; Jacobsen, 2000) describen el proceso introduciendo simplificaciones que limitan su aplicación a sistemas reales, esto no quiere decir que sean erróneos ya que sirven como fuente básica de información y valores de aproximación en cuanto a los valores reales obtenidos experimentalmente.

En los últimos años, se han desarrollado modelos pseudo-homogéneos para hidrólisis termoquímica (Xiang y Lee, 2003) que parten del establecimiento de la relación de las propiedades del substrato y de su dependencia respecto a concentración y temperatura, sin embargo el modelo fue llevado a cabo a condiciones que salen fuera del rango establecido para el proceso de hidrólisis, lo cual limita la aplicación de los resultados obtenidos para dicho modelo.

Dadas las limitaciones en los modelos reportados hasta el momento, se propone el desarrollo de un modelo pseudo-homogéneo que involucre no solo las interacciones del substrato (en cuanto a composición), sino que también involucre los factores relacionados con la eficiencia entre el catalizador y el material lignocelulósico.

Este modelo se plantea como una alternativa más en el análisis del proceso termoquímico de materiales lignocelulósicos. Por otra parte, el desarrollo de este modelo permitirá analizar qué tan significativa es la diferencia en la estimación del rendimiento bajo la consideración de un sistema homogéneo o un sistema heterogéneo, que conllevara a plantear criterios en el diseño de procesos de hidrólisis de materiales lignocelulósicos como lo son los residuos de origen agroindustrial.

De acuerdo a los modelos cinéticos existentes (Khamesh, 2012), la gran mayoría de los procesos se enfocan en la obtención de etanol y no determinan las relaciones entre el sólido y catalizador. En el caso de cáscara de naranja, de acuerdo a un estudio de azúcares reductores (AR) con contenido en celulosa, considera que el azúcar reductor característico es el ácido galacturónico (Solís *et al.*, 2008).

1.7 Hipótesis

La *transferencia de masa intrapartícula* es la principal limitación en la evolución deseada del proceso cinético en sistemas sólido-líquido, por lo que el desarrollo de un modelo pseudohomogéneo que integre la resistencia a la transferencia de masa intrapartícula, la morfología de la partícula y los parámetros cinéticos permitirá mejorar la estimación del comportamiento de sistemas de reacción para la hidrólisis termoquímica de residuos lignocelulósicos de origen agroindustrial.

1.8 Objetivos del proyecto

1.8.1 Objetivo General

1. Proponer un modelo matemático que permita describir las cinéticas de reacción del proceso de hidrólisis de residuos lignocelulósicos de origen agroindustrial susceptibles a la descomposición termoquímica para la producción de azúcares fermentables en sistemas sólido-líquido.

1.8.2 Objetivos específicos

1. Caracterizar la materia prima en base a sus características y poder llevar a cabo el pretratamiento adecuado para algodón, bagazo de caña, cáscara de naranja y cáscara de plátano.
2. Obtener curvas de calibración para la determinación por espectroscopía UV-visible, de hemicelulosa y celulosa.
3. Determinar experimentalmente las cinéticas de hidrólisis termoquímica de la celulosa y la hemicelulosa para algodón, bagazo de caña, cáscara de naranja y cáscara de plátano (espectroscopia infrarroja) así como la producción de azúcares originados durante la hidrólisis (Técnica DNS).
4. Proponer mecanismos de reacción para la formación de azúcares fermentables por hidrólisis termoquímica de residuos de origen agroindustrial.
5. Formular las ecuaciones diferenciales que describan el comportamiento de las cinéticas obtenidas experimentalmente así como determinar los parámetros de los modelos cinéticos propuestos.
6. Resolver el modelo del sistema de reacción mediante un programa de desarrollo en lenguaje de programación MathLab.



CAPÍTULO II



MARCO TEÓRICO

2.1 Estructura de la pared celular de las plantas

La pared celular de las células vegetales consiste en una mezcla compleja de polisacáridos y otros polímeros secretados por la célula y ensamblados en una organización entramada y equilibrada por medio de un conjunto de enlaces covalentes y no covalentes (Anexo de cátedras, 2012). La pared celular protege el contenido de la célula, y da rigidez a ésta, funciona como mediadora en todas las relaciones de la célula con el entorno y actúa como compartimiento celular (Pérez, 2006). Las paredes celulares vegetales están constituidas por a) un componente cristalino o porción fibrosa (esqueleto) y b) un componente amorfo o matriz no fibrosa, altamente hidratado, semejante a un gel. (Anexo de cátedras, 2012).

En orden creciente de tamaño comienza a partir de una micela celulósica o fibrilla elemental formada por la unión de 100 moléculas de celobiosa (unidad de la celulosa). Cuando se asocian 20 de estas fibrillas elementales se forma una microfibrilla (observable con el microscopio electrónico, 10-25 nanómetros). La agregación de 250 microfibrillas, constituye una macrofibrilla (observable con el microscopio óptico). La agregación de 1500 microfibrillas constituye una fibra de celulosa (observable con lupa), elemento básico del componente cristalino; la figura 2.1 muestra imágenes de fibrillas elementales de bagazo de caña.

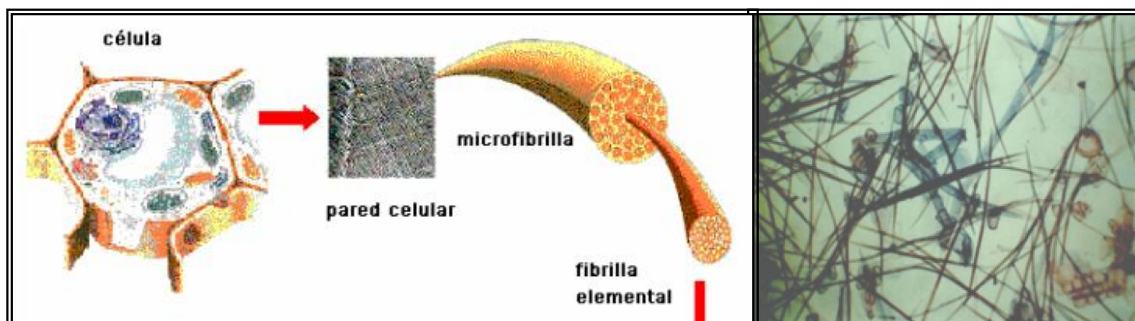


Figura 2.1: Estructuras y morfología de la pared celular compuesta por microfibrilas y como ejemplo, fibrillas de bagazo de caña (Prado, 2012).

La pared celular se caracteriza por tres tipos de capas:

Lámina media: Es la unión entre dos células adyacentes, es una matriz con gran cantidad de sustancias pécticas. Retículo poco denso de fibras de celulosa (Anexo de capítulo, 2013).

Pared primaria: Matriz de hemicelulosa y sustancias pécticas y un retículo poco denso de fibras de celulosa. Aparece en las células en crecimiento y, algunas veces, puede constituir la pared definitiva de la célula (Anexo de capítulo, 2013).

Pared secundaria: Aparece en las células cuando han alcanzado su madurez. Posee más celulosa y menos hemicelulosa que la pared primaria y también hay presencia de ligninas. No tiene sustancias pécticas. Está formada por varias capas (hasta 20) en las que las fibras de celulosa se disponen paralelamente. Tiene gran resistencia a la tracción porque en cada capa las fibras se disponen en una dirección diferente (Anexo de capítulo, 2013).

Una representación simple de la pared celular puede apreciarse en la figura 2.2 en donde, los compuestos elementales se distribuyen de manera proporcional a través de la pared.

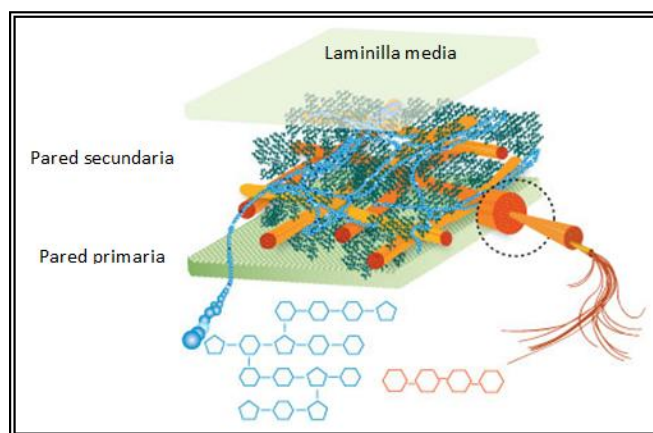


Figura 2.2: Esquema representativo de la pared celular (Braash, 2008).

2.2 Composición química de los materiales lignocelulósicos

Se ha estimado que más del 50% de peso seco de la biomasa de la Tierra (todas las plantas y animales) consiste en polímeros de glucosa (McMurry, 5ta Ed.), la composición de las mismas varía pero todas coinciden en la presencia de celulosa, hemicelulosa y lignina, esto puede observarse en la figura 2.3 (Anderson, 2007).

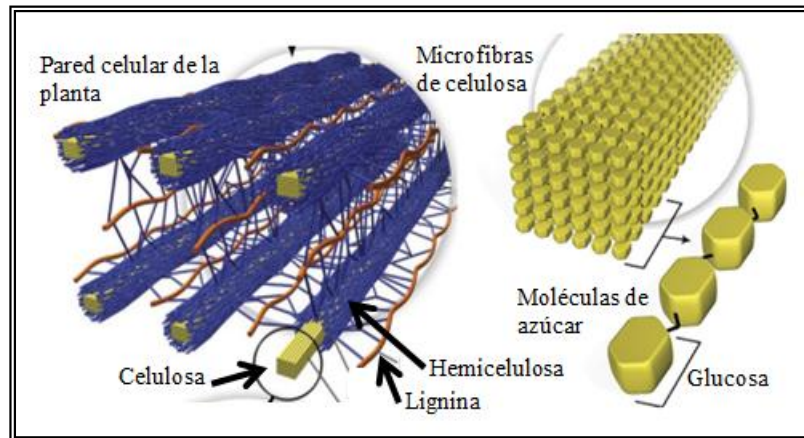


Figura 2.3: Diseño esquemático de la pared de las plantas (Machado, 2010).

En la figura anterior se muestra la estructura interna de los componentes lignocelulósicos de los cuales se pueden obtener azúcares fermentables. La biomasa tiene características distintas en cuanto a composición de celulosa y hemicelulosa, como se observa en la tabla 1.1 (Oberoi, 2012; Bicu, 2012; Redy, 2007; San Juan del Ángel, 2012). La lignina es también uno de los componentes principales que en casos como el cáñamo o el bagazo de caña, es el mayor obstáculo para la hidrólisis lo que conlleva a la necesidad de llevar a cabo un pretratamiento para lograr la separación de la misma.

2.2.1 Celulosa

Dado que la biomasa pertenece a residuos agrícolas y de plantas, la celulosa es la unidad estructural principal de las mismas. Consiste en una cadena no ramificada de homopolisacáridos compuestos enteramente de enlaces β -1,4-glucosídicos de unidades de glucosa (Walford, 2008), con pesos moleculares medios de 500,000 una dependiendo de la cantidad de unidades estructurales presentes siendo su fórmula molecular de $(C_6H_{10}O_5)_n$ donde n representa el número

de unidades estructurales (Brown, 9na Ed.). La unidad estructural de la celulosa es la celobiosa, la cual se compone de dos moléculas de glucosa invertidas que le permiten establecer puentes de hidrógeno en las posiciones 1 y 6 (Cataño, 2009).

Tabla 2.1: Contenido de las componentes principales de residuos agrícolas y forestales
Oberoi, 2012; Bicu, 2012; Redy, 2007; San Juan del Ángel, 2012)

Tipo de residuo	Peso en base seca	Peso en base seca	Peso en base seca
	% Celulosa	% Hemicelulosa	% Lignina
Zuros de maíz	75	35	10
Sarmiento de Vid	35	30	25
Lino	35	25	22
Cardo	30	17	19
Cáñamo	42	25	35
Bagazo de caña de azúcar	41	36	18
Avena	25	30	22
Algodón	92	5	2
Cáscara de plátano	12	10	3
Cáscara de naranja	80.8	13.5	2
Sorgo	68	28	10

Esos enlaces le otorgan propiedades cristalinas, rigidez y fortaleza a la pared y suministran resistencia contra la fuerzas de tensión (tirón), además de hacer que la celulosa sea muy difícil de hidrolizar (Anexo de cátedras, 2012). La figura 2.4 muestra la estructura química de la celulosa.

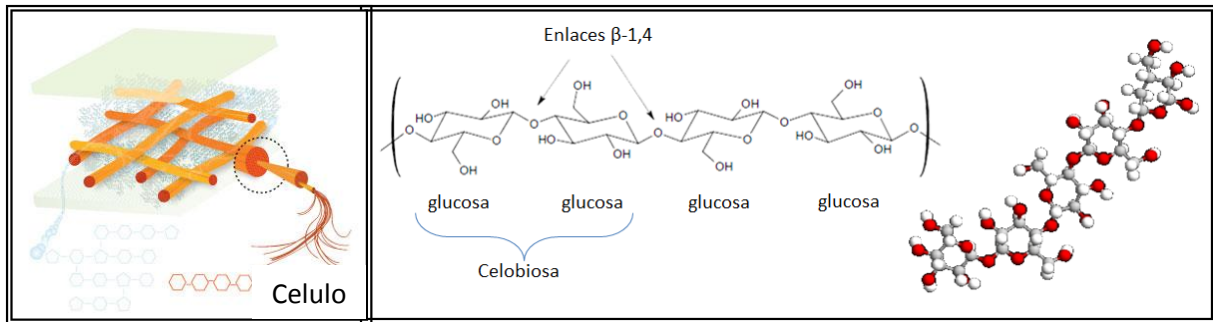


Figura 2.4: Molécula de Celulosa (Cataño, 2009; Braasch, 2008).

2.2.2 Hemicelulosa

La hemicelulosa es un polímero complejo de heteropolisacáridos formado por pentosas (D-xilosas y L-arabinosas compuestas por 5 carbonos) y hexosas (D-glucosas, D-manosas y D-galactosas compuestas por 6 carbonos) que forman cadenas ramificadas y los ácidos 4-O-metilglucurónico, D-galacturónico y Dglucurónico, los azúcares están unidos por enlaces β -1,4 y ocasionalmente por enlaces β -1,3 (Cuervo, 2002). La figura 2.5 muestra una imagen propuesta de un monómero y la representación esquemática de la hemicelulosa presente en la pared celular, sin embargo existen diferentes modelos que de acuerdo a cada autor y a la teoría, son representativos de la hemicelulosa.

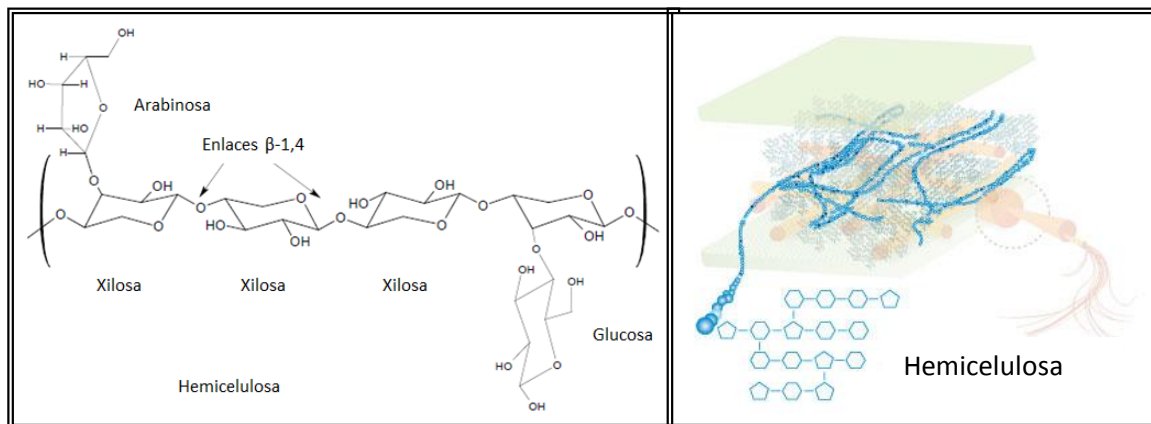


Figura 2.5: Molécula de hemicelulosa y su representación en la pared celular (Walford, 2008; Braash, 2008).

Se compone de ramas de polímeros heterogéneos que consisten en diferentes monómeros de azúcar (Andersen, 2007) y su función en la planta es la de brindar soporte y unión entre la celulosa y la lignina, dependiendo de las unidades estructurales presentes que oscilan alrededor

de 500 a 3000, lo que indica que contiene un menor peso molecular que la celulosa (Andersen, 2007), se unen a los extremos de los polisacáridos pécticos en varios puntos de las fibrillas de celulosa (Torres, 2006) y dependiendo del tipo de biomaterial será la cantidad presente de azúcares en dicho material, por ejemplo, el bagazo de caña se caracteriza por la presencia de xilosas, lo que indica que dicho azúcar se encuentra mayoritariamente (Walford, 2008).

2.2.3 Lignina

La lignina es un heteropolímero amorfo, tridimensional y ramificado formado por alcoholes aromáticos que da soporte estructural, rigidez, impermeabilidad y protección a los polisacáridos estructurales (celulosa y hemicelulosa) y es altamente resistente a la degradación química y biológica (Cuervo, 2002), se compone de un alto peso molecular (>10,000), y está formado por unidades de fenilpropano cuyos enlaces son relativamente fáciles de hidrolizar por vía química o enzimática. (Olvera, 2003), sin embargo, los patrones y distribución de sus grupos funcionales no son precisos aún hoy día, lo cual le confiere una gran complejidad y heterogeneidad estructural (Ysambertt, 2009). La unión entre las unidades básicas se realiza predominantemente a través de enlaces éter, alquil-arílicos, y en menor proporción por enlaces carbono-carbono alquil-arilo, siendo mucho menos abundantes las uniones de ambos tipos alquil-alquílicas y aril-arílicas (Cataño, 2009). La síntesis de la lignina es un proceso de polimerización cuyos precursores son los alcoholes p-hidroxicinamílicos como se muestra en la figura 2.6. Es el compuesto más complejo y característico de materiales duros como las maderas (Andersen, 2007), es un producto indeseable y es necesaria su remoción en los tratamientos químicos.

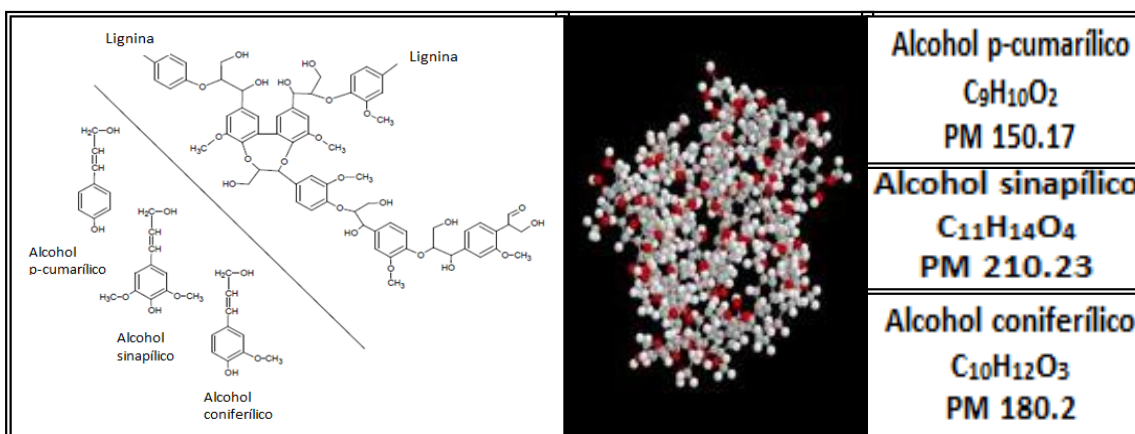


Figura 2.6: Molécula de lignina y sus precursores y su imagen en 3D (Walford, 2008, González, 2011).

La complejidad del compuesto radica en que no presenta un estructura ordenada como en el caso de la hemicelulosa y lignina, y por ende diversos estudios se limitan en establecer que la lignina es un compuesto amorfo y que no es posible establecer una unidad estructural como se muestra en la figura 2.7 y por ello el peso molecular global es difícil de determinar (Granda, 2005). Sin embargo, un estudio más a detalle de las características de lignina en maderas de árboles noruegos ha determinado que cerca del 85 % de la composición presente de ligninas era de un tipo estructurado, mientras que el valor restante es de ligninas amorfas, y que a pesar de que en diferentes compuestos exista alta o baja presencia de la misma, siempre predomina en su mayoría un monómero estructural de 18 unidades de fenil propano que reestructurados en comparación con un modelo propuesto por Adler en 1977 se muestran en la figura 2.8 (Forss, 2000):

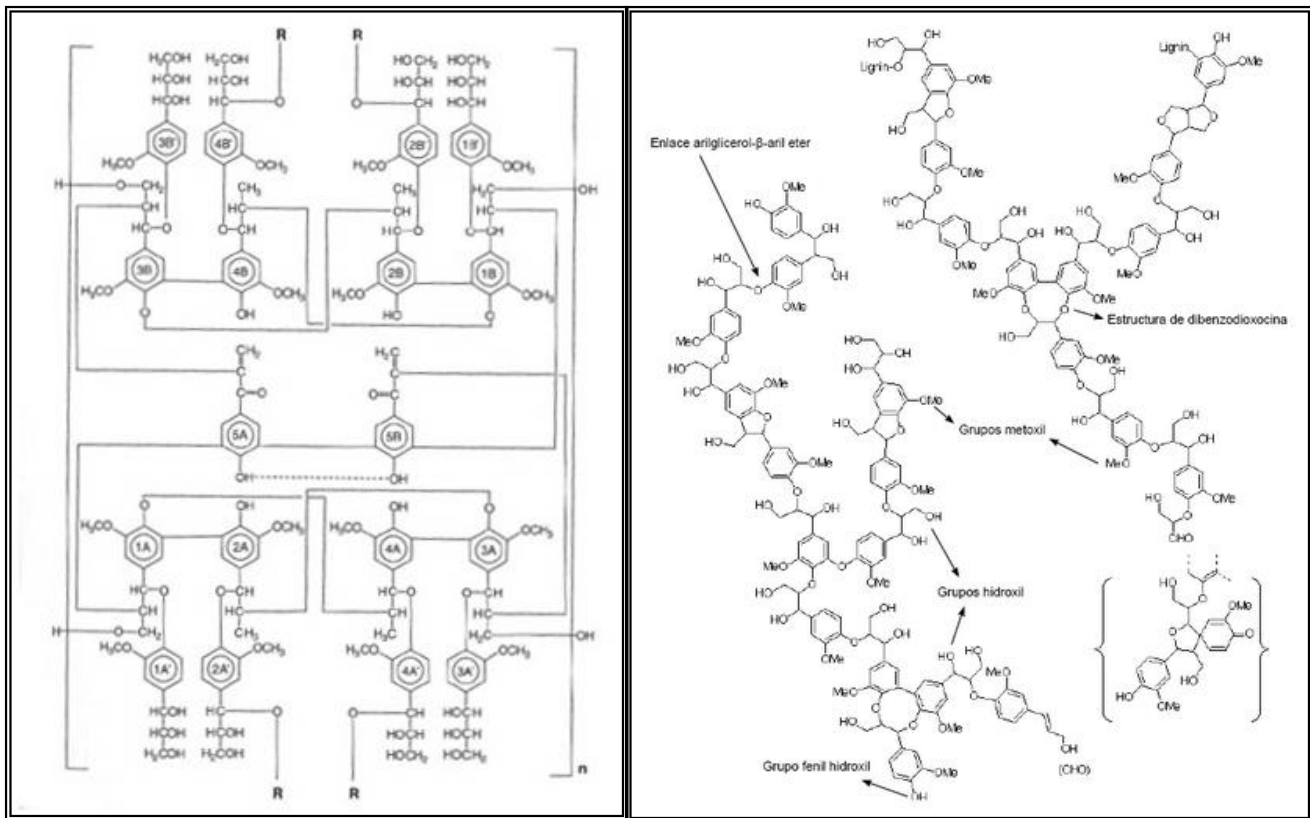


Figura 2.7: Molécula de lignina estructurada (Fross, 2000) respecto a molécula de lignina propuesta por Adler en 1977 (Granda, 2005).

En la figura 2.7 además, en la molécula propuesta por Fross, las uniones representadas con R son las zonas de enlace que interactúan con la hemicelulosa y se entrelazan con ella dándole su aspecto tridimensional a la molécula.

