



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

MODELAMIENTO DE UN REACTOR PERCOLADOR PARA LA HIDRÓLISIS DE LA HOJA DE MAZORCA

Dayanna Vanessa Gilon Salazar

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química
Manizales, Colombia

2022

MODELAMIENTO DE UN REACTOR PERCOLADOR PARA LA HIDRÓLISIS DE LA HOJA DE MAZORCA

Dayanna Vanessa Gilon Salazar

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Química – Ingeniería Química

Director:

PhD. Javier Fontalvo Álzate

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías - GIANT

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química

Manizales, Colombia

2022

Prefacio

Esta disertación fue escrita como un requisito parcial para el título de Magister en ingeniería (MSc) - Ingeniería Química. Este proyecto fue llevado a cabo desde mayo de 2019 hasta noviembre de 2022. Esta tesis fue elaborada en el Grupo de Investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías (GIANT) en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales.

Primero, quisiera agradecer infinitamente a mi director el Profesor Javier Fontalvo por su acompañamiento, motivación y paciencia a lo largo de este trabajo de maestría más allá de su labor docente, por creer en mis capacidades y mi talento y haberme motivado constantemente a dar lo mejor de mí misma.

Agradezco a mi familia por estar conmigo en los buenos momentos, pero también apoyarme en los momentos difíciles durante toda esta travesía. Gracias a mi madre Marieta, que me escuchaba en cualquier momento todas mis preocupaciones y me alentaba a no rendirme, a mi padre Humberto y a mi hermana Daniela que siempre estuvieron ahí para apoyarme, que los logros que he cosechado les llenen de orgullo. Agradezco a mi esposo Juan Camilo y a mi hijo Juan Sebastián por su paciencia, amor y dedicación que tienen conmigo todo el tiempo. Ellos son Los mayores admiradores que tengo de mi trabajo científico.

Agradezco a mis compañeros y cómplices en el desarrollo de este trabajo Valentina Males, Sergio Llano, Camila Giraldo, Sofia Tamayo, Isabella Suarez, Julio Sánchez, a mis compañeros de laboratorio por las risas, las discusiones y los buenos momentos de esta travesía, y a todas las personas que en algún momento de sus vidas aportaron un granito de arena para culminar esta meta.

Dayanna Vanessa Gilon Salazar
Manizales, noviembre 2022

Resumen

Modelamiento de un reactor percolador para la hidrólisis de la hoja de mazorca

El desarrollo de nuevos procesos es un tema de gran interés para la ingeniería de reactores, ya que se hace necesario mejorar e implementar nuevas prácticas en la industria que garanticen un futuro sostenible mediante la transformación de diferentes materiales. En general, la aplicabilidad de estos procesos a escala comercial está limitada por la complejidad de las reacciones en serie que se dan y las tecnologías de baja eficiencia, lo que conduce a que sean económicamente inviables. Por lo tanto, es necesario un profundo conocimiento del proceso y su operatividad para proponer tecnologías innovadoras que contribuyan a superar las restricciones mencionadas, mejorando así la incorporación de nuevos procesos para la transformación de materiales lignocelulósicos. En esta disertación, se desarrolló un nuevo concepto de reactor percolador para la producción y extracción de azúcares como: xilosa, glucosa, manosa, arabinosa y galactosa o subproductos como el furfural. Este proceso se desarrolló utilizando desechos biodegradables como la hoja de mazorca debido a que es un material económico y de alta disponibilidad en Colombia.

El análisis del reactor se realizó en tres etapas: el modelamiento del reactor percolador mediante el software de Matlab® y la integración de este modelamiento con sección experimental para obtener los parámetros cinéticos que modelan la hidrólisis de la hemicelulosa y finalmente optimización de las concentraciones de los azúcares.

En la etapa del modelamiento del reactor percolador, se obtuvieron las ecuaciones del balance de masa que predecían las concentraciones de los productos y subproductos de la descomposición de la hemicelulosa de la hoja de mazorca. Para la obtención del modelamiento se realizó una caracterización del material lignocelulósico, obteniendo así los porcentajes de hemicelulosa, celulosa y lignina presentes en la materia para ser adaptados al modelo. El modelamiento del reactor percolador se desarrolló mediante el software Matlab®, utilizando una subrutina de optimización global y el comando `fmincon` para minimizar la función objetivo que consistía en minimizar la sumatoria de los residuales al cuadrado.

Una vez obtenido el modelamiento, éste se ajustó con los resultados de los datos experimentales de la hidrólisis de la hoja de mazorca. El ajuste del modelo del reactor percolador se realizó mediante un diseño secuencial obteniéndose la estimación de parámetros cinéticos, para esto primero se seleccionó las condiciones iniciales experimentales, luego se ajustaron los parámetros, seguidamente se utilizó el modelo secuencial para la predicción de nuevas condiciones de operación. Se hizo necesario la verificación de la calidad de la predicción del modelo (varianza de los parámetros del modelo), donde la varianza se ajustó a un valor máximo del 6%, para termina el proceso de ajuste.

Finalmente, con los parámetros cinéticos ajustados, se optimizaron las ecuaciones de los balances que mostraban el comportamiento de la producción de azúcares para obtener concentraciones máximas de xilosa y furfural, por medio de nuevas rutinas de software Matlab®, con el comando fmincon. La productividad del sistema fue más alta que la obtenida en otros reactores para hidrólisis de este tipo de materiales. El desempeño obtenido con estos reactores muestra el potencial de la tecnología desarrollada y es la fuerza impulsora para continuar investigando la optimización de los procesos.

Palabras clave: Reactor percolador, Hoja de mazorca, materiales lignocelulósicos, xilosa, furfural.

Abstract

Modeling of a trickling filter reactor for the hydrolysis of corncob leaf.

The development of new processes is a topic of great interest for reactor engineering, since it is necessary to improve and implement new practices in the industry that guarantee a sustainable future through the transformation of different materials. The applicability of these processes on a commercial scale is limited by the complexity of the series reactions involved and the low efficiency technologies, which leads to their economic unfeasibility. Therefore, a deep knowledge of the process and its operability is necessary to propose innovative technologies that contribute to overcome the mentioned restrictions, thus improving the incorporation of new processes for the transformation of lignocellulosic materials. In this dissertation, a new concept of percolator reactor was developed for the production and extraction of sugars such as xylose, glucose, mannose, arabinose and galactose or by-products such as furfural. This process was developed using biodegradable wastes such as corncob leaves because it is an inexpensive and highly available material in Colombia.

The reactor analysis was carried out in three stages: modeling of the percolator reactor using Matlab® software and integration of this modeling with experiments to get the kinetic parameters that model the hydrolysis of hemicellulose and finally optimization of the product concentrations.

In the modeling stage of the percolator reactor, mass balance equations were derived to predict the concentrations of the products and by-products from the decomposition of the hemicellulose of the corncob leaf. For the simulation model, a characterization of the lignocellulosic material was performed to measure the percentages of hemicellulose, cellulose, and lignin present in the material to be included in the model. The modeling of the percolator reactor was developed using Matlab® software, using a global optimization subroutine and the `fmincon` command to minimize the objective function that consisted of minimizing the sum of the squared residuals.

The simulation model was adjusted with the results of the experimental data of the hydrolysis of the cob leaf. The parameters were fitted by a sequential design of experiments, first the initial experimental conditions were selected, then the parameters were adjusted, then the sequential model was used for the prediction of new operating

conditions for the next experimental. It was necessary to verify the quality of the model prediction (variance in the model parameters). The variance was adjusted to a value of 5%. Finally, with the model of the percolator reactor, the operating conditions were optimized to attain maximum concentrations of xylose and furfural. The productivity of the percolator reactor is higher than the one reached by other reactors for hydrolysis of this type of materials. The performance of a percolator reactor is superior to the conventional batch and plug flow reactors.

Key words: trickling filter reactor, cob leaf, lignocellulosic materials, xylose, furfural.

Contenido

	Pág.
Resumen	VII
Abstract	X
Contenido	XIII
Lista de figuras	XVI
Lista de tablas	XVIII
1. Introducción	2
1.1 Energías renovables: biomasa	2
1.1.1 Origen y clasificación de la biomasa	3
1.1.2 Aprovechamiento de biomasa.....	4
1.1.3 Ventajas e inconvenientes de la biomasa	6
1.2 Residuos lignocelulósicos	7
1.2.1 Composición de los residuos lignocelulósicos	7
▪ Celulosa	7
▪ Hemicelulosa	8
▪ Lignina.....	9
▪ Extractos.....	10
▪ Cenizas	10
1.2.2 Aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos	10
1.3 Residuo de la hoja de mazorca	12
1.3.1 Producción.....	13
1.3.2 Características físicas y químicas.....	14
1.3.3 Posibles usos del residuo	15
1.4 Pretratamiento de residuos lignocelulósicos.....	15
1.4.1 Pretratamientos físicos	16
▪ Pulverización mecánica	16
▪ Pirólisis	16
▪ Irradiación.....	17
1.4.2 Pretratamientos fisicoquímicos	17
▪ Explosión con vapor	17
▪ AFEX (Ammonia freeze/fiber explosion/expansion)	17
▪ Explosión con CO ₂	18
1.4.3 Pretratamientos químicos	18
▪ Hidrólisis alcalina	18
▪ Delignificación oxidativa.....	19
▪ Hidrólisis ácida concentrada	19

▪	Hidrólisis ácida diluida	19
▪	Proceso Organosolv	20
▪	Agua líquida comprimida caliente - LHW (Liquid hot water).....	21
1.5	Pretratamiento con líquidos iónicos	21
1.6	Pretratamiento con sulfito - SPORL	22
1.7	Pretratamiento biológico	22
1.8	Procesos de transformación de la biomasa lignocelulósica.....	23
1.8.1	Hidrólisis con ácido concentrado	23
1.8.2	Hidrólisis con ácido diluido	24
1.8.3	Hidrólisis enzimática.....	25
1.9	Productos principales a partir de la transformación de la biomasa lignocelulósica 26	
1.9.1	Productos a partir de la transformación de hemicelulosa.....	27
1.9.2	Productos a partir de la transformación de celulosa	28
1.9.3	Productos a partir de la transformación de la lignina	29
1.10	Productos de descomposición a partir de la transformación de la biomasa lignocelulósica	29
1.11	Hidrólisis ácida aplicada en diferentes reactores industriales.....	31
1.11.1	Hidrólisis ácida de materiales lignocelulósicos en reactores por lotes y de flujo pistón	31
1.11.2	Reactor de extrucción.....	32
1.11.3	Reactor percolador	33
1.11.4	Operación en continuo del reactor percolador mediante el concepto reactores de lecho móvil simulado.....	35
1.12	Motivación, hipótesis y objetivos	37
1.12.1	Motivación	37
1.12.2	Hipótesis	39
1.12.3	Objetivos	39
2.	Caracterización fisicoquímica de la hoja de mazorca	41
2.1	Materiales y Métodos	41
2.1.1	Materia prima	41
2.1.2	Preparación de la muestra	42
2.1.3	Determinación de sólidos totales	44
2.1.4	Determinación de cenizas	45
2.1.5	Determinación de extractos	46
2.1.6	Determinación de carbohidratos estructurales.....	48
2.2	Análisis y discusión de resultados.....	52
2.3	Conclusión	54
3.	Modelamiento y ajuste de parámetros del modelo de un reactor percolador ...	56
3.1	Cinética de la reacción.....	56
3.2	Modelo del Reactor Percolador.....	57
3.2.1	Balances másicos globales	57
3.2.2	Resumen de los balances finales del Modelo del reactor percolador.....	67
3.3	Ajuste de los parámetros del modelo de un reactor percolador.....	70
3.3.1	Metodología experimental	72
3.3.2	Parámetros cinéticos ajustados para la hidrolisis	75
3.4	Discusión y análisis de resultados	78
3.5	Conclusión	80

4. Análisis del desempeño y optimización de un reactor percolador partir de la hidrólisis de la hoja de mazorca.....	83
4.1 Análisis del comportamiento del reactor	85
4.2 Optimización de las concentraciones de xilosa y furfural en el reactor percolador	90
4.2.1 Optimización de la producción de Xilosa	90
▪ Optimización de la concentración de xilosa	90
▪ Optimización de la concentración de xilosa para el caso Aprox2	91
4.2.2 Optimización de la producción de furfural	93
4.3 Discusión y análisis de resultados	94
4.4 Conclusiones.....	97
5. Perspectivas de desarrollo	99
A. Anexo: Caracterización del material lignocelulósico	103
B. Anexo: Diseño experimental para el ajuste cinético del reactor percolador ...	104
Bibliografía	109

Lista de figuras

Figura 1-1 Escenario de explotación y producción nacional de recursos energéticos primarios en el año 2020 - 2050.....	2
Figura 1-2 Tipos de biomasa.....	3
Figura 1-3 Consumo mundial de recursos fósiles 1980-2030.....	5
Figura 1-4 Procesos de transformación de la biomasa.....	6
Figura 1-5 Componentes de materiales lignocelulósicos.....	7
Figura 1-6 Molécula de celulosa	8
Figura 1-7 Tipos de celulosa	8
Figura 1-8 Monosacáridos de azúcar	9
Figura 1-9 Representación esquemática de la lignina	9
Figura 1-10 Vías de aprovechamiento de los residuos Lignocelulósicos.....	12
Figura 1-11 Hoja de mazorca.....	12
Figura 1-12 Producción total del Maíz y proyección para el 2030	14
Figura 1-13 Proceso simplificado de hidrólisis con ácido concentrado	24
Figura 1-14 Proceso simplificado de hidrólisis con ácido diluido.	25
Figura 1-15 Proceso de hidrólisis enzimática	25
Figura 1-16 Productos principales de la transformación de la biomasa	27
Figura 1-17 Productos de descomposición a partir de la transformación de la biomasa lignocelulósica.....	30
Figura 1-18 Configuraciones de tornillos y temperaturas de barril en sectores de pretratamiento para pretratamiento continuo con doble.	32
Figura 1-19 Configuración de un reactor percolador.	34
Figura 1-20 Generación de picos de concentración de diferentes productos (Xilosa, Azúcares y Furfural) en un reactor percolador.	35
Figura 1-21 Diseño del reactor percolador acoplado al concepto de reactores de lecho móvil.	36
Figura 2-1. Material lignocelulósico utilizado hojas de mazorca.	42
Figura 2-2 Análisis diferencial para la hoja de mazorca	44
Figura 3-1 Montaje del reactor percolador.....	56
Figura 3-2 Diagrama de flujo para la configuración experimental del Reactor Percolador	73
Figura 3-3 Hidrolisis de la hoja de mazorca, experimento 1 (Tabla 1)	74
Figura 3-4 Hidrolisis de la hoja de mazorca, experimento 2 (Tabla 1)	74
Figura 3-5 Hidrolisis de la hoja de mazorca, experimento 3 (Tabla 1)	75

Figura 3-6 Hidrolisis de la hoja de mazorca, experimento 3 (Apéndice B)	76
Figura 3-7 Ajuste secuencia obtenido para el factor pre-exponencial (Tabla 2)	77
Figura 3-8 Ajuste secuencial obtenido para la energía de activación (Tabla 2)	77
Figura 3-9 Ajuste secuencial obtenido para el exponente de la fracción ácida (Tabla 2)	77
Figura 4-1 Hidrolisis de la hoja de mazorca, experimento 6 (Apéndice B)	84
Figura 4-2 Variación de la concentración de la xilosa en función de la concentración de ácido y flujo de inyección con temperatura constante (130°C).....	86
Figura 4-3 Variación de la concentración de furfural en función de la concentración de ácido y flujo de inyección con temperatura constante (130°C).....	86
Figura 4-4 Variación de la concentración de azúcares en función de la concentración de ácido y flujo de inyección con temperatura constante (130°C).....	87
Figura 4-5 Variación de la concentración de la xilosa en función de la concentración de ácido, flujo de inyección y temperatura.....	88
Figura 4-6 Variación de la concentración de furfural en función de la concentración de ácido, flujo de inyección y temperatura.....	89
Figura 4-7 Variación de la concentración de azúcares en función de la concentración de ácido, flujo de inyección y temperatura.....	89
Figura 4-8 Hidrólisis de la hoja de mazorca para la maximización de la obtención de xilosa (Tabla 1).....	91
Figura 4-9 Hidrólisis de la hoja de mazorca para la maximización de la obtención de xilosa minimizando la degradación	92
Figura 4-10 Hidrólisis de la hoja de mazorca para la maximización de la concentración de productos de degradación minimizando la concentración de la xilosa	94

Lista de tablas

Tabla 1-1 Tipo de biomasa agrícola según su composición.	4
Tabla 1-2 Composición en azúcares, lignina y cenizas de algunos materiales.....	10
Tabla 1-3 Principales productos y aplicaciones de los materiales lignocelulósicos.	10
Tabla 1-4 Características químicas de la hoja de mazorca a nivel mundial.....	14
Tabla 1-5 Azúcares a partir de la transformación de hemicelulosa.....	27
Tabla 1-6 Transformación de celulosa a glucosa	29
Tabla 1-7 Productos a partir de descomposición de los azúcares.....	30
Tabla 2-1 Fracción de partículas finas y gruesas de la hoja de mazorca.....	43
Tabla 2-2 Análisis del tamaño de partícula para los materiales lignocelulósicos escogidos.	43
Tabla 2-3 Análisis del porcentaje de sólidos totales en el material lignocelulósico.	45
Tabla 2-4 Porcentaje de cenizas para el material lignocelulósico.....	46
Tabla 2-5 Concentración de azúcares en los extractos.	48
Tabla 2-6 Porcentaje de extraíbles del material lignocelulósico.	48
Tabla 2-7 Porcentaje de residuo insoluble en ácido (AIR), % de lignina insoluble en ácido (AIL), % de lignina soluble en ácido (ASL), % Lignina libre de extractos y %Lignina como se recibió en el material.	51
Tabla 2-8 % de recuperación de azúcares (%Razúcar).	51
Tabla 2-9 Concentración de azúcar polimérico, % azúcar libre de extractos y % de azúcar como se recibió, para el material lignocelulósico estudiado.	52
Tabla 2-10 Composición de la hoja de mazorca en base seca y los tallos de yuca en base libre de extractos.....	52
Tabla 2-11 Porcentajes de composición de diferentes tipos de hoja de mazorca en base seca.	53
Tabla 3-1 Condiciones experimentales para la estimación de parámetros iniciales	73
Tabla 3-2 Parámetros cinéticos ajustados en cada una de las secuencias experimentales.	76
Tabla 3-3 Datos estadísticos calculados para el análisis de los datos experimentales....	76
Tabla 3-4 Comparación los resultados cinéticos obtenidos experimentalmente con los reportados para la hidrólisis de la hoja de mazorca.	79
Tabla 4-1 Condiciones experimentales para maximización de la concentración de xilosa	90

Tabla 4-2 Condiciones experimentales para maximización de la concentración de xilosa y minimizar su degradación.....	92
Tabla 4-3 Condiciones experimentales para maximización del pico de concentración de furfural y minimizar la producción de xilosa	93
Tabla 4-4 Concentración de xilosa, azúcares y productos de degradación en tipos de hoja de mazorca en base seca.	96

1.Introducción

1.1 Energías renovables: biomasa

Colombia goza de territorios ricos energéticamente tanto en combustibles fósiles como en recursos renovables. La explotación y producción energética está compuesta en un 93% en recursos primarios de origen fósil, un 4% de hidroenergía y un 3% entre biomasa y residuos (Ministerio de minas y energía, 2015). (Ver Figura 1-1).