Interacciones y tipos de enlaces entre las moléculas de celulosa, hemicelulosa y lignina

Básicamente, los tipos de enlaces predominantes son de tipo covalente y por puentes de hidrógeno, siendo los primeros los característicos en donde se puede llevar a cabo las rupturas de las cadenas, la figura 2.8 representa el tipo de enlaces covalentes en la lignina y hemicelulosa y como se distribuyen a lo largo de las cadenas de celulosa de las plantas:

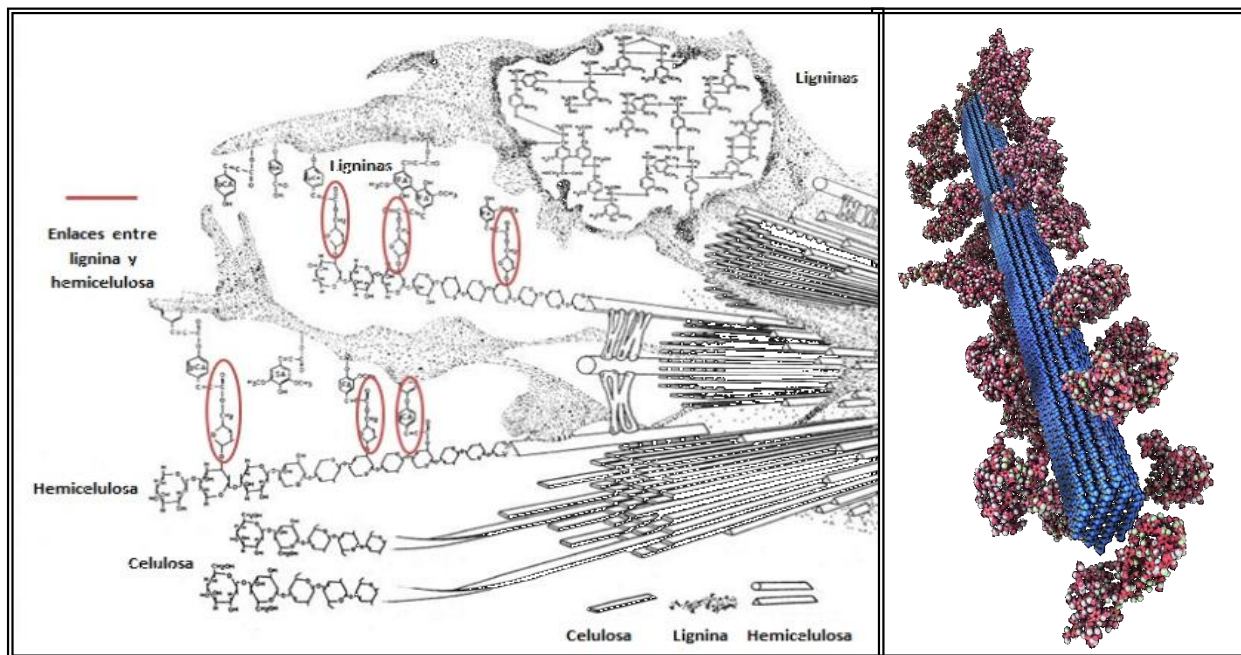


Figura 2.8: Representación molecular de la lignina y hemicelulosa (compuestos rosados) entrelazados en las cadenas de celulosa (compuestos azules) y sus zonas de enlace (círculos rojos). (Braasch, 2008, Bidlack, 1992).

Visto de otra forma, la figura 2.9 representa la forma en que se distribuyen los compuestos en toda la pared celular destacando que los enlaces de interacción de la lignina se dan con la hemicelulosa. Entonces, si ya es sabido que el enlace por puentes de hidrógeno le da rigidez a la celulosa y los enlaces covalentes son propios de la lignina y hemicelulosa, entonces, el punto clave en ellos radica en donde deberá de llevarse a cabo la ruptura y es importante conocer los tipos de pretratamiento útiles en la ruptura de cadenas.

2.3 Pretratamientos

Es importante entender por qué debe llevarse a cabo un pretratamiento además de la selección adecuada del mismo; con el objetivo de remover la lignina que es el principal limitante para el uso de materiales lignocelulósicos y reducir la cristalinidad de la celulosa y aumentar la porosidad del material (Cortínez, 2010). Un pretratamiento debe tener las siguientes características (Cheng, 2001):

- 1) Mejorar la digestibilidad de la celulosa y la hemicelulosa en la posterior hidrólisis enzimática.
- 2) Evitar la degradación o pérdida de carbohidratos.
- 3) Evitar la formación de subproductos inhibidores para los procesos posteriores, hidrólisis enzimática y fermentación de azúcares.
- 4) Ser costo-efectivo.

Tomando en cuenta los puntos anteriores, la literatura reporta cuatro tipos principales de pretratamiento de acuerdo a la forma de interacción con el material lignocelulósico:

2.3.1 Físicos

Pulverizado mecánico

Tiene como objetivo, reducir el tamaño del material triturándolo o moliéndolo a través de un molino, por lo general se utiliza en residuos de madera y forestales (paja, madera y desechos de maíz, bagazo de caña y alfalfa (Cortínez, 2010), la idea en general es facilitar el acceso de las celulasas a las fibras para aumentar la conversión (Cuervo, 2001).

Pirólisis

En la pirólisis la lignocelulosa se descompone en diferentes productos gaseosos y carbón residual cuando es tratada con temperaturas altas de hasta 300°C (Kilzer, 1965). Aunque es un método

eficiente para tratar el material lignocelulósico tiene un costo elevado en comparación con otros métodos (Cuervo, 2001). Los residuos de la pirólisis pueden someterse a hidrólisis suave (condiciones: 1N H₂SO₄; T=97°C; 2,5h) para producir valores mayores de recuperación de glucosa y puede realizarse al vacío, ya que así se alcanzan mayores temperaturas por un menor tiempo (condiciones: 400°C; p=1mmHg; 20 min) (Cortínez, 2010).

2.3.2 Físicoquímicos

Explosión a vapor (autohidrólisis)

Es el método más utilizado en el pretratamiento de material lignocelulósico por ser reconocido como el pretratamiento más costo efectivo para maderas duras y residuos agrícolas (Clark, 1987). Consiste en moler la biomasa en tamaño de partícula y tratarla a altas presiones de vapor saturado para que a presiones reducidas lentamente se logre que el material sea sometido a una descompresión explosiva (Cortínez, 2010). Los principales factores que afectan el pretratamiento de explosión a vapor son: el tiempo de residencia, la temperatura, el tamaño de partícula y el contenido de humedad. La adición de H₂SO₄ mejora la posterior hidrólisis enzimática y disminuye la producción de compuestos inhibitorios (Cuervo, 2001).

Tiene bajo requerimiento de energía comparado con los métodos físicos que requieren 70% más de energía para alcanzar el mismo tamaño de reducción de las partículas (Holtzapple *et al.*, 1989, Mackie *et al.*).

Explosión de fibra de amoníaco

Pretratamiento que expone al material lignocelulósico a altas temperaturas y presiones con amoníaco líquido por un periodo de tiempo en donde poco a poco se reduce la presión. El concepto de “AFEX” es similar a la explosión a vapor. Las condiciones del proceso son: 1-2kg de amoníaco/kg de biomasa seca; 90°C y 30 minutos (Cortínez, 2010). Es eficiente para sustratos con poca lignina, logrando hasta el 90% de la hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa (Holtzapple

et al., 1991) y no produce residuos tóxicos pero se requiere una gran cantidad de ozono lo que eleva los costos (Cuervo, 2001).

Como ventaja es que tiene una conversión alta (90%) en la hidrólisis enzimática de la celulosa para bagazo y hierba (los cuales poseen un bajo contenido de lignina) y no necesita un tamaño de partícula pequeño para ser eficaz. La desventaja principal es que para biomasa con alto contenido de lignina no es muy eficiente (conversión <50%) (Cortínez, 2010).

Explosión de CO₂

Es muy similar a la explosión de vapor y al tratamiento con amoníaco. Este método ha sido utilizado en alfalfa (bajo contenido de lignina). Las condiciones de operación son dosis de 4kg CO₂/kg de fibra con presión de 5,62 MPa obteniéndose cerca del 75% de los azúcares teóricos durante 24h de hidrólisis enzimática. Estos rendimientos son menores a los de AFEX y explosión a vapor. El proceso no forma compuestos inhibidores (Cortínez, 2010).

2.3.3 Químicos

Ozonólisis

El ozono ha sido usado para degradar la lignina y hemicelulosa en materiales lignocelulósicos como paja de trigo, bagazo, heno verde, pino, paja de algodón y aserrín de álamo. su degradación es principalmente en lignina y poca hemicelulosa. Las condiciones de uso son ozono, temperatura y presión ambientales. En la literatura se reporta una conversión de hidrólisis del 57% en aserrín.

El pretratamiento presenta tres ventajas principales como remover la lignina, no producir residuos tóxicos y que las condiciones de la reacción pueden ser a temperatura y presión ambiente (Cortínez, 2001, Eggeman, 2005).

Deslignificación oxidativa

La deslignificación oxidativa biodegrada la lignina en presencia de peroxidasa y H₂SO₄ al 2%, a una temperatura de 20°C por 8 horas. Estas condiciones degradan el 50% de la lignina y mayor parte de la hemicelulosa es solubilizada en bagazo de caña. La hidrólisis enzimática convierte el 85% de la celulosa en glucosa en estas condiciones (Cortínez, 2010).

Hidrólisis en medio ácido diluido

En este proceso, la hemicelulosa se hidroliza en monómeros de azúcares que se recuperan en una fracción líquida después de una filtración mientras que los sólidos residuales contienen celulosa y lignina. La lignina no se solubiliza pero si aumenta los rendimientos de la hidrólisis enzimática (Cortínez, 2010). La hidrólisis con ácido concentrado usa H₂SO₄, HNO₃ ó HCl del 10% al 30% y una temperatura entre 170-190°C (Cortínez 2010). Cabe señalar que los poderosos agentes de la hidrólisis provocan que el proceso sea tóxico, corrosivo y peligroso por lo que se requiere de reactores que resistan la corrosión. El pretratamiento con ácidos mejora la hidrólisis de la celulosa (Cuervo, 2001). En el caso del ácido nítrico, este puede formar nitrocelulosas solo si se mezclan en proporción 1:3 con ácido sulfúrico (Barros, 2002).

Hidrólisis en medio básico

Es la saponificación de enlaces de éster en componentes como lignina y hemicelulosa. El tratamiento más común es con hidróxido de sodio (NaOH) que logra un aumento del rendimiento de glucosa. (Cortínez, 2010); existen tratamientos de hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) que incrementan el grado de polimerización y cristalinidad de la celulosa, con la diferencia de que el hidróxido de calcio es más económico (Cuervo, 2001). El hidróxido de sodio diluido produce un hinchamiento, permitiendo un incremento en el área de superficie interna reduciendo el grado de polimerización y cristalinidad de la celulosa, causando la separación de las uniones estructurales entre la lignina y los carbohidratos (Fan et al, 1987).

2.3.4 Métodos biológicos

Los tratamientos biológicos son amigables con el ambiente e incrementan la accesibilidad al material celulósico favoreciendo una subsecuente hidrólisis y fermentación, sin embargo, es un proceso lento que limita su aplicación a nivel industrial (Hatakka, 1983). Las principales ventajas son el alto rendimiento del producto, las condiciones moderadas de la reacción, la poca generación de compuestos tóxicos y una mínima demanda de energía (Kirk, 1996). Como resumen se puede decir que el método biológico o de hongos posee un alto tiempo de residencia de 10-14 días; el tratamiento biológico, que son energéticamente demandantes, caros y no remueven la lignina; el tratamiento químico, que son costosos pero utilizados para productos del papel; y el tratamiento físicoquímico, que contiene métodos promisorios, pero requiere de altas temperaturas/presiones y utiliza catalizadores. Con esto la estrategia de pretratamiento debe ser costo efectiva para la producción de etanol celulósico.

2.4 Hidrólisis

Es una reacción química entre una molécula de agua y otra molécula, en la cual la molécula de agua se divide y sus átomos pasan a formar parte de otra especie química. Esta reacción es importante por el gran número de contextos en los que el agua actúa como disolvente ya sea en medio ácido, básico o enzimático (Anexo de clase, 2013). El proceso directo de hidrólisis en materiales lignocelulósicos ha sido estudiado y desarrollado en la mayor parte del siglo XX y se ha llevado a escala comercial desde 1909 en EUA y otros países de Europa y Asia para fermentar la glucosa en alcohol (Rivera, 2010). El objetivo de este proceso es generar azúcares fermentables monoméricos de hemicelulosa y celulosa del contenido de biomasa lignocelulósica.

2.4.1 Hidrólisis ácida

Esta hidrólisis es de las tecnologías más antiguas para convertir biomasa lignocelulósica en bioetanol, en la hidrólisis ácida diluida, la fracción de hemicelulosa es despolimerizada a menos temperatura que la fracción celulósica (Capítulo 2, 2013). La aplicación de soluciones diluidas de ácido como el sulfúrico (H_2SO_4), nítrico (HNO_3) o clorhídrico (HCL) a temperaturas elevadas

lleva a altos niveles de hidrólisis de celulosa. De la misma forma, se obtienen altas conversiones de compuestos xilanos en xilosas (Pezoa, 2010).

Existen dos condiciones típicas del pretratamiento con ácido diluido:

- Altas temperaturas (entre 160-200°C), en un proceso continuo con bajas cargas de sólido (5-10% peso sustrato/peso mezcla).
- Bajas temperaturas (120-160°C), en un proceso con alta carga de sólidos (10-40%).

Las variables comúnmente estudiadas son la temperatura, la concentración del ácido, la presión, el tamaño de partícula y la razón sólido/líquido (Cortínez, 2010). La cantidad de ácido sulfúrico a suministrar por lo general no supera el 2 % v/v, y se debe tener cuidado en que no sea demasiado elevado, dado que se pueden obtener componentes furfurales, fruto de la descomposición de los azúcares (Sun, 2001). Posterior al pretratamiento se debe neutralizar la solución. Cabe mencionar que los ácidos concentrados son poderosos agentes que hidrolizan la celulosa, pero son tóxicos, corrosivos y peligrosos por lo que requieren reactores que resistan su corrosión (Sun, 2001). Se emplean altas temperaturas y ácidos diluidos que hidrolizan la hemicelulosa en azúcares solubles en agua, en los residuos queda la celulosa y la lignina, esta última se extrae con solventes orgánicos. El pretratamiento con ácidos mejora la hidrólisis de la celulosa, pero su costo es alto en comparación con otros pretratamientos y requiere una neutralización del pH para evitar la inhibición de la fermentación (Cuervo, 2001)

La conversión por ácidos puede presentar oportunidades para la investigación que podría reducir los costos del procesamiento de la biomasa (Jacobsen, 2000). En la primera etapa la hemicelulosa se hidroliza con ácido diluido en condiciones ambientales y en la segunda etapa la celulosa más resistente se hidroliza a temperaturas más altas (213°C en adelante) en solución de ácido concentrado. Por lo general, la hidrólisis ácida es más conveniente para tratamientos posteriores, ya que la interacción de un ácido fuerte en las moléculas de hemicelulosa presenta más afinidad a “hidratarse” y lograr la ruptura de las moléculas de hemicelulosa y glucosa para reducir la cadena a sus unidades estructurales (Anexo de clase, 2013)

2.4.2 Hidrólisis básica

Los procesos de hidrólisis alcalina usan más bajas temperaturas y presiones en comparación con otras tecnologías, puede llevarse a cabo en condiciones ambientales, pero el tiempo del pretratamiento se mide en términos de horas o días en comparación con la hidrólisis ácida, la limitación se debe a que algunos de los alcalinos se convierten en sales irrecuperables o en compuestos externos en forma de sales en la biomasa (Anexo de tesis, 2013). Debido a que el proceso es lento, el tratamiento básico tiene más ventajas como pretratamiento debido a la característica principal de que puede remover la lignina del material lignocelulósico sin tener grandes efectos en otros componentes (Anexo de tesis, 2013). Lo que ocasiona que la biomasa lignocelulósica se hinche con el tratamiento, lo cual lleva a un aumento de la superficie interior, una disminución en el grado de cristalinidad y la alteración de la estructura de la lignina (Anexo de tesis, 2013). Escencialmente lo que sucede es que al ser atacada la lignina en los enlaces aril-éter, se forman fragmentos conocidos como iones fenolatos o carboxilatos por la ruptura de enlaces C-O-C. Sin embargo también los carbohidratos de celulosa y hemicelulosa pueden verse afectados, para ello es recomendable utilizar sulfato de calcio como agente protector de las moléculas que permite reducir el daño causado por la base. Si se considera el proceso básico como pretratamiento, se puede remover casi 80% de la lignina (Olvera, 2003).

2.4.3 Hidrólisis enzimática

Es aquella que se produce mediante un grupo de enzimas llamadas hidrolasas. Estas enzimas ejercen un efecto catalítico hidrolizante que produce la ruptura de enlaces por agua (Rangel, 2008). Se produce cuando un polímero tiene principalmente enlaces inestables y algún grado de hidrofilia. La característica principal de una reacción catalizada enzimáticamente es que ocurre en un lugar específico del enzima, es decir, el sitio activo. La molécula fijada en el sitio activo y sobre la que actúa el enzima se denomina sustrato. La interacción de la enzima con el sustrato (reactivo), para formar un complejo intermediario, posteriormente, la descomposición del complejo intermediario para formar los productos (azúcares) y regenerar la enzima (Asha, 2006).

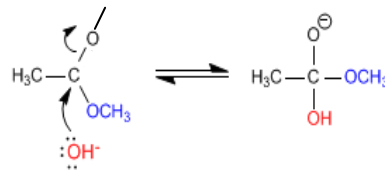
2.5 Secuencia y mecanismo de reacción de los procesos de hidrólisis

Dependiendo del proceso ácido o básico, el método de interacción entre los compuestos se caracteriza por la ruptura de enlaces específicos que mantienen estables a las moléculas de celulosa y hemicelulosa en conjunto con la lignina; comprender la interacción y ruptura de enlaces es vital para el desarrollo de una estequiometría que se aproxime al fenómeno en cuestión.

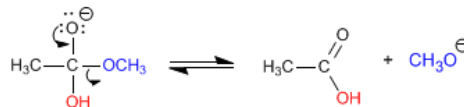
Ruptura de enlaces en medio básico

La hidrólisis básica se da en los éteres (R-O-R'), dicho grupo funcional es el punto de unión entre las unidades estructurales de los compuestos lignocelulósicos comúnmente conocido como enlace éter, si la reacción de hidrólisis se desarrolla en este medio, la disolución de iones de la base fuerte en equilibrio con agua entra en contacto con el compuesto lo que provocará un desequilibrio electrónico y así dar inicio a la ruptura de enlaces, el mecanismo se muestra a continuación (Fernández, 2008):

1) Adición nucleofílica del agua al carbonilo



2) Eliminación del metóxido

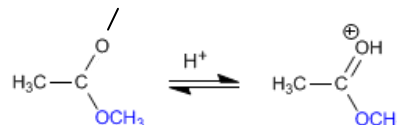


Este esquema de reacción en medio básico se presenta para la ruptura de enlaces en lignina.

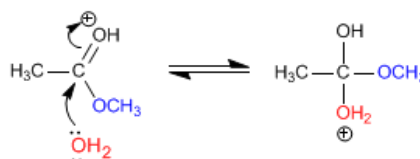
Ruptura de enlaces en medio ácido

Semejante al modelo anterior, la hidrólisis ácida se caracteriza por la hidratación de las moléculas de celulosa y hemicelulosa, en ellas el mecanismo de ruptura se lleva a cabo de diferente modo de inicio, ya que mientras que en la celulosa la ruptura se da en los enlaces éter, en la hemicelulosa se da en los mismos tipos de enlaces pero que se encuentran en los puntos de unión de las ramificaciones y posteriormente a la cadena principal. El mecanismo es el siguiente:

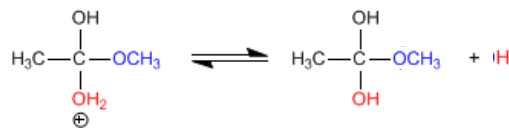
1) Protonación



2) Adición nucleofílica del agua al carbonilo



3) Equilibrio ácido-base, que transforma un H⁺ de agua entrante en un ion saliente



Este mecanismo, se lleva a cabo en los compuestos lignocelulósicos. Incluso la secuencia de reacción en las pentosas y hexosas puede verse como en la figura 2.9, el mecanismo aplica para ramificaciones o eslabones de la cadena principal (Flores, 2011):

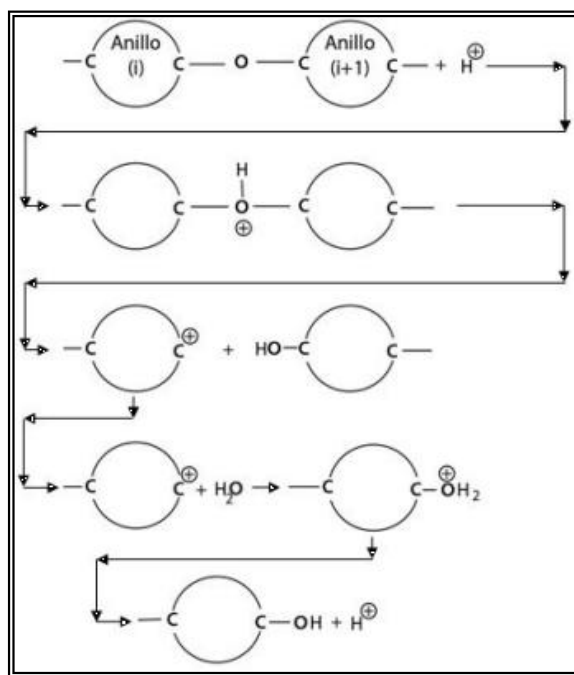


Figura 2.9: Mecanismo de reacción en la hidrólisis ácida (Flores, 2011).

Al final de cada reacción se aprecia que por cada ión H₃O⁺ se puede dar la ruptura de una pentosa o hexosa y a su vez, se liberará un ión H⁺ para su posterior unión con el ión del ácido presente en la disociación, ya que el ácido o la base, sólo fungen como catalizadores y por ende, dicho compuesto no debe agotarse o reaccionar directamente ya que no cumpliría con su papel como catalizador (Flores, 2011).

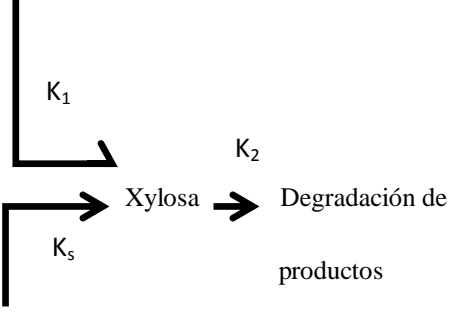
2.6 Cinética química y mecanismos en la formación de azúcares

Se han desarrollado mecanismos para diversos sustratos y así comprender las cinéticas de hidrólisis (Peri, 2006; Oberoi, 2012). Dado que el comportamiento de una reacción se ve afectado por la temperatura, su dependencia es expresada en la ecuación de Arrhenius (Levenspiel, 1993). Por otra parte, se ha establecido que la evolución del proceso cinético de la hidrólisis depende de varios factores, entre los que se encuentra el pH, la temperatura, la concentración y el tipo de materia orgánica, así como la morfología de la partícula (Aguilar, 2010); por lo que es importante establecer las variables de operación que limitan o controlan el rendimiento cinético del proceso para proponer mejoras en el mismo. La tabla 2.2 muestra algunos de los mecanismos reportados por la literatura para la hidrólisis bajo los cuales se fundamentan las referencias actuales (Bansal, 2009; Khamesh, 2012).

De las ecuaciones propuestas por Xiang, K_{i0} es el factor pre-exponencial, A es la concentración de ácido presente en la solución, m_i es el exponencial del ácido y E es la energía de activación, G es la glucosa potencialmente generada de la reacción y C_0 y G_0 son los valores iniciales de celulosa y glucosa respectivamente. El segundo modelo propuesto por Xiang fue desarrollado bajo la suposición de que a partir de un 70% de conversión de azúcares, la reacción de hidrólisis decrece significativamente, los modelos de hemicelulosa actuales se basan en este principio (Xiang, 2003).

Tabla 2.2: Mecanismos de reacción para la hidrólisis de azúcares fermentables

Modelo	Descripción y características
$\text{Celulosa} \xrightarrow{k_1} \text{Glucosa} \xrightarrow{k_2} \text{Degradación de productos}$ $k_i = k_{i0} A^{m_i} e^{E/RT}$	<p>El modelo propuesto determina que la glucosa total obtenida está en función de la siguiente expresión:</p> $G = C_0 [k_1 / (k_1 - k_2)] (e^{-k_2 T} - e^{-k_1 T}) + G_0 e^{-k_2 T}$

$\frac{dC}{dt} = -k_1 C$ $\frac{dG}{dt} = k_2 G - k_1 C$	<p>Es un mecanismo de reacción pseudo-homogéneo para reacciones consecutivas de primer orden, sin embargo maneja la suposición de “fase homogénea” en la reacción. El modelo está limitado a concentraciones de ácido no mayores al 0.2% (Xiang, 2003).</p>
<p>Hidrolizado rápido de hemicelulosa</p>  <p>Hidrolizado lento de hemicelulosa</p>	<p>Se involucran distintos tipos de comportamiento en la reacción de hemicelulosa, cada una con su respectiva constante cinética, lo que implica que también se aplican modelos de descomposición no solo para celulosa. (Jacobsen, 2000).</p> <p>Se cumple con las mismas ecuaciones anteriores, contemplando una K_s respecto a la hidrolización lenta (Xiang, 2003).</p>
$r_A = \frac{d[GA]}{dt} = \frac{r_{max}[OP]}{K_m(1 + ([GA]/K_{1GA})) + [OP]}$ <p>Para un reactor BATCH</p> $\frac{d[OP]}{dt} = \gamma r_{GA}$ $\frac{d[GA]}{dt} = r_{GA}$	<p>Para dicho modelo, sus velocidades de reacción están dadas por las siguientes expresiones:</p> $r_1 = \frac{K_{1r} E_{1B} R_C [C]}{(1 + ([G2]/K_{11G2}) + ([G]/K_{11G}) + ([X]/K_{11X}))}$ $r_2 = \frac{K_{2r} (E_{1B} + E_{2B}) R_C [C]}{(1 + ([G2]/K_{21G2}) + ([G]/K_{21G}) + ([X]/K_{21X}))}$

$\frac{d[C]}{dt} = -r_1 - r_2$	
$\frac{d[G2]}{dt} = 1.0556r_1 - r_3$ $\frac{d[G]}{dt} = 1.1111r_1 + 1.0526r_3$ <p>Para un reactor CSTR</p> $\frac{d[OP]}{dt} = D([OP]_f - [OP]) - \gamma r_{GA}$ $\frac{d[GA]}{dt} = D([GA]_f - [GA]) + r_{GA}$ $\frac{d[C]}{dt} = D([C]_f - [C]) - r_1 - r_2$ $\frac{d[G2]}{dt} = D([G2]_f - [G2]) + 1.0556r_1 - r_3$ $\frac{d[G]}{dt} = D([G]_f - [G]) + 1.1111r_1 + 1.0526r_3$	$r_3 = \frac{K_{3r} E_{2F} R_C [G2]}{K_{3m} (1 + ([G]/K_{31G2}) + ([X]/K_{31X})) + [G2]}$ <p>Modelo de aproximación del comportamiento de la cinética de hidrólisis para la obtención de pectina a partir de cinéticas de Michaelis-Menten en donde, estableciendo el modelo con ecuaciones diferenciales para un reactor Batch y un reactor CSTR puede establecerse la variación de la concentración de cáscara de naranja [OP], ácido galacturónico [GA], celulosa [C], celobiosas [G2] y glucosa [G] respecto del tiempo (Khamesh, 2012) y de la tasa de dilución (D).</p>
$\frac{dS}{dt} = \frac{-kSE}{K_m + S}$ <p>k = 0.0136(g/g*h)</p> <p>Km = 43.12 g/Lt</p>	<p>Cinética de Michaelis-Menten (MM) con inhibición competitiva y no competitiva en estado de aproximación con ajuste del modelo con R2 = 0.9696. (Ghose y Das, 1971; Dwivedi y Ghose, 1979; Howell y Stuck, 1975; Gan <i>et al</i>, 2003).</p>
$\frac{dS}{dt} = \frac{kSE}{\alpha + \phi S + \epsilon E}$	<p>Cinéticas de MM con inhibición no competitiva y adsorción de Langmuir donde se tiene un ajuste de R2 de 0.9931. Holtzaple <i>et</i></p>

$\phi = -\frac{(S - E - \alpha) + \sqrt{(\alpha + E + S)^2 + 4\alpha S}}{2S}$ <p style="text-align: center;"> $K = 0.0726 \text{ (g/g}\cdot\text{h)}$ $\alpha = 37.97 \text{ g/Lt}$ $\varepsilon = 0.898 \text{ g/g}$ </p>	<i>al</i> ; 1984; Holtzapple <i>et al</i> , 1990).
---	--

El tercer modelo descrito por Khamesh establece la relación de las concentraciones de las especies y su variación respecto del tiempo, a su vez los modelos descritos por Ghose y Hotzapple establecen la relación de una ecuación de Michaelis-Menten relacionando constantes de velocidad de reacción que están en función de la temperatura (k) y la constante de Michaelis (K_m), esta ecuación describe las variaciones respecto del tiempo para el sustrato (S), además de que diversos modelos se ajustan en base a distintos parámetros tales como los propuestos por Hotzapple en su modelo (φ,α,ε). Aunque los modelos anteriores, son considerados “homogéneos y para reacciones químicas de primer orden además de que no contemplan las interacciones del catalizador con el sólido” (Khamesh, 2012).

2.7 Mecanismos de descomposición de azúcares a productos no deseados

Ciertos pretratamientos presentan la generación de subproductos, algunos de estos son tóxicos para los microorganismos, incluida las levaduras (Luo, 2002), estos inhibidores disminuyen el rendimiento de las reacciones de hidrólisis. La figura 2.10 representa los compuestos inhibidores y sus subproductos presentes en las reacciones de hidrólisis. De los monómeros producidos (glucosa, xilosa, manosa, galactosa y compuestos fenólicos), algunos de ellos se pueden descomponer durante el proceso y formar compuestos como 5-hidroximetil furfural (HMF) desde las hexosas, y furfural desde las pentosas. HMF y furfural pueden también descomponerse en ácido levulínico y ácido fórmico (Cortínez, 2010).

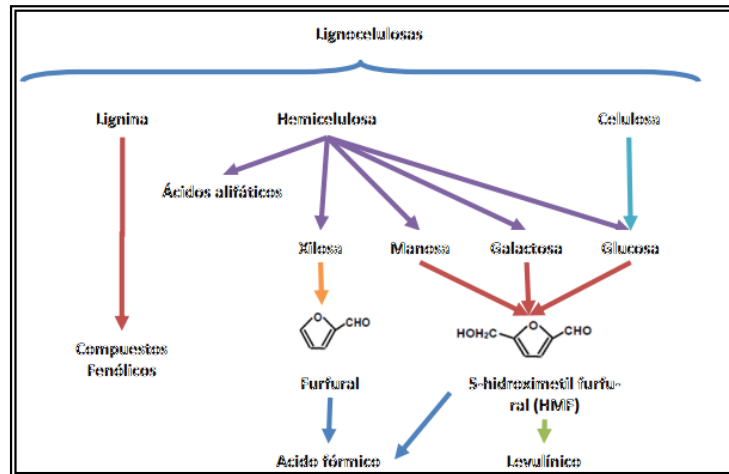


Figura 2.10: Reacciones secundarias en la hidrólisis (Cortínez, 2010).

El furfural se obtiene a partir de las pentosas contenidas en la lignocelulosa. El proceso técnico de obtención de furfural implica la exposición de residuos agrícolas o forestales a un medio acuoso ácido y temperaturas relativamente elevadas. De este modo, los xilanos se hidrolizan y sufren un proceso de ciclo-deshidratación inducida por ácido (Sádaba, 2012).

Actualmente existe controversia en el mecanismo de reacción de la deshidratación de xilosa a furfural. Las dos principales propuestas, apuestan por dos tipos de mecanismos: sin apertura del anillo de la xilosa (Antal, 1991) y el segundo con apertura del mismo (Zeitsch, 2000), ambos se muestran en la figura 2.11.

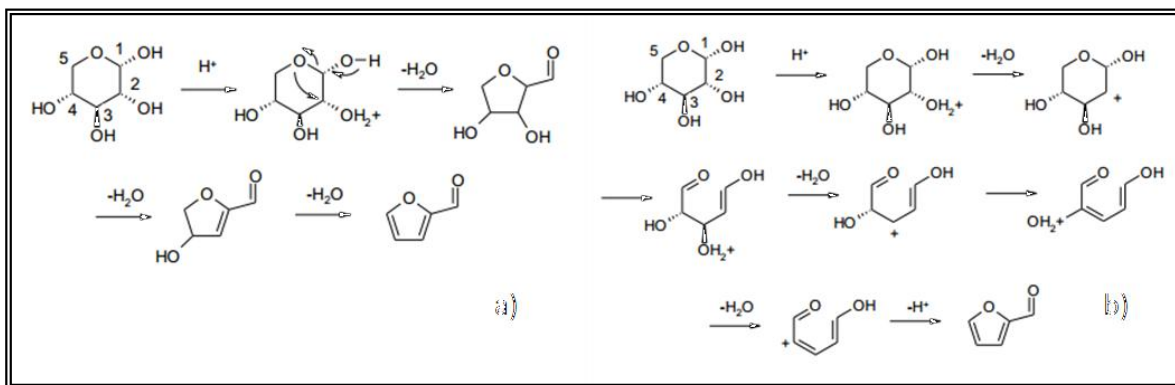


Figura 2.11: a) Mecanismo de reacción de Antal, b) Mecanismo de reacción de Zeitsch (Sádaba, 2012).

2.8 Técnicas de cuantificación

Existen diferentes técnicas que permiten la cuantificación de azúcares reductores, la mayoría son técnicas en las que se evalúan los productos de la reacción y se caracterizan por presentar un cambio de coloración debido al agente oxidante en la reacción. (Andersen, 2007), cada uno de los más representativos se explican a continuación:

Ácido 4-hidroxibenzoico (PAHBAH)

Es un tratamiento en condiciones alcalinas donde el ácido reacciona con la reducción de un sacárido para dar aniones de un color amarillo intenso que absorbe fuertemente a 410 nm. La concentración que se registra alcanza valores de 59% a 69% en micro ensayos (Andersen, 2007).

Ácido Dinitrosalicílico (DNS)

Se basa en la estequiometría de la reacción mediante la oxidación de un mol del grupo funcional aldehído y la reducción simultánea de un mol de ácido 3,5-dinitrosalicílico (Andersen, 2007). Existen reacciones secundarias en función del tipo de sacárido reductor utilizado. Como resultado las cantidades iguales de glucosa, celobiosa y xilosa darían intensidad de color diferente debido a la variación de concentración. A bajas concentraciones de azúcares, la linealidad y la respuesta de la absorbancia de glucosa son similares.

Ferrocianuro

Propuesto por Park y Johnson en 1949, implica la reducción de los iones de ferrocianuro por los grupos aldehído en el sacárido reductor bajo condiciones alcalinas para formar el azul de Prusia (ferrocianuro férrico) medible en espectrofotómetro. No se han reportado altas sensibilidades para la cuantificación además de que es un compuesto tóxico.

2.9 Técnicas de caracterización

Espectroscopía UV-visible

La espectroscopia visible es una de las técnicas más ampliamente empleadas en el análisis químico. Para que una sustancia sea activa en el visible debe ser colorida: y dicho color se debe a que absorbe ciertas frecuencias o longitudes de onda del espectro visible y transmite otras más. Por ejemplo: una solución es amarilla debido a que dentro de la región visible absorbe radiación en el rango de 390 a 800 nm como se muestra en la figura 2.12. En este rango de longitud de onda se encuentra el color azul del visible, por lo que este compuesto absorbe el color azul y transmite los colores complementarios que dan origen al color amarillo de la solución mencionada (Skoog, 1998).

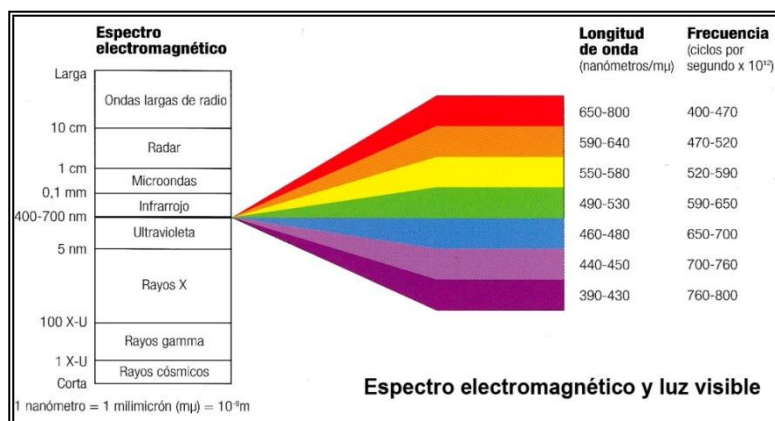


Figura 2.12: Imagen del espectro electromagnético.

La base de la espectroscopia Visible y Ultravioleta consiste en medir la intensidad del color (o de la radiación absorbida en UV) a una longitud de onda específica comparándola con otras soluciones de concentración conocida (soluciones estándar) que contengan la misma especie absorbente y dichos valores son graficados en lo que conoce como curvas de calibración. Para tener esta relación se emplea la Ley de Beer, que establece que para una misma especie absorbente en una celda de espesor constante, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración.

La ley de Beer es exitosa en describir el comportamiento de absorción de soluciones diluidas solamente; a concentraciones altas (generalmente mayores que 0,01 M), la distancia promedio entre las especies responsables de la absorción está disminuida hasta el punto que cada una afecta la distribución de cargas de sus vecinas. Esta interacción, a su vez, puede alterar la habilidad de las especies para absorber en una longitud de onda de radiación. Debido a que la extensión de la interacción depende de la concentración, la ocurrencia de este fenómeno provoca desviaciones de la relación lineal entre absorbancia y concentración (Brunatti, 2014).

2.10 Espectroscopía Infrarroja

La absorción molecular de radiaciones de esta zona del espectro produce transiciones vibracionales y rotacionales en las moléculas (Skoog, 1998). Las bandas de absorción suelen ser muy estrechas y corresponden a enlaces muy específicos, y a menudo dependen de los átomos más próximos (De la Torre, 2010). Cuando la composición del material lignocelulósico cambia constantemente (ES. Patent No. 2 237 487, 2002) debido a los procesos químicos a los que es sometido, los instrumentos deben recalibrarse constantemente para seguir los cambios de las fibras, así mismo las variaciones en la calidad del agua y en las consistencias de las muestras pueden afectar las determinaciones de algunos analizadores actuales.

Tomando de referencia lo anterior, debe plantearse el uso de una técnica capaz de establecer validez al proceso de hidrólisis termoquímico y el infrarrojo puede facilitar la solución de este problema. Como la lignina presenta bandas bien definidas de absorción, se propuso el uso de la región del infrarrojo medio para superar estos problemas. Para los compuestos lignocelulósicos, las longitudes de onda conocidas en la bibliografía se enlistan en la tabla 2.3, estas longitudes de onda pueden variar de un compuesto a otro pero la diferencia es relativamente mínima. En la figura 2.13 se muestran diferentes espectros infrarrojos de diferentes cáscaras que han sido analizados; en dicha imagen se aprecia el espectro de cada material propuesto en este trabajo.

A pesar de la semejanza que existe entre ellos por ser compuestos orgánicos, cada caso tiene sus propios picos característicos los cuales determinan la presencia de un grupo funcional propio de cada molécula.

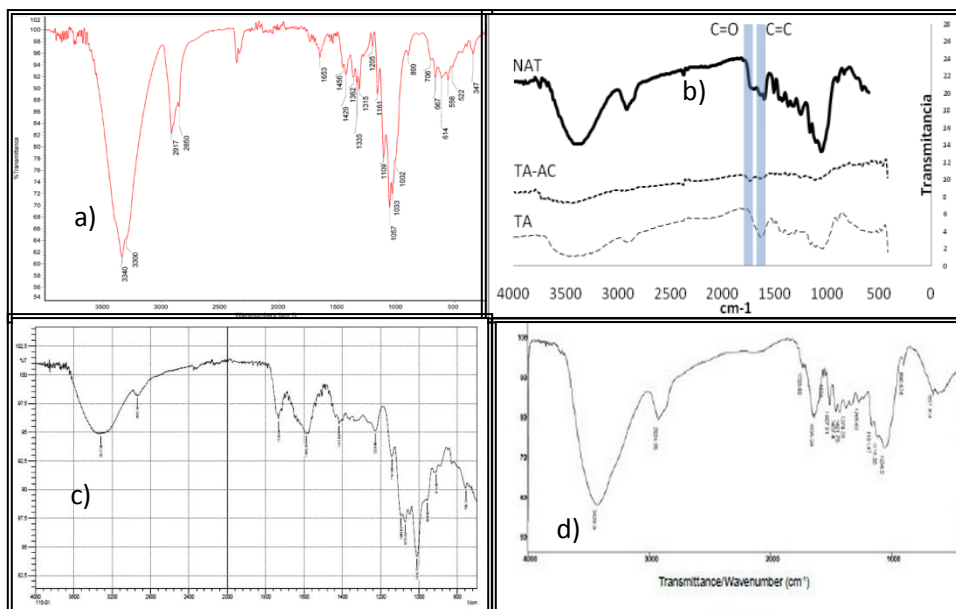
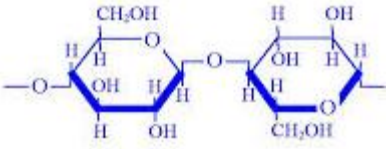
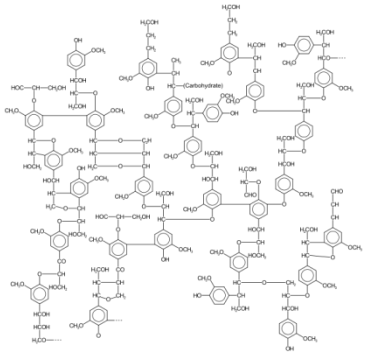


Figura 2.13: a) Infrarrojo de algodón (Hernao 2009), b) Infrarrojo de bagazo de caña (Salgado *et al*, 2010), c) infrarrojo de cáscara de naranja (Villegas, 2013), d) Infrarrojo de cáscara de plátano (Stojanovic, 2011).

Tabla 2.3: Picos característicos de la lignina y la celulosa

Longitud de onda donde aparece el pico característico (cm ⁻¹)	 Celulosa	 Lignina
900	Presencia de enlaces CH-.	-
1028	Tensión entre enlaces C=O.	Tensión entre enlaces C=O.
1105	Presencia de enlaces C-O y de alcoholes secundarios CH-O.	Presencia de enlaces C-O y de alcoholes secundarios CH-O.
1160	Presencia de ácidos carboxílicos y esteres.	-

1203	Presencia de OH- curvados.	-
1510-1424 aprox.	-	Pico característico de grupos metoxil
1540-1850	Presencia de enlaces carbonilo, dichos enlaces se corroboran al tener presencia de 2 bandas intensas en el rango 1300-1050 lo cual corrobora que es la presencia de un éster.	Presencia de enlaces carbonilo, dichos enlaces se corroboran al no tener presencia de señales en el rango característico (2900-2695), lo cual corrobora la presencia de cetonas.
2800-3000	Si hay más de dos picos es la posible presencia de moléculas CH ₂ o CH ₃ , lo cual se corrobora como cadena polimérica de – (CH ₂) _n – cuando hay presencia de un pico en el rango de 730-710	Región asociada a los grupos alquil, alifático (H-C-H) presentes en la celulosa, hemicelulosa y lignina.
3000-3100 aprox.	-	Posible presencia de insaturaciones de anillos aromáticos en donde al haber dos señales, una en 1490-1550 y otra en 1550-1610, se corrobora la presencia de los mimos y si aparecen picos de 900-650, amplían el hecho de que en conjunto con la presencia de sobretonos en la región de 2000-1650, caracterizan las posiciones sustituidas del anillo bencénico.
3400-3200	Alcoholes de tipo polimérico característicos por su anchura, si es doble pico, es debido a una tensión O-H; en muestras húmedas aparece la señal de estiramientos H-O-H (3600-3100), en cuyo caso también se observa la flexión en 1640-1615.	

2.11 Análisis termogravimétrico

La termogravimetría (TG) se define como la técnica en que se mide el peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica (Espitia, 2010). El programa de temperatura puede ser mantener el sistema de trabajo a temperatura constante (isotérmico), calentamiento a velocidad constante (el más habitual junto al isotérmico), enfriamiento o cualquier combinación de ellos (UPCT, 2014). Este tipo de análisis permite estudiar el comportamiento de descomposición de la celulosa y en que rangos se dan las variaciones específicas de su peso; la figura 2.14 muestra un diagrama TGA de celulosa y las etapas de variación mostradas como desniveles en la gráfica, se observa una segunda región con pérdida de masa del 68% de material que empieza a la temperatura de 303.5 °C hasta llegar a 377,7 °C, asociada a la descomposición de la celulosa (Espitia, 2010), lo cual es un comportamiento similar al reportado por Moran (Moran, 2008), quien describe la descomposición de la celulosa a partir de 303 °C.

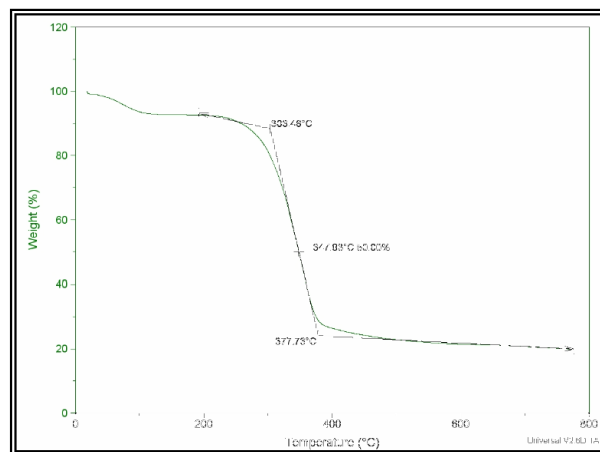


Figura 2.14: Análisis térmico (TG) de las nanofibras de celulosa obtenidas a partir de bagazo de caña de azúcar.

2.12 Determinación de rendimientos experimentales

El objetivo de dicho análisis es obtener las velocidades máximas de conversión determinadas a partir de las pendientes (dC_i/dt) generadas a partir de cinéticas experimentales en base a la relación existente entre las variaciones de peso y que por tanto, la determinación de los rendimientos en función de dicha variación está dada por la siguiente ecuación:

$$Y_{P/R} = \frac{\frac{dC_{iP}}{dt}}{\frac{dC_{iR}}{dt}} = \frac{dC_{iP}}{dC_{iR}} = \frac{\Delta C_{iP}}{\Delta C_{iR}} \quad (2.4)$$

Dónde:

$Y_{P/R}$ = Rendimiento del producto con respecto al reactivo (Adimensional)

$\frac{dC_{iP}}{dt}$ = Pendiente de la velocidad máxima de conversión referida al producto (mol/t).

$\frac{dC_{iR}}{dt}$ = Pendiente de la velocidad máxima de conversión referida al reactivo (mol/t).

i = especie química (hemicelulosa, xilosa, glucosa o furfural).

$\frac{\Delta C_{iP}}{\Delta C_{iR}}$ = Representación de ecs. Diferenciales en gradientes representados por una ecuación lineal.