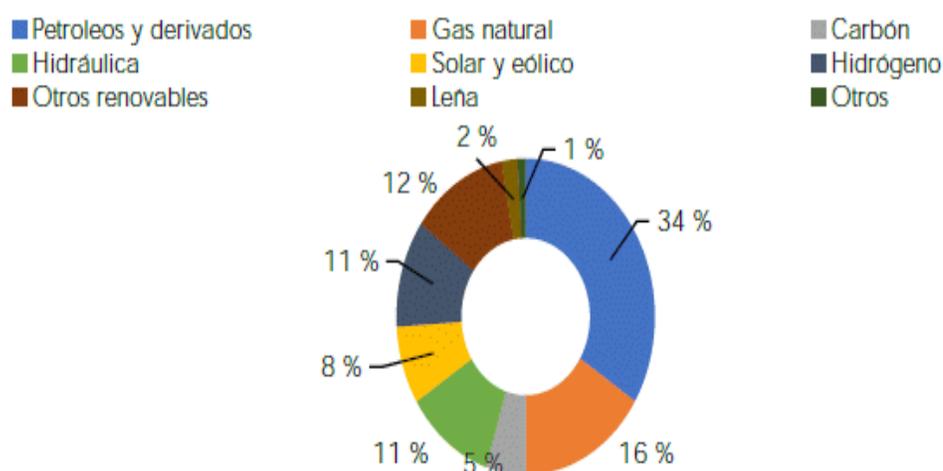


Figura 1-1 Escenario de explotación y producción nacional de recursos energéticos primarios en el año 2020 - 2050.

tomado de: (Departamento Nacional de Planeación, 2022).

La energía acumulada por la biomasa viene dada por el sol por medio del proceso denominado fotosíntesis, las plantas absorben energía lumínica del sol, agua del suelo y el CO₂ de la atmósfera, almacenándolas y transformándolas en energía y liberando oxígeno durante el mismo proceso, una vez completado este proceso los animales

incorporan y transforman esta energía al alimentarse de las plantas, generando productos que se consideran residuos, pero que pueden ser utilizados como recursos energéticos. El uso de los combustibles fósiles ya no genera un desarrollo adecuado y sostenible (Macho González, 2020). Los recursos energéticos renovables han generado un gran interés en la comunidad internacional durante las últimas décadas ya que pueden ser amigables con el medio ambiente. La biomasa proviene de fuentes como desechos orgánicos, plantas de tratamiento de agua residuales, residuos industriales y agrícolas, que pueden ser utilizados para la producción de biocombustibles y otros productos de alto interés comercial (Macho González, 2020). Sin embargo, para hacer viable el uso de estos recursos a gran escala, se deben desarrollar y optimizar las tecnologías que se tienen (pirólisis, gasificación, fermentación, hidrólisis, etc.) haciendo que la biomasa sea competitiva como fuente alternativa de energía al uso de combustibles fósiles.

1.1.1 Origen y clasificación de la biomasa

La biomasa puede ser de origen natural o residual, esta puede ser utilizada como una de las principales fuentes energéticas, sin embargo, su aprovechamiento no debe ser excesivo, ya que podría originar una rápida degradación de los ecosistemas naturales (Lucas H. A, 2012). La biomasa residual, es considerada como un residuo en los diferentes procesos del sector agrícola, forestal e industrial. Hay diferentes clasificaciones de biomasa, como se observa en la Figura 1-2.

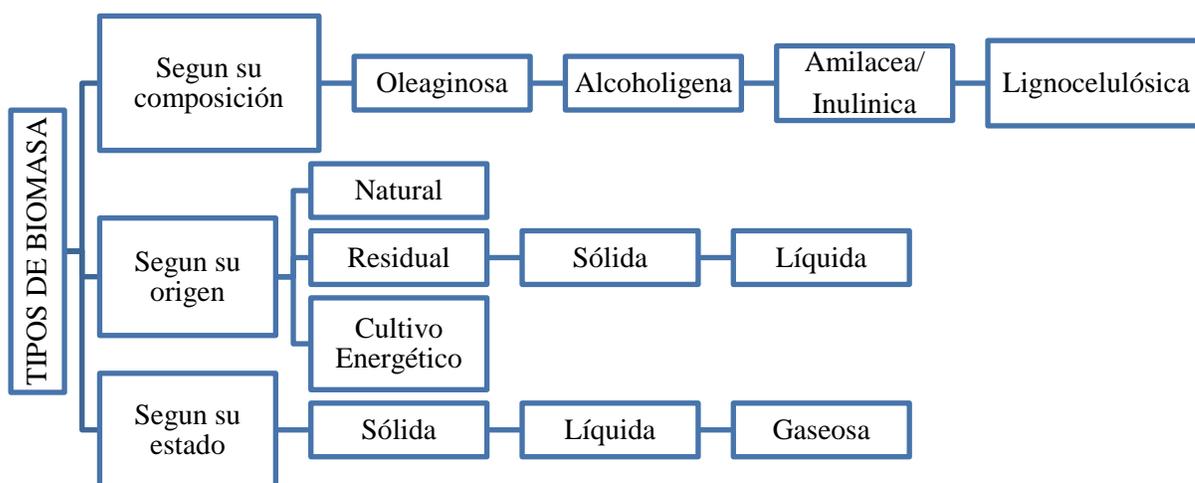


Figura 1-2 Tipos de biomasa.

tomado de: (Lucas H. A, 2012).

En la tabla 1-1 se puede observar la clasificación de la biomasa según su composición:

Tabla 1-1 Tipo de biomasa agrícola según su composición.

TIPO	SUSTANCIA BIOORGÁNICA		EJEMPLOS
LIPIDOS			
Oleaginosa			Semilla de girasol, soja, maíz, lino, almendro.
HIDRATOS DE CARBONO			
Alcoholígena	Monosacáridos	Glucosa Fructosa	Pulpa de fruta.
	Disacáridos	Sacarosa	Caña de azúcar, sorgo dulce, remolacha.
Amilácea/Inulínica	Polisacárido	Insulina	Tubérculo de patata, rizoma de dalia y achicoria.
		Almidón	Grano de cereal y tubérculo de patata.
lignocelulósica	Polisacáridos	Hemicelulosa	Madera en general.
		Celulosa	Residuos lignocelulósicos.

Tomada de: (Lucas H. A, 2012)

1.1.2 Aprovechamiento de biomasa

El planeta depende de la utilización de recursos fósiles para satisfacer sus necesidades energéticas. Se tiene diferentes productos como polímeros, resinas, textiles, lubricantes, fertilizantes, etc. que se derivan de recursos fósiles, lo que ha ocasionado que el consumo de este recurso en el mundo se aumente en un cincuenta por ciento, esperando que el mundo necesite aproximadamente 600×10^{15} Btu de recursos fósiles hacia el 2030, (Romanelli et al., 2017) como se muestra en la Figura 1-3.

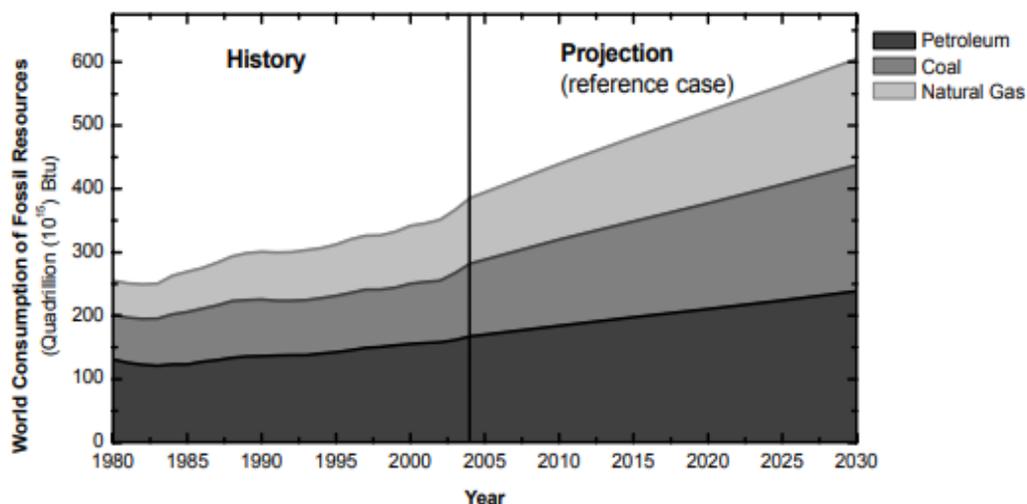


Figura 1-3 Consumo mundial de recursos fósiles 1980-2030

Tomado de:(International Energy Outlook, 2007).

Sin embargo, a pesar de su uso los recursos fósiles éstos no son renovables y su disponibilidad es decreciente a medida que pasa el tiempo. Por lo que ha obligado al mundo a cambiar su conciencia ambiental por medio de recursos alternativos para sustituir los fósiles (Venkata P. Soudham, 2015), entre estas alternativas se tiene la biomasa como candidata principal por ser un recurso renovable de carbono fijo, que es fundamental para la producción de combustible de transporte líquido de hidrocarburos convencionales y productos petroquímicos (Romanelli et al., 2017).

En la Figura 1-4 se muestran los principales procesos de obtención de energía a partir de la biomasa, y dependiendo del desarrollo tecnológico se obtiene su producto final (Pérez C., 2018):

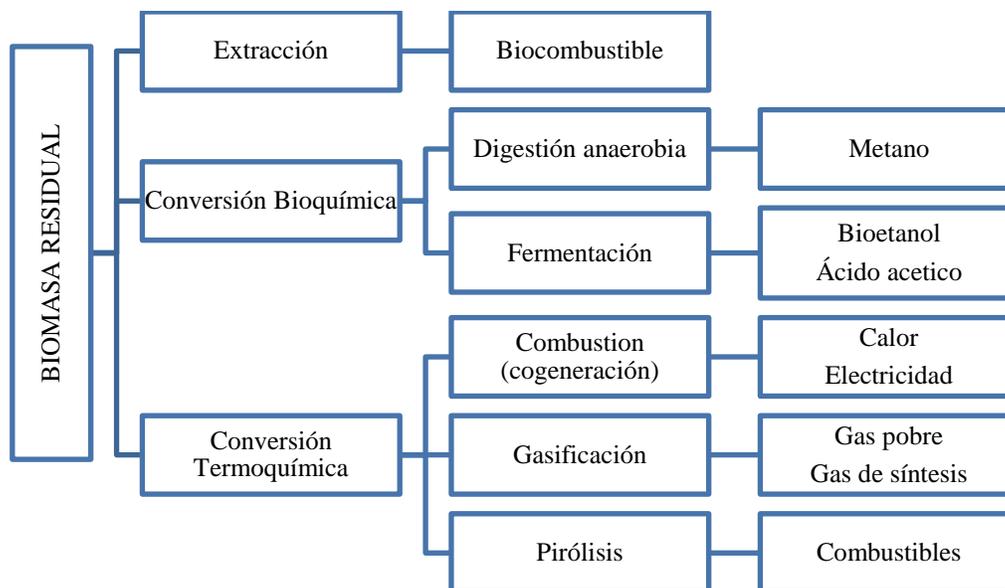


Figura 1-4 Procesos de transformación de la biomasa.

Tomado de: (Pérez C., 2018).

1.1.3 Ventajas e inconvenientes de la biomasa

Entre las ventajas de la biomasa se encuentra su carácter renovable, su capacidad de almacenar la energía solar en forma de energía reutilizable y su capacidad de reducir la contaminación atmosférica. La combustión de la biomasa y sus derivados produce menores cantidades de óxidos de nitrógeno y de azufre, desprendiendo cantidades bajas de CO₂ a comparación de otros combustibles que están siendo comercializados. La producción de biomasa contribuye a la fijación del CO₂ evitando el efecto invernadero (Ruiz Bermejo, 2013).

Sin embargo, la biomasa también tiene inconvenientes, entre los principales se tiene: bajo rendimiento de conversión y necesidad de gran superficie de cultivo. Tiene un elevado costo de producción y procesamiento (triturar, moler, secar, compactar, etc.). Se encuentra muy dispersa en el espacio y ocupa un gran volumen en estado fresco, con los inconvenientes de recolección, transporte y almacenamiento, a lo anterior se le suma el hecho de que muchos de los campesinos utilizan este tipo de residuos con uso comercial y cultural haciendo que la disponibilidad de la biomasa sea aún más baja (Moshinsky, 2018). Finalmente, para que la biomasa pueda contribuir a cubrir la alta demanda

energética que se requiere, es primordial incrementar el cultivo de los bosques para lograr su obtención (Chávez-sifontes, 2019; Thumma & Sheri, 2015).

1.2 Residuos lignocelulósicos

Los residuos lignocelulósicos son materia prima renovable y abundante, la cual puede ser aprovechada. En la Figura 1-5 se indican los principales componentes de los residuos lignocelulósicos, entre los principales se encuentra celulosa, hemicelulosa y lignina (Venkata P. Soudham, 2015).

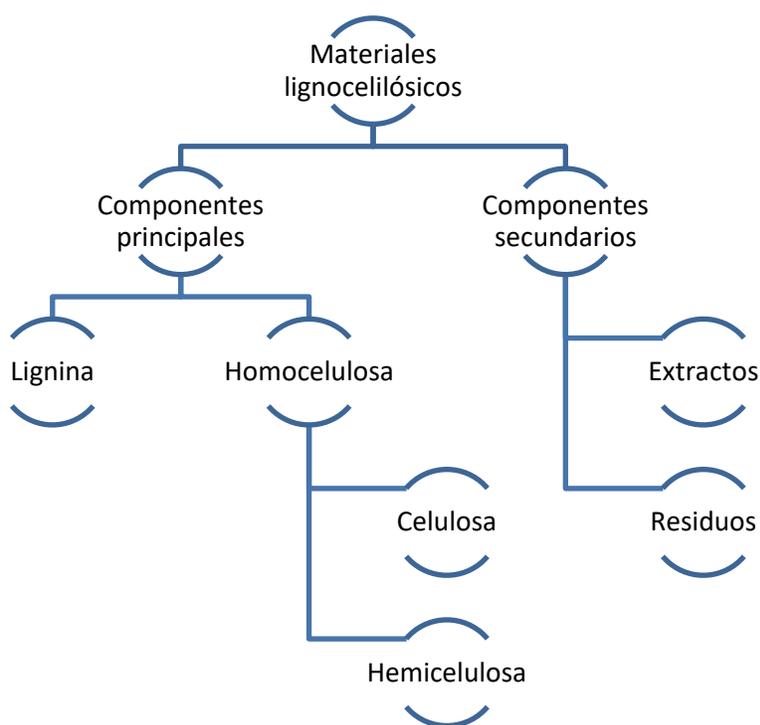


Figura 1-5 Componentes de materiales lignocelulósicos

tomado de:(Macho González, 2020).

1.2.1 Composición de los residuos lignocelulósicos

- Celulosa

La celulosa, se caracteriza por ser el principal componente de la pared celular vegetal, es un polisacárido de condensación lineal de alto peso molecular que consta de varias unidades de celobiosa repetidas (Figura 1-6). Esta molécula es insoluble en agua y en solventes orgánicos, además de tener regiones amorfas, no cristalinas y fácilmente

degradables, muchas propiedades de la celulosa dependen del diámetro de partícula que ésta tenga (Venkata P. Soudham, 2015).

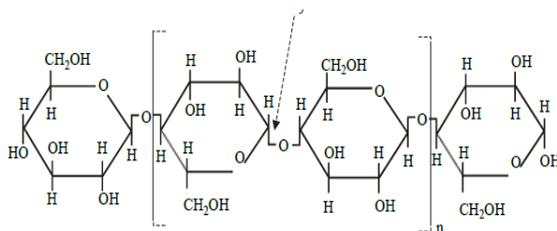


Figura 1-6 Molécula de celulosa

Tomado de (Romero, 2003)

A pesar de que la mayoría de las regiones de la celulosa son amorfas, también hay zonas ordenadas, por lo general sucede en los enlaces de hidrógeno fuertes en donde su estructura es cristalina. Por lo que existen dos tipos de celulosa, la primera denominada celulosa cristalina y otra celulosa amorfa, (Figura 1-7). El grado de cristalinidad de la celulosa depende del residuo lignocelulósico que se esté estudiando (Venkata P. Soudham, 2015).

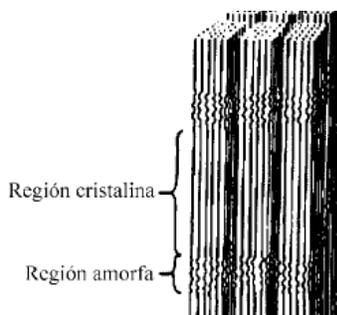


Figura 1-7 Tipos de celulosa

Tomado de: (Romero, 2003).

- Hemicelulosa

La hemicelulosa es el segundo componente principal de la pared celular vegetal. La hemicelulosa es un grupo diverso de polímeros de azúcares heterogéneos ramificados y lineales de cadena corta, compuestos por cinco azúcares diferentes: arabinosa, galactosa, glucosa, manosa y xilosa (Figura 1-8). La hemicelulosa puede contener pequeñas

cantidades de otros azúcares, ácidos orgánicos como el ácido acético, galacturónico y ferúlico y los grupos acetilo pueden sustituirse parcialmente por los grupos hidroxilo de azúcares (Venkata P. Soudham, 2015).

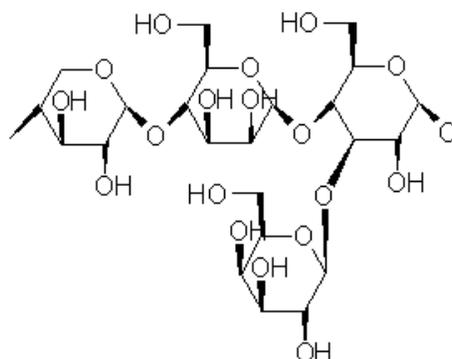


Figura 1-8 Monosacáridos de azúcar

Tomado de: (Venkata P. Soudham, 2015)

- Lignina

La lignina es un polímero complejo irregular, amorfo y altamente ramificado (Figura 1-9). La composición de la lignina varía según la fuente de lignocelulosa. En las células vegetales, la lignina es un agente fortalecedor, que une las células, fibras y vasos, además de llenar espacios vacíos entre la celulosa, la hemicelulosa y otros componentes de la pared celular. Por lo tanto, la lignina tiene un papel importante en el desarrollo de las células vegetales, protegiendo a las plantas de los ataques de patógenos e insectos (Mussatto, 2014).

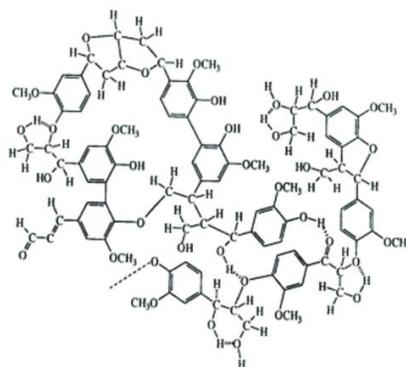


Figura 1-9 Representación esquemática de la lignina

Tomado de: (Mussatto, 2014)

- **Extractos**

Los residuos lignocelulósicos también tienen otros componentes secundarios, en menor proporción, son compuestos orgánicos, extraíbles mediante diversos disolventes, denominados extractos. Los extractos, son componentes no estructurales, que están constituidos por pectinas, grasas, terpenos, fenoles, taninos, etc.; aunque también puede haber ácidos orgánicos como el ácido urónico (Mussatto, 2014).

- **Cenizas**

Las cenizas de materiales lignocelulósicos son sustancias inorgánicas que se pueden determinar por incineración del material. Fundamentalmente las cenizas están compuestas por sales inorgánicas de calcio, potasio y magnesio, así como también sílice. Las cenizas ocupan un porcentaje entre el 1 – 15 % aproximadamente del peso seco de los materiales lignocelulósicos (Mussatto, 2014).

1.2.2 Aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos

Los residuos lignocelulósicos están constituidos principalmente por polisacáridos (celulosa, hemicelulosa, etc.), los cuales son hidrolizados dando como resultado una solución rica en azúcares. En la Tabla 1-2 se indica rangos de contenido en azúcares de diversos materiales, además del contenido en lignina y cenizas (U.S. Department of Energy, 2017).

Tabla 1-2 Composición en azúcares, lignina y cenizas de algunos materiales.

Tipo de material	% Hexosas	% Pentosas	% Lignina	% Cenizas
Madera blanda	41-57	8-12	24-27	0.1-0.4
Madera dura	39-50	18-28	15-28	0.3-1
Residuos agrícolas	30-42	12-39	11-29	2-18

Tomada de:(Rosillo-Calle et al., 2010).