ΚΑΠΪΤΥΛΟ ΙΙΙ



ΜΕΤΟΔΟΛΟΓΪΑ

3.1 Preparación de la materia prima

Se procedió al desarrollo de pruebas experimentales con algodón como material base o blanco debido a su alto contenido de celulosa y bajo en lignina, de igual manera se realizaron pruebas con bagazo de caña que contiene mayor lignina en su estructura, también se caracterizó cáscara de naranja y cáscara de plátano para pruebas comparativas respecto a los efectos del tratamiento básico con hidróxido de sodio (NaOH), se propuso la metodología mostrada en la figura 3.1 para la preparación de muestras:

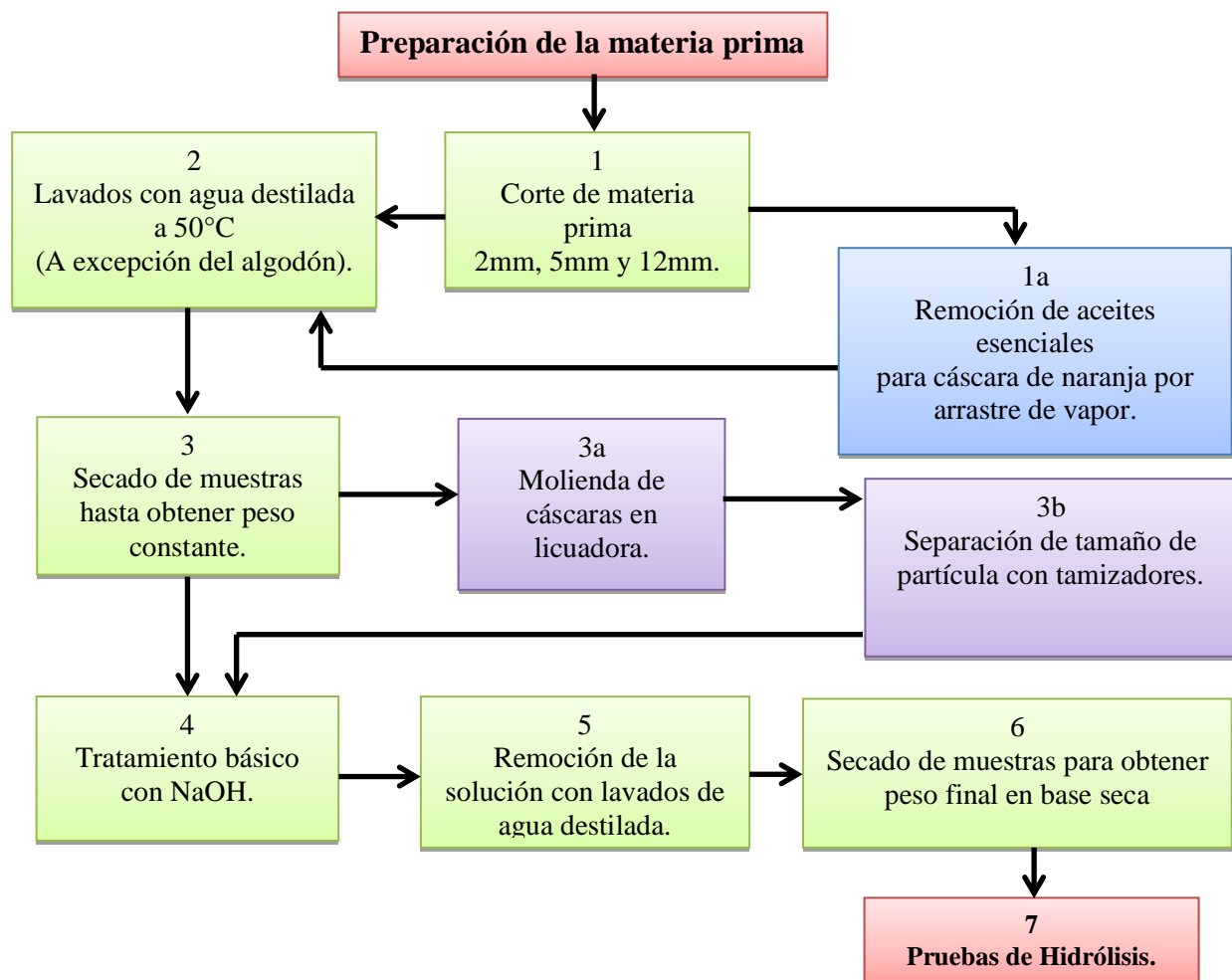


Figura 3.1: Secuencia etapas de preparación para la materia prima previa a hidrólisis.

Algodón

Se empleará como muestra de referencia debido a su alto contenido en celulosa de 92% en base seca y bajo en lignina (Oberoi, 2012; Bicu, 2012; Redy, 2007; San Juan del Angel, 2012); los resultados obtenidos servirán de comparativa respecto al bagazo, no requiere de preparación alguna ya que su estructura es fibrosa. La figura 3.2 muestra los tamaños de partículas utilizados, que son de izquierda a derecha, de 2, 5 y 12 mm.

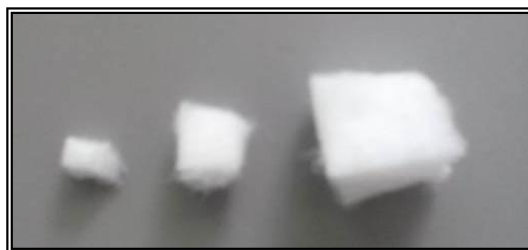


Figura 3.2: Tamaños de fibra para algodón.

Cada tipo de partícula, fue pesado y colocado en tubos de vidrio para llevar a cabo los muestreos para la reacción, la cantidad a colocar fue de 0.2 gramos por cada 2 ml de solución con ácido, es decir, se estableció una relación 1:10 de algodón y solución; cabe mencionar que dicha relación se mantuvo constante para todos los materiales propuestos.

Bagazo de caña

Debido a su alto contenido de azúcares libres y presencia de lignina; es necesario un tratamiento previo y por ello se debe cortar el material en diferentes tamaños como se muestra en la figura 3.3.



Figura 3.3: Caña antes durante y después del proceso de corte.

Cáscara de naranja y extracción de aceite

La cáscara de naranja al ser hidrolizada no se ve afectada por la baja presencia de lignina, sin embargo, debido a la presencia de aceites esenciales en la cáscara, la hidrolisis si puede verse afectada, por ello es necesario realizar un proceso de extracción de aceites esenciales por arrastre de vapor, tal como se muestra en la figura 3.4, posteriormente cuando el agua alcance el punto de ebullición y una vez sumergida la cáscara, el aceite por efecto de volatilidad lograra separarse de la cáscara. Finalmente la naranja es retirada



Figura 3.4: Proceso de remoción de aceites esenciales por arrastre de vapor para cáscara de naranja.

Cáscara de plátano

La cáscara de plátano es cortada a diferente tamaño para este punto sin medidas específicas más que las necesarias para su posterior lavado, ya que únicamente es importante el tamaño de partícula hasta que sea triturada y tamizada.

3. 2 Lavados de agua destilada

Cada material fue lavado con agua destilada a una temperatura de 50°C con agitación constante en periodos de 2 horas, luego se determinó la cantidad de azúcares en el sobrenadante hasta alcanzar lecturas de absorbancia mínimas; el número de lavados fue distinto entre cada material tal como se puede ver en la tabla 3.1. La determinación de ARs se realizó por el método DNS (Miller, 1959), y en la figura 3.5 se muestran los lavados de cada material.

Tabla 3.1: Número de lavados llevados a cabo en los materiales propuestos

Material orgánico	Número de lavados
Bagazo de caña	
2mm	6
5mm	8
12mm	10
Cáscara de naranja*	5
Cáscara de plátano*	3
* En el caso de la naranja y el plátano no se considera el tamaño de partícula para los lavados únicamente.	

En cada material se agregó un lavado adicional para asegurar la remoción de azúcares libres. Considerando la estructura del material, para el bagazo de caña se considera *geometría cilíndrica*, para los materiales tamizados se considera *geometría esférica* a excepción del bagazo que sigue respetando su anterior geometría.



Figura 3.5: Lavados con agua destilada de los residuos propuestos a excepción del algodón.

3.3 Secado de muestras

Los materiales lignocelulósicos fueron sometidos a 50°C, en un horno con acondicionamiento térmico marca Thermo Cientific Modelo 645, con la finalidad de obtener peso constante para el desarrollo de cálculos en base seca de material.

Molienda y tamizado

Dado que se considera trabajar con materiales mezclados, en el caso de la cáscara de naranja, de plátano y una determinada cantidad de bagazo de caña, se molieron en lapsos cortos de tiempo para su posterior separación por tamizadores de 1mm y de 0.355 mm de separación.

Se llevó a cabo un tratamiento adicional para el bagazo de caña, que consiste en un proceso de molienda y tamizado del bagazo seco como se muestra en la figura 3.6.

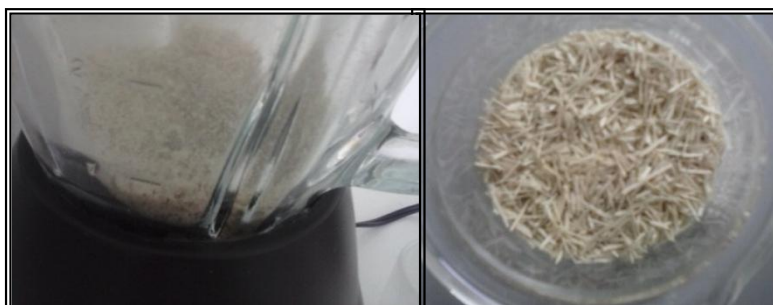


Figura 3.6: Proceso de molienda y tamizado de bagazo de caña.

Tamizado de cáscara de naranja

En este punto, el tamaño de partícula no se considera prioridad sino hasta que la cáscara una vez seca, sea molida en licuadora y tamizada con un tamaño de partícula específico de 1 mm y de 0.355 mm de separación como se muestra en la figura 3.7.



Figura 3.7: Cáscara de naranja seca y molida para tamizar

Tamizado de cáscara de plátano

Una vez lavada la cáscara, se seca, tritura y tamiza, llevando a cabo el mismo tratamiento que sus predecesores, el tamaño en que se corte la cáscara no es prioridad en el momento de los lavados hasta su posterior tamizado como se muestra en la figura 3.8.



Figura 3.8: Cáscara de plátano en el proceso de molienda y tamizado

3.4 Tratamiento en solución de NaOH

Se pesaron cantidades de 50 gramos de cada material y se agregan en solución 0.1N de hidróxido de sodio (NaOH), a los 15 minutos se agregaron 0.82 gramos de sulfato de calcio (CaSO_4). Posteriormente las muestras se dejaron en reposo por tres horas, la figura 3.9 muestra los materiales en reposo con su respectivo tratamiento básico.



Figura 3.9: Tratamiento básico de los residuos propuestos.

Una vez llevado a cabo el tratamiento, se separó el material particulado y se procedió a 4 lavados extras con agua destilada para cada material y así remover el hidróxido remanente de las cáscaras, para asegurar dicha remoción se midió el pH de cada lavado hasta que se observó que

en el caso del bagazo de caña, eran suficientes 4 lavados, y siendo el material con más interferencia por los azúcares presentes, se tomó de referencia para las demás cascara. Se llevó a cabo el procedimiento de la sección 3.3 hasta obtener peso constante.

3.5 Pruebas de hidrólisis

Las pruebas se desarrollaron para algodón y bagazo de caña, para el primero se pesaron 0.2 gramos y para el segundo 0.4 gramos de diferente tamaño de partícula y fueron colocados en tubos de muestreo agregándole 2 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a los de algodón y 4 ml para el bagazo. Estableciendo que tipo de geometría se considera para cada material, se procedió al desarrollo de las condiciones experimentales de este proyecto; en las tabla 3.2 se muestran las condiciones que se llevaron a cabo en las muestras que han sido tratadas.

Tabla 3.2 Niveles y factores a emplear en las pruebas experimentales de algodón y bagazo

Tamaño de la materia prima de estudio		Ácido sulfúrico [% v/v]	Temperatura [°C]	Tiempos de lectura
Fibras (Geometría cilíndrica) algodón y bagazo de caña	2mm	0.1 0.2 0.4 0.6	80	Para algodón: 60, 90, 120, 180, 240, 300, 420, 540, 570, 600, 1440, y 1570 minutos.
				Para bagazo: 11 muestras distribuidas en una semana.
	5mm		100	Para algodón: 60, 90, 120, 180, 240, 300, 420, 540, 570, 600, 1440, y 1570 minutos.
				Para bagazo: 11 muestras distribuidas en una semana.
	12mm		120	Para algodón: Periodos de 15 minutos distribuidos en un máximo de 2 hrs.
				Para bagazo: 3 muestras de 15 minutos y 5 más cada hora todos distribuidos en un máximo de 6 hrs.

Para el análisis y obtención de variables específicas del proceso así como los rendimientos y las velocidades de reacción, se desarrolló la metodología mostrada en la figura 3.10 donde se engloban los pasos de análisis posterior a la hidrólisis.

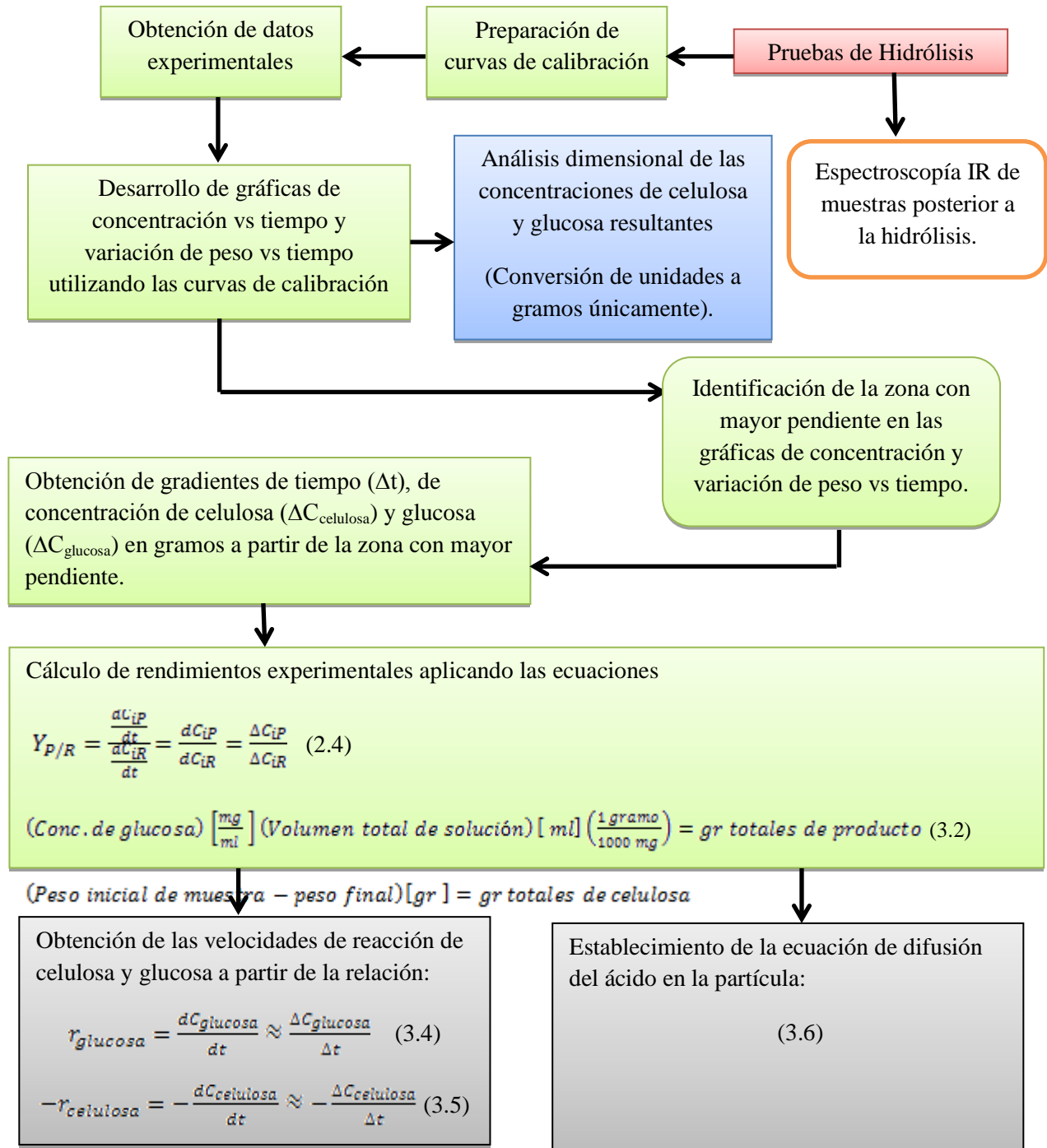


Figura 3.10: Secuencia para el análisis de datos.

3.6 Azúcares Reductores

Se determinó mediante la técnica del ácido 3,5-dinitrosalicílico la cuantificación de ARs utilizando un espectrofotómetro de doble haz (Perkin Elmer Lambda 25 UV/Vis); en la figura 3.11 se muestra la coloración de las muestras obtenidas del licor resultante de la hidrólisis, así se puede medir la absorbancia reflejada por la concentración de azúcares presentes.

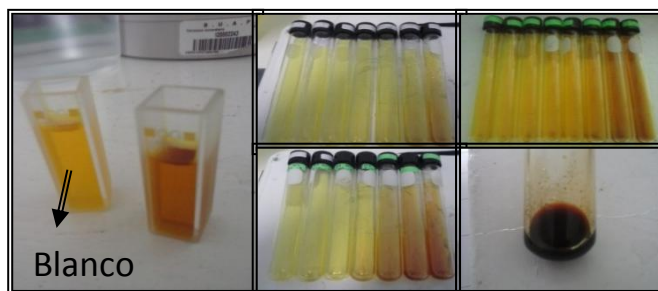


Figura 3.11: Color base de la técnica DNS y variación del mismo debido a los azúcares.

Se determinó que la longitud de onda seleccionada para la medición de muestras en el espectro es de 575 nm, esto en base a la coloración que tienen las muestras y a la relación presente con el espectro electromagnético. Además, al realizar pruebas en el equipo UV-visible y realizar un escaneo de una muestra con una cantidad conocida de azúcar dentro de dicho rango (550 a 600), se obtiene una gráfica de absorbancia como se muestra en la figura 3.12.

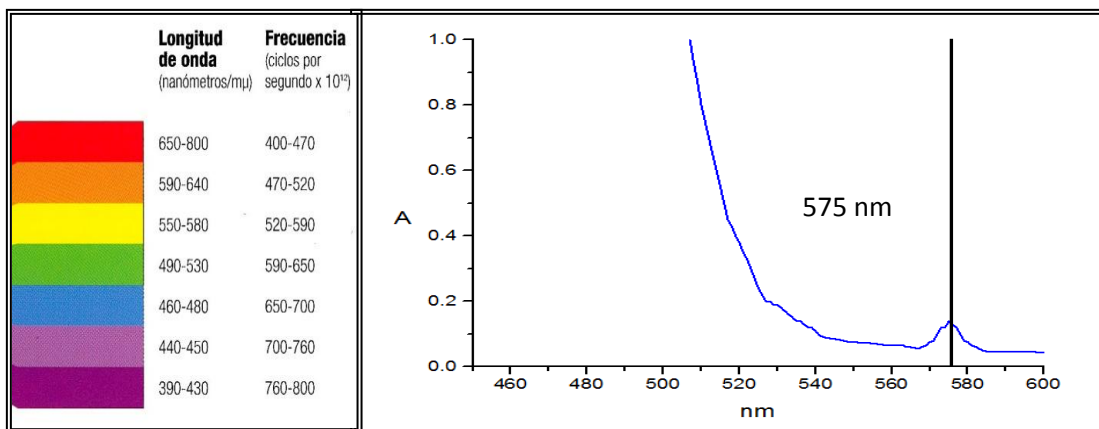


Figura 3.12: Imagen una muestra diluida de fructosa medida en la región comprendida de 500 a 600 nm.

La gráfica corrobora la zona en donde deben analizarse las muestras y que de acuerdo a la técnica DNS (Salgado et al, 2010) la región óptima de estudio oscila en el rango de 570 a 580 nm.

3.7 Curvas de calibración

Se prepararon diferentes curvas de calibración de fructosa a partir de una solución patrón y con la preparación de soluciones diluidas se ajustaron a una recta que permite obtener la relación presente entre la absorbancia de la muestra respecto a la concentración medida, los datos de una curva se encuentran en la tabla 3.3 y la figura 3.13 muestra la gráfica resultante. Además se desarrollaron curvas de calibración cada que un reactivo se preparaba nuevamente para ajustar el error medible en la preparación de dichos reactivos como el DNS.

Tabla 3.3: Datos obtenidos para la curva de calibración

Sol. Madre (mg/ml)	Absorbancia $\lambda = 575 \text{ nm}$
0.1	0.12
0.2	0.32
0.4	0.68
0.6	0.97
0.8	1.23

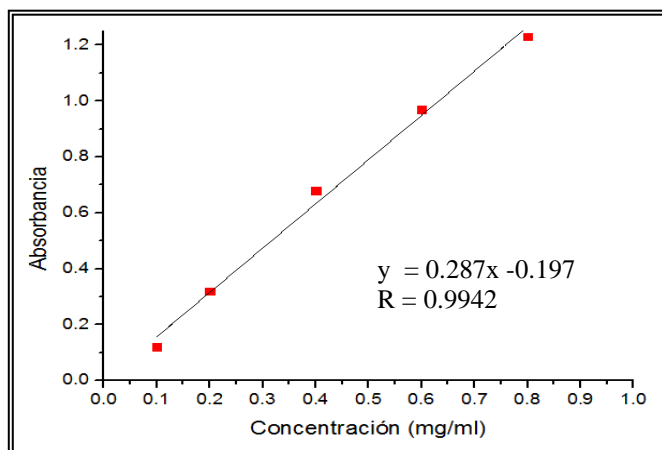


Figura 3.13: Curva de calibración de fructosa.

Tal como se mencionó en un inicio, el algodón es el material base bajo el cual se establecieron las condiciones óptimas para el desarrollo de experimentos.

3.8 Obtención de datos experimentales

Hidrólisis termoquímica de algodón

Se pesaron 0.2 gramos de algodón de diferente tamaño de partícula y fueron colocados en tubos de muestreo agregándole 2 ml de ácido a cada uno de ellos para someterlos a temperaturas de 80 °C, 100°C y 120°C para el autoclave como se muestra en la figura 3.14, en cada caso se mantuvo la relación 1:10 (gramos de material seco a mililitros de solución de ácido sulfúrico al 0.1%, 0.2%, 0.4% y 0.6 %).



Figura 3.14: Autoclave utilizada en el desarrollo de muestras a presión a 15 psi.

Una vez concluido el tiempo de cada muestra, se retiraron del horno o de la autoclave y se procedió a retirar 1 ml de licor y se almacena para su posterior tratamiento. Con el remanente del tubo, se lavó el sólido para retirar el ácido restante; cada muestra se filtró para retirar toda el agua posible hasta obtener peso constante en base seca con respecto al tiempo en que cada muestreo fue tratado con ácido sulfúrico, el proceso de filtrado puede verse en la figura 3.15:



Figura 3.15: Proceso de filtración para muestras de algodón.

Hidrólisis termoquímica de bagazo de caña

Se colocaron 0.4 gramos de bagazo en los tubos de muestreo debido a que al agregar 2 ml en 0.2 gramos de bagazo este absorbía la solución impidiendo retirar 1 ml para su análisis, lo recomendable fue duplicar las cantidades y respetar la relación 1:10, se colocaron en horno y en autoclave como se muestra en la figura 3.16. Cada muestra fue etiquetada y registrada en la bitácora para sus respectivos análisis.



Figura 3.16: Muestras de bagazo de caña listas para hidrólisis termoquímica en autoclave.

El proceso de filtración no se desarrolló en este punto debido a que el bagazo retiene más agua y por tanto no es fácil retirarla de la misma; se sometieron las muestras a secado con temperatura ambiente por un día como se observa en la figura 3.17:



Figura 3.17: Muestras de bagazo de caña en la etapa de secado después de ser lavadas..

3.9 Determinación de compuestos por espectroscopía IR

La caracterización de los espectros en infrarrojo antes y después del proceso de hidrólisis permitirá sustentar la hipótesis respecto a la estructura de las muestras que no cambian respecto del tiempo. Ya que cada muestra debe ser analizada en el equipo de espectroscopía infrarroja, cada muestra de los materiales lignocelulósicos una vez tratada, lavada y pesada en base seca, fue almacenada en frascos de vidrio como se muestra en la figura 3.18 para su posterior caracterización.



Figura 3.18: De izquierda a derecha: etapa de pesado, almacenamiento, remoción de humedad para caracterización y almacenamiento de muestras.

3.10 Determinación de rendimientos experimentales

Se determinaron las concentraciones de cada muestra en base a su absorbancia medida y en cada muestreo mediante el lavado y el filtrado dependiendo el caso, se prepararon las muestras de cada material para obtener peso constante en base seca con la finalidad de obtener la variación entre azúcares totales y descomposición de reactivo. Para determinar la relación entre la formación de azúcares reductores y la disminución de peso, estableció un balance de masa.