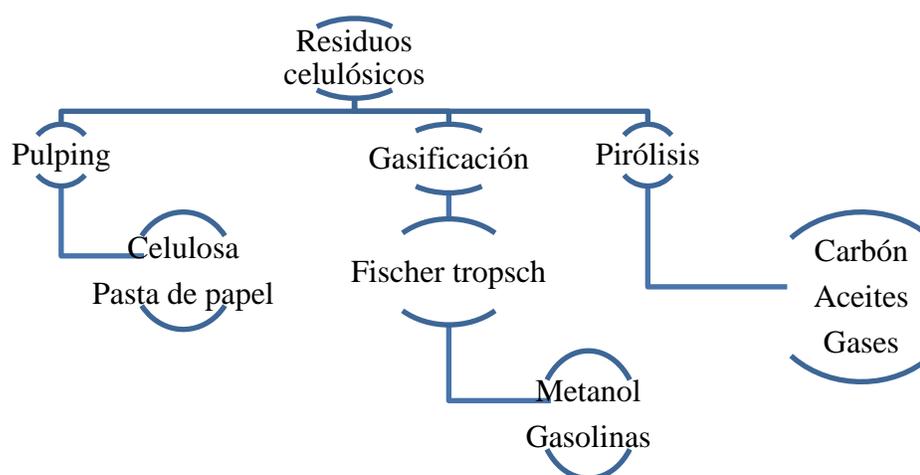
En la Tabla 1-3 se muestran principales productos y aplicaciones que pueden obtenerse de las diferentes fracciones de los residuos lignocelulósicos.

Tabla 1-3 Principales productos y aplicaciones de los materiales lignocelulósicos.

Producto	Aplicación
Xilosa	Xilitol (edulcorante)
	Proteína unicelular (alimentación)
	Etanol
	Productos de fermentación de alto valor añadido
Glucosa	Fructosa (edulcorante)
	Etanol
	Productos de fermentación alto valor añadido (aminoácidos, enzimas, etc.)
	Proteína unicelular (alimentación)
Lignina y derivados (vainillina, mezcla fenólica, ácido ferúlico y lignosulfatos)	Combustibles para hornos
	Aditivos para estabilizadores o dispersantes
	Colas formofenólicos
Etanol	disolventes
	Síntesis petroquímicas
	Diluyentes para gasolina
	Alimentación

Tomado de: (Dahab, 2015)

Procesos fisicoquímicos



Proceso bioquímico

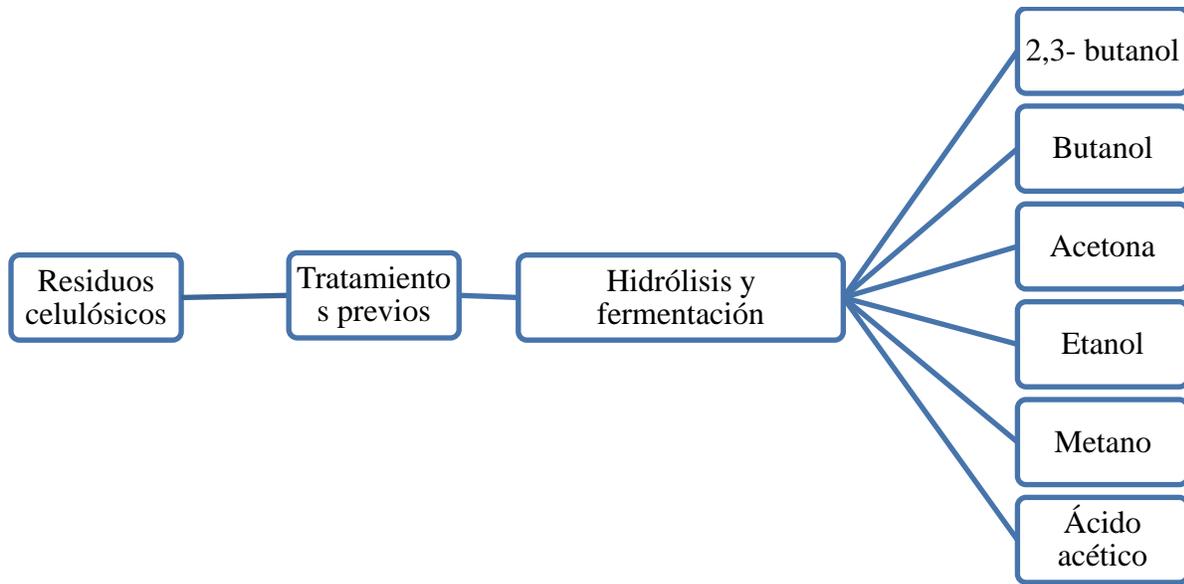


Figura 1-10 Vías de aprovechamiento de los residuos Lignocelulósicos. A: Proceso fisicoquímico y B: Proceso bioquímico.

Tomado de: (Centi et al., 2011).

1.3 Residuo de la hoja de mazorca

La mazorca de maíz se considera el tercer cultivo más importante del mundo después del trigo y el arroz, debido a que se adapta a diversas condiciones ecológicas y agrícolas, se cultiva en casi todo el mundo y es un alimento básico para millones de personas, especialmente en América Latina. El maíz es una de las plantas más consumidas por los hogares a nivel nacional, por lo que existe una necesidad urgente de incrementar la productividad de la superficie, y se deben implementar nuevos métodos agronómicos (Flores Deras Hector, 2019).



Figura 1-11 Hoja de mazorca

Por otro lado, el maíz produce una gran cantidad de biomasa, que proviene principalmente de tallos y hojas, que pueden llegar a 250 millones de toneladas al año, lo que representa un tercio del total de residuos sólidos. El 90% de los desechos de maíz aún no se utiliza en el campo. Aproximadamente el 70% de los desechos de maíz corresponde a celulosa o hemicelulosa, que son carbohidratos complejos con cadenas cerradas (Rodríguez, R. L., Vallejo P. V., Concepción Villanueva D., Sánchez Vallejo J., 2018)

Por tanto, es muy importante utilizar la cáscara de maíz como material sostenible. Se ha reportado que las hojas de maíz contienen altos contenidos de celulosa. El aumento de ésta en hojas y tallos está en función del crecimiento de las plantas. En el hojas, se ha reportado que contenido de celulosa es del 37%, mientras que, en las tallos, el contenido de celulosa es del 48,24% (Rodríguez-aguilera et al., 2020).

1.3.1 Producción

Su descripción taxonómica corresponde a las monocotiledóneas, con crecimiento anual y un ciclo de nutrientes muy extenso. Dependiendo de la variedad, su desarrollo puede durar de 80 a 200 días, desde el inicio de la siembra hasta el final de la cosecha (Tovar Grande Carlos David, 2013). Con base en la información suministrada por la Secretaria de Agricultura del Meta y de la Encuesta Nacional Agropecuaria del año 2020, se cultivó en este departamento 1.368.996 t/año de maíz, generando alrededor de 1.728.642 t/año de rastrojo, 369.629 t/año de tusa y 288.858 t/ año de capacho (Fondo Nacional Cerealista, 2011). Sin embargo, la producción de maíz ha aumentado en 6.7% a comparación de los reportado en los últimos años y se espera que para el 2030 tenga un crecimiento del 9.4 % como se observa en la figura 1-12, donde se realiza una proyección con diferentes escenarios referentes al cambio climático que se está presentando en las diferentes regiones de Colombia (CIAT, 2019). La biomasa residual producida por los cultivos de maíz fluctúa entre 20 y 35 toneladas por hectárea, y en el maíz oscila entre 16 y 25 toneladas por hectárea(González, n.d.; IDEA, 2007; Imba, 2011).

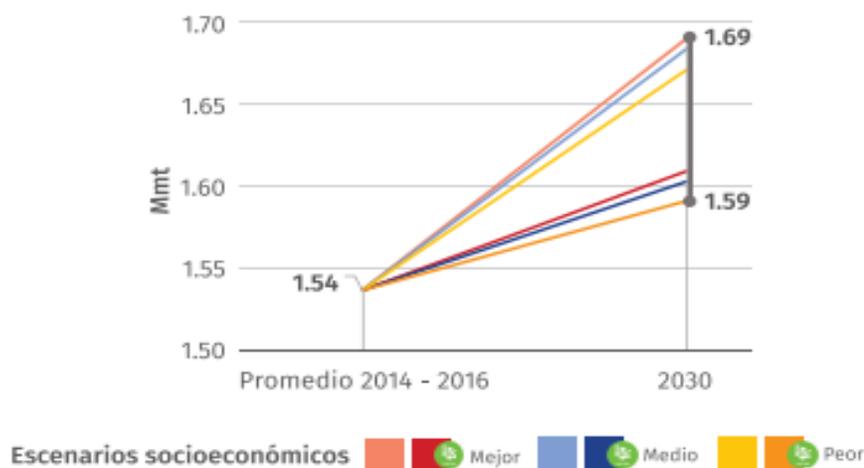


Figura 1-12 Producción total del Maíz y proyección para el 2030

Tomado de: (CIAT, 2019)

1.3.2 Características físicas y químicas

Principalmente la planta está formada por hojas y tallos. El tallo representa la estructura con el mayor grado de lignificación, el contenido de proteína cruda es el más bajo con un 3,1% y la hoja con un 4 y un 7%. La composición química del rastrojo de maíz muestra que su contenido de nitrógeno es bajo (la proteína cruda promedio es de 4.5%). La pared celular tiene un mayor porcentaje de hemicelulosa que de celulosa, tiene un bajo contenido de lignina y, por lo tanto, es más digerible que las pajitas de cereales, y también es más rico en azúcares solubles (Chur P. G., 2010). Las características químicas de la hoja de mazorca se indican en la Tabla 1-5, donde se observa que el componente principal de la hoja es la celulosa.

Tabla 1-4 Características químicas de la hoja de mazorca a nivel mundial

Parámetro	Cantidad en porcentaje (%)			
Celulosa	43,10	29,33	30,12	38,22
Hemicelulosa	25,12	28,20	27,31	44,53
Lignina	23,04	11,41	11,31	1,61

Tomado de: (Kampeerappun, 2015; R., 2009).

1.3.3 Posibles usos del residuo

La producción de cereales es la principal razón para cultivar maíz, pero todas las partes de la planta (hojas, tallos, mazorcas y mazorcas) tienen varios usos. Se utiliza principalmente como alimento humano, ya sea para uso doméstico o industrial, alimentación animal y fermentación de diversos productos industriales (Rodríguez-aguilera et al., 2020). El maíz juega un papel importante en la industria porque se procesa en muchos productos y subproductos, como aceite, coloide, celuloide, celuloide, explosivos, plásticos, jabón, glicerina, emulsión, medicamentos y productos farmacéuticos (Francisco J. Nava-García*, 2008).

El uso de fibra de maíz también se ha extendido al desarrollo de nuevos plásticos o polímeros electroactivos, plásticos que se expanden o contraen al ser expuestos a estimulación eléctrica, el posible uso de biopolímeros es para cargar baterías de litio (Coss Wendy, 2007). Otros investigadores han informado que la fibra obtenida del maíz es la materia prima para la obtención de hemicelulosa (Gaspar Melinda, Gergely Kálmán, 2002) y obtención industrial de acetato de celulosa, la fibra de maíz también es una materia prima importante (Coss Wendy, 2007).

1.4 Pretratamiento de residuos lignocelulósicos

Los pretratamientos a que se van a someter los residuos lignocelulósicos deben cumplir los siguientes requerimientos (Gaspar Melinda, Gergely Kálmán, 2002).

- Mejorar la obtención de azúcares o la disponibilidad de los polímeros para la hidrólisis posterior.
- Evitar la degradación de los hidratos de carbono.
- Evitar la formación de productos inhibidores de los procesos de hidrólisis y fermentación.
- Tener un bajo costo.

Los diferentes pretratamientos se pueden clasificar en: físicos, fisicoquímicos, químicos y biológicos.

1.4.1 Pretratamientos físicos

- Pulverización mecánica

La pulverización de materiales se logra combinando los procesos de molienda y trituración del material. Este método se utiliza para reducir la cristalinidad de la celulosa, el grado de polimerización de la lignina y la celulosa y el tamaño de las partículas. Además, no utiliza productos químicos y no produce inhibidores de fermentación. Una de sus desventajas es la incapacidad para eliminar lignina y hemicelulosa (Tahezadeh & Karimi, 2008), altos requerimientos de energía, dependiendo del tamaño de partícula final y tipo de material.

- Pirólisis

Por lo general, se realiza en ausencia de oxígeno, la pirólisis de la biomasa se realiza a una temperatura entre 300-650°C y una presión de 0,1-0,5 MPa. En este pretratamiento, el material lignocelulósico se eleva a la temperatura más alta y se mantiene a esta temperatura durante unos pocos minutos. En la pirólisis, las macromoléculas que componen la biomasa se fragmentan en moléculas más pequeñas. La velocidad de calentamiento y la temperatura de pirólisis son las variables más importantes del proceso, ya que de ellas dependen las propiedades de los productos formados. La pirólisis se puede realizar de tres formas (Jaramillo Pineda, 2013):

1. Pirólisis lenta: se produce principalmente a gas y carbón.
2. Pirólisis rápida: la fracción líquida producida está compuesta principalmente por fragmentos moleculares de polímero de celulosa. Para la hemicelulosa y la lignina, la velocidad de calentamiento aquí es muy alta, alrededor de 1000-10000°C / s. En la pirólisis lenta, el tiempo de residencia de la fase gaseosa producida por la biomasa es de varios minutos, que es diferente de la pirólisis rápida, que es de varios segundos (Jaramillo Pineda, 2013).
3. Torrefacción: en este caso especial, la biomasa se calienta a una temperatura de 200-300°C, y el tiempo de calentamiento es de 15-20 minutos, hasta alcanzar la temperatura de reacción, y el material se mantiene a esta temperatura durante unos 5-7 minutos. La hemicelulosa se despolimeriza, la lignina suaviza y reorganiza la estructura del material (Basu, 2010; Yan et al., 2009).

- Irradiación

Se utilizan diferentes métodos de radiación de energía para promover la sacarificación de la biomasa. Debido a la ruptura del enlace glucosídico β - (1,4) que conecta la unidad D-glucosa en presencia de lignina, la celulosa se despolimeriza, llegando incluso al nivel de celobiosa (Tahezadeh & Karimi, 2008). Algunos métodos son: rayos gamma, ondas ultrasónicas, haces de electrones, campos eléctricos, rayos ultravioleta y microondas. Los materiales de radiación pueden cambiar las características de los materiales lignocelulósicos: aumentar el área superficial, reducir la cristalinidad y el grado de polimerización de la celulosa, hidrolizar la hemicelulosa y despolimerizar parcialmente la lignina (Zheng, Yi, Pan, Z. & Zhang, 2009).

1.4.2 Pretratamientos fisicoquímicos

- Explosión con vapor

En una explosión con vapor, el material lignocelulósico cortado y/o molido se calienta rápidamente a 160-260°C mediante vapor, lo que corresponde a una presión de saturación de 0,69-4,83 MPa (García P., 2016). Una vez que se alcanza la temperatura requerida, el material permanece en contacto con el vapor. El tiempo de contacto depende de la temperatura y concentración del catalizador. Generalmente, cuanto mayor es la temperatura y/o concentración del catalizador utilizado, menor es el tiempo de contacto (Kumar et al., 2009b).

Este proceso eventualmente conduce a una caída repentina de la presión, produciendo una descompresión explosiva del material, y lleva a la disolución de la hemicelulosa y la redistribución de la lignina, lo que facilita el proceso de hidrólisis posterior. En el proceso de explosión con vapor, las variables que afectan son el tiempo, la temperatura, la concentración del catalizador, el tamaño del material y el contenido de humedad (Matsutani et al., 2010).

- AFEX (Ammonia freeze/fiber explosion/expansion)

Esta técnica utiliza el mismo principio que la explosión con vapor. En AFEX, el material lignocelulósico previamente humedecido se expone a alta presión y temperatura. Una vez que se alcanza la presión requerida, se mantiene durante un cierto período de tiempo, y

luego la presión cae repentinamente, lo que provoca un cambio de fase instantáneo que penetra en la estructura de la planta, lo que resulta en una expansión repentina y un aumento de la superficie (Zheng, Yi, Pan, Z. & Zhang, 2009).

- Explosión con CO₂

El funcionamiento de este método es similar al de explosión con vapor y al pretratamiento AFEX. A diferencia de la explosión con vapor, se realiza a baja temperatura, en comparación con el proceso AFEX, puede prevenir la degradación del azúcar y reducir el costo (Yu et al., 2012). Este pretratamiento tiene la capacidad de reducir la cristalinidad de la celulosa y promover la descomposición de la lignina (Costa et al., 2001). Los parámetros más importantes en el pretratamiento son la humedad, la temperatura, la presión y el tiempo (Jaramillo Pineda, 2013).

El contenido de humedad es fundamental para obtener una alta conversión de celulosa en la hidrólisis. Primero, el agua presente en la estructura de la planta puede disolver el dióxido de carbono, aumentando así la tasa de hidrólisis. En segundo lugar, el agua hincha el material y aumenta el tamaño de los poros. En tercer lugar, las moléculas de CO₂ pueden penetrar la red cristalina del material. Después de la explosión, esta estructura cristalina se romperá, aumentando así la superficie (Jaramillo Pineda, 2013).

1.4.3 Pretratamientos químicos

- Hidrólisis alcalina

En la hidrólisis alcalina, como en la hidrólisis ácida, los enlaces β - (1,4) -glucósidos de la celulosa amorfa se destruyen (Mohammad J.; Taherzadeh; Keikhosro Karimi, 2015), los enlaces éter α y β de la lignina y el enlace éster existe entre las moléculas de la hemicelulosa y sigue el mecanismo de saponificación, lo que aumenta la porosidad y hace que el material se hinche (García P., 2016). Además, la despolimerización se produce al final de la cadena no reductora de celulosa y hemicelulosa, y esta reacción se denomina "exfoliación". En este pretratamiento, los grupos acetilo y ácido urónico se eliminan rápidamente del xilano (Mohammad J.; Taherzadeh; Keikhosro Karimi, 2015). Por tanto, los efectos del pretratamiento son: eliminación de lignina, disolución parcial de hemicelulosa, ruptura de los enlaces entre lignina-hemicelulosa y lignina-celulosa, y disminución del grado de polimerización. La eficiencia de la hidrólisis enzimática mejora

porque reduce los sitios de adsorción no productivos de la lignina a las enzimas y expone la celulosa (Kumar et al., 2009b).

- **Delignificación oxidativa**

La eliminación de lignina se puede lograr mediante oxidantes químicos como ozono, peróxido de hidrógeno y aire u oxígeno. En este pretratamiento se aprovecha la ventaja de la fácil oxidación del anillo aromático. Además de la capacidad de los oxidantes para eliminar la lignina, algunos también pueden disolver la hemicelulosa y/o destruir parcialmente la estructura cristalina de la celulosa (Jaramillo Pineda, 2013).

- **Hidrólisis ácida concentrada**

En la hidrólisis ácida concentrada, los enlaces de hidrógeno de las microfibras de celulosa se rompen, por lo que la estructura cristalina y la celulosa pasa a un estado amorfo, que se despolimeriza fácilmente en oligómeros, principalmente en moléculas que contienen 4 unidades de glucosa. En esta etapa se libera muy poca glucosa (Kosaric, N., Vardar-Sukan, F. & Pieper, 2001). Una vez disuelto el material lignocelulósico, la mezcla se diluye (8-16% p/p) y se calienta (100-200°C) durante 1 a 3 horas para hidrolizar los oligómeros en los monómeros correspondientes. Para realizar la hidrólisis ácida concentrada se puede mencionar que el rendimiento de glucosa reportado supera el 90%, la temperatura de trabajo es baja y su efectividad no depende del tipo de sustrato utilizado.

Por el contrario, el uso de altas concentraciones significa que la recuperación y reciclaje de ácido hace que el método sea económicamente viable (Kumar et al., 2009b). Las operaciones de separación y reciclaje de estos ácidos suelen ser caras, por lo que los ácidos se neutralizan para permitir procesos de fermentación posteriores (García P., 2016).

- **Hidrólisis ácida diluida**

A diferencia de la hidrólisis ácida concentrada, el rendimiento de glucosa puede superar el 90%, mientras que, en la hidrólisis ácida diluida, en los reactores de flujo pistón y discontinuo, el rendimiento de esta no supera el 65-70% (Torget, Robert W., Kim, J.S. & Lee, 2000). Las razones de estos bajos rendimientos son:

1. En estas condiciones de reacción, la glucosa se descompone a una velocidad muy alta (Stelte, 2013).

2. Parte de la celulosa se modifica durante el tratamiento con ácido, por lo que no se puede ser hidrolizado.
3. Aproximadamente el 30% de la celulosa se convierte en oligómeros no hidrolizables (Antonopoulou et al., 2008).