Análisis dimensional de las concentraciones obtenidas

Considerando los gramos totales para la producción de ARs mostrados en las tablas 3.4 y 3.5 se desarrolló un análisis adimensional para el peso y la concentración máxima de azúcares obtenidos. Para el producto de la reacción (ARs):

$$(Conc. de glucosa) \left[\frac{mg}{ml} \right] (Volumen total de solución) [ml] \left(\frac{1 \text{ gramo}}{1000 \text{ mg}} \right) = gr \text{ totales de producto} \quad (3.1)$$

Para el reactivo de la reacción (celulosa):

$$(Peso inicial de muestra - peso final)[gr] = gr \text{ totales de celulosa} \quad (3.2)$$

Se aplicó la definición de la ecuación 2.4 y el resultado fue el rendimiento experimental.

Tabla 3.4: Balance de masa para algodón

Composición*	%	Fracción másica de compuesto (gr)	Peso total de muestras (gr)	Volumen total de solución (ml)
Celulosa	92	0.184	0.2	2
Hemicelulosa	5	0.01	Gramos totales para la producción de azúcar:	
Lignina	2	0.004	0.194	
Diversos	1	0.002		
TOTAL	100	0.2		
* Los porcentajes fueron tomados de la tabla 1.1 explicada en los antecedentes.				

Tabla 3.5: Balance de masa para Bagazo de caña

Composición*	%	Fracción másica de compuesto (gr)	Peso total de muestras (gr)	Volumen total de solución (ml)
Celulosa	41	0.164	0.4	4
Hemicelulosa	36	0.144	Gramos totales para la producción de azúcar:	
Lignina	18	0.072	0.308	
Diversos	5	0.02		
TOTAL	100	0.4		
* Los porcentajes fueron tomados de la tabla 1.1 explicada en los antecedentes.				

Todos los datos experimentales se encuentran anexos al apéndice A, en él se encuentran los valores analizados matemáticamente para su posterior estudio y aplicación. Debido a que para cada experimento se realizó un duplicado de cada muestreo, se obtuvieron pesos finales promedio de la celulosa. La secuencia de operaciones fue la siguiente:

$$Peso \text{ de caña y filtro}(gr) - peso \text{ de filtro} = peso \text{ final promedio de celulosa} \quad (3.3)$$

En la concentración resultante en mg/ml se utilizó la ecuación resultante de la curva de calibración y para la conversión de unidades (de mg/ml a gr) se utiliza la ecuación 3.2.

Determinación de gradientes de concentración

El rendimiento calculado es la aplicación de la ecuación 2.4 utilizando los gradientes recién calculados; para calcular las velocidades solo se aplicaron las ecuaciones 3.4 y 3.5 respectivamente y se aplicó una media geométrica que depende del número de datos experimentales que se ajusten a una línea recta, esto se puede determinar con una gráfica de comparación de peso de glucosa y de celulosa respecto del tiempo, para cada valor registrado en el apéndice A se obtuvieron gráficas como se muestran en la figura 3.19 y que se encuentran anexadas en dicho apéndice. El valor resultante concluye la metodología de cálculo mostrada en el diagrama 3.2, de igual manera se desarrolló el mismo procedimiento con todos los datos experimentales, a excepción de si el valor de absorbancia fue diluida entonces se debe anexar una tabla de factores de dilución donde una vez obtenida la concentración en mg/ml se multiplica el resultado por el factor de dilución correspondiente.

Tabla 3.6: Resultados experimentales de velocidades de reacción para algodón a 80°C, 2mm y 0.1 %v/v de H₂SO₄

Δt	VELOC.	VELOC
	CELULOSA	GLUCOSA
0		
0.5	0.0012	7.26056E-05
0.5	0.0015	0.000105845
1	0.00055	2.04225E-05
1	0.00075	4.96479E-05
1	0.00115	0.000308099
2	0.001875	0.000177993
2	0.00115	2.04225E-05
0.5	0.0021	0.000211268
0.5	0.0015	0.00056338
14	0.000121429	1.76056E-05
0.5	0.0009	0.000774648
media geométrica	0.001215689	0.000100423

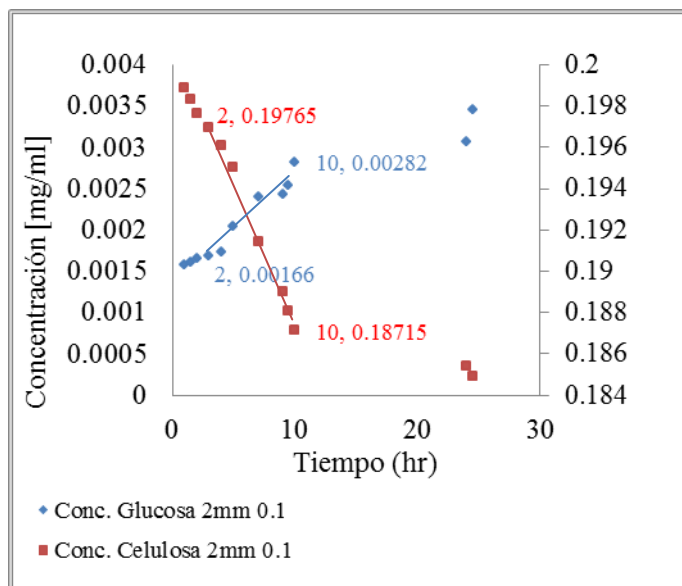


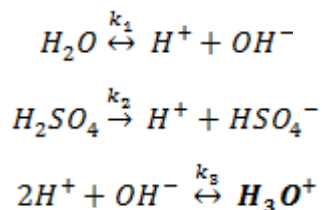
Figura 3.19: Gráfica de comparación de la variación de reactivo y producto con respecto del tiempo para algodón a 80°C y 0.1 % v/v.

3.11 Desarrollo de mecanismos de reacción

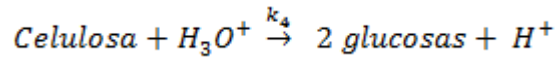
En base a la teoría desarrollada en el capítulo 2, se propuso un mecanismo de reacción para la celulosa, hemicelulosa y lignina contemplando las interacciones del catalizador y sus efectos en el material lignocelulósico, los modelos desarrollados se explican a continuación:

Mecanismo de reacción de celulosa

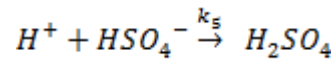
Se plantearon las reacciones de disolución de ácido en agua en donde la interacción de un ácido fuerte con agua permite la disolución de los iones de los respectivos compuestos:



Siendo H_3O^+ el ión hidronio. De acuerdo a la cadena de azúcares de glucosa en la celulosa, se tiene que por cada unidad estructural de celobiosa (2 celulosas) se requiere 1 molécula del ión hidronio:



Y considerando que el ácido es un catalizador y no debe reducirse en el proceso de hidrólisis, se tiene que:



Estableciendo las constantes de velocidad de reacción en el mecanismo establecido se propuso que en base a la ley de acción de masas:

$$k_1 = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (3.6)$$

$$k_2 = \frac{[H^+][HSO_4^-]}{[H_2SO_4]} \quad (3.7)$$

$$k_3 = \frac{[H_3O^+]}{[H^+]^2[OH^-]} \quad (3.8)$$

$$r_4 = k_4[\text{Celulosa}][H_3O^+] \quad (3.9)$$

$$r_5 = k_5[HSO_4^-][H^+] \quad (3.10)$$

Al despejar $[H^+]$ de k_1 y k_2 y multiplicando ambas ecuaciones se puede obtener $[H^+]^2$ de la ecuación 3.8:

$$[H^+] = \frac{k_1[H_2O]}{[OH^-]} \quad ; \quad [H^+] = \frac{k_2[H_2SO_4]}{[HSO_4^-]} \quad (3.11)$$

$$[H^+]^2 = \frac{k_1[H_2O]}{[OH^-]} * \frac{k_2[H_2SO_4]}{[HSO_4^-]} \quad (3.12)$$

Despejando $[OH^-]$

$$[H^+]^2[OH^-] = k_1k_2 \frac{[H_2O][H_2SO_4]}{[HSO_4^-]} \quad (3.13)$$

Sustituyendo la ecuación 3.13 en 3.8:

$$k_3 = \frac{[H_3O^+]}{k_1k_2 \frac{[H_2O][H_2SO_4]}{[HSO_4^-]}} = \frac{[HSO_4^-][H_3O^+]}{k_1k_2[H_2O][H_2SO_4]} \quad (3.14)$$

Despejando k_1 y k_2 :

$$k_1 k_2 k_3 = K_{eq} = \frac{[HSO_4^-][H_3O^+]}{[H_2O][H_2SO_4]} \quad (3.15)$$

Donde K_{eq} es la constante de equilibrio en la reacción. Para la ecuación 3.9 se puede despejar $[H_3O^+]$ de la ecuación 3.15 y sustituirlo en la ecuación 3.9 obteniendo:

$$[H_3O^+] = K_{eq} \frac{[H_2O][H_2SO_4]}{[HSO_4^-]} \quad (3.16)$$

$$r_4 = k_4 [Celulosa] [H_3O^+] = k_4 [Celulosa] \left[K_{eq} \frac{[H_2O][H_2SO_4]}{[HSO_4^-]} \right] \quad (3.17)$$

Considerando la concentración de iones de ácido constante a través de la reacción, puede despejarse $[HSO_4^-]$ y englobarse con k_4 a K_{eq} :

$$r_4 = K_{eq} [Celulosa] [H_2O] [H_2SO_4] \quad (3.18)$$

Se tiene así que la velocidad de reacción en la reacción de celulosa está en función de parámetros medibles, como son la concentración de celulosa, agua y ácido sulfúrico, esta es la ecuación necesaria para la modelación. La concentración de agua y celulosa son conocidos en el inicio de la reacción, para el caso del ácido, se midió la concentración de iones hidronio en las concentraciones propuestas en este trabajo, los resultados se muestran en la tabla 3.7:

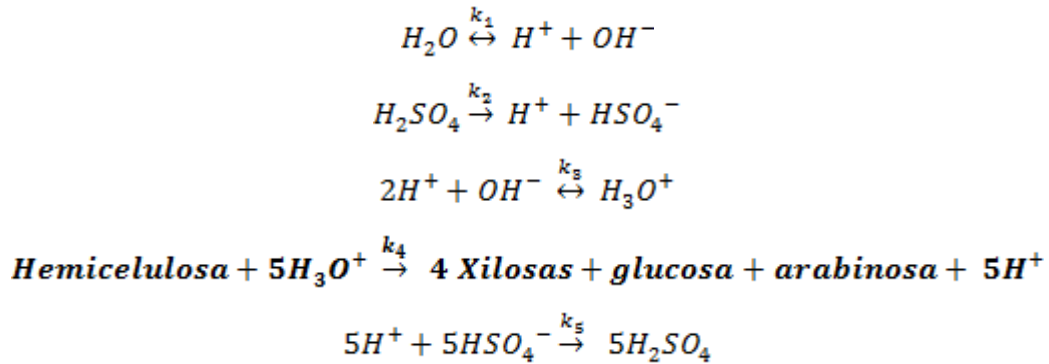
Tabla 3.7: Concentración de iones hidronio presentes en cada solución ácida

Concentración de H_2SO_4 (% v/v)	PH $[H_3O^+]$	T (°C)	Concentración medida $[H_3O^+]$ mol/Lt
0.1	2.23	24	5.8884E-3
0.2	1.99	24	1.023E-2
0.4	1.78	24	1.659E-2
0.6	1.67	24	2.113E-2

Este mecanismo de reacción se estableció para la reacción de celulosa en algodón.

Mecanismo de reacción de hemicelulosa

El mecanismo de reacción en cuando a la disolución de ácido en agua, es el mismo, sin embargo cuando consideramos en este caso a la hemicelulosa en lugar de la celulosa, la cuarta reacción cambia:



La reacción 4 puede modificarse si se establece que el azúcar predominante es xilosa en el caso del bagazo de caña, además de que la cadena principal está compuesta por xilosa y se obtienen cuatro monómeros mientras que de los demás se obtienen solo uno.

El mecanismo de reacción es el mismo hasta la ecuación 3.16, a partir de este punto, la velocidad de reacción está en función de la hemicelulosa como se muestra a continuación:

$$r_{4'} = k_{4'} [Hemicelulosa] [H_3O^+]^5 \quad (3.19)$$

$$r_{4'} = k_{4'} [Hemicelulosa] \left[K_{eq} \frac{[H_2O][H_2SO_4]}{[HSO_4^-]} \right]^5 \quad (3.20)$$

Considerando a $k_{4'}$, K_{eq}^5 y $[HSO_4^-]^5$ como valores constates, pueden englobarse con la constante de equilibrio quedando la ecuación de la siguiente forma:

$$r_{4'} = K_{eq} [Hemicelulosa] [H_2O]^5 [H_2SO_4]^5 \quad (3.21)$$

Esta ecuación permite determinar la velocidad de reacción en función de variables medibles.

3.12 Ecuación de difusión

Es importante establecer la relación entre el sólido y el catalizador, ya que debido a las características porosas del material, el catalizador (en este caso el ácido) debe entrar en contacto con el bagazo por lo que la concentración de ácido disponible en el medio de solución no siempre es constante y por ello, también dependiendo el tamaño de partícula será la interacción posible con el catalizador (Oberoi, 2009). Se propuso que a partir del conocimiento de las condiciones más estables de operación se determinará la concentración de iones H^+ presentes, para esto se preparó una cantidad de bagazo de caña en solución ácida y se midieron los niveles de pH en el transcurso del tiempo que duraría un experimento bajo dichas condiciones, estos datos servirán para determinar la concentración del ácido y si existe una variación a lo largo del experimento. La ecuación que contempla los aspectos de difusión se muestra en la ecuación 3.22.

$$dz(3) = -Y2 * [Keq * z(2)^n * z(3)^{alf\alpha}] * Wp * e \quad (3.22)$$

En donde se relaciona el factor o constante de adsorción (K_{eq}), el coeficiente de difusión ($Y2$), la masa del material presente (Wp) y los factores de correlación determinados por la modelación y los cuales en base al ajuste y análisis matemático, se pueden obtener del análisis $(z(2)^n * z(3)^{alf\alpha}, e)$.

3.13 Modelación

Utilizando los mecanismos de reacción de celulosa y hemicelulosa, y la ecuación 3.22, las ecuaciones se utilizan en el programa ode45 para el ajuste de los parámetros correspondientes y así obtener la velocidad de reacción a las condiciones óptimas de experimentación. También se registran los parámetros adimensionales de concentración de ácido, temperatura, tamaño de partícula, presión del sistema y número de experimento realizado, sin embargo en base a los resultados se determinará que experimento será el que se lleve a cabo para la modelación de acuerdo al mejor escenario y así obtener los valores y ajustes correspondientes.



CAPÍTULO IV



RESULTADOS

4.1 Análisis de datos experimentales

En este apartado se muestran las cinéticas experimentales para las muestras de algodón y bagazo de caña, desarrolladas a las 80, 100 y 120°C. En el apéndice A se muestran los perfiles de concentración de ARs y la pérdida de material orgánico (MO) producto de la hidrólisis a diferentes concentraciones de H₂SO₄ y tamaño de partícula, asimismo se muestra el valor de las velocidades máximas de consumo de MO y producción de ARs evaluadas a partir de las concentraciones iniciales y concentración correspondientes al punto de inflexión de las cinéticas tanto de ARs como de MO. Así mismo se realizó un análisis, mediante gráficos de contorno, respecto al efecto del tamaño de partícula, temperatura y concentración de ácido empleado sobre la velocidad máxima de reacción.

4.2 Cinéticas experimentales.

Se determinaron las cinéticas experimentales de cada experimento para algodón y bagazo de caña en ellos se estableció los valores experimentales que más se ajustan a una línea recta de acuerdo a la metodología establecida y donde a partir de los valores, se puede obtener la velocidad de formación y descomposición de glucosa y celulosa, cada valor varía en base a las condiciones establecidas mostrando que a mayor temperatura y mayor concentración se pueden obtener valores con una mayor pendiente. los resultados gráficos se anexan en el apéndice A.

4.3 Determinación de las velocidades de reacción para celulosa y glucosa

A partir de las cinéticas experimentales de consumo de materia orgánica (MO) respecto a la producción de azúcares reductores (ARs), se determinaron las velocidades máximas de consumo de MO y producción de ARs , los resultados obtenidos de las cinéticas experimentales se muestran en las figuras del apéndice A. En la tabla 4.1 se muestran las velocidades máximas de consumo de MO y producción de ARs obtenidas para el algodón, en la que se muestra que a 80°C, la mayor descomposición de celulosa fue con tamaño de partícula de 5 mm, mientras que para la producción de glucosa fue con tamaño de partícula de 2 mm. Por otra parte a temperatura de 100°C la mayor descomposición de celulosa fue con tamaño de partícula de 2 m mientras que

la producción de glucosa fue con partículas de 12 mm. Con respecto al proceso de hidrólisis de 120°C no se observa una diferencia significativa respecto al tamaño de partícula.

Tabla 4.1: Velocidades de reacción para algodón

Velocidades de reacción	Celulosa a 80°C [g/hr]			Glucosa a 80°C [g/hr]		
Concentración (% v/v)	Tamaño de partícula (mm)					
	2	5	12	2	5	12
0.1	1.21E-03	1.29E-03	1.20E-03	1.00E-04	<i>9.00E-05</i>	2.79E-04
0.2	1.27E-03	1.67E-03	1.17E-03	2.24E-04	<i>2.03E-04</i>	1.06E-04
0.4	1.61E-03	1.92E-03	1.07E-03	2.60E-04	<i>2.87E-04</i>	3.16E-04
0.6	1.76E-03	1.83E-3	1.23E-03	3.93E-04	<i>2.78E-04</i>	1.77E-04
Velocidades de reacción	Celulosa a 100°C [g/hr]			Glucosa a 100°C [g/hr]		
Concentración (% v/v)	Tamaño de partícula (mm)					
	2	5	12	2	5	12
0.1	1.17E-03	1.12E-03	1.13E-03	5.00E-04	8.11E-04	5.39E-04
0.2	1.23E-03	9.76E-04	1.03E-03	7.17E-04	8.44E-04	1.07E-03
0.4	1.49E-03	1.28E-03	1.04E-03	2.35E-03	1.06E-03	1.12E-03
0.6	1.44E-03	1.23E-03	1.17E-03	2.02E-03	1.42E-03	5.17E-03
Velocidades de reacción	Celulosa a 120°C y 15 psi [g/hr]			Glucosa a 120°C y 15 psi [g/hr]		
Concentración (% v/v)	Tamaño de partícula (mm)					
	2	5	12	2	5	12
0.1	5.71E-03	4.01E-03	4.82E-03	6.03E-04	7.47E-04	1.21E-03
0.2	5.14E-03	7.20E-03	5.88E-03	6.67E-04	8.03E-04	7.80E-04
0.4	3.96E-03	6.14E-03	6.68E-03	1.34E-03	2.23E-03	1.32E-03
0.6	6.85E-03	8.96E-03	7.27E-03	1.19E-03	2.44E-03	1.66E-03

En la tabla 4.2 se muestran las velocidades máximas de consumo de MO y producción de ARs obtenidas para el bagazo de caña, en la que se muestra que a 80°C, la mayor descomposición de MO fue con tamaño de partícula de 12 mm, al igual que para la producción de glucosa. Mientras que a temperatura de 100°C la mayor descomposición de entre los dos tamaños de partículas trabajados fue con partículas de 5mm, mientras que para la producción de glucosa fue a 2mm. Con respecto al proceso de hidrólisis de 120°C se observa que con partículas a 5 mm y 12 se tienen los mejores rendimientos.

Tabla 4.2: Velocidades de reacción para bagazo de caña

Velocidades de reacción	Celulosa a 80°C [g/hr]			Glucosa a 80°C [g/hr]		
Concentración (% v/v)	Tamaño de partícula (mm)					
	2	5	12	2	5	12
0.1	2.13E-04	1.22E-04	1.91E-04	1.99E-05	6.79E-04	5.77E-04
0.2	1.29E-04	1.53E-04	9.81E-04	8.18E-06	2.34E-03	7.04E-03
0.4	4.80E-04	7.86E-04	1.45E-03	2.62E-04	8.02E-03	1.45E-02
0.6	5.33E-04	1.02E-03	1.47E-03	6.03E-03	1.57E-02	1.69E-02
Velocidades de reacción	Celulosa a 100°C [g/hr]			Glucosa a 100°C [g/hr]		
Concentración (% v/v)	Tamaño de partícula (mm)					
	2	5	12	2	5	12
0.1	1.17E-04	7.26E-05	-	1.75E-04	1.69E-03	-
0.2	2.23E-04	5.29E-04	-	1.75E-03	4.53E-03	-
0.4	1.59E-03	6.16E-03	-	1.86E-02	2.80E-02	-
0.6	5.05E-03	3.52E-03	-	4.19E-02	7.87E-03	-
Velocidades de reacción	Celulosa a 120°C y 15 psi [g/hr]			Glucosa a 120°C y 15 psi [g/hr]		
Concentración (% v/v)	Tamaño de partícula (mm)					
	2	5	12	2	5	12
0.1	1.56E-03	1.07E-02	4.72E-03	2.83E-02	1.07E-02	4.57E-02
0.2	4.94E-03	1.34E-01	7.14E-03	9.50E-02	1.34E-01	1.35E-01
0.4	5.64E-03	7.08E-02	1.38E-02	1.10E-01	7.08E-02	6.66E-02
0.6	8.20E-03	6.11E-02	4.83E-02	1.69E-02	6.11E-02	6.19E-02

4.4 Análisis y efecto de la temperatura, concentración de H₂SO₄ y tamaño de partícula para las muestras de algodón.

En la figura 4.1 se observa que a temperaturas de 80 °C, con tamaños de partícula menores (2mm) y concentración elevada, se puede obtener una velocidad de reacción mayor, esto se corrobora en trabajos de hidrólisis ácida (Marcano, 2010), al igual que con tamaños de partícula de 12mm con concentración moderada de 0.4 %; en los demás casos, se obtienen velocidades moderadas, caso contrario a tamaños de partícula de 5mm y concentraciones bajas de ácido mostrando que las velocidades son con menor velocidad. Por lo tanto, las condiciones de operación más “estables” son a concentración de 0.2 % de ácido con tamaños de partícula intermedios o menores siendo preferentemente de 2mm de acuerdo a los resultados.

De acuerdo a la figura 4.2, para 100 °C, las condiciones son distintas mostrando que a tamaños de partícula de 2mm se pueden obtener velocidades de reacción moderadas únicamente a partir de concentraciones superiores al 0.4%, mientras que a tamaños de partícula de 5mm en adelante y concentraciones de 0.4% a 0.6% se pueden obtener mejores velocidades de reacción, esto es indispensable si se considera que debe tener prioridad los tiempos de respuesta ya que en la industria se busca que cualquier reacción y su proceso sea en el menor tiempo de producción posible.

También es posible el análisis de los resultados en base a los efectos de presión, en la figura 4.3 se puede observar que existe una determinada tendencia a un comportamiento estable como los resultados mostrados a 80 °C, mostrando mayor velocidad de reacción a tamaños de partícula de 5mm a partir de concentraciones de 0.4% en adelante, esto es un indicativo que la presión también es un factor importante para acelerar la reacción de hidrólisis estableciendo que a mayores temperaturas, con o sin presión, la concentración de ácido más estable es del 0.4 % de ácido, ya que a mayor concentración puede haber presencia de inhibidores como el furfural.

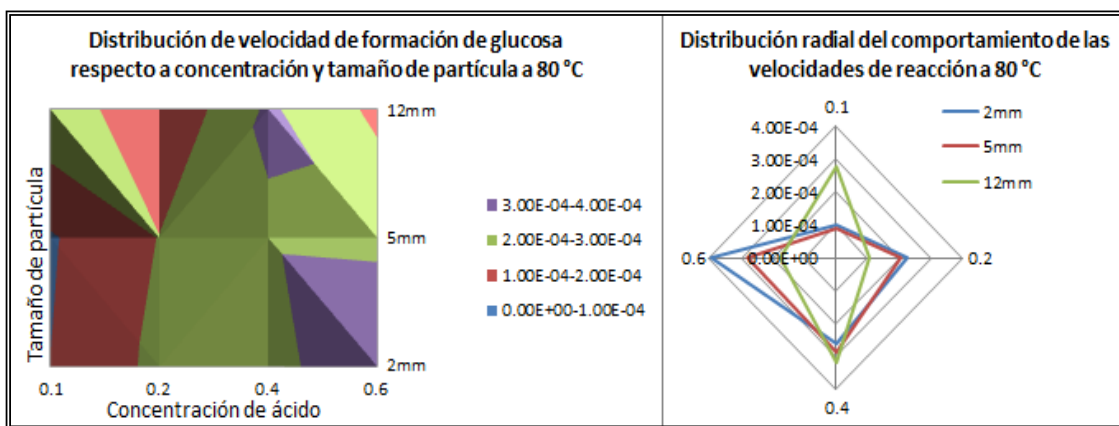


Figura 4.1: Gráficas de contorno y distribución para velocidades de reacción de algodón a 80 °C.