Cuando el pretratamiento con ácido se lleva a cabo en condiciones suaves (baja concentración de ácido), la reacción de condensación de la lignina ocurre a un nivel más bajo, lo que resulta en una mayor proporción de lignina que se disuelve (Costa et al., 2001).

▪ Proceso Organosolv

Este pretratamiento se basa en la utilización de catalizador puede ser alcalino o ácido, utilizado para aumentar la sensibilidad de la eliminación de hemicelulosa y la hidrólisis enzimática (Zheng, Yi, Pan, Z. & Zhang, 2009), pero a temperaturas superiores a 185°C, la eliminación de lignina es muy eficaz y se puede utilizar quitar el uso catalizador (Zheng, Yi, Pan, Z. & Zhang, 2009). Generalmente, el proceso se realiza a una temperatura entre 100-250°C y el tiempo de reacción es de 0,5-3 horas (Harmsen & Huijgen, 2010). Los beneficios de este pretratamiento son:

1. Las propiedades de la lignina producida son de gran valor comparado con otros pretratamientos, debido a su alta pureza, siendo apto para otros procesos.
2. En el caso de deslignificación oxidativa, mejora la eficiencia de la enzima (Harmsen & Huijgen, 2010).

Desventajas:

1. El material pretratado necesita ser lavado con solventes orgánicos antes del proceso de lavado con agua y posterior hidrólisis para evitar la precipitación de la lignina disuelta.
2. Los solventes orgánicos son costosos, además, los solventes orgánicos deben ser recuperados para evitar la inhibición.
3. La recuperación de solventes aumentará el consumo de energía (Zhao et al., 2009).

El mecanismo de deslignificación depende de las condiciones ambientales. En condiciones ácidas, es más fácil destruir los enlaces α -éter, mientras que, en condiciones alcalinas, la destrucción de la estructura de la lignina se completa principalmente mediante enlaces β -

éter. Aunque debe aclarar que, en ambos casos, los enlaces éter α y β siempre se romperán (Saisa et al., 2019).

- Agua líquida comprimida caliente - LHW (Liquid hot water)

El pretratamiento hidrotermal es el uso de agua como vapor o líquido, o ambos y calor para tratar materiales lignocelulósicos. En el proceso de LHW, la biomasa lignocelulósica y el agua se colocan entre 150-230°C y alta presión ($P > P_{\text{saturación}}$) para evitar la vaporización del agua. A estas temperaturas, el agua se comporta como un ácido débil cuanto mayor es la temperatura, mayor es la constante de disociación del agua y cataliza la hidrólisis de la reacción (Tavares et al., 2013).

Los enlaces éter de la hemicelulosa se rompen, formando oligómeros y eliminando el grupo acetilo y el ácido urónico. Además, se disuelve parte de la lignina y la celulosa. El acetato y el ácido urónico se eliminan de la hemicelulosa para formar ácido acético y otros ácidos orgánicos. Según las condiciones de operación, estos ácidos también catalizan la hidrólisis de la hemicelulosa y promueven la degradación de pentosa y hexosa en furfural y HMF, respectivamente (Kumar et al., 2009b). El pretratamiento se puede realizar en un reactor discontinuo o en un reactor de percolación (Millati et al., 2005).

La realización de este pretratamiento en condiciones adecuadas producirá bajos niveles de inhibidores de fermentación, no es necesario reducir el tamaño de partícula del material y, como no hay ácido, reduce la necesidad de neutralización para ajustar el flujo de líquido y reduce el uso de más materiales resistentes (Jaramillo Pineda, 2013; Kumar et al., 2009b).

1.5 Pretratamiento con líquidos iónicos

Los líquidos iónicos son sales inorgánicas generalmente compuestas por aniones inorgánicos y cationes orgánicos. Esta diferencia en las propiedades iónicas debilita la unión entre ellas, por lo que la sal a temperatura ambiente es líquida y/o tiene un punto de fusión bajo ($<100^{\circ}\text{C}$) (Harmsen & Huijgen, 2010). Las ventajas de los líquidos iónicos son la estabilidad térmica y química, la no inflamabilidad y la presión de vapor extremadamente baja (Martín, C, Klinke, H. & Thomsen, 2007; S. Zhu et al., 2006). Se utilizan para eliminar la lignina o la celulosa (Helmut Fiegel, 2002). Después de eliminar la celulosa, la sal rompe los enlaces de hidrógeno intermoleculares de la celulosa cristalina y promueve la disolución de la celulosa en la sal líquida (Feng, L. & Chen, Z.-lan, 2008). Luego se agrega un

solvente, como agua, metanol, etanol, acetona, etc., la celulosa se precipita en una estructura desordenada, es decir, una estructura amorfa.

El índice de cristalinidad de la celulosa regenerada se reduce en un 60-75% (Martín, C, Klinke, H. & Thomsen, 2007), y el grado de polimerización y polidispersidad son casi los mismos que en la celulosa original. Aunque tiene las siguientes desventajas (Kilpeläinen, 2007; Martín, C, Klinke, H. & Thomsen, 2007; Zheng, Yi, Pan, Z. & Zhang, 2009):

1. Algunos disolventes inhiben la hidrólisis enzimática.
2. La presencia de agua en los materiales lignocelulósicos reduce la solubilidad de la celulosa, por lo tanto, se debe utilizar material seco, lo que significa eliminar completamente el agua.
3. Para disolver completamente el material, se debe utilizar un tamaño de partícula entre 0,1-2 mm, porque la estructura densa del material lignocelulósico dificulta su difusión.
4. El alto costo de los líquidos iónicos.

1.6 Pretratamiento con sulfito - SPORL

Otro método para preparar pulpa de celulosa a partir de madera es el método del sulfito, que consiste principalmente en la sulfonación y condensación de la lignina. En este pretratamiento, el material se hace reaccionar con solución de bisulfito de sodio (o calcio, magnesio o potasio, etc.) durante 30 minutos a una temperatura de 170-190°C, con un pH de 2-5 (J. Y. et al Zhu, 2008). Posteriormente, la biomasa pretratada se filtra y se somete a procesos de molienda y lavado. El material obtenido se hidroliza y se fermenta para obtener etanol. Durante el proceso de pretratamiento, la hemicelulosa y parte de la lignina se eliminan (hasta un 30%), la celulosa se despolimeriza y la superficie aumenta durante el proceso de pulverización. En comparación con la hidrólisis ácida produce menos furfural y HMF cuando se pretrata madera blanda (Huai, 2010; J. Y. et al Zhu, 2008).

1.7 Pretratamiento biológico

El pretratamiento biológico utiliza agentes biológicos como hongos y bacterias para degradar la lignina, la hemicelulosa y la celulosa (Tavares et al., 2013). Según sus características de degradación, los hongos pueden dividirse en dos categorías:

1. Los hongos atacan principalmente la celulosa y en menor medida destruyen la lignina.
2. Los hongos atacan principalmente a la lignina.

Este último ha recibido la mayor atención en el proceso de hidrólisis enzimática debido a su capacidad para eliminar la lignina. La oxidasa (fenol oxidasa) producida por estos hongos degrada la lignina por oxidación, por lo que su mecanismo de biodegradación es similar al pretratamiento oxidativo de deslignificación. Las ventajas de esta tecnología son el bajo consumo de energía, la baja temperatura y presión durante el proceso de pretratamiento y no se requieren productos químicos (Zheng, Yi, Pan, Z. & Zhang, 2009). Sin embargo, la velocidad de reacción es baja, por lo que el pretratamiento requiere un tiempo de residencia más prolongado (Taherzadeh & Karimi, 2008).

1.8 Procesos de transformación de la biomasa lignocelulósica

Básicamente, solo existen tres tecnologías para convertir la biomasa lignocelulósica las cuales son: hidrólisis con ácido concentrado, prehidrólisis o hidrólisis ácida diluida e hidrólisis enzimática. En el proceso de hidrólisis, el azúcar se degrada a diferentes compuestos tóxicos bajo la influencia de diferentes variables, entre las que se destacan la temperatura y la concentración de ácido.

1.8.1 Hidrólisis con ácido concentrado

Los métodos que utilizan ácidos concentrados fueron los primeros en ser desarrollados debido a que pueden destruir la estructura cristalina de la celulosa a bajas temperaturas y tiempos de contacto cortos (Wijaya et al., 2014). Cuando se hidroliza con ácido concentrado, se suele utilizar una solución de ácido de alta concentración, como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, etc., a una temperatura inferior a 100°C. En estas condiciones, es posible disolver celulosa y hemicelulosa en su forma de azúcar simple (Romero, 2003), el proceso simplificado se muestra en la figura 1-13.

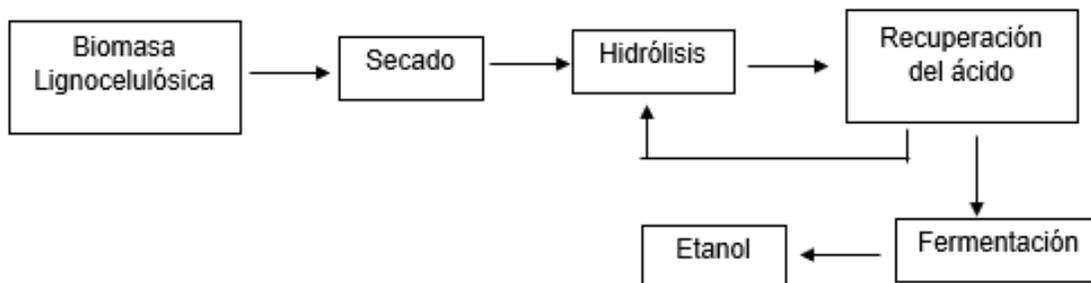


Figura 1-13 Proceso simplificado de hidrólisis con ácido concentrado

Tomado de:(Romero, 2003)

El ácido sulfúrico concentrado hidroliza la hemicelulosa y la celulosa. La temperatura y la presión de funcionamiento son lo suficientemente bajas para hidrolizar, pero no lo suficiente para degradar el azúcar o la lignina. Después de la hidrólisis, la mezcla se filtra a presión para eliminar los residuos sólidos, principalmente lignina. Cuando se usa ácido concentrado, se necesita un agente alcalino para neutralizar la solución, por lo que el costo del ácido y del agente alcalino es alto y el método no será económicamente rentable (Romero, 2003)

1.8.2 Hidrólisis con ácido diluido

Aunque se usa ácido concentrado, la estructura cristalina de la celulosa se rompe fácilmente incluso a bajas temperaturas, pero cuando el ácido se diluye, la fracción no se corroe a menos que esté a una temperatura muy alta. A altas temperaturas, el azúcar producido se degrada fácilmente. Cuando se usa ácido diluido, el objetivo es hidrolizar la estructura en celulosa amorfa y la parte de biomasa que es esencialmente hemicelulosa. Los residuos eliminados por la hemicelulosa son más fácilmente digeridos por los animales, tienen una alta velocidad de reacción en el proceso enzimático y tienen un menor consumo de ácido en la hidrólisis ácida (J;, 2003), como se ve en la figura 1-14 donde se indica el proceso simplificado de la hidrólisis.

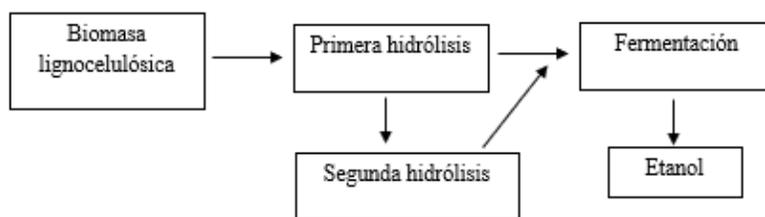


Figura 1-14 Proceso simplificado de hidrólisis con ácido diluido.

Tomado de: (Romero, 2003)

1.8.3 Hidrólisis enzimática

En el proceso de hidrólisis enzimática, primero se debe pretratar la biomasa para facilitar la descomposición por parte de las enzimas. Uno de los métodos más utilizados es prehidrolizar el residuo con ácido diluido, seguido de hidrólisis enzimática (Figura 1-15). El proceso es similar a la hidrólisis con ácido diluido, y se utilizan enzimas para hidrolizar la celulosa en la segunda etapa. Debido a las condiciones de funcionamiento muy suaves, no se formarán productos de degradación durante este proceso y no se inhibirá la fermentación posterior (Romero, 2003).

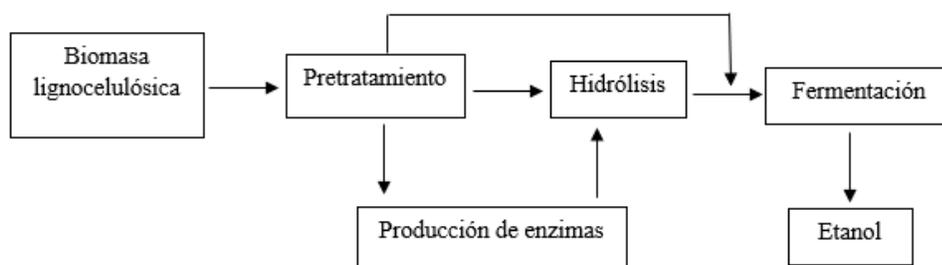


Figura 1-15 Proceso de hidrólisis enzimática

Tomado de: (Romero, 2003)

La hidrólisis enzimática de residuos lignocelulósicos produce azúcares reductores, que sirven como fuente de energía y alimento. En comparación con la hidrólisis ácida, el costo de la hidrólisis enzimática es menor porque las condiciones utilizadas para la hidrólisis enzimática son suaves (pH 4.5 a 5, temperatura 45 a 50°C) y no hay problema de corrosión (Sun & Cheng, 2002). Sin embargo, dado que el alto costo de las enzimas debe

combinarse con la baja velocidad de reacción y la falta de un diseño de reactor que facilite la reacción en un medio heterogéneo, el uso comercial de este tratamiento no es factible (Yavari et al., 2020).

A diferencia de la hidrólisis ácida, la hidrólisis enzimática no produce compuestos distintos de los monosacáridos y, por tanto, no forma productos tóxicos. Sin embargo, dado que el residuo debe tratarse previamente para facilitar el tratamiento enzimático, en esta etapa puede formar compuestos que inhiben la fermentación posterior (Romero, 2003). El mecanismo de hidrólisis enzimática depende de las reacciones involucradas y se deben considerar factores como (Romero, 2003):

1. El mismo material celulósico puede cambiar su composición según una serie de factores (como la ubicación geográfica y las condiciones climáticas). Además, hay que tener en cuenta que su origen puede ser diferente, por lo que su composición y estructura cristalina pueden variar más.
2. La enzima forma un complejo intermedio con el sustrato para realizar su acción catalítica, por lo tanto, la adsorción y desorción y la formación del complejo enzima-sustrato son importantes.
3. Diferentes enzimas son inhibidas por productos de acción enzimática u otros factores, reduciendo así su actividad.

1.9 Productos principales a partir de la transformación de la biomasa lignocelulósica

El proceso de hidrólisis ácida de la biomasa lignocelulósica es rápido y fácil de realizar, pero su desventaja es que no es selectivo, por lo que se forman una gran cantidad de productos biológicos junto con el azúcar (Figura 1-16). De manera similar, antes de la hidrólisis enzimática, el residuo lignocelulósico debe ser pretratado, que puede ser con vapor a alta presión, prehidrólisis ácida o tratamiento alcalino.

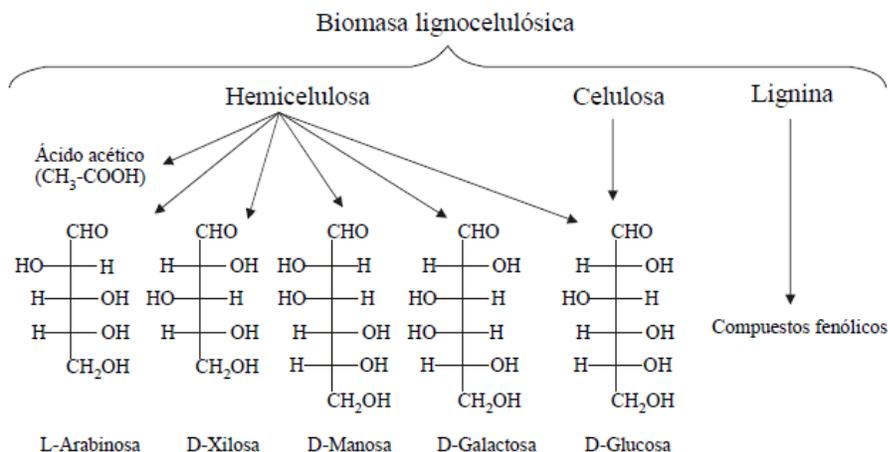


Figura 1-16 Productos principales de la transformación de la biomasa

Tomado de: (Romero, 2003).

1.9.1 Productos a partir de la transformación de hemicelulosa

El proceso de hidrólisis de la hemicelulosa es rápido debido a las reacciones en serie que se dan a condiciones de operación moderadas, pero su desventaja es que no es un proceso selectivo, por lo que se forman una gran cantidad de productos como es el caso de azúcares como: xilosa, arabinosa, manosa, galactosa y en bajos porcentajes de glucosa. En la Tabla 1-6 se dan a conocer algunas características básicas de estos compuestos:

Tabla 1-5 Azúcares a partir de la transformación de hemicelulosa

Azúcar	Descripción
Xilosa	La xilosa es una aldosa de cinco carbonos, es el principal componente del xilano. Esta puede ser catabolizada o metabolizada por algunas bacterias y hongos y se considera uno de los carbohidratos más abundantes en la tierra. La xilosa representa más del 30% del material obtenido mediante la hidrólisis de la hemicelulosa que puede ser fermentada para obtener etanol. En la industria se utiliza en la producción de combustibles gracias a la hidrólisis de la hemicelulosa, siendo una fuente de alcohol a largo plazo (Garrett & Grisham, 2019; Huntley & Patience, 2018).

Arabinosa	La arabinosa es un monosacárido de cinco átomos de carbono, tiene un grupo funcional aldehído en su estructura. Este azúcar representa del 5 al 10% de los azúcares de la pared celular de las plantas. La arabinosa se usa como fuente principal de medios para el cultivo in vitro de varios microorganismos ya que puede inhibir las actividades de otros microorganismos (Sindhu et al., 2016).
Manosa	Las plantas son la principal fuente de manosa natural, sin embargo, pocas especies metabolizan este carbohidrato para utilizarlo como fuente de energía. La manosa consta de seis átomos de carbono y se pueden unir en forma de anillo. Este monosacárido participa en la formación de glicoproteínas de membrana en las células animales. La manosa se acumula en las células en forma de manosa 6-fosfato, que es difícil de absorber por las células tumorales, razón por la cual se ha propuesto usarla para combatir el cáncer (Sindhu et al., 2016).
Galactosa	La galactosa es un azúcar simple que se encuentra principalmente en la leche y hace parte de la transformación de la hemicelulosa. La galactosa es un azúcar simple y es una aldosa de seis carbonos. Puede existir en forma de cadena abierta o en forma circular. Es un epímero de la glucosa. La principal fuente de galactosa en la alimentación es la lactosa de los productos lácteos (Rosensweig, 2018).