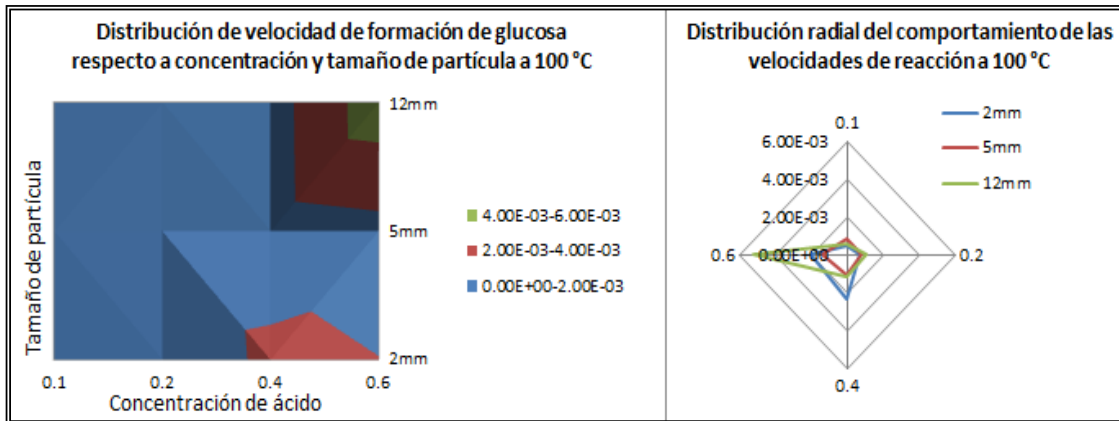


Figura 4.2 Gráficas de contorno y distribución para velocidades de reacción de algodón a 100 °C.

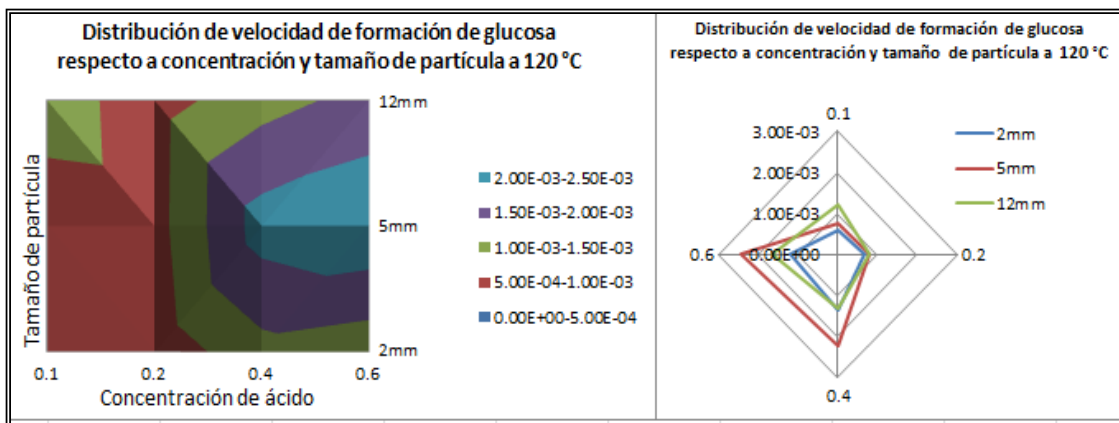


Figura 4.3 Gráficas de contorno y distribución para velocidades de reacción de algodón a 120 °C y 15 psi.

Selección de tamaño de partícula óptimo para algodón

Al desarrollar un análisis comparativo de concentración de ácido respecto a la variación de temperatura manteniendo constante el tamaño de partícula se puede determinar el tamaño idóneo para desarrollar la reacción, entonces en la figura 4.7, se muestran dichas relaciones para tamaños de partícula de 2, 5 y 12mm.

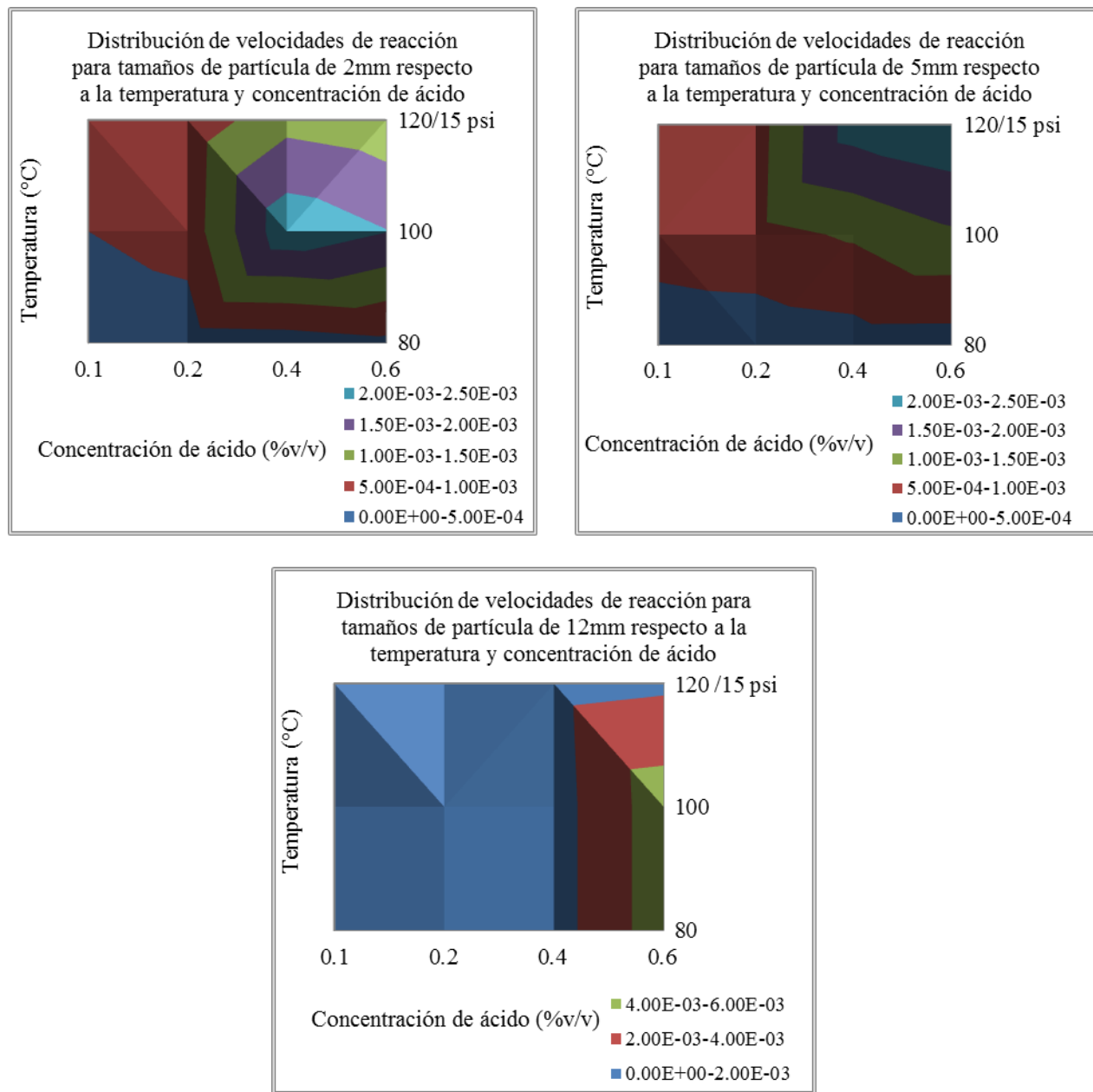


Figura 4.4: Gráficas de contorno y distribución para velocidades de reacción de algodón a tamaños de 2, 5 y 12mm.

De las gráficas resultantes podemos concluir que, para tamaños de partícula de 2mm es más viable operar a condiciones de 100 °C con concentraciones de 0.4% en adelante, aunque se pueden obtener buenos resultados a operaciones de 120 °C y 15 psi. Para tamaños de partícula de partícula de 5mm, se obtienen mejores resultados a partir de temperaturas por arriba de 100 °C, aunque el margen de operación se reduce comparado con tamaños de partícula de 2mm, y las concentraciones más “fiables” son a partir de 0.2 a 0.6 %. Por último, en el caso de tamaño de

partícula de 12mm lo más viable es operar a temperaturas en el rango de 100 a 80 °C y a concentraciones altas, ya que es muy posible que debido a las interacciones sólido-líquido, se inhibe la reacción cuando hay mayor zona de contacto o también, a mayores temperaturas se puede dar la descomposición de la glucosa.

4.5 Análisis del efecto de la temperatura, concentración de H₂SO₄ y tamaño de partícula para bagazo de caña.

Otra forma de analizar las interacciones entre las variables del proceso con respecto al material es en base a la concentración de ácido respecto a la variación de temperatura manteniendo constante el tamaño de partícula, con esto se puede determinar el tamaño idóneo para desarrollar la reacción, entonces en las figuras 4.5, 4.6 y 4.7, se muestran dichas relaciones para tamaños de partícula de 2, 5 y 12mm.

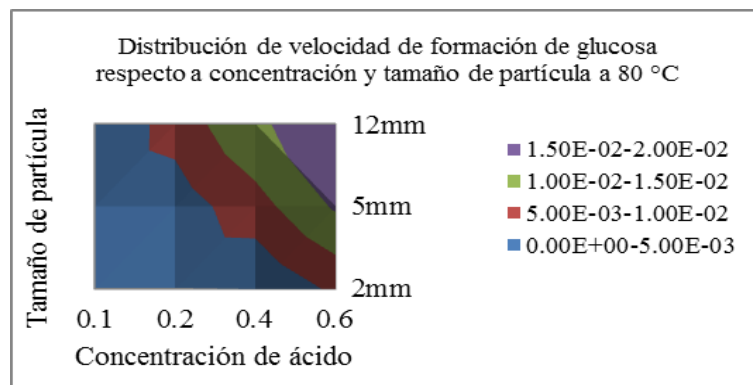


Figura 4.5: Gráficas de contorno y distribución para velocidades de reacción de bagazo de caña a 80 °C.

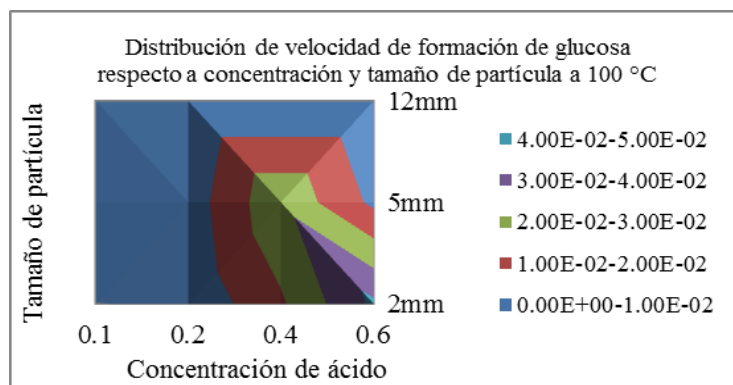


Figura 4.6: Gráficas de contorno y distribución para velocidades de reacción bagazo de caña a 100 °C.

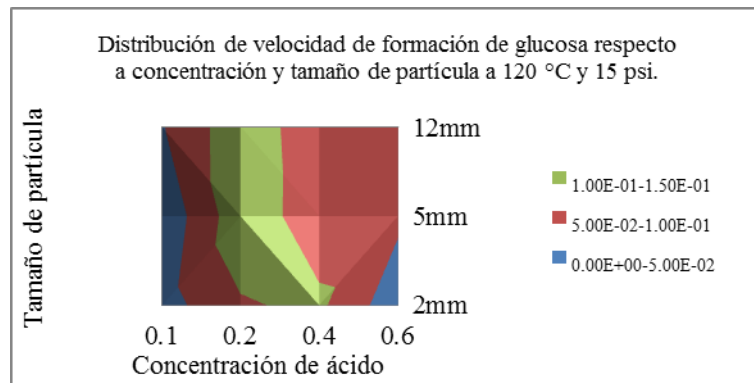


Figura 4.7: Gráficas de contorno y velocidades de reacción de bagazo de caña a 120 °C y 15 psi.

Este análisis derivó en la conclusión de que a 80 °C es preferible trabajar con tamaños de partícula de 12 mm, a 100 °C con tamaños de partícula de 2mm y a 120 °C y 15 psi con tamaños que oscilen de 2 mm a 6mm con concentraciones de ácido preferentemente a 0.2%.

Selección de tamaño de partícula óptimo para bagazo de caña

A partir de los resultados, se realiza un análisis del efecto combinado del tamaño de partícula la temperatura en la velocidad de reacción, encontrando que las condiciones de concentración de ácido más viables son concentraciones moderadas de 0.2 a 0.4% v/v. La figura 4.8 muestra los resultados del análisis.

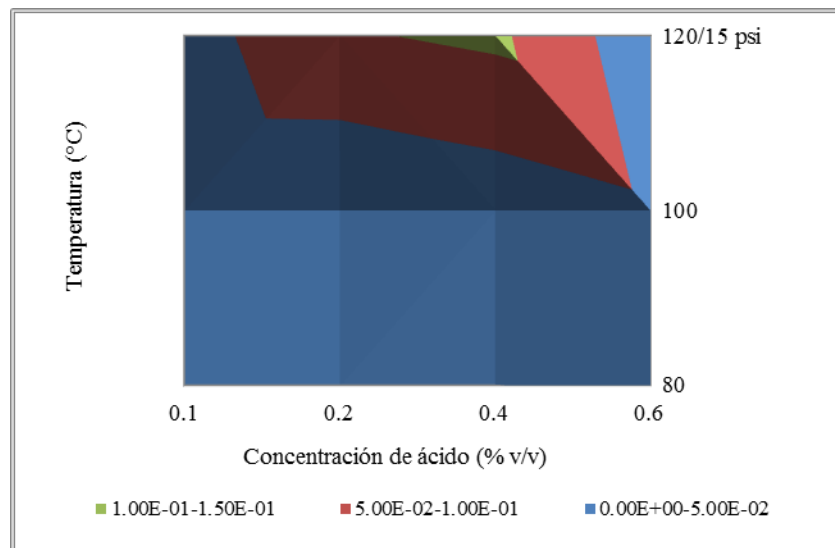


Figura 4.8: Gráficas de contorno de velocidades de reacción de bagazo de caña a tamaños de 2mm.

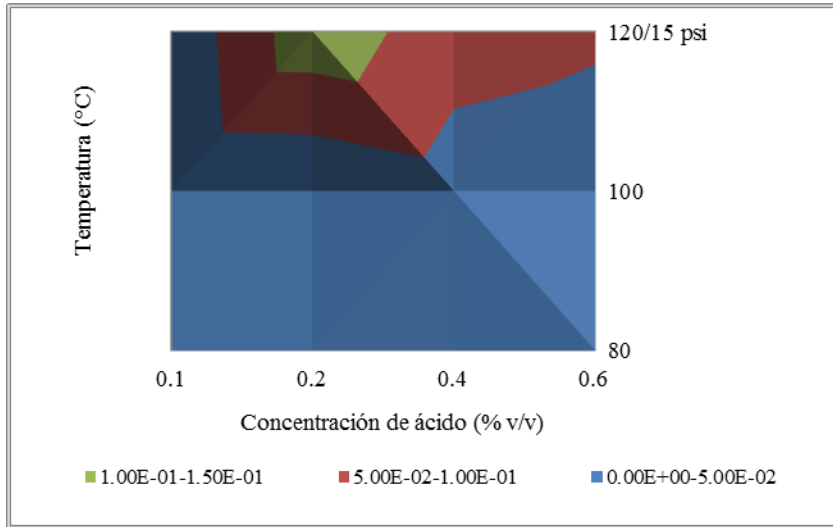


Figura 4.9: Gráficas de contorno de velocidades de reacción de bagazo de caña a tamaños de 5mm.

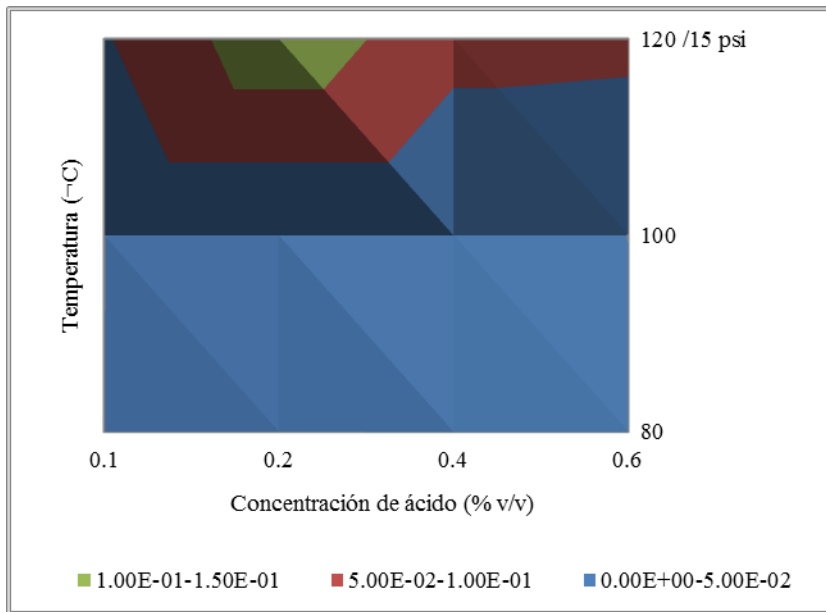


Figura 4.10: Gráficas de contorno de velocidades de reacción de bagazo de caña a tamaños de 12mm.

A partir de la figura 4.8, 4.9 y 4.10 se concluye que las condiciones de operación más viables son a partir de 100 °C siendo el óptimo de 120°C con presión de 15 psi a concentración de 0.2 % para tamaños de partícula de 5 y 12 mm, sin embargo, si se trabaja con tamaños de partícula de 2mm, la concentración óptima es de 0.4 % v/v; a partir de dichas consideraciones, el “peor” escenario puede ser cualquiera de las tres temperaturas con condiciones de operación por debajo de 80 °C, ya que la presencia de las ligninas afectan al proceso de hidrólisis afectando drásticamente a las velocidades de reacción y por ende, al rendimiento del proceso.

4.6 Validación de pruebas experimentales con infrarrojo

Una vez analizados los datos experimentales, se procedió a llevar a infrarrojo cada una de las muestras tanto de algodón como de bagazo de caña, para analizar el efecto causado por los tratamientos de hidróxido de sodio en cada material propuesto, a partir de la información establecida en la tabla 2.1 se establece que el tratamiento básico afecta de manera distinta a cada material, y a su vez, afectando a los rendimientos del proceso de hidrólisis. La figura 4.11 muestra los espectros infrarrojos no tratados (NT) y tratados (T) en medio alcalino de cada material propuesto a excepción del algodón.

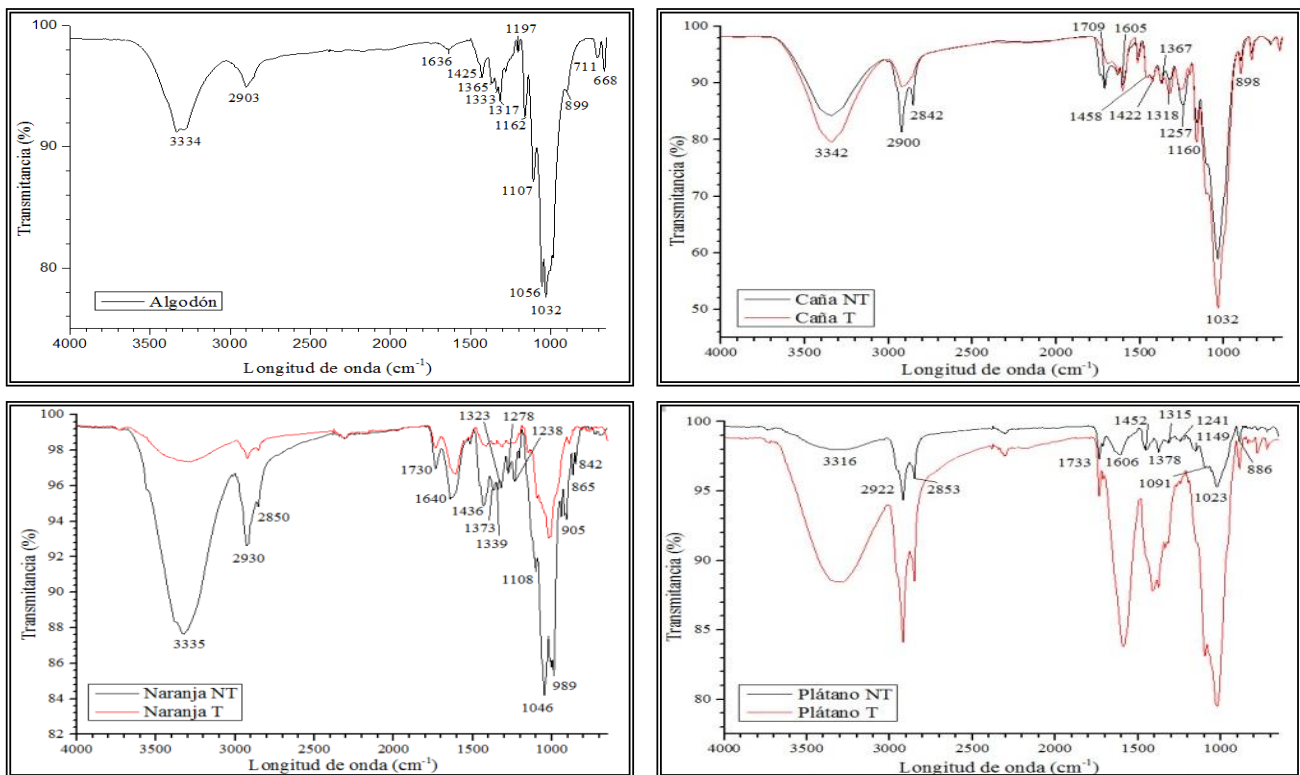


Figura 4.11: Comparativa de muestras antes del tratamiento (NT) y después de ser tratadas (T) con hidróxido de sodio.

En todos los casos, el efecto del tratamiento básico decrece la intensidad de los picos siendo la más afectada la cáscara de naranja, en el caso del plátano y la caña, disminuye la intensidad mientras que en algunos casos, dichos picos aumentan o se hacen más intensos como en el caso

de plátano, y en el caso de caña, se aprecia la disminución de los picos que sobresalen en la región de 1500 cm^{-1} que son los característicos de la lignina.

Se concluye que el tratamiento básico permitió la reducción de compuestos que interfieren con el proceso de hidrólisis como la lignina, y que su aplicación es vital para lograr mayor rendimiento en el proceso.

Posterior a la caracterización de cada material, se realizaron espectros a cada experimento de bagazo de caña y únicamente a los valores finales de algodón ya que al ser el blanco solo requiere un análisis de menor prioridad mas no así con el bagazo, ya que en los análisis antes y después del proceso se puede observar la variación en los comportamientos. Las figuras 4.12, 4.13, 4.14 y 4.15 muestran los infrarrojos resultantes de algodón sin hidrolizar (S/H) y a diferente concentración de ácido, mientras que las figuras 4.16 y 4.17 muestran los infrarrojos de bagazo de caña en las condiciones óptimas de operación en donde se muestran los infrarrojos de una muestra sin hidrolizar (S/H) y de la muestra donde se obtuvo la mayor concentración de azúcares con respecto a la muestra final (M_Número); la información obtenida se encuentra registrada en el apéndice B para fines de apoyo.