1.9.2 Productos a partir de la transformación de celulosa

El proceso de hidrólisis de la celulosa requiere condiciones más severas en comparación con la hidrólisis de la hemicelulosa, y en este caso solo da como resultado a un solo azúcar (Glucosa), siendo este azúcar el más usado en los procesos de fermentación y otros a nivel industrial. En la Tabla 1-7 se dan a conocer algunas características básicas de este compuesto:

Tabla 1-6 Transformación de celulosa a glucosa

Azúcar	Descripción
Glucosa	<p>La glucosa es una molécula orgánica compuesta de carbono, hidrógeno y oxígeno, forma parte de una gran cantidad de azúcares o carbohidratos. La glucosa es un monómero o monosacárido con seis átomos de carbono conectados en línea. La glucosa es uno de los principales productos de la fotosíntesis y el combustible de la respiración celular.</p> <p>La glucosa es una hexosa, que contiene 6 átomos de carbono, y una aldosa, ya que contiene el grupo carbonilo que está en el extremo de la molécula. El procesamiento de la glucosa en las células se convierte en moléculas de ATP, las células las utilizan como su principal fuente de energía y son un producto intermedio del metabolismo.</p>

1.9.3 Productos a partir de la transformación de la lignina

Los principales productos de la conversión de la lignina son los compuestos fenólicos. Los compuestos fenólicos son originarios de los vegetales. Son uno de los metabolitos principales y secundarios de las plantas, y su existencia en el reino animal se debe a su ingesta. El fenol es sintetizado por las plantas y está regulado genéticamente tanto en calidad como en cantidad. Además, también actúan como antitoxinas de las plantas (las plantas lesionadas secretan fenoles para defenderse de un posible ataque de hongos o bacterias) y promueven la pigmentación en muchas partes de la planta como la vainillina, el siringaldehído, el catecol y el guaiacol (Romero, 2003).

1.10 Productos de descomposición a partir de la transformación de la biomasa lignocelulósica

A través de la hidrólisis y sus pretratamientos se liberan los azúcares que componen la hemicelulosa y la celulosa, pero con las condiciones experimentales, el azúcar liberado se degrada rápidamente en furfural e hidroximetilfurfural (HMF) (figura 1-17), que puede convertirse en la reacción de ácido fórmico y ácido levulínico. Los compuestos fenólicos se obtienen por descomposición parcial de la lignina, aunque también pueden formarse durante la descomposición de carbohidratos (Romero, 2003)

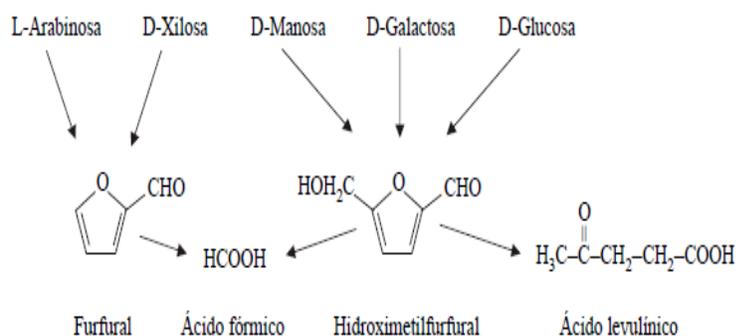


Figura 1-17 Productos de descomposición a partir de la transformación de la biomasa lignocelulósica.

Tomada de: (Romero, 2003).

Tabla 1-7 Productos a partir de descomposición de los azúcares

Productos de descomposición	Descripción
Furfural	El furfural es un aldehído industrial derivado de varios subproductos de la agricultura. Es un líquido aceitoso incoloro con sabor a almendra. Es un aldehído aromático con estructura de anillo. Algunas de las funciones del furfural es la fabricación de plástico, como base química de herbicidas, fungicidas e insecticidas y acelerador de vulcanización (Plaza Canchingre & Posligua Chica, 2006).
Ácido fórmico	El ácido fórmico es el compuesto más simple y pequeño entre todos los ácidos orgánicos. El ácido fórmico es un líquido incoloro a temperatura ambiente con un fuerte olor. El ácido fórmico se utiliza como conservante en alimentos. En la agricultura se usa como insecticidas y ayuda a prevenir los gases intestinales de los animales reproductores (Kim et al., 2016).
Hidroximetil-furfural	El hidroximetilfurfural (HMF) es un producto de la descomposición de azúcares (monosacáridos) en presencia de ácido. El HMF es un aldehído cíclico, que se produce espontáneamente.

	El HMF se puede convertir en 2,5-dimetilfurano, un agrocombustible que puede tener un 40% más de eficiencia energética que el bioetanol (Pérez C., 2018).
Ácido levulínico	El ácido levulínico es un cetoácido cristalino blanco, preparado a partir de levulinosa, inulina, almidón, etc. Es soluble en agua, etanol y éter, pero insoluble en hidrocarburos alifáticos. El ácido levulínico se utiliza en la producción de nailon, caucho sintético, plásticos y productos farmacéuticos (Pérez C., 2018).

1.11 Hidrólisis ácida aplicada en diferentes reactores industriales

1.11.1 Hidrólisis ácida de materiales lignocelulósicos en reactores por lotes y de flujo pistón

El material lignocelulósico requiere un pretratamiento para abrir la estructura de biomasa, exponer la celulosa y producir glucosa (Kumar et al., 2009a). Este tipo de hidrólisis se ha realizado en reactores en lotes y continuos, una de las conclusiones de esos estudios es que la relación líquida a sólido afecta el rendimiento de xilosa y glucosa. Por el contrario, no se han mostrado influencia de la relación líquido a sólido de azúcar en reactores discontinuos (Jaramillo et al., 2013).

La hidrólisis ácida de la hemicelulosa es una forma de realizar el pretratamiento de los materiales lignocelulósicos, la cual busca principalmente dos objetivos. Primero, desorganizar la estructura celular del material para dejar expuesta la celulosa con el objetivo de facilitar la acción de las enzimas o los ácidos en el proceso de la hidrólisis (Jaramillo et al., 2013). Segundo, hidrolizar la hemicelulosa hasta xilosa y/o sus monómeros respectivos. Los dos hidrolizados ácidos, hemicelulósicos y celulósicos, que contienen esencialmente xilosa y glucosa, respectivamente, se pueden fermentar en un proceso posterior para obtener finalmente etanol (Jaramillo et al., 2013). Para ambas hidrólisis se ha observado que la relación líquido-sólido es un factor determinante en el rendimiento y la concentración de la xilosa y glucosa. Por ejemplo, en la hidrólisis de la hemicelulosa con reactores por lotes cuanto mayor es la relación líquido-sólido mayor es el rendimiento de la xilosa (Lavarack, Griffin, et al., 2002; Rodríguez et al., 2017). En

contraste, en la hidrólisis de la celulosa con reactores de flujo en pistón se ha reportado que la relación líquido-sólido no afecta el rendimiento de la glucosa.

1.11.2 Reactor de extruccion

En el reactor de extrusión horizontal a escala piloto (Figura 1-18) la biomasa lignocelulósica se somete a 3 pretratamientos: extrusión, autohidrólisis y explosión de vapor. La extrusión de la biomasa lignocelulósica se realiza en el sistema de alimentación, que consiste en una tolva de alimentación conectada a una extrusora accionada por un motor. Luego, la biomasa se transporta con un transportador de tornillo a través del cuerpo del reactor. En esta etapa, la biomasa lignocelulósica está expuesta a vapor saturado para la despolimerización de la hemicelulosa por reacción de autohidrólisis. Finalmente, explosión de vapor ocurre en el sistema de descarga por la apertura asincrónica de dos válvulas de globo, descargar la biomasa a un tanque flash (colector de biomasa) (Rodríguez et al., 2017).

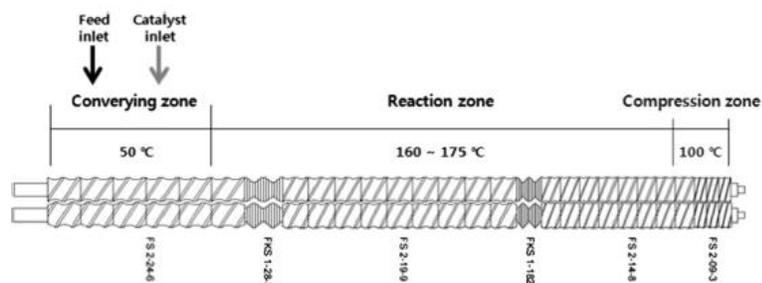


Figura 1-18 Configuraciones de tornillos y temperaturas de barril en sectores de pretratamiento para pretratamiento continuo con doble.

Tornillo (Rodríguez et al., 2017).

La extrusión reactiva comprende un amplio rango de reacciones químicas y la complejidad del proceso vendrá determinado por el tipo de reacción. Es un proceso complejo que requiere de un estudio profundo de la cinética de la reacción y su ajuste a los parámetros del proceso de extrusión para la obtención de un alto grado de conversión. El proceso de extrusión reactiva usa una extrusora-reactor continua, principalmente una extrusora rotatoria de doble tornillo, con excepcionales capacidades de mezcla a nivel molecular. Las ventajas de utilizar un extrusor como reactor son:

1. Facilidad controlar altas temperaturas.
2. Mezclado dispersivo y distributivo eficiente.
3. Contacto íntimo de los diversos ingredientes que resultan de bajo volumen en la zona de reacción de la extrusora.
4. Tiempo de reacción controlados.
5. Mayor velocidad de reacción.
6. Capacidad para lograr la reacción en un medio de alta viscosidad y aun así tener una buena mezcla.
7. Procesamiento intensificado, gracias a una mezcla minuciosa y completa entre reactivos químicos, lo cual permite reducir los tiempos de mezcla y generar ahorros de energía por medio de un eficiente proceso de intercambio de calor.
8. Contención de la reacción y uso de cantidades de producto más pequeñas, lo que da como resultado un mejoramiento de las condiciones de seguridad de los operarios y una reducción de los riesgos medioambientales.
9. Mayor productividad, si se lo compara con los procesamientos por lotes convencionales.

La transferencia de calor en flujos densos de partículas ha tenido muchas aplicaciones en reactores de lecho fluidizado, reactores de lecho empaquetado, hornos rotativos y reactores de tornillo que han sido ampliamente utilizados en combustible y producción de energía, producción de alimentos y fabricación de catalizadores. En los reactores de extrusión, generalmente solo se instala un tornillo o tornillos dobles en una carcasa, y la rotación del tornillo fluidifica mecánicamente las partículas del material (Qi & Wright, 2018). La mayoría de las tecnologías de pretratamiento de ácido diluido, tienen ineficiencias relacionadas con el procesamiento, la poca capacidad y alta intensidad laboral (Qi & Wright, 2018). De los muchos pretratamientos y tecnologías, se favorece el pretratamiento con ácido diluido ya que ha sido examinado en numerosos estudios y parece ser económicamente, factible a mayor escala que otras corrientes tecnologías de pretratamiento (Qi & Wright, 2018).

1.11.3 Reactor percolador

Un reactor percolador es un lecho empacado con el residuo lignocelulósico. En la Figura 1-19 se muestra un percolador con volumen constante en presencia del material

lignocelulósico. Al comienzo del proceso el reactor percolador contiene únicamente un sólido seco a la temperatura de reacción, luego el sólido entra en contacto con la solución ácida alimentada al reactor percolador, humedeciéndose con la solución de ácido (Jaramillo Pineda, 2013). Es decir, hay un frente móvil de la fase líquida en el inicio de la operación que se desplaza a través del reactor hasta alcanzar la salida en donde el producto es recolectado (Jaramillo Pineda, 2013).

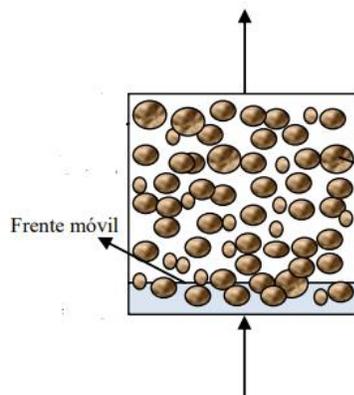


Figura 1-19 Configuración de un reactor percolador.

Tomado de (Jaramillo Pineda, 2013).

Actualmente se desarrolló un nuevo concepto de Reactor percolador que obtiene altos picos de concentraciones de azúcares en la transformación del material lignocelulósico y la generación controlada de otros productos secundarios que no ha sido posible en los reactores convencionales. Sin embargo, para un proceso industrial no es rentable obtener solo algunos picos altos de concentraciones de azúcares, para esto se requiere acoplar el concepto de reactores cromatográficos al concepto de reactor de percolación con una configuración de reactores de múltiples etapas. Con lo anterior se podría operar cada uno de los reactores hasta la obtención del pico máximo de concentración y ser retirado el azúcar en ese instante de tiempo, obteniéndose así hidrolizados ricos en altas concentraciones de azúcares, haciendo el proceso rentable.

Los reactores tipo percolación tienen las siguientes ventajas para llevar a cabo la hidrólisis de la hemicelulosa cuando se comparan con los reactores por lotes y de flujo en pistón (Jaramillo Pineda, 2013):

1. Reduce la descomposición de los azúcares al ser removidos del reactor a medida que se forman (Jaramillo Pineda, 2013).
2. Siempre que el tamaño de partícula del sólido no sea extremadamente pequeño, el producto puede ser separado del reactor (Jaramillo Pineda, 2013).
3. Pueden operar con relaciones líquido-sólido bajas y así lograr concentraciones relativamente altas de azúcar (Jaramillo Pineda, 2013). Un flujo volumétrico de alimentación bajo conlleva un tiempo de residencia alto y conversión completa acompañada de una mayor degradación de la xilosa. Por el contrario, un flujo volumétrico de alimentación alto implica un tiempo de residencia pequeño y ocasiona que parte del sólido no reaccione.

El proceso de reacción de percolación es muy conveniente en diferentes procesos debido a que se puede diseñar para que la condición de reacción y el modo de operación puedan variar durante su funcionamiento o las necesidades requeridas. Lo anterior es una ventaja relevante debido a que la hemicelulosa se considera un compoene de dos fracciones diferentes, donde se tienen secciones fáciles de hidrolizar y secciones difíciles de hidrolizar, con lo que se pueden aplicar diferentes condiciones de reacción a cada una de las dos fracciones diferentes de hemicelulosa por medio del reactor percolador.

1.11.4 Operación en continuo del reactor percolador mediante el concepto reactores de lecho móvil simulado

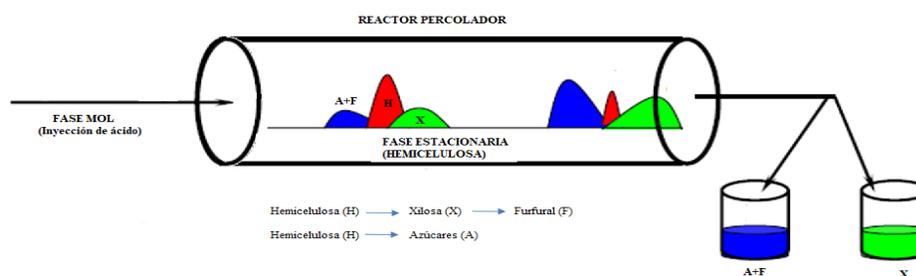


Figura 1-20 Generación de picos de concentración de diferentes productos (Xilosa, Azúcares y Furfural) en un reactor percolador.

El reactor percolador es un tipo de reactor que genera picos de concentración de diferentes productos como xilosa, furfural y otros azúcares. Consecuentemente, estos reactores deben acoplarse en sistemas que permitan la operación en estado continuo. Esto significa

una alimentación continua con un efluente de flujo y concentraciones constantes de los productos.

Los reactores de lecho móvil simulado continuo (SMBR de sus siglas en inglés) son la unión de varios lechos fijos por lo general entre 6 y 24, dependiendo de la aplicación específica que se vaya a realizar dentro del reactor, adicionalmente estas unidades se operan en un modo periódico (Laatikainen et al., 2011) (Silveston et al., 2012). El inconveniente de estas unidades es que su comportamiento no es sencillo, por lo que una comprensión clara de los procesos involucrados es necesaria para su operación confiable y eficiente (Faria et al., 2014) (Silveston et al., 2012). El diseño de este tipo de reactores ha hecho que se pueda superar algunas de las dificultades relacionadas con las bajas concentraciones de los productos.

Aunque esta investigación se enfoca en los reactores percoladores, es importante resaltar que estos reactores percoladores deberían operarse en una aplicación práctica mediante un sistema SMBR. En la figura 1-21 se muestra el diseño de una posible configuración del reactor percolador utilizando el concepto de reactores SMBR. La idea principal de esta configuración es tener un número adecuado de reactores percoladores en serie, a los cuales se les debe suministrar una corriente de entrada de fase móvil de ácido nueva. En la práctica, esto se logra mediante válvulas que, después de un cierto tiempo, se cambia las posiciones del puerto de alimentación y productos en la dirección del flujo de fluido.

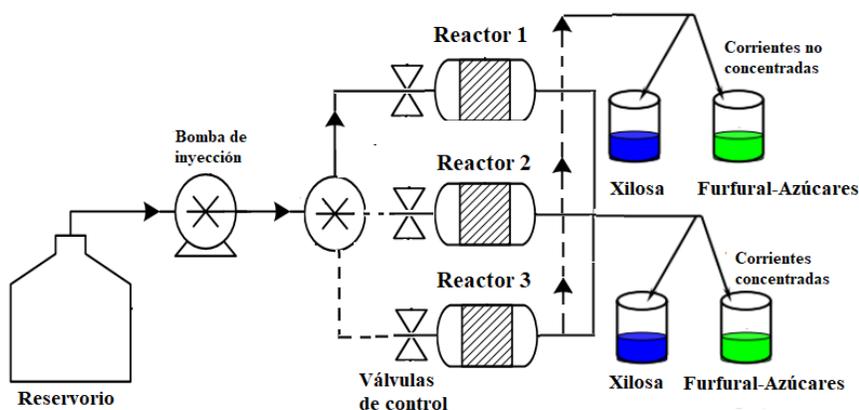


Figura 1-21 Diseño del reactor percolador acoplado al concepto de reactores de lecho móvil.

El intervalo de tiempo entre el momento en que los puertos de entrada y salida vuelven a sus posiciones anteriores corresponde al tiempo de finalización de la reacción. Cada intervalo de tiempo que los puertos de alimentación y de productos roten de un reactor al

otro debe corresponder a los tiempos donde las concentraciones de los productos (Xilosa, Otros azúcares y furfural) sea máxima, así se obtendrá dos corrientes continuas con altas concentraciones de estos productos. Adicionalmente a esto, al iniciar y finalizar la reacción las concentraciones de azúcares son bajas y separar de las corrientes de mayor concentración para su tratamiento.

1.12 Motivación, hipótesis y objetivos

1.12.1 Motivación

En los últimos dos siglos, desde la Revolución Industrial en la década de 1.700, el mundo ha sufrido un cambio drástico debido a la fuerte contribución de los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural). Estos combustibles de hidrocarburos hasta ahora se han considerado esenciales, son relativamente baratos y portadores de energía utilizada para calefacción, iluminación, así como para la producción de energía eléctrica, combustibles de transporte y materias primas para la fabricación de productos químicos. El rápido crecimiento de la población mundial y la expansión de la economía ha causado un enorme aumento en el consumo mundial de la energía, lo que en parte es posible gracias al suministro de combustibles fósiles.

Sin duda, el proceso de extracción y utilización de los combustibles fósiles, es más contaminante que el de las energías renovables, siendo especialmente relevantes las elevadas emisiones de CO₂, la gravedad de los accidentes en las infraestructuras o instalaciones de gas natural, así como los impactos de los vertidos de crudo. La contaminación del aire, ocasionada por la quema de combustibles fósiles en plantas de energía, humos industriales y vehículos automotores son responsables de la muerte de alrededor de medio millón de personas en el mundo, causando además entre 4 a 5 millones de casos de enfermedades como bronquitis crónica, entre otras (Organización mundial de la salud, 2011).

Lo anterior nos conlleva a preguntarnos ¿Cómo la humanidad puede garantizar un desarrollo sostenible global para un futuro cercano? En este contexto, la sostenibilidad de nuestro suministro de energía es de primordial importancia, por lo que es necesario tener alternativas renovables que garanticen el sostenimiento del planeta. El uso de biomasa para la generación de energía se encuentra disponible como una fuente de suministro abundante, a medida que la biomasa se forma realiza indirectamente el proceso de

fotosíntesis y purificación de agua. El agua es liberada nuevamente en los sistemas de conversión de energía, además las corrientes de desechos y los subproductos biogénicos se pueden valorizar en energía valiosa como calor y productos químicos.