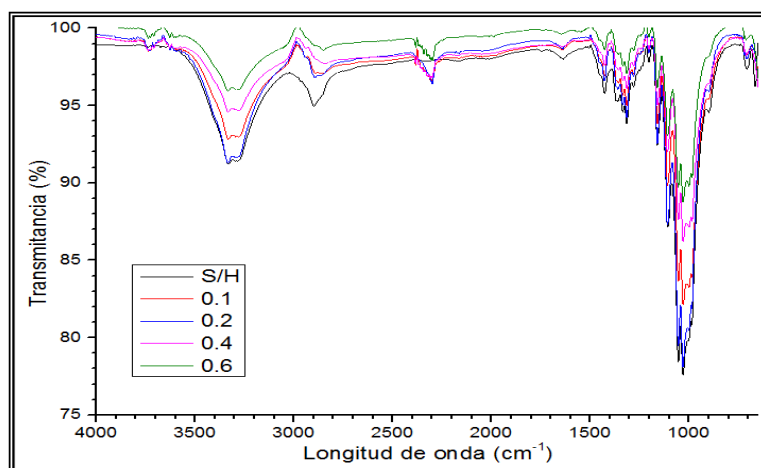


Figura 4.12: Espectro infrarrojo de algodón a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a diferentes concentraciones.

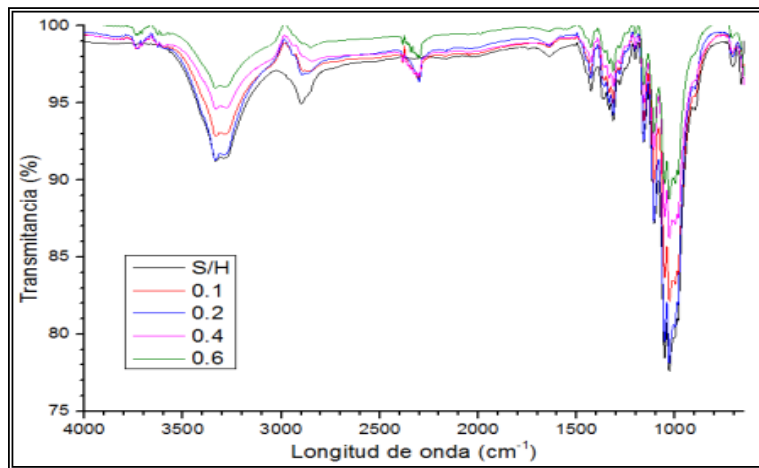


Figura 4.13: Espectro infrarrojo de algodón en autoclave a 120 °C y tamaño de partícula de 2mm.

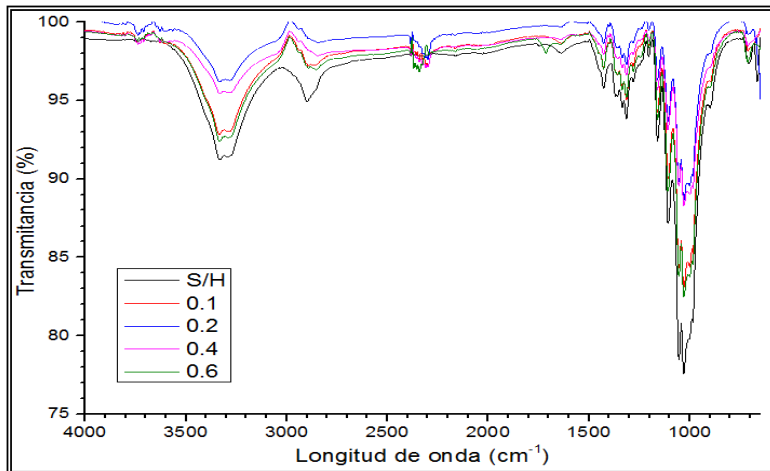


Figura 4.14: Espectro infrarrojo de algodón en autoclave a 120 °C y tamaño de partícula de 5mm.

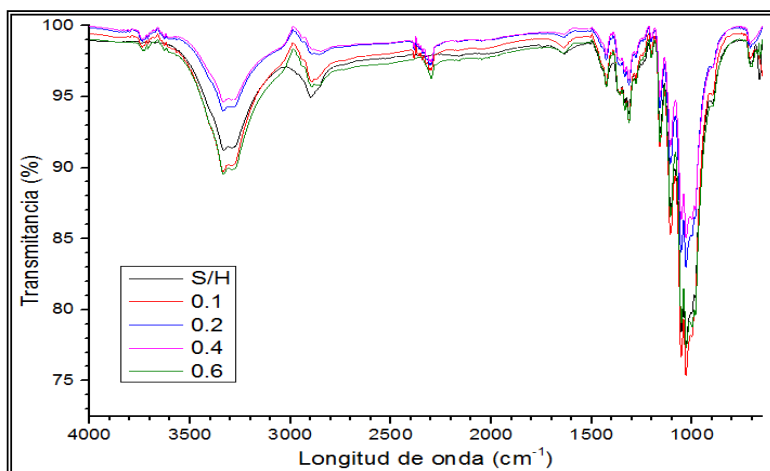


Figura 4.15: Espectro infrarrojo de algodón en autoclave a 120 °C y tamaño de partícula de 12mm.

Los infrarrojos corroboran los resultados analizados en la sección anterior, ya que en ellos se muestra la variación del valor óptimo respecto a los demás; en la figura 4.15 se muestra que la disminución de los picos se muestra a partir de las concentraciones de 0.4% v/v a 0.6% v/v que concuerda con la variación mostrada en las gráficas de análisis de datos, y en las figuras posteriores que son la comparativa de concentraciones respecto a los tamaños de partícula, muestran una mayor disminución de los picos en la concentración de 0.4% v/v para tamaños de partícula de 5 y 12 mm siendo el óptimo de 5mm. Los resultados y sus comparativas aquí mostradas solo son de los infrarrojos característicos, la información de los mismos se anexa al trabajo en el apéndice B.

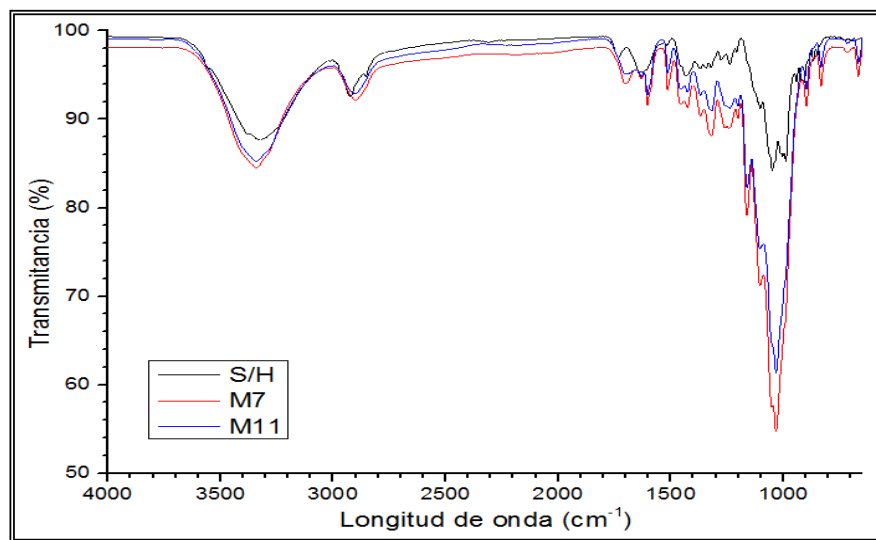


Figura 4.16: Espectro infrarrojo de bagazo de caña de 12mm con concentración de 0.6% a 80 °C.

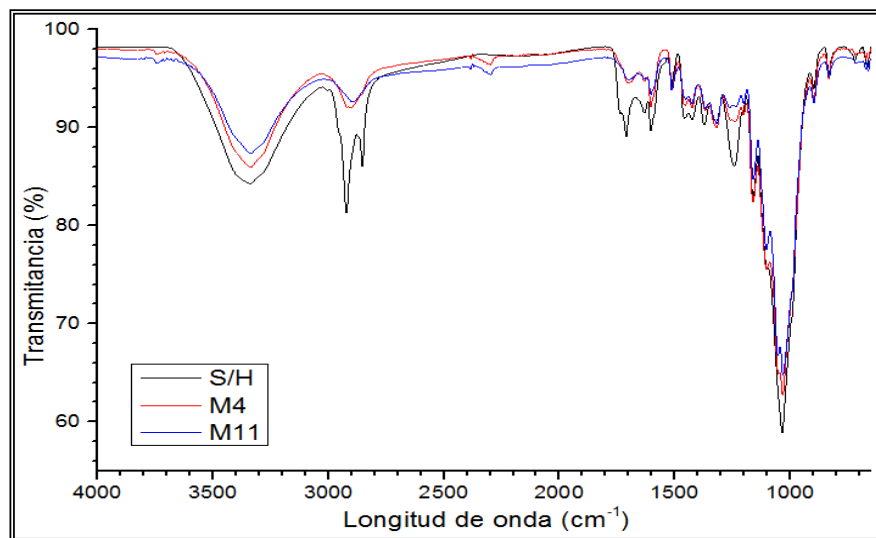


Figura 4.17: Espectro infrarrojo de bagazo de caña de 2mm con concentración de 0.6% a 100 °C.

En el caso de la caña, se caracterizaron los picos a 80 y 100 °C; los resultados muestran el diagrama de la última muestra medida donde se dio la mayor concentración de ARs y la muestra final del experimento. En el caso de 80 °C, se observa que en donde existe más presencia de ARs, los picos se muestran más intensos mientras que en donde los azúcares se reducen, dichos picos decrecen en intensidad.

4.7 Análisis y caracterización de furfural

El espectro IR mostrado en la figura 4.18 muestra los picos característicos de la presencia de furfural en bagazo de caña cuando las condiciones de hidrólisis son elevadas como las mostradas en la figura 4.17; considerando que a mayor concentración y temperatura está el riesgo latente de la formación de inhibidores como el furfural, se realizó la caracterización del espectro IR a dichas condiciones. Se estableció una fuerte absorción a $1,707\text{ cm}^{-1}$, esta absorción muestra un grupo carbonilo conjugado ($\text{C} = \text{O}$). Se observó que el número de onda de absorción es ligeramente inferior a la habitual es decir de 1740 cm^{-1} a 1720 cm^{-1} como lo describe Sashikala (Sashikala, 2007) debido al enlace de hidrógeno interno que se produce en aldehídos insaturados conjugados. Pero este pico puede aparecer por compuestos químicos como el ácido carboxílico (COOH), cetonas, ésteres y grupos aldehído.

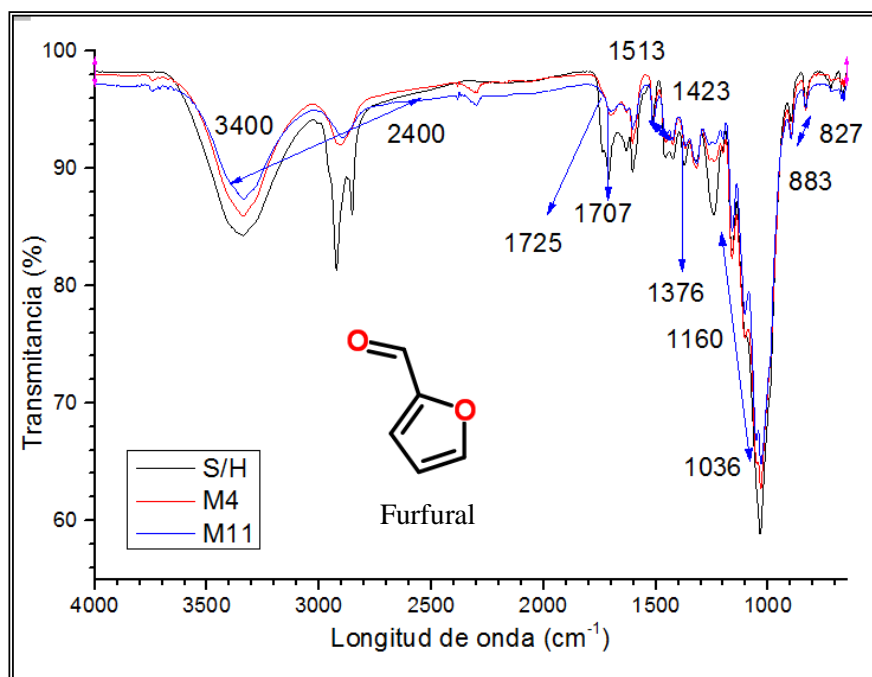


Figura 4.18: Análisis del espectro infrarrojo de bagazo de caña a 2mm con concentración de 0.6% a 100 °C.

La ausencia de pico a 1725 cm^{-1} indica fuertemente la presencia de aldehído y no el grupo cetona (Silverstein y Webster, 1998). Además, no se observaron picos anchos en la zona de 3400 a 2400 cm^{-1} que pertenece al grupo hidroxilo (OH). Esto confirma la ausencia de grupo ácido carboxílico. Si la muestra pertenece al grupo éster, cuando un doble enlace está adyacente a la unión “-O-“, se observa un pico que representa un fuerte enlace $C = C$ de 1685 a 1660 cm^{-1} , sin embargo la presencia del aldehído se apoya con la existencia de dos picos en 2830 cm^{-1} y $2,812\text{ cm}^{-1}$ (Sashikala, 2007). Estas absorciones muestran un moderado o intenso estiramiento del enlace C-H del aldehído que aparece a $1,376\text{ cm}^{-1}$ en el espectro. Estas bandas con frecuencia son observadas para el grupo aldehído. Sin embargo picos fuertes indican desde $1,513\text{ cm}^{-1}$ a $1,423\text{ cm}^{-1}$ que hay estiramiento de enlaces $C = C$ del anillo aromático como se muestra en la figura 4.19.

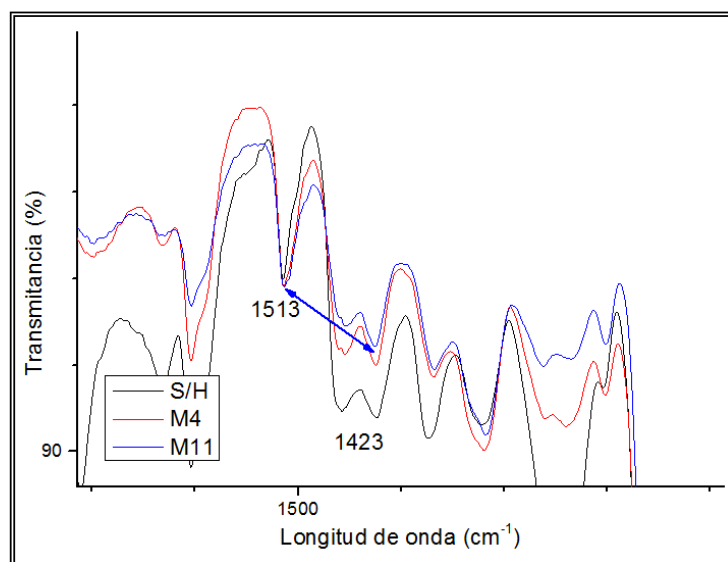


Figura 4.19: Picos en la región de $1,513\text{ cm}^{-1}$ a $1,423\text{ cm}^{-1}$ propios de enlaces $C=C$ del furfural en bagazo de caña.

Se observaron picos con flexiones aromáticas de los enlaces $=CH$ de 883 cm^{-1} hasta 827 cm^{-1} y dos fuertes picos a $1,036\text{ cm}^{-1}$ y 1160 cm^{-1} que indican vibraciones de estiramiento de enlaces C-O mostrados en la figura 4.20. Los resultados de este análisis fueron comparados con los obtenidos por Sashikala que a su vez también los comparó con el espectro de IR furfural publicado por NIST en 2004 y que se adaptan a este espectro de forma congruente.

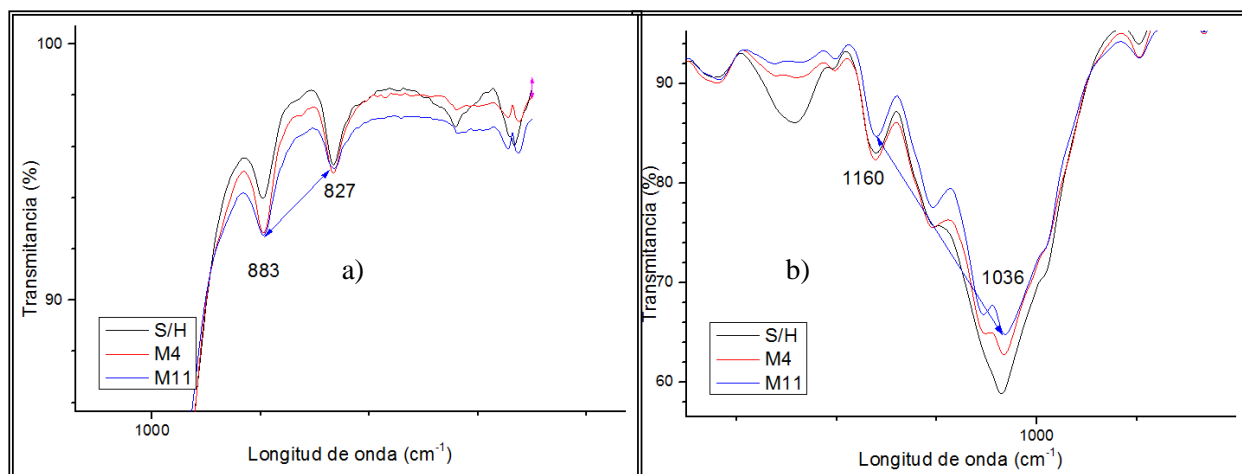


Figura 4.20: Picos de enlaces =CH (a) y de enlaces C-O (b) de furfural presente en bagazo de caña.

Del análisis del infrarrojo a condiciones elevadas de operación podemos observar que ya hay presencia de furfural en las muestras, a simple vista de comparación, a 80°C se encuentra en menor proporción la presencia de furfural ya que las muestras no se encuentran en condiciones altas como a 100°C, lo que sí puede observarse a la variación de picos de 3400 cm^{-1} a 2400 cm^{-1} que en este caso son característicos de ligninas presentes tal como se describió en el capítulo 2. Además se corrobora con las gráficas mostradas en el apéndice A la disminución de la obtención de azúcares reductores a partir de la muestra 4 (M4) alcanzando un mínimo hasta la última muestra (M11) debido a la formación de inhibidores.

4.8 Análisis de pruebas por TGA

Se desarrolló un análisis termogravimétrico en dos muestras de bagazo de caña de diferente tamaño de partícula a condiciones de vacío en un tiempo de calentamiento de hora y media; el fin de este análisis permitirá determinar la condición de temperatura máxima a la cual puede llevarse a cabo la hidrólisis en la muestra, ya que de acuerdo a lo descrito por Moran y Espitia (Moran, 2008; Espitia, 2010), se concluye que la descomposición de la celulosa se registra de 280 °C a 375°C obteniendo una pérdida de peso del 50% a 350 °C en la muestra, concuerda con lo reportado anteriormente destacando que si el proceso es catalizado por un ácido la descomposición de la celulosa se acelera a menor temperatura.

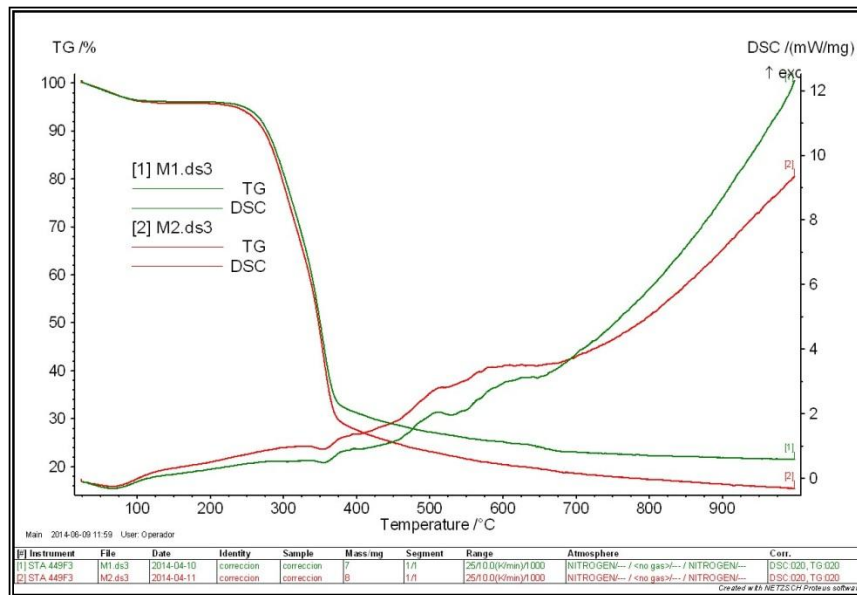


Figura 4.21: Diagrama TGA-DSC de bagazo de caña de tamaños de partícula de 2 (M1) y 5 mm (M2).

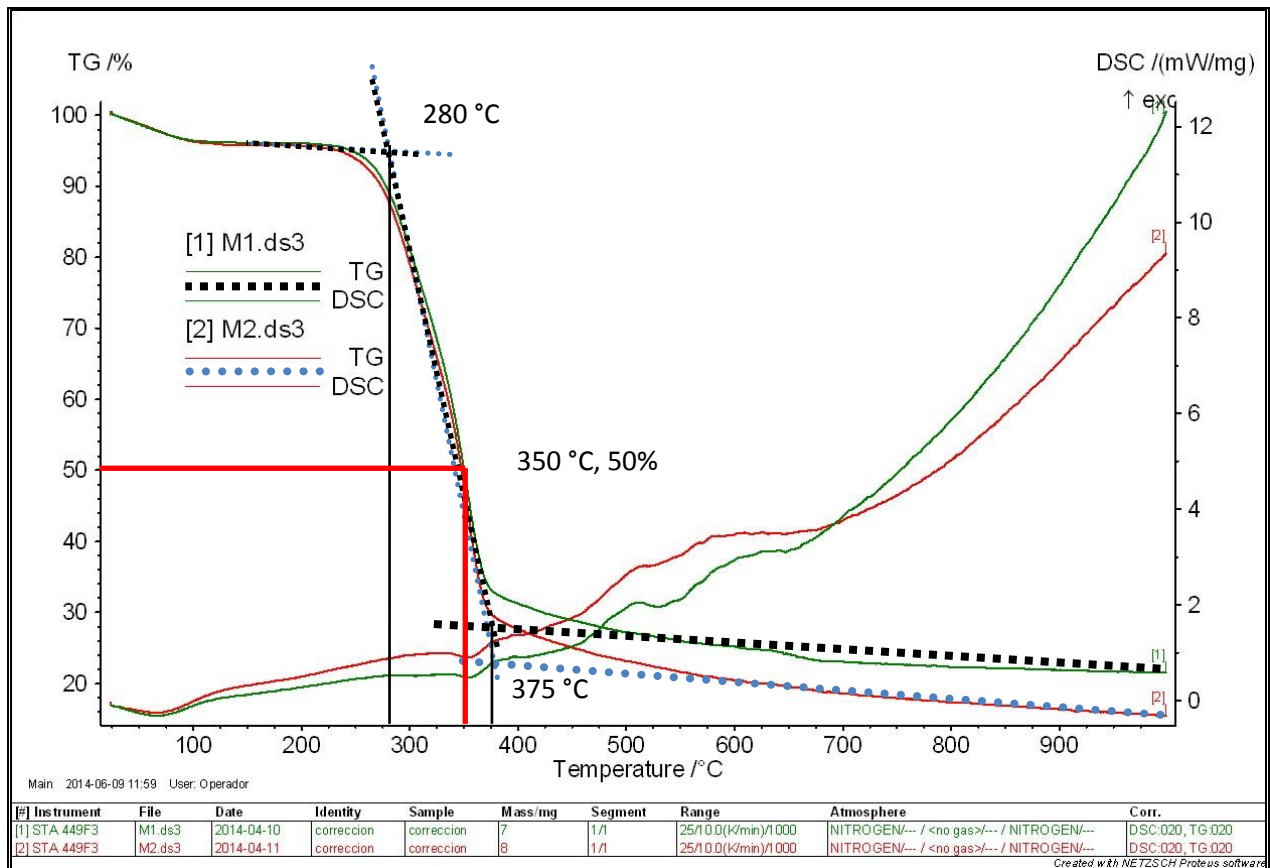


Figura 4.22: Análisis de temperaturas de descomposición de celulosa en bagazo de caña.