En Colombia, la Ley 1715 de 2014 promueve el desarrollo de las energías renovables contando con instalaciones para el aprovechamiento de la biomasa. Sin embargo, todavía estamos lejos de alcanzar el nivel de países como Dinamarca, donde una planta quema 28.000 toneladas anuales de paja para producir 13 MW de electricidad. En Brasil 2.000.000 de vehículos funcionan con alcohol casi puro obtenido del cultivo de la caña de azúcar y 8.000.000 más utilizan una mezcla de gasolina y alcohol (Bolívar, 2013).

Uno de los ejemplos más destacados en energías renovables es la obtención de alcohol por medio de hidrólisis ácida y su posterior fermentación. En Colombia son cinco las plantas productoras de etanol en funcionamiento (Fedebiocombustibles, 2014) como Bioenergy (Meta) y Agrifuels (Magdalena)(Londo & Presidente, 2012) y con la entrada en operación de tres proyectos más, la producción de alcohol alcanzó más de 800 millones de litros al año (Jaramillo et al., 2013; Londo & Presidente, 2012).

Lo anterior implicaría el incremento de las zonas de sembrando y una reducción en varios sectores agrícolas dando como resultado menos oportunidades al sector campesino. Por ejemplo, para la planta Bioenergy la cual se tiene una capacidad de producción actual de 504.000 litros de etanol diarios se deben sembrar y cosechar 20.082 hectáreas de caña de azúcar para cumplir con los requerimientos (Lavarack, Griffin, et al., 2002). Sin embargo, si se aprovecharan todos los residuos agroindustriales, se podría producir más etanol sin aumentar el área cultivada.

Las universidades como la Universidad Industrial de Santander (UIS), la Universidad Nacional en sus diversas sedes, la Universidad de Antioquia, entre otras; han desarrollado proyectos a partir de diferentes biomásas, para diferentes sectores dando solución a los problemas puntuales del sector agropecuario en la región de influencia. Sin embargo, el problema por el cual no se han implementado biomasa como fuente de energía es la baja conversión que tiene ésta en los reactores convencionales (Batch, Flujo pistón, etc.), la demanda de conversión debe ser de 180 g/L de azúcar para lograr que la biomasa lignocelulósica sea rentable económicamente. Una vez la biomasa entra en el proceso de producción, se necesita realizar tres veces el proceso de destilación para separar el 8% del etanol del 92% del agua y un proceso adicional para pasar a etanol al 99.8% para que pueda ser mezclado con la gasolina. La energía necesaria para este proceso es de 10 kWh

para un litro de etanol haciendo falta en el proceso un 40% de energía necesaria para la purificación del etanol (Dufour Javier, 2007).

Dada esta problemática el grupo de investigación de Intensificación de Procesos y Sistemas Híbridos desarrolló un nuevo concepto de Reactor percolador que obtiene altos picos de concentraciones de azúcares (<90 g/L) en la transformación del material lignocelulósico y la generación controlada de otros productos secundarios que no ha sido posible en los reactores convencionales. La motivación principal de este trabajo de investigación es la exploración de condiciones de operación del reactor percolador para diferentes fuentes de biomasa y su predicción mediante modelado. Esta exploración incluye tanto la generación de azúcares como otros productos derivados y permitirá determinar condiciones de operación idóneas dependiendo de los productos objetivo.

1.12.2 Hipótesis

El reactor percolador está en capacidad de obtener hidrolizados con picos de concentración mayores a 60 g/L de azúcares y en capacidad de generar de forma controlada otros productos de mayor valor agregado.

1.12.3 Objetivos

Objetivo general

Analizar el funcionamiento y condiciones de operación del reactor percolador para obtener picos de concentración de azúcares superiores a 60 g/L y obtener otros productos de mayor valor agregado, derivados de los azúcares, de forma controlada.

Objetivos específicos

- Seleccionar un material lignocelulósico con características deseables para su hidrólisis mediante un reactor percolador.
- Establecer de forma teórica y experimental la relación entre las condiciones de operación y los productos obtenidos en un reactor percolador.
- Establecer condiciones de operación que permitan controlar la producción de compuestos secundarios mediante un reactor percolador.

2. Caracterización fisicoquímica de la hoja de mazorca

La transformación de los materiales lignocelulósicos a diferentes productos requiere el desdoblamiento de la celulosa y hemicelulosa principalmente, hasta la obtención de azúcares, como glucosa, xilosa y la arabinosa entre otros, para posterior transformación de productos de mayor valor agregado. El diseño del proceso y la transformación a azúcares depende de la composición de los materiales lignocelulósicos escogidos. Las hojas de mazorca están compuestas principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. La composición del material lignocelulósico no solo depende del tipo de material, sino también del área donde fue cultivado y de las condiciones de cultivo y cosecha. No obstante, la caracterización permite establecer aproximadamente la composición del material.

Para la realización de la caracterización de la hoja de mazorca, se emplearon las normas y procedimientos sugeridos por la National Renewable Energy Laboratory (NREL) (Hames et al., 2008). En el siguiente capítulo se presenta una breve descripción de cada una de las técnicas usadas para cada ensayo. La información detallada se puede consultar en las normas referenciadas en cada prueba.

2.1 Materiales y Métodos

2.1.1 Materia prima

El material lignocelulósico con que se desarrolló la investigación fueron las hojas de mazorca proporcionadas por la productora de arepas de choclo (Galicia, Pereira) (Figura 2-1)



Figura 2-1. Material lignocelulósico utilizado hojas de mazorca.

2.1.2 Preparación de la muestra

Las hojas de mazorca se secaron en un horno a 90°C, durante 24 horas. Posteriormente el material seco es sometido a un proceso de molienda en un molino de cuchillas, con una malla de 1 mm. El tamizado de los materiales lignocelulósicos se realiza de acuerdo al procedimiento de la NERL “Preparation of Samples for Compositional Analysis” (Hames et al., 2008). De acuerdo con el procedimiento se emplearon las mallas 20 y 80. Los tamices se organizan de la malla 20, hasta la malla 80 y finalmente un recolector. Una vez finalizado el tamizado se obtienen dos fracciones, la retenida en el tamiz de la malla 80 y recolector. Sobre la malla 20 debía quedar ningún residuo, por lo cual las partículas retenidas en la malla 20 se llevaron nuevamente al molino de cuchillas y se tamizaron una vez más. Con los valores obtenidos se calculó el porcentaje de la fracción de malla -20/+80, empleando la ecuación 2-1, para calcular la fracción de malla -80 se emplea la ecuación 2-2.

$$\%fraccion \frac{20}{80} = \left(\frac{wt_{20/80}}{wt_{20/80} + wt_{80}} \right) * 100 \quad Ec. 2 - 1$$

$$\%fraccion 80 = \left(\frac{wt_{80}}{wt_{20/80} + wt_{80}} \right) * 100 \quad Ec. 2 - 2$$

Donde:

$wt_{20/80}$: Peso de la fracción de la malla 20/80

$w_{t_{80}}$: Peso de la fracción de la malla de partículas finas

Finalmente, se realizó un análisis del tamaño de partícula a una fracción del material seco y molido con el fin de determinar la distribución del tamaño de partícula. Con los valores de las masas de los materiales lignocelulósicos se calcula la fracción másica y el diámetro medio de partícula como se presenta en las ecuaciones 2-3 y 2-4.

$$\text{fraccion másica} = \left(\frac{\text{masa retenida tamiz } i}{\text{masa de la muestra}} \right) * 100 \quad \text{Ec. 2 - 3}$$

$$D_{Pi} = \left(\frac{D_{Pi-1} + D_{Pi}}{2} \right) \quad \text{Ec. 2 - 4}$$

Donde:

D_{Pi} : diámetro de partícula

El análisis del tamaño de partícula se realizó con base en una muestra de 300g de cada uno de los materiales lignocelulósicos, a partir de un análisis diferencial, se determinó la fracción másica, por medio de la masa retenida en cada tamiz. En la Tabla 2-1 se presenta la fracción de sólidos finos y gruesos.

Tabla 2-1 Fracción de partículas finas y gruesas de la hoja de mazorca.

Tipo de partícula	Tipo de fracción de malla	% de fracción de malla
Gruesas	% -20/+80	18.15
Finas	%-80	81.85

La serie de tamices empleados, así como las masas retenidas y el diámetro medio son presentados en la Tabla 2-2.

Tabla 2-2 Análisis del tamaño de partícula para los materiales lignocelulósicos escogidos.

Tamiz	Abertura del tamiz (mm)	Masa tamiz vacío (g)	Masa tamiz más hoja de mazorca (g)	Masa retenida (g)	Fracción másica	Diámetro medio (mm)
R	0.00	412	499.56	87.56	0.09	0.09

80	0.18	314	378.56	64.56	0.06	0.22
60	0.25	334	401.05	67.05	0.07	0.28
50	0.30	370	480.57	110.57	0.11	0.36
40	0.42	368	595.30	227.3	0.23	0.51
30	0.60	320	585.68	265.68	0.26	0.73
20	0.85	340	522.39	182.39	0.18	

La Figura 2-2 se representa la fracción másica en función del tamaño de partícula de los materiales lignocelulósicos estudiados. De la figura se puede observar que el 26.43% de este material presenta un tamaño de partícula de aproximadamente 0.60 mm siendo este el tamaño de partícula predominante para el material.

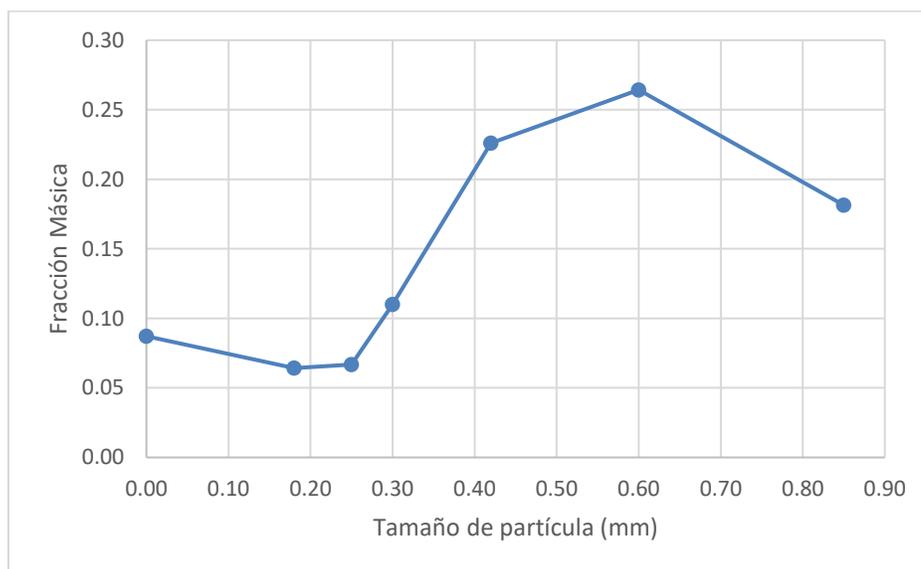


Figura 2-2 Análisis diferencial para la hoja de mazorca

2.1.3 Determinación de sólidos totales

Los materiales lignocelulósicos están compuestas principalmente sólidos totales y la humedad. El porcentaje de humedad depende de las condiciones ambientales en las que se encuentre expuesto el material lignocelulósico, haciendo que los resultados de las pruebas de caracterización se desvíen de su valor real, por lo que se debe determinar la composición de los materiales libres de humedad. Este procedimiento se realizó a partir del método "Determination of Total solids in Biomass" (Sluiter et al., 2008). Los análisis se realizaron por triplicado a muestras de partículas finas (malla -80) y gruesas (malla20/80).

Para realizar las pruebas se tomaron 1.2 g de cada una de las fracciones tamizadas, luego se ingresaron en un horno a 105 °C por 48 horas, hay que tener en cuenta que el tiempo de secado puede variar entre 3 y 72 horas, dependiendo el material que se esté tratando. Los materiales se dejan en el horno hasta alcanzar peso constante y se retiran del horno a un desecador, retirando así toda la humedad. El porcentaje en masa de los sólidos totales obtenidos se calculan empleando la ecuación 2-5.

$$\% \text{Sólidos Totales: } \frac{(W_{ms})}{W_m} \quad \text{Ec. 2 - 5}$$

Donde:

W_{ms} : Peso de la masa después del secado

W_m : Peso de la masa sin secado

Los resultados obtenidos del porcentaje sólidos totales para los materiales lignocelulósicos se muestran en la Tabla 2-3.

Tabla 2-3 Análisis del porcentaje de sólidos totales en el material lignocelulósico.

Muestra	% Sólidos totales
Hojas de Mazorca	
Partículas finas	88.92
Partículas gruesas	89.29

2.1.4 Determinación de cenizas

El contenido de cenizas de los materiales lignocelulósicos son el resultado de la combustión del material, son minerales que prevalecen después de la calcinación y generalmente están compuestos por potasio, calcio y magnesio. La determinación de cenizas se realizó por medio del método "Determination of Ash in Biomass" de la NERL (Sluiter et al., 2005). Los experimentos se realizan por triplicado a muestras de finos (malla -80) y gruesos (malla 20/80). Se calcula el peso seco de la muestra, usando el contenido de sólidos totales promedio determinado por el procedimiento anterior (Sluiter et al., 2005). El contenido de cenizas se calcula con la ecuación 2-7.

$$\text{Peso seco (ODW)} = \frac{W_{ms} * \%ST}{100} \quad \text{Ec. 2 - 6}$$

Donde:

W_{ms} : Peso de la muestra sin humedad

%ST: porcentaje de solidos totales

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{W_C}{ODW} \quad \text{Ec. 2 - 7}$$

Donde:

W_C : Peso de la muestra después de la calcinación

En la Tabla 2-4 se presentan los valores de ODW y porcentaje de cenizas del material analizado.

Tabla 2-4 Porcentaje de cenizas para el material lignocelulósico.

Muestra	ODW	% Cenizas
Partículas gruesas	1.07	5.06
Partículas finas	1.67	4.54

2.1.5 Determinación de extractos

Los extractivos son las sustancias presentes en las fibras vegetales de los materiales lignocelulósicos, que no son carbohidratos como, por ejemplo: ácidos grasos, terpenos, fenoles y resinas. Algunos de estos compuestos son solubles en agua o disolventes orgánicos polares como el metanol, etanol o acetona, por lo que se eliminan rápidamente en procesos de extracción (A. Sluiter, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, 2016). La determinación de extractos se realiza de acuerdo a la práctica de la NREL "Determination of Extractives in Biomass" (A. Sluiter, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, 2016). Para este proceso se emplea un equipo de extracción soxhlet, con aproximadamente de 2 a 7 g de muestra y 190 a 250 ml de solvente.

Inicialmente se realiza una extracción con agua, para determinar la cantidad de azúcares presentes en el material, luego se realiza una extracción con etanol para lograr retirar los extractos que no son solubles en agua. El solvente obtenido en cada una de las extracciones se lleva a un rotaevaporador hasta obtener el peso de los extractos. Con los resultados de la prueba se calcula el peso de la biomasa libre de humedad o peso seco (ecuación 2-8). El porcentaje de sólidos totales se determina a partir de “Determination of Total solids in Biomass”

$$\text{Peso seco (ODW)} = (W_{st} - W_t) * \frac{\%ST}{100\%} \quad \text{Ec. 2 - 8}$$

Donde:

%ST: Porcentaje de sólidos totales

W_{st} : Peso del dedal más muestra seca

W_t : Peso del dedal vacío

El porcentaje de extraíbles en una base libre de humedad se calcula con la ecuación 2-9

$$\%Extraibles = \frac{(W_{ef} - W_f)}{ODW} * 100\% \quad \text{Ec. 2 - 9}$$

Donde:

W_{ef} : Peso del balón del rotaevaporador con los extractivos

W_f : peso del balón del rotaevaporador vacío

Los extractos obtenidos por extracción con agua del material lignocelulósico son analizados por HPLC, para determinar la cantidad de azúcares presentes en la muestra. Los azúcares detectados en la muestra, así como su concentración son presentados en la Tabla 2-5.

Tabla 2-5 Concentración de azúcares en los extractos.

Muestra	Concentración de azúcares en agua (g/L)			Concentración de azúcares con etanol (g/L)		
	Xilosa	Glucosa	Manosa	Galactosa	Arabinosa	Manosa
Hoja de mazorca	0.03	0.04	0.01	0.03	0.982	0.15

Los resultados obtenidos en ambas extracciones son presentados en la Tabla 2-6.

Tabla 2-6 Porcentaje de extraíbles del material lignocelulósico.

Muestra	Masa muestra (g)	Masa de azúcares (g)	% Extraíbles en agua	% Extraíbles en etanol	% Extraíbles totales
Hoja de mazorca	2.50	0.29	10.22	3.16	13.38

2.1.6 Determinación de carbohidratos estructurales

Los carbohidratos y la lignina constituyen la mayor parte de los materiales lignocelulósicos. Para la obtención de estos dos compuestos se realiza el procedimiento de acuerdo a la norma "Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass" de la NERL (Sluiter et al., 2012). Para los dos materiales lignocelulósicos, este procedimiento se realiza con muestras libre de extractos por triplicado.

Inicialmente se realiza una hidrólisis ácida fuerte con ácido sulfúrico al 72%, durante 60 minutos a 30°C con 0.30 g de las dos fracciones de partículas, una vez terminado este proceso se introduce las muestras en hidrólisis ácida diluida que consiste en ácido sulfúrico al 4%, durante 60 minutos a 121°C, finalmente el hidrolizado se filtra obteniéndose dos fracciones: la fracción sólida fue llevada a una mufla a 575°C, donde es calcinada, para obtener el peso del residuo insoluble en ácido (AIR) y lignina insoluble en ácido (AIL) en base libre de extractos, como se muestra en las ecuaciones 2-10 y 2-11. Se debe tener en cuenta que el sólido obtenido después de la calcinación también contiene las cenizas, por lo que es necesario descontar esta fracción.

$$\%AIR = \frac{W_{crisol+muestra} - W_{crisol}}{ODW} \quad Ec. 2 - 10$$

$$\%AIL = \frac{(W_{crisol+muestra} - W_{crisol}) - (W_{crisol+cenizas} - W_{crisol})}{ODW} \quad Ec. 2 - 11$$

Donde:

$W_{crisol+muestra}$: Peso del residuo insoluble en el ácido

W_{crisol} : Peso del crisol vacío

ODW : Valor que se calculó en sólidos totales

$W_{crisol+cenizas}$: Peso de la muestra calcinada

La fracción líquida se lleva para la determinación de la lignina soluble en ácido, a partir de un espectrofotómetro UV. El valor de longitud de onda a la cual se midió fue de 240 nm y su correspondiente absorptividad fue de 25 (L/(g*cm)) para el material lignocelulósico. Para el cálculo de la cantidad de lignina soluble en ácido (ASL) en base libre de extractos se emplea la ecuación 2-12.

$$\%ASL = \frac{UVabs * vf * Dil}{e * ODW} \quad Ec. 2 - 12$$

Donde:

$UVabs$: Absorbancia a la longitud de onda establecida

Dil : Dilución de la muestra

Vf : volumen filtrado

ODW : Valor que se calculó en sólidos totales

e : Absortividad del material lignocelulósico

La cantidad total de lignina sobre la base libre de extractos se calcula empleando la ecuación 2-13 y por medio de la ecuación 2-14. Se calcula el valor de lignina total incluyendo los extractivos.

$$\%Lignina_{libre de extractos} = \%ASL + \%AIL \quad Ec. 2 - 13$$

$$\%Lignina_{con\ extractos} = \%Lignina_{libre\ de\ extractos} * \frac{100 - \%Extractos}{100} \quad Ec.2 - 14$$

La fracción líquida se emplea también para la determinación de los carbohidratos estructurales. Se toma una alícuota de 20 mL y se filtran para poder ser analizada por HPLC. Para esta prueba es necesario preparar estándares de recuperación (SRS), los cuales también deben ser sometidos a la hidrólisis ácida con las muestras, estos son empleados para corregir las pérdidas debido a la destrucción de los azúcares durante la hidrólisis ácida. Para los estándares de recuperación se calcula la cantidad de cada azúcar recuperado (%Razúcar) después de la hidrólisis ácida diluida.

$$\%R_{azúcar} = \frac{\text{concentración detectada por el HPLC después de la hidrólisis}}{\text{concentración preparada antes de la hidrólisis}} \quad Ec.2 - 16$$

Con los valores calculados con la ecuación 2-16, se corrigen los valores de concentración de los azúcares obtenidos por HPLC para cada uno de los materiales lignocelulósicos hidrolizados.

$$Cx = \frac{C.\ de\ la\ material\ lignocelulocico\ detectada\ en\ el\ HPLC * Fd}{\frac{\%R_{azucar}}{100}} \quad Ec.2 - 17$$

Ya con la ecuación 2-18 se calcula la concentración de los azúcares usando una corrección anhidra de 0.88 para los azúcares C-5 (Xilosa y arabinosa) y una corrección de 0.9 para los azúcares C-6 (Glucosa, galactosa y manosa).

$$C_{anhidra} = Cx * corrección\ anhidra \quad Ec.2 - 18$$

Finalmente, se calcula con la ecuación 2-19 el porcentaje de azúcar en base libre de extractos y por medio de la ecuación 2-20 se calcula el valor del porcentaje de azúcar total incluyendo los extractos.

$$\%Azúcares_{libre\ de\ extractos} = \frac{C_{anhidra} * V_{filtrado} * \frac{1g}{1000\ mg}}{ODW} \quad Ec.2 - 19$$

$$\%Azúcares_{con\ de\ extractos} = \%Azúcares_{libre\ de\ extractos} * \frac{100 - \%Extractos}{100} \quad Ec. 2 - 20$$

Donde:

$V_{filtrado}$: volumen filtrado durante el experimento.