4.9 Análisis del modelo cinético

En base a los resultados obtenidos en la modelación, se determinó la modelación de los datos experimentales respecto al modelo cinético propuesto en la metodología, y en base a los resultados obtenidos y considerando que el escenario óptimo con las condiciones de operación más estables para la obtención de azúcares reductores es a tamaño de partícula de 2mm y a concentración de ácido de 0.4% v/v con 100 °C, se desarrolló la modelación para la obtención de glucosa a dichas condiciones logrando la modelación y un ajuste de modelo tal como se muestra en la figura 4.23. El modelo propuesto se ajusta con los datos experimentales tal como los modelos descritos por Bansal (Bansal, 2009), en la figura se muestra el comportamiento y la tendencia del modelo con respecto al aumento de la concentración de glucosa producida en dichas condiciones.

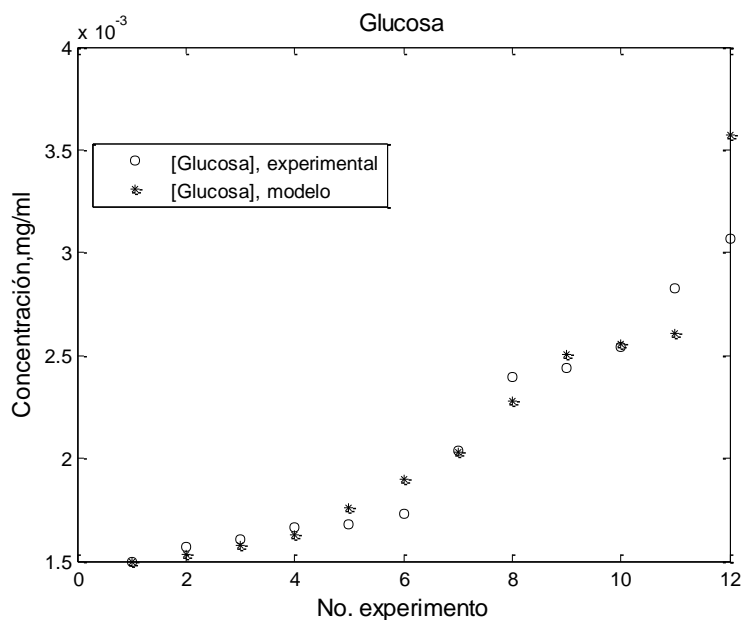


Figura 4.23. Concentración de la glucosa producida (teórica y experimental).

También en base a los datos experimentales puede determinarse la cinética del modelo como los desarrollados por Oberoi (Oberoi, 2012), en estos modelos podemos determinar también la relación teórica de la formación de glucosa y descomposición de celulosa en las condiciones mencionadas, el ajuste permite establecer la zona con mayor pendiente para establecer las velocidades de reacción del modelo. Cabe mencionar que los resultados a diferencia de los

modelos de Oberoi, Peri, Xiang, Khamesh y Jacobsen por mencionar algunos este modelo está fundamentado en tiempos prolongados de operación y con mayor espacio muestral, es decir, con mayor base de datos experimentales para fundamentar la fase homogénea del sistema.

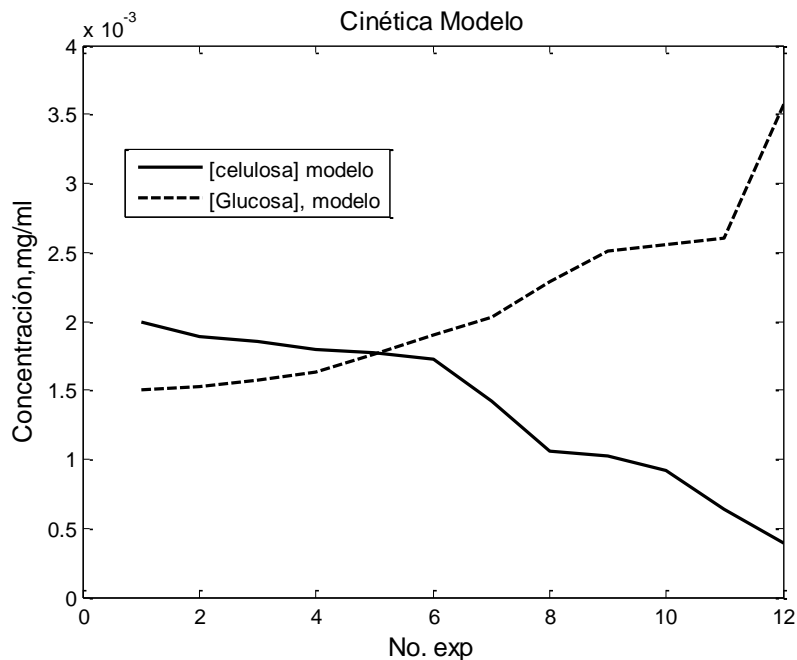


Figura 4.24. Producción teórica de glucosa vs. Consumo teórico de celulosa.

Se desarrolló un modelo que también contempla los efectos de difusión del ácido a través de la partícula, lo que permite involucrar las interacciones sólido-líquido en el sistema, tenemos así que a 0.4% v/v de concentración de ácido sulfúrico se observa en la figura 4.25 que el ácido se difunde a través de la partícula, hasta alcanzar un estado estable que se refiere a la saturación de ácido en la partícula por lo que podemos establecer que la concentración de ácido no es constante en todo el proceso de hidrólisis y por ende si hay afectación por los efectos de transferencia entre el sólido y el catalizador lo que a diferencia del modelo de Khamesh, (Khamesh, 2012) este trabajo puede establecer un modelo que relacione los efectos difusivos y los cambios en la concentración de ácido en la partícula.

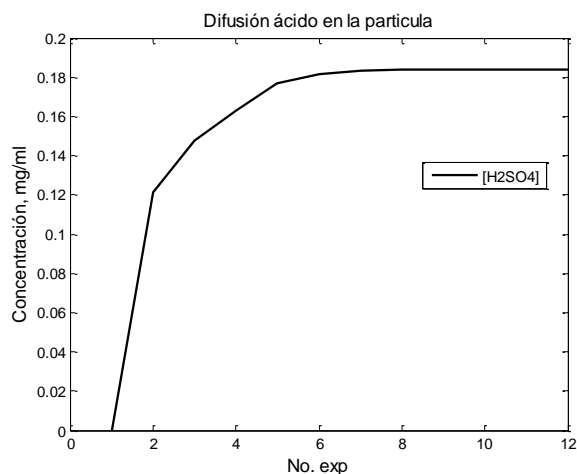


Figura 4.25. Concentración de ácido disponible en la partícula.

A partir de los resultados obtenidos se determinaron los parámetros establecidos por el modelo y los ajustes de acuerdo a la velocidad de reacción resultante. El vector de los parámetros es:

p =	fval = (g/hr)
1.0e+004 *	3.518367350140463e-007
3.0000000000000000	
0.0002000000000000	
0.0001000000000000	
0.0001000000000000	
0.0003000000000000	
0.0001000000000000	
0.0000700000000000	

Finalmente los parámetros resultantes arrojan una velocidad de reacción con la cual puede proponerse diversos estudios matemáticos y de diseño para el desarrollo de nuevos reactores que contemplen el desarrollo de nuevas herramientas que ayuden a establecer las condiciones de operación más favorables y con las cuales puedan determinarse los mejores rendimientos en cuanto a la obtención de azúcares reductores evitando la formación de compuestos inhibidores.



CONCLUSIONES

Se desarrollaron pruebas experimentales de los procesos de hidrólisis termoquímica para algodón y bagazo de caña, mediante el desarrollo en duplicado de cada experimento a tamaños de partícula de 2, 5 y 12 mm, con concentración de ácido de 0.1%, 0.2%, 0.4% y 0.6% v/v con temperaturas de 80°C, 100°C y 120°C se seleccionaron las condiciones más favorables para la obtención de azúcares reductores, se concluye que las condiciones más estables y en las cuales no se muestra una fuerte presencia de inhibidores como furfural, son a 100°C con concentración de ácido a 0.4% v/v y tamaño de partícula de 2mm; cabe destacar que dependiendo de las condiciones del proceso es como se pueden extrapolar los valores, ya que en tiempos cortos de respuesta es recomendable mayores temperatura mientras que a procesos de tiempo continuo es más viable condiciones estándar de operación, incluso a condiciones de 15 psi se determinó que es favorable la obtención. Se determinó el análisis de los datos experimentales para la obtención experimental de las velocidades de reacción del proceso de hidrólisis, de los mismos fue el resultado de las variables más estables para el proceso y para avalar la obtención de azúcares reductores se caracterizaron las muestras antes del proceso de hidrólisis y después del mismo para determinar las variaciones en los picos característicos de celulosa, hemicelulosa y lignina; también se caracterizó el infrarrojo base para determinar la posible presencia de furfural en las muestras.

Se obtuvieron los espectros IR de algodón, bagazo de caña, cáscara de plátano y de naranja, analizando a la cáscara de plátano y cáscara de naranja si realizar pruebas de hidrólisis en ellos con la finalidad de proponerlos a futuro como compuestos viables para los procesos de hidrólisis, de los resultados del análisis se concluyó que son viables para el proceso siempre y cuando se lleven a cabo tratamientos básicos que permitan remover la lignina presente y la remoción de aceites esenciales.

A partir de la caracterización y análisis experimental, se propusieron mecanismos de reacción para la formación de glucosa y descomposición de celulosa para establecer las bases de los modelos homogéneos como se conocen actualmente, posteriormente se propuso el modelo de difusión del ácido a través del sólido como parte complementaria de los modelos pseudo-homogéneos que son la base de este trabajo, una vez deducidas las tres ecuaciones se adimensionalizaron los valores resultantes experimentalmente para ingresarlos al modelo de

ajuste de parámetros, en él se determinó a las condiciones más estables, la velocidad de reacción ajustada mediante el modelo, se determinó que los modelos propuestos se ajustaron a los datos experimentales obteniendo una velocidad de reacción de **3.518367350140463e-007 g/hr**. El resultado de dicha modelación y de los ajustes realizados permitirá en futuras investigaciones establecer las condiciones a las que puede llevarse a cabo la hidrólisis en los procesos industriales o en plantas piloto y así extrapolar los resultados aquí obtenidos.

Establece otro tipo de material lignocelulósico. Finalmente hay que recordar que los resultados obtenidos aún están limitados en cuando a la aproximación real del fenómeno, ya que es importante relacionar todas las variables necesarias, ya que se destacó que el tamaño de partícula es el principal factor de avance de la reacción ya que a mayores tamaños de partícula se observó que la interacción del ácido con el sólido puede verse limitada en cuanto a la transferencia sólido-líquido (muestra-solución ácida) y no se permita la interacción entre ambos, y se concluyó que los trabajos desarrollados por Domínguez y Oberoi (Domínguez, 2010; Oberoi, 2007) por mencionar algunos concluyen la fase homogénea como estable, ya que en esta secuencia de experimentos concuerdan con lo reportado, cuando se manejan tamaños de partícula menor en donde las interferencias a la transferencia de masa sólido líquido son despreciables.

Los resultados obtenidos permitirán a futuro no solo proponer mecanismos de reacción para la cáscara de naranja y de plátano, también permitirán el proponer nuevos diseños para reactores encargados de llevar a cabo el proceso de hidrólisis; si bien este ajuste de parámetros no es la conclusión del trabajo, si es la base de una herramienta útil en la obtención de cinéticas del fenómeno.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aguilar, R. Ramírez et al (2001). Kinetic study of the Acid Hydrolysis of Sugar Cane Bagasse. Department of FoodEngineering, UAM Mante. Journal of Food Engineering, 55: 309-318.

Aguilar, D. M. (2002). Producción de Etanol a Partir de Bagazo de Caña Panelera Mediante un sistema Híbrido de Fermentación y Preevaporación. Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia.

Aguilar. (2010). Modelo Cinético del Residuo de Cosecha Cañera. Ciencia e Ingeniería Granadina. 20: 5-18.

Análisis termogravimétrico (archivo recuperado en Enero de 2014) universidad politécnica de Cartagena. http://www.upct.es/~minaees/analisis_termogravimetrico.pdf

Anexo de clase (2013). Hidrólisis y Soluciones Buffer (archivo recuperado en octubre de 2013).

http://www.qui.utfsm.cl/~qui010/docs/Acidos_y_Bases_III_Hidrolisis_y_Soluciones_Buffer.pdf

Anexo de tesis. (2013). Capítulo 2: Revisión bibliográfica (Archivo recuperado en junio de 2013).

<http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/21691/Capitulo2.pdf>

Anexo de Capítulo. (2013). Capítulo 7: Pared celular y membrana plasmática. Citoplasma y orgánulos Microtubulares. http://www.bioygeo.info/pdf/07_Pared_y_membrana.pdf

Anexo de cátedras. (2012). Pared Celular. Archivo recuperado el 27 de diciembre de 2013.

<http://www.agro.unlpam.edu.ar/catedras-pdf/PARED%20CELULAR.pdf>

Andersen, N. (2007). Enzymatic Hydrolysis of Cellulose. Tesis de Doctorado. Technical University of Denmark.

Antal, M. Leesomboon, T. Mok, W. (1991). Carbohydrate Research. 217 71-85.

Asha, S. Mathew, K. Sreenivasan, P. Mohanan, V. (2006). Biomaterials Artificial Organs. 19(2) 115.

Azzam, A. M. (1989). Pretreatment of Cane Bagasse with Alkaline Hydrogen Peroxide for Enzymatic Hydrolysis of Cellulose and Ethanol Fermentation. *J. Environ. Sci. Health*, 24: 421-433.

Barros, S. PowerLabs Nitrocellulose Synthesis. Recuperado en Junio de 2013.

<http://www.powerlabs.org/chemlabs/nitrocellulose.htm>

Bicu, I. Mustata, F. (2011). Cellulose extraction from orange peel using sulfite digestion reagents. *Bioresource Technology*. 102: 10013-10019.

Bidlack, J. Malone, M. Benson, R. (1992). Molecular structure and Component Integration of Secondary Cell Walls in Plants. *Proceedings of the Oklahoma academy of science*. 72. Pp 51-56.

http://digital.library.okstate.edu/oAs/oas_htm_files/v72/p51_56nf.html

Braasch, A. Burns, C. Cox, B. Luo, J. (2008). Página referenciada del estudio de celulosa, hemicelulosa y lignina. Página recuperada en Mayo de 2014.

<http://2008.igem.org/Team:Wisconsin/Project>

Brunatti, C. Martín, A. M. Introducción a la Espectroscopía de Absorción Molecular Ultravioleta, Visible e Infrarrojo Cercano. Archivo recuperado el 14 de julio de 2014.

<http://materias.fi.uba.ar/6305/download/Espectrofotometria.pdf>

Cataño, E. (2009). Obtención y caracterización de nanofibras de celulosa a partir de desechos agroindustriales. Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia.

Clark, T. Mackie, K. (1987). Steam explosion of the soft-wood *Pinus radiata* with sulphur dioxide addition. I. Process optimization. *J. Wood Chem. Technol.* 7: 373-403.

Cortínez, V. A. (2010). Comparación en Pretratamientos en Residuos Forestales para la Producción de Bioetanol de Segunda Generación de Segunda Generación: Hidrólisis Ácida y Líquidos Iónicos. Tesis de Maestría, Universidad de Chile.

Cuervo, L. Folch, J. Quiroz, R.E. (2001). Lignocelulosa como fuente de azúcares para la producción de etanol. *Biotecnología*. V 13. 3: 11-25.

De la Torre, F. Apuntes de espectrofotometría. Archivo recuperado el 15 de Abril de 2014. Universidad de Girona.

<http://www.bioquimica.ucv.cl/paginas/central/bioquimica%20clinica/apuntes%20de%20espectrofotometria.pdf>

Dias, A. Lima, S. Pillinger, M. (2010). Ideas in Chemistry and Molecular Sciences: Advances in Synthetic Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim.

Eggeman, T. Elander, R. (2005). Process and economic analysis of pre-treatment technologies. Bioresour. Technol. 96: 2019-2025.

Espitia, H. M. (2010). Aislamiento de nanofibras de celulosa a partir de residuos agroindustriales de fique y caña de azúcar, con potencial aplicación en reforzamiento de polímeros termoplásticos. Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia.

Fan, L. Gharpuray, M. Lee, Y. (1987) In: Cellulose Hydrolysis Biotechnology Monographs. Editor (ed). Springer. Berlin. p. 57.

Fernández, G. (2008). Hidrólisis básica de ésteres (página de química orgánica recuperada en febrero de 2014). <http://www.quimicaorganica.org/esteres/449-hidrolisis-basica-de-esteres-saponificacion.html>

Flores, S. Oscar; Amaya, J. René. (2011). Estudio de ingeniería sostenible para la obtención de furfural como subproducto de la agroindustria del maíz. Tesis de licenciatura. Universidad del Salvador. <http://ri.ues.edu.sv/32/1/10136494.pdf>

Forss, K. Fremer, K.E. (2000). The nature of lignin: A different view. Capítulo de libro: Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives. Capítulo 2, pp 100-116.

González, M. (2011). Lignina: La química de la madera. Página de internet recuperada el 14 de abril de 2014.

<http://quimica.laguia2000.com/elementos-quimicos/lignina-la-quimica-de-la-madera>

Granda, R. Diana, M. Mejía, G. (2005). Utilización de residuos de plátano para la producción de metabolitos secundarios por fermentación en estado sólido con el hongo *Lentinus crinitus*. Scielo, Vitae. V 12, 2.

Grohmann, K. Cameron, R. G. Buslig, B. S. (1995). Fraction and pretreatment of orange peel by dilute acid hydrolysis. Bioresource Technology. 54: 129-141.

- Hatakka, A. (1983). Pretreatment of wheat straw by white-rot fungi for enzymatic saccharification of cellulose. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 18: 350–357.
- Hernao, L. V. Rojas, I. D. Giraldo, G. A. (2009). Cuantificación de celulosa proveniente de residuos industriales de la industria del mueble. *Revista de la Escuela de Ingeniería de los Recursos Naturales y del Ambiente (EIDENAR)*. 8: 10-14
- Holtzapple, M. Humphrey, A. Taylor, J. (1989). Energy requirements for the size reduction of poplar and aspen wood. *Biotechnol. Bioeng.* 33: 207–210.
- Jacob, N. Niladevi, K. N. (2008). Hydrolysis of pectin: An enzymatic approach and its application in banana fiber processing. *Microbiological Research*. 163: 538-544.
- Jacobsen, S. E. (2000). Cellulose and Hemicellulose Hydrolysis Models for Application to Current and Novel Pretreatment Processes. *Chemical and Biochemical Engineering*, 3: 84-86.
- Joshi, B. (2011). Lignocellulosic Ethanol Production. *Biotechnology and Molecular Review*, 6: 172-182.
- Khamesh, A. A.A G. Miccio, M. (2012). Comparison of batch, fed-batch and continuous well-mixed reactors for enzymatic hydrolysis of orange peel wastes. *Process Biochemistry*. 47: 1588-1594.
- Kilzer, F. J. y Broido, A. (1965). Speculations on the Nature of Cellulose Pyrolysis. *Pyrolytics*, 2: 151-163.
- Kirk, T. Jeffries, T. (1996) Roles for microbial enzymes in pulp and paper processing. In: *Enzymes for pulp and paper processing*. American Chemical Society. Washington DC. p. 2–14
- Levenspiel, O. (1993). *Flujo de Fluidos e Intercambio de Calor*. Ed Reverté S.A.
- Li, Y. Qin, Ch. (2012). The Study of Enzyme Hydrolysis Saccharification Process of Stems and Leaves of Banana. *Energy Procedia*. 16: 223-228.
- Luo, C. Brink, D. Blanch, H. (2002). Identification of potential fermentation inhibitors in conversion of hybrid poplar hydrolyzate to ethanol. *Biomass and Bioenergy*. 22: 125–138.
- Machado, C. M. (2010). *Situación de los Biocombustibles de 2da y 3ra Generación en América Latina y Caribe*. tesis de Maestría.
- Mackie, K. Brownell, H. (1985) Effect of sulphur dioxide and sulphuric acid on steam explosion of aspenwood. *J. Wood Chem. Technol.* 5: 405–425.

- McMurry, J. (2008). Química Orgánica. 7ma Edición. Ed. Cengage Learning.
- Memon, J. R et al (2008). Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 66: 260-265.
- Miller, G. L. (1959) Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. *Analytical Chemistry*. 31: 426-428.
- Millet, M. A., Baker, J. y Scatter L. D. (1976). Physical and Chemical Pretreatment for Enhancing Cellulose Saccharification. *Biotechnology and Bioengineering*, 6: 125-153.
- Morán, J. Alvarez, V. (2008). Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. V 15. p. 149–159.
- Oberoi, H. S. Sandhu, S. K. Vadlani, P. V. (2012). Statistical optimization of hydrolysis process for banana peels using cellulolytic and pectinolytic enzymes. *Food and Bioproducts Processing*. 90: 257-265.
- Olvera, P. (2003). Aislamiento de levaduras que tengan la capacidad para degradar la lignina y búsqueda de algunos genes implicados en dicha degradación. Tesis de maestría. Universidad de las Américas Puebla.
- Pérez, I. Carpitia, A. (2006). Las β -Galactosidasas y la dinámica de la pared celular. *Scielo Interciencia*. 7.
- Peri, S. (2006) Kinetic Investigation and Modeling of Cellulase Enzyme Using Non-Crystalline Cellulose and Cello-Oligosaccharides. Tesis de Maestría, Osmania University.
- Pezoa, C. Ricardo. (2010). Estudio de pretratamiento con ácido diluido y líquidos iónicos en residuos agrícolas para la producción de bioetanol de segunda generación. Tesis de maestría. Facultad de ciencias físicas y matemáticas. Universidad de Chile
- Prado, M. Anzaldo, J. Becerra, B. (2012). Caracterización de mazorca de maíz y de bagazo de caña para la elaboración de una pulpa celulósica mixta. *Madera y Bosques*. V 18. 3: pp. 37-51.
- Reddy, N. Yang, Y. (2007). Structure and Properties of Natural Cellulose Fibers Obtained from Sorghum Leaves and Stems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 55: 5569-5574.
- Sádaba, Irantzu. (2012). Catalizadores para biorefinería: Obtención de furfural y su transformación a productos de condensación aldólica. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma de Madrid.

<http://digital.csic.es/bitstream/10261/44592/1/S%C3%A1daba%20Zubiri,%20I. Tesis 2012.pdf>

San Juan del Ángel, E., (2012). Bases Generales Para el Desarrollo de Tecnología del Proceso de Hidrólisis de Celulosa para la Obtención de Etanol. Tesis de Maestría, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación, SAGARPA Recuperado en Marzo de 2013.

http://www.siap.gob.mx/index.php?option=com_wrapper&view=wrapper&Itemid=350

Solís, S. et al (2009). Hydrolysis of orange peel by a pectin lyase-overproducing hybrid obtained by protoplast fusion between mutant pectinolytic *Aspergillus flavipes* and *Aspergillus niveus* CH-Y-1043. *Enzyme and Microbial Technology*. 44: 123-128.

Sun, Y. Cheng, J. (2001). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*. 83: 1-11.

Torres, N. (2006). Determinación del potencial nutritivo y nutracéutico de cuatro cultivares de torta de árbol. Tesis de doctorado. Escuela Superior Técnica de Chimborazo.

Trung, T. P. Leclerc, D. F. (2002). ES. Patent No. 2 237 487, Madrid: Oficina Española de Patentes y Marcas.

Vidal, P. F. y Molinier, J. (1988), Ozonolysis of Lignin, Improvement of in Vitro Digestibility of Poplar Sawdust. *Biomass*, 16: 1-17.

Villamizar R. (2010), Modelos y modelamiento matemático

<http://www.matematicas.uis.edu.co/~elderj/>

Waldorf, S. (2008). Sugarcane bagasse: How easy is it to measure its constituents?. *Proc. S Afr. Sug. Technol Ass.* 81: 266-273.

Xiang, Q., Kim, J. S. (2003). A Comprehensive Kinetic Model for Dilute-Acid Hydrolysis of Cellulose. *Applied Biochemistry and Biotechnology*., 3: 105-108.

Ysambertt, F. Delgado, N. González, T. (2009). Reacciones de esterificación-sulfonación asistidas por microondas de ligninas kraft: Influencia de los cambios estructurales sobre la tensión superficial. *SciELO, Ciencia*. V 17. 3.

Zeitsch, K. 2000. The chemistry and technology of furfural and its many by-products. Elsevier Science.

Zhao, X. Cheng, K. Liu, D. (2009) Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 82: 815–827.