$C_{anhidra}$: concentración corregida de azúcares

ODW : Valor que se calculó en solidos totales

En la Tabla 2-7 se presentan los resultados obtenidos para el residuo insoluble en ácido (%AIR), lignina insoluble en ácido (%AIL), %Lignina soluble en ácido (%ASL), %Lignina libre extractos y él %Lignina como se recibió.

Tabla 2-7 Porcentaje de residuo insoluble en ácido (AIR), % de lignina insoluble en ácido (AIL), % de lignina soluble en ácido (ASL), % Lignina libre de extractos y %Lignina como se recibió en el material.

Muestra	AIR	AIL	ASL	% Lignina libre de extractos	%Lignina como se recibió
Hoja de mazorca	1.00	0.96	0.03	7.57	8.74

En la Tabla 2-8 se presentan los resultados obtenidos para los porcentajes de recuperación de los azúcares.

Tabla 2-8 % de recuperación de azúcares (%Razúcar).

Azúcar	% Razúcar
Glucosa	88.89
Xilosa	82.98
Galactosa	99.79
Arabinosa	92.69
Manosa	90.01

Los resultados de los valores medios obtenidos a partir de los experimentos de determinación de carbohidratos estructurales para %Azúcar libre extractos y %Azúcar como se recibió son presentados en la Tabla 2-9.

Tabla 2-9 Concentración de azúcar polimérico, % azúcar libre de extractos y % de azúcar como se recibió, para el material lignocelulósico estudiado.

Muestra	Azúcar polimérico	%Azúcar como se recibió	%Azúcar libre extractos
Hoja de mazorca	Hemicelulosa	12.58	10.84
	Celulosa	17.63	16.76

En la Tabla 2-10 se resumen los resultados obtenidos para la composición de la hoja de mazorca en base libre de extractos, así como el % de extraíbles determinado.

Tabla 2-10 Composición de la hoja de mazorca en base seca y los tallos de yuca en base libre de extractos.

Muestra	Compuesto	%
Hoja de mazorca	Celulosa	29.37
	Hemicelulosa	16.98
	Lignina	21.87
	Cenizas	5.06
	Extractivos	19.51

2.2 Análisis y discusión de resultados

La caracterización de la biomasa lignocelulósica de las hojas de maíz se realizó según los métodos de la norma National Renewable Energy Laboratory (NREL). El material fue triturados a un diámetro promedio de 1 mm con el propósito de aumentar el área de contacto, disminuir la cristalinidad y el grado de polimerización de la celulosa, facilitando de esta manera su transformación a monómeros.

Se realiza una comparación de los resultados experimentales obtenidos con los reportado en la literatura (Tabla 2-11). Se puede observar que el porcentaje de hemicelulosa es del 16.98% y de celulosa de 29.37% y no se encuentran en el rango teórico. Lo anterior puede haber sido causado por las condiciones de humedad con las cuales se encontraba el material momento de su recolección. Para evitar que el material tuviera una descomposición mayor se le realizó un pretratamiento de secado y posteriormente se almacenó en recipientes sellados a temperatura ambiente, evitando que la humedad

interfiera en la determinación experimental. Se observó que el porcentaje de cenizas de las hojas de mazorca fue de 5,06%, encontrándose dentro del rango especificado en la literatura teniendo un contenido de compuestos inorgánicos como calcio, magnesio y potasio, parecido a otros materiales lignocelulósicos referenciados.

Tabla 2-11 Porcentajes de composición de diferentes tipos de hoja de mazorca en base seca.

Compuesto	Guadalajara (México) Hoja de mazorca (Prado-Martínez et al., 2012)	Quito (Ecuador) Hoja de mazorca (Nazir et al., 2018)	Eugene Oregón (Hidalgo) Hoja de mazorca (H., 1996)	Resultados del estudio (Colombia)
Celulosa	31.14	31.40	42.16	29.37
Hemicelulosa	29.72	29.67	27.74	16.98
Lignina	23.00	4.28	21.05	21.87
Cenizas	0.76	10.20	7.20	5.06
Extractivos	15.87	25.39	1.90	19.51

Para evitar interferencias en la determinación de lignina, fue necesario eliminar el material no estructural presente en la biomasa, por lo que se realiza la extracción de extractivos en dos etapas: la primera se eliminó el material soluble en agua y en la segunda etapa se eliminó compuestos solubles en etanol. Se determinó que las hojas de mazorca presentan un contenido de compuestos extractivos totales de 19.51%, estando en el rango de estudio de la literatura.

Los resultados obtenidos del contenido de lignina para las hojas de mazorca mostraron un porcentaje parecido a comparación con los reportados en la literatura. Este resultado puede ser una ventaja experimental en la hidrólisis de la hoja de mazorca, debido a que una alta cantidad de lignina obstaculiza la degradación del material lignocelulósico, impidiendo la solubilización de la hemicelulosa y celulosa. Hay que tener en cuenta que los valores de caracterización dependen de muchos factores entre los cuales están tipos de suelo, fertilizantes, nutrientes, clases de semillas, madurez de la planta entre otros, lo que puede causar que la caracterización de cada material sea diferente en cada región afectando positiva o negativamente sus propiedades fisicoquímicas.

2.3 Conclusión

La hoja de mazorca empleada en este estudio fue obtenida de la productora de arepas de choclo (Galicia, Pereira- Colombia). Obteniéndose un porcentaje de celulosa de 29.37%, hemicelulosa de 16.98% y lignina de 21.87%. Estos residuos provenientes de diferentes actividades agroindustriales se han caracterizado presentando un contenido importante biomoléculas (celulosa, hemicelulosa y lignina) para la transformación de azúcares, este material pueden ser considerados como sustrato de alto potencial y pueden contribuir a minimizar el efecto de contaminación ambiental que estos provocan al no tener un destino final, sin embargo hay que tener en cuenta que esta antes de la caracterización traía un grado de descomposición afectando sus propiedades. No obstante, el contenido de biomoléculas presentes en el material puede ser aprovechado en la etapa de hidrólisis donde los azúcares pueden ser transformados a diferentes subproductos con mayor potencial económico.

3. Modelamiento y ajuste de parámetros del modelo de un reactor percolador

3.1 Cinética de la reacción

En la figura 3-1 se muestra esquemáticamente la configuración de un reactor percolador compuesto de tres secciones: dos secciones de fibra de vidrio y la tercera está compuesta por un lecho de material lignocelulósico. Las secciones de fibra de vidrio cumplen dos funciones: mantener fijo el lecho de hoja de mazorca y filtrar la fase líquida. En este capítulo se plantean los modelos que representan el lecho de hoja de mazorca y la sección de fibra de vidrio.

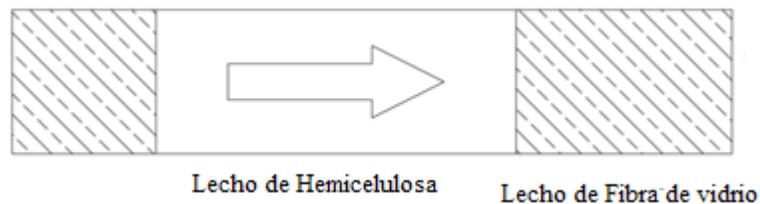
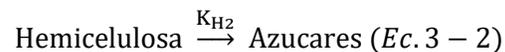


Figura 3-1 Montaje del reactor percolador.

Las reacciones globales que se llevan a cabo son (Ec 3-1 y 3-2):



A partir de los balances másicos generales se obtendrán las ecuaciones diferenciales que modelan el reactor percolador. Se hicieron las mismas suposiciones que en un estudio anterior (Jaramillo et al., 2013):

- Ecuaciones cinéticas de primer orden con respecto del reactante en las reacciones de hidrólisis y de degradación y del tipo Van't Hoff-Arrhenius.
- Condiciones uniformes de temperatura y concentración de ácido a través del reactor.
- Se desprecian los efectos de las resistencias a la transferencia de masa intrapartícula e interfase.
- Se desprecian todos los efectos de mezcla axial y radial.
- Se asume flujo pistón.
- Aumento de la fracción vacía del lecho debido a la pérdida de material por el proceso de hidrólisis.

Se incluyeron expresiones cinéticas de primer orden con respecto del reactante y del tipo Van't Hoff-Arrhenius en las reacciones de hidrólisis y de degradación de los azúcares para el desarrollo del modelo del reactor percolador (Jaramillo et al., 2013).

$$K_i = A_{i_0} C_a e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (\text{Ec. 3 - 3})$$

3.2 Modelo del Reactor Percolador

3.2.1 Balances másicos globales

Las concentraciones de xilosa, azúcares y de los productos de degradación están referidos al volumen de la fase líquida, así:

$$C_X = \frac{m_X}{v_L} = \frac{\dot{m}_X}{\dot{v}_L} \quad (\text{Ec. 3 - 4})$$

$$C_A = \frac{m_A}{v_L} = \frac{\dot{m}_A}{\dot{v}_L} \quad (\text{Ec. 3 - 5})$$

$$C_{DX} = \frac{m_{DX}}{v_L} = \frac{\dot{m}_{DX}}{\dot{v}_L} \quad (\text{Ec. 3 - 6})$$

La concentración de Hemicelulosa está referida al volumen de suspensión, así:

$$C_H = \frac{m_H}{V} \quad (\text{Ec. 3 - 7})$$

La fracción vacía es la relación entre el volumen de la fase líquida y el volumen de la suspensión:

$$\varepsilon = \frac{v_L}{V} \quad (\text{Ec. 3 - 8})$$

El volumen que el volumen de la suspensión sea igual al volumen del reactor. Este volumen se supone constante en el desarrollo de modelo. de la suspensión representa el volumen que ocupa la fase sólida y la fase líquida en el reactor, de ahí

$$V = A L = v_L + v_S \quad (\text{Ec. 3 - 9})$$

Partiendo del balance general:

$$\text{Acumulación} = \text{Generación} + \text{Entrada} - \text{Salida} \quad (\text{Ec. 3 - 10})$$

- Balance de masa en la fase líquida:

$$\text{Acumulación} = \frac{\partial m_L}{\partial t} = \rho_L \frac{\partial v_L}{\partial t} \quad ; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Generación} = k_{H_t}(C_X + C_A + C_{DX})\varepsilon V \quad ; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Entrada} = \dot{m}_L = \rho_L \dot{v}_L \quad ; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Salida} = \dot{m}_{L+\Delta Z} = \rho_L \dot{v}_{L+\Delta Z} \quad ; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\rho_L \frac{\partial v_L}{\partial t} = k_{H_t}(C_X + C_A + C_{DX})\varepsilon V + \rho_L \dot{v}_L - \rho_L \dot{v}_{L+\Delta Z}$$

$$\rho_L \frac{\partial v_L}{\partial t} = k_{H_t}(C_X + C_A + C_{DX})\varepsilon V - \rho_L (\dot{v}_{L+\Delta Z} - \dot{v}_L)$$

Dividiendo por V.

$$\rho_L \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{v_L}{V} \right) = k_{H_t}(C_X + C_A + C_{DX})\varepsilon - \frac{\rho_L}{V} (\dot{v}_{L+\Delta Z} - \dot{v}_L) \quad ; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{ min}} \right]$$

Utilizando la definición de fracción vacía y la definición de volumen de reactor con un incremento en longitud ΔZ , entonces $V = A \Delta Z$; con esto se obtiene que:

$$\rho_L \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = k_{H_t}(C_X + C_A + C_{DX})\varepsilon - \frac{\rho_L}{A} \left(\frac{\dot{v}_{L+\Delta Z} - \dot{v}_L}{\Delta Z} \right)$$

Determinando el límite cuando $\Delta Z \rightarrow 0$.

$$\rho_L \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = k_{H_t}(C_X + C_A + C_{DX})\varepsilon - \frac{\rho_L}{A} \lim_{\Delta Z \rightarrow 0} \frac{\dot{v}_{L+\Delta Z} - \dot{v}_L}{\Delta Z}$$

$$\rho_L \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = k_{H_t}(C_X + C_A + C_{DX})\varepsilon - \frac{\rho_L}{A} \frac{\partial \dot{v}_L}{\partial z} \quad ; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{ min}} \right]$$

Organizando.

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{1}{A} \frac{\partial \dot{V}_L}{\partial z} = \frac{k_{H_t}(C_X + C_A + C_{DX})\varepsilon}{\rho_L} ; \left[\frac{1}{\text{min}} \right] \quad (\text{Ec. 3 - 11})$$

- Balance de masa de la fase sólida:

$$\text{Acumulación} = \frac{\partial m_S}{\partial t} ; \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Generación} = -f_H k_{H_t} C_H V ; \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Entrada} = 0$$

$$\text{Salida} = 0$$

$$\frac{\partial m_S}{\partial t} = -f_H k_{H_t} C_H V , \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right] \quad (\text{Ec. 3 - 12})$$

- Balance de masa de Hemicelulosa:

$$\text{Acumulación} = \frac{\partial m_H}{\partial t} ; \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Generación} = -k_{H_t} C_H V ; \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Entrada} = 0$$

$$\text{Salida} = 0$$

$$\frac{\partial m_H}{\partial t} = -k_{H_t} C_H V , \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

Dividiendo por V.

$$\frac{1}{V} \frac{dm_H}{dt} = -k_{H_t} C_H$$

Utilizando la definición de concentración de Hemicelulosa.

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = -k_{H_t} C_H ; \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{min}} \right] \quad (\text{Ec. 3 - 13})$$

- Balance de masa de la Xilosa:

$$\text{Acumulación} = \frac{\partial m_X}{\partial t} ; \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Generación} = k_H C_H V - k_X C_X \varepsilon V ; \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Entrada} = \dot{m}_{X_Z} \quad ; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Salida} = \dot{m}_{X_{Z+\Delta Z}} \quad ; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\frac{\partial m_X}{\partial t} = k_H C_H V - k_X C_X \varepsilon V + \dot{m}_X - \dot{m}_{X_{Z+\Delta Z}}$$

$$\frac{\partial m_X}{\partial t} = k_H C_H V - k_X C_X \varepsilon V - (\dot{m}_{X_{Z+\Delta Z}} - \dot{m}_{X_Z})$$

Multiplicando y dividiendo m_X por v_L y V .

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m_X v_L}{V} V \right) = k_H C_H V - k_X C_X \varepsilon V - (\dot{m}_{X_{Z+\Delta Z}} - \dot{m}_{X_Z})$$

Utilizando las definiciones de concentración de Xilosa y de fracción vacía; dividiendo por V .

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_X \varepsilon) = k_H C_H - k_X C_X \varepsilon - \frac{1}{V} (\dot{m}_{X_{Z+\Delta Z}} - \dot{m}_{X_Z})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_X \varepsilon) = k_H C_H - k_X C_X \varepsilon - \frac{1}{Ar} \left(\frac{\dot{m}_{X_{Z+\Delta Z}} - \dot{m}_{X_Z}}{\Delta Z} \right)$$

Determinando el límite cuando $\Delta Z \rightarrow 0$.

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_X \varepsilon) = k_H C_H - k_X C_X \varepsilon - \frac{1}{Ar} \lim_{\Delta Z \rightarrow 0} \frac{\dot{m}_{X_{Z+\Delta Z}} - \dot{m}_{X_Z}}{\Delta Z}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_X \varepsilon) = k_H C_H - k_X C_X \varepsilon - \frac{1}{Ar} \frac{\partial \dot{m}_X}{\partial z} \quad ; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{ min}} \right]$$

Multiplicando y dividiendo \dot{m}_X por \dot{v}_L .

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_X \varepsilon) = k_H C_H - k_X C_X \varepsilon - \frac{1}{Ar} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\dot{m}_X}{\dot{v}_L} \dot{v}_L \right)$$

Utilizando la definición de concentración de Xilosa.

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_X \varepsilon) = k_H C_H - k_X C_X \varepsilon - \frac{1}{Ar} \frac{\partial}{\partial z} (C_X \dot{v}_L)$$

Expandiendo los términos de las derivadas parciales.

$$\varepsilon \frac{\partial C_X}{\partial t} + C_X \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = k_H C_H - k_X C_X \varepsilon - \frac{1}{Ar} \left[\dot{v}_L \frac{\partial C_X}{\partial z} + C_X \frac{\partial \dot{v}_L}{\partial z} \right]$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_X}{\partial t} + C_X \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = k_H C_H - k_X C_X \varepsilon - \frac{\dot{v}_L}{Ar} \frac{\partial C_X}{\partial z} - \frac{C_X}{Ar} \frac{\partial \dot{v}_L}{\partial z}$$

Organizando los términos.

$$C_X \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{C_X}{Ar} \frac{\partial \dot{v}_L}{\partial z} = k_H C_H - k_X C_X \varepsilon - \varepsilon \frac{\partial C_X}{\partial t} - \frac{\dot{v}_L}{Ar} \frac{\partial C_X}{\partial z} \quad , \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{ min}} \right]$$

Dividiendo por C_X .

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{1}{Ar} \frac{\partial \dot{v}_L}{\partial z} = \frac{k_H C_H}{C_X} - k_X \varepsilon - \frac{\varepsilon}{C_X} \frac{\partial C_X}{\partial t} - \frac{\dot{v}_L}{C_X Ar} \frac{\partial C_X}{\partial z}, \quad \left[\frac{1}{\text{min}} \right]$$

Sustituyendo la ecuación (Ec. 3-1) en la anterior ecuación se tiene:

$$\frac{k_{Ht}(C_X + C_A + C_{DX})\varepsilon}{\rho_L} = \frac{k_H C_H}{C_X} - k_X \varepsilon - \frac{\varepsilon}{C_X} \frac{\partial C_X}{\partial t} - \frac{\dot{v}_L}{C_X Ar} \frac{\partial C_X}{\partial z}$$

Organizando.

$$\frac{\varepsilon}{C_X} \frac{\partial C_X}{\partial t} = \frac{k_H C_H}{C_X} - k_X \varepsilon - \frac{k_{Ht}(C_X + C_A + C_{DX})\varepsilon}{\rho_L} - \frac{\dot{v}_L}{C_X Ar} \frac{\partial C_X}{\partial z}$$

Multiplicando por C_X / ε .

$$\frac{\partial C_X}{\partial t} = \frac{k_H C_H}{\varepsilon} - k_X C_X - \frac{k_{Ht} C_X (C_X + C_A + C_{DX})}{\rho_L} - \frac{\dot{v}_L}{\varepsilon Ar} \frac{\partial C_X}{\partial z}; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{min}} \right] \quad (\text{Ec. 3 - 14})$$

- Balance de masa de productos de degradación a partir de la xilosa:

Se asume que solo la Xilosa produce productos de degradación, ya que los otros azúcares sus concentraciones son pequeñas en comparación con el rendimiento de la xilosa.

$$\text{Acumulación} = \frac{\partial m_{DX}}{\partial t}; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Generación} = k_x C_x \varepsilon V; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Entrada} = \dot{m}_{DX_Z}; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Salida} = \dot{m}_{DX_{Z+\Delta Z}}; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\frac{\partial m_{DX}}{\partial t} = k_x C_x \varepsilon V + \dot{m}_{DX_Z} - \dot{m}_{DX_{Z+\Delta Z}}$$

$$\frac{\partial m_{DX}}{\partial t} = k_x C_x \varepsilon V - (\dot{m}_{DX_{Z+\Delta Z}} - \dot{m}_{DX_Z})$$

Multiplicando y dividiendo m_{DX} por v_L y V .

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m_{DX} v_L}{v_L} \frac{V}{V} \right) = k_x C_x \varepsilon V - (\dot{m}_{DX_{Z+\Delta Z}} - \dot{m}_{DX_Z})$$

Utilizando las definiciones de concentración de productos de descomposición y de fracción vacía; dividiendo por V .

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_{DX} \varepsilon) = k_x C_x \varepsilon - \frac{1}{V} (\dot{m}_{DX_{Z+\Delta Z}} - \dot{m}_{DX_Z})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_{DX}\varepsilon) = k_x C_x \varepsilon - \frac{1}{Ar} \left(\frac{\dot{m}_{DXZ+\Delta Z} - \dot{m}_{DXZ}}{\Delta Z} \right)$$

Determinando el límite cuando $\Delta Z \rightarrow 0$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(C_{DX}\varepsilon) &= k_x C_x \varepsilon - \frac{1}{Ar} \lim_{\Delta Z \rightarrow 0} \frac{\dot{m}_{DXZ+\Delta Z} - \dot{m}_{DXZ}}{\Delta Z} \\ \frac{\partial}{\partial t}(C_{DX}\varepsilon) &= k_x C_x \varepsilon - \frac{1}{Ar} \frac{\partial \dot{m}_{DX}}{\partial z} \quad ; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{ min}} \right] \end{aligned}$$

Multiplicando y dividiendo \dot{m}_{DA} por \dot{v}_L .

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_{DX}\varepsilon) = k_x C_x \varepsilon - \frac{1}{Ar} \frac{\partial}{\partial z} (\dot{m}_{DX} \dot{v}_L)$$

Utilizando la definición de concentración de productos de descomposición.

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_{DX}\varepsilon) = k_x C_x \varepsilon - \frac{1}{Ar} \frac{\partial}{\partial z} (C_{DX} \dot{v}_L)$$

Expandiendo los términos de las derivadas parciales.

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{\partial C_{DX}}{\partial t} + C_{DX} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} &= k_x C_x \varepsilon - \frac{1}{Ar} \left[\dot{v}_L \frac{\partial C_{DX}}{\partial z} + C_{DX} \frac{\partial \dot{v}_L}{\partial z} \right] \\ \varepsilon \frac{\partial C_{DX}}{\partial t} + C_{DX} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} &= k_x C_x \varepsilon - \frac{\dot{v}_L}{Ar} \frac{\partial C_{DX}}{\partial z} - \frac{C_{DX}}{Ar} \frac{\partial \dot{v}_L}{\partial z} \end{aligned}$$

Organizando los términos.

$$C_{DX} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{C_{DX}}{Ar} \frac{\partial \dot{v}_L}{\partial z} = k_x C_x \varepsilon - \varepsilon \frac{\partial C_{DX}}{\partial t} - \frac{\dot{v}_L}{Ar} \frac{\partial C_{DX}}{\partial z} \quad , \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{ min}} \right]$$

Dividiendo por C_{DA} .

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{1}{Ar} \frac{\partial \dot{v}_L}{\partial z} = \frac{k_x C_x \varepsilon}{C_{DX}} - \frac{\varepsilon}{C_{DX}} \frac{\partial C_{DX}}{\partial t} - \frac{\dot{v}_L}{C_{DX} Ar} \frac{\partial C_{DX}}{\partial z} \quad , \quad \left[\frac{1}{\text{min}} \right]$$

Sustituyendo la ecuación (Ec. 3-1) en la anterior ecuación se tiene:

$$\frac{k_{H_t}(C_x + C_A + C_{DX})\varepsilon}{\rho_L} = \frac{k_x C_x \varepsilon}{C_{DX}} - \frac{\varepsilon}{C_{DX}} \frac{\partial C_{DX}}{\partial t} - \frac{\dot{v}_L}{C_{DX} Ar} \frac{\partial C_{DX}}{\partial z}$$

Organizando.

$$\frac{\varepsilon}{C_{DX}} \frac{\partial C_{DX}}{\partial t} = \frac{k_x C_x \varepsilon}{C_{DX}} - \frac{k_{H_t}(C_x + C_A + C_{DX})\varepsilon}{\rho_L} - \frac{\dot{v}_L}{C_{DX} Ar} \frac{\partial C_{DX}}{\partial z}$$

Multiplicando por C_{DX} / ε .

$$\frac{\partial C_{DX}}{\partial t} = k_x C_x - \frac{k_{H_t} C_{DX}(C_x + C_A + C_{DX})}{\rho_L} - \frac{\dot{v}_L}{\varepsilon Ar} \frac{\partial C_{DX}}{\partial z} \quad ; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{ min}} \right] \quad (\text{Ec. 3 - 15})$$

- Balance global de masa para los otros azúcares (diferentes a Xilosa):

$$\text{Acumulación} = \frac{\partial m_A}{\partial t} ; \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Generación} = k_A C_H V ; \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Entrada} = \dot{m}_{A_Z} ; \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Salida} = \dot{m}_{A_{Z+\Delta Z}} ; \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\frac{\partial m_A}{\partial t} = k_A C_H V + \dot{m}_A - \dot{m}_{A_{Z+\Delta Z}}$$

$$\frac{\partial m_A}{\partial t} = k_A C_H V - (\dot{m}_{A_{Z+\Delta Z}} - \dot{m}_{A_Z})$$

Multiplicando y dividiendo m_A por v_L y V .

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m_A v_L}{v_L V} V \right) = k_A C_H V - (\dot{m}_{A_{Z+\Delta Z}} - \dot{m}_{A_Z})$$

Utilizando las definiciones de concentración de Azúcares y de fracción vacía; dividiendo por V .

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_A \varepsilon) = k_A C_H - \frac{1}{V} (\dot{m}_{A_{Z+\Delta Z}} - \dot{m}_{A_Z})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_A \varepsilon) = k_A C_H - \frac{1}{Ar} \left(\frac{\dot{m}_{A_{Z+\Delta Z}} - \dot{m}_{A_Z}}{\Delta Z} \right)$$

Determinando el límite cuando $\Delta Z \rightarrow 0$.

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_A \varepsilon) = k_A C_H - \frac{1}{Ar} \lim_{\Delta Z \rightarrow 0} \frac{\dot{m}_{A_{Z+\Delta Z}} - \dot{m}_{A_Z}}{\Delta Z}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_A \varepsilon) = k_A C_H - \frac{1}{Ar} \frac{\partial \dot{m}_A}{\partial z} ; \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{ min}} \right]$$

Multiplicando y dividiendo \dot{m}_X por \dot{v}_L .

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_A \varepsilon) = k_A C_H - \frac{1}{Ar} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\dot{m}_A}{\dot{v}_L} \dot{v}_L \right)$$

Utilizando la definición de concentración de Azúcares.

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_A \varepsilon) = k_A C_H - \frac{1}{Ar} \frac{\partial}{\partial z} (C_A \dot{v}_L)$$

Expandiendo los términos de las derivadas parciales.

$$\varepsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} + C_A \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = k_A C_H - \frac{1}{Ar} \left[\dot{v}_L \frac{\partial C_A}{\partial z} + C_A \frac{\partial \dot{v}_L}{\partial z} \right]$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} + C_A \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = k_A C_H - \frac{\dot{v}_L}{Ar} \frac{\partial C_A}{\partial z} - \frac{C_A}{Ar} \frac{\partial \dot{v}_L}{\partial z}$$

Organizando los términos.

$$C_A \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{C_A}{Ar} \frac{\partial \dot{v}_L}{\partial z} = k_A C_H - \varepsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} - \frac{\dot{v}_L}{Ar} \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad , \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{ min}} \right]$$

Dividiendo por C_A .

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{1}{Ar} \frac{\partial \dot{v}_L}{\partial z} = \frac{k_A C_H}{C_A} - \frac{\varepsilon}{C_A} \frac{\partial C_A}{\partial t} - \frac{\dot{v}_L}{C_A Ar} \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad , \quad \left[\frac{1}{\text{min}} \right]$$

Sustituyendo la ecuación (Ec. 3-1) en la anterior ecuación se tiene:

$$\frac{k_{H_t}(C_X + C_A + C_{DX})\varepsilon}{\rho_L} = \frac{k_A C_H}{C_A} - \frac{\varepsilon}{C_A} \frac{\partial C_A}{\partial t} - \frac{\dot{v}_L}{C_A Ar} \frac{\partial C_A}{\partial z}$$

Organizando.

$$\frac{\varepsilon}{C_A} \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{k_A C_H}{C_A} - \frac{k_{H_t}(C_X + C_A + C_{DX})\varepsilon}{\rho_L} - \frac{\dot{v}_L}{C_A Ar} \frac{\partial C_A}{\partial z}$$

Multiplicando por C_A / ε .

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{k_A C_H}{\varepsilon} - \frac{k_{H_t} C_A (C_X + C_A + C_{DX})}{\rho_L} - \frac{\dot{v}_L}{\varepsilon Ar} \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad ; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{ min}} \right] \quad (\text{Ec. 3 - 16})$$

Solución de los balances para el modelo del reactor percolador

El sistema de ecuaciones que describe el desempeño del reactor percolador es:

Balance de la fase líquida

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{1}{A} \frac{\partial \dot{v}_L}{\partial z} = \frac{k_{H_t}(C_X + C_A + C_{DX})\varepsilon}{\rho_L} \quad ; \quad \left[\frac{1}{\text{min}} \right] \quad (\text{Ec. 3 - 11})$$

Balance de la fase sólida

$$\frac{\partial m_s}{\partial t} = -f_H k_{H_t} C_H V \quad , \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right] \quad (\text{Ec. 3 - 12})$$

Balance de la composición de hemicelulosa

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = -k_{H_t} C_H \quad ; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{ min}} \right] \quad (\text{Ec. 3 - 13})$$

Balance de la composición de xilosa

$$\frac{\partial C_X}{\partial t} = \frac{k_H C_H}{\varepsilon} - k_X C_X - \frac{k_{H_t} C_X (C_X + C_A + C_{DX})}{\rho_L} - \frac{\dot{v}_L}{\varepsilon Ar} \frac{\partial C_X}{\partial z} \quad ; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{ min}} \right] \quad (\text{Ec. 3 - 14})$$

Balance de la composición de productos de degradación

$$\frac{\partial C_{DX}}{\partial t} = k_X C_X - \frac{k_{H_t} C_{DX} (C_X + C_A + C_{DX})}{\rho_L} - \frac{\dot{v}_L}{\varepsilon Ar} \frac{\partial C_{DX}}{\partial z} \quad ; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{ min}} \right] \quad (\text{Ec. 3 - 15})$$

Balance de la composición de azúcares

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{k_A C_H}{\varepsilon} - \frac{k_{H_t} C_A (C_X + C_A + C_{DX})}{\rho_L} - \frac{\dot{V}_L}{\varepsilon Ar} \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad ; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{ min}} \right] \quad (\text{Ec. 3 - 16})$$

El balance de Hemicelulosa ecuación (Ec. 3-13) se puede solucionar analíticamente separando variables e integrando.

$$\begin{aligned} \frac{dC_H}{dt} &= -k_{H_t} C_H \\ \frac{dC_H}{C_H} &= -k_{H_t} dt \\ \int_{C_{H_0}}^{C_H} \frac{dC_H}{C_H} &= -k_{H_t} \int_0^t dt \\ \ln \left(\frac{C_H}{C_{H_0}} \right) &= -k_{H_t} t \end{aligned}$$

$$C_H = C_{H_0} e^{-k_{H_t} t} \quad (\text{Ec. 3 - 17})$$

El balance de la fase sólida (Ec. 26) también se puede solucionar analíticamente. Sustituyendo la ecuación (98) en la ecuación (26), separando variables e integrando.

$$\begin{aligned} \frac{dm_S}{dt} &= -f_H k_{H_t} C_H V \\ \frac{dm_S}{dt} &= -f_H k_{H_t} C_{H_0} e^{-k_{H_t} t} V \quad (\text{Ec. 3 - 18}) \end{aligned}$$

Utilizando la definición de concentración de Hemicelulosa.

$$\begin{aligned} \frac{dm_S}{dt} &= -f_H k_{H_t} \left(\frac{m_{H_0}}{V} \right) e^{-k_{H_t} t} V \\ \frac{dm_S}{dt} &= -f_H k_{H_t} m_{H_0} e^{-k_{H_t} t} \\ \int_{m_{S_0}}^{m_S} dm_S &= -f_H k_{H_t} m_{H_0} \int_0^t e^{-k_{H_t} t} dt \\ m_S - m_{S_0} &= -f_H k_{H_t} m_{H_0} \left[\frac{1}{k_{H_t}} (1 - e^{-k_{H_t} t}) \right] \\ m_S &= f_H k_{H_t} m_{H_0} \left[\frac{1}{k_{H_t}} (e^{-k_{H_t} t} - 1) \right] + m_{S_0} \quad (\text{Ec. 3 - 19}) \end{aligned}$$

El balance de la fase líquida (Ec. 3 - 11) también puede solucionarse analíticamente. Partiendo de la definición de fracción vacía.

$$\varepsilon = \frac{V_L}{V} \quad (\text{Ec. 3 - 20})$$

Utilizando la definición de volumen de suspensión.

$$v_L = V - v_S \quad (\text{Ec. 3 - 21})$$

$$\varepsilon = \frac{V - v_S}{V}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{v_S}{V}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_S}{\rho_S V} \quad (\text{Ec. 3 - 22})$$

Derivando la anterior ecuación respecto al tiempo se tiene:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{1}{\rho_S V} \frac{dm_S}{dt}$$

Sustituyendo la ecuación (3-12) en la anterior ecuación se tiene:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{f_H k_{H_t} C_H V}{\rho_S V}$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{f_H k_{H_t} C_H}{\rho_S}$$

Sustituyendo anterior ecuación en la ecuación (Ec. 3-11) se tiene:

$$\rho_L \frac{f_H k_{H_t} C_H}{\rho_S} = k_{H_t} (C_X + C_A + C_{DA}) \varepsilon - \frac{\rho_L}{Ar} \frac{\partial \dot{v}_L}{\partial z}$$

Organizando.

$$\frac{\rho_L}{Ar} \frac{d\dot{v}_L}{dz} = k_{H_t} (C_X + C_A + C_{DA}) \varepsilon - \frac{\rho_L f_H k_{H_t} C_H}{\rho_S}$$

Multiplicando por Ar / ρ_L .

$$\frac{d\dot{v}_L}{dz} = \frac{Ar k_{H_t} (C_X + C_A + C_{DA}) \varepsilon}{\rho_L} - \frac{Ar f_H k_{H_t} C_H}{\rho_S} \quad (\text{Ec. 3 - 23})$$

La ecuación anterior no se puede resolver analíticamente ya que las concentraciones de Xilosa, Azúcares y productos de degradación dependen de la posición y la concentración de Hemicelulosa depende del tiempo, por ende, esta ecuación diferencial ordinaria debe ser resuelta numéricamente. Se procede a discretizar en diferencias de primer orden esta ODE en posición i y en tiempo j .

$$\left[\frac{\dot{v}_{L,i,j} - \dot{v}_{L,i-1,j-1}}{\Delta Z} \right] = \frac{Ar k_{H_t} (C_{X_{i,j}} + C_{A_{i,j}} + C_{DA_{i,j}}) \varepsilon}{\rho_L} - \frac{Ar f_H k_{H_t} C_{H_j}}{\rho_S}$$

Organizando.

$$\dot{v}_{L,i,j} = \frac{\Delta Z Ar k_{H_t} (C_{X_{i,j}} + C_{A_{i,j}} + C_{DA_{i,j}}) \varepsilon}{\rho_L} - \frac{\Delta Z Ar f_H k_{H_t} C_{H_j}}{\rho_S} + \dot{v}_{L,i-1,j-1} \quad (\text{Ec. 3 - 24})$$

Los balances de Xilosa, productos de descomposición y azúcares serán solucionados numéricamente, por ende, deben ser discretizados. Las derivadas respecto a la posición serán discretizadas mediante el método de las líneas con diferencias finitas.

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_x}{\partial t} &= \frac{k_H C_H}{\varepsilon} - k_X C_X - \frac{f_H k_{H_t} C_H C_X}{\rho_L \varepsilon} - \frac{\dot{v}_L}{\varepsilon Ar} \frac{\partial C_x}{\partial z} \\ \frac{\partial C_{DX}}{\partial t} &= k_X C_X - \frac{f_H k_{H_t} C_H C_{DX}}{\rho_L \varepsilon} - \frac{\dot{v}_L}{\varepsilon Ar} \frac{\partial C_{DX}}{\partial z} \\ \frac{\partial C_A}{\partial t} &= \frac{k_A C_H}{\varepsilon} - \frac{f_H k_{H_t} C_H C_A}{\rho_L \varepsilon} - \frac{\dot{v}_L}{\varepsilon Ar} \frac{\partial C_A}{\partial z}\end{aligned}$$

Discretizando la derivada en función de la posición i .

$$\frac{dC_{X_i}}{dt} = \frac{k_H C_H}{\varepsilon} - k_X C_{X_i} - \frac{f_H k_{H_t} C_H C_{X_i}}{\rho_L \varepsilon} - \frac{\dot{v}_{L_i}}{\varepsilon Ar} \left[\frac{C_{X_i} - C_{X_{i-1}}}{\Delta Z} \right] \quad (\text{Ec. 3 - 25})$$

$$\frac{dC_{DX_i}}{dt} = k_X C_{X_i} - \frac{f_H k_{H_t} C_H C_{DX_i}}{\rho_L \varepsilon} - \frac{\dot{v}_{L_i}}{\varepsilon Ar} \left[\frac{C_{DX_i} - C_{DAX_{i-1}}}{\Delta Z} \right] \quad (\text{Ec. 3 - 26})$$

$$\frac{dC_{A_i}}{dt} = \frac{k_H C_H}{\varepsilon} - \frac{f_H k_{H_t} C_H C_{A_i}}{\rho_L \varepsilon} - \frac{\dot{v}_{L_i}}{\varepsilon Ar} \left[\frac{C_{A_i} - C_{A_{i-1}}}{\Delta Z} \right] \quad (\text{Ec. 3 - 27})$$

El incremento en posición está referido al número de nodos (N).

$$\Delta Z = \frac{L}{N - 1} \quad (\text{Ec. 3 - 28})$$

3.2.2 Resumen de los balances finales del Modelo del reactor percolador

El comportamiento del reactor percolador está descrito por las ecuaciones diferenciales 3-23, 3-24, 3-25, 3-26, 3-27 y 3-28. Las ecuaciones describen la formación de xilosa, otros azúcares y productos de degradación, en función del tiempo y la posición en el lecho. Estas ecuaciones se pueden expresar en términos de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE) usando un método de diferencias de primer orden para las derivadas parciales con respecto a la longitud del reactor.

A partir de los balances de materia del proceso, se plantearon los modelos matemáticos en forma de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO's) que describen el comportamiento del proceso de degradación de hemicelulosa y generación de xilosa, azúcares y furfural. Los modelos mecanísticos se describen a continuación:

Balance de Hemicelulosa

$$C_H = C_{H_0} e^{-k_{Ht}t} \quad (\text{Ec. 3 - 17})$$

Balance de la fase sólida

$$m_S = f_H k_{Ht} m_{H_0} \left[\frac{1}{k_{Ht}} (e^{-k_{Ht}t} - 1) \right] + m_{S_0} \quad (\text{Ec. 3 - 18})$$

Balance de la fase líquida

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_S}{\rho_S V} \quad (\text{Ec. 3 - 19})$$

$$\dot{v}_{L_{i,j}} = \frac{\Delta Z \text{ Ar } k_{Ht} (C_{X_{i,j}} + C_{A_{i,j}} + C_{DX_{i,j}}) \varepsilon}{\rho_L} - \frac{\Delta Z \text{ Ar } f_H k_{Ht} C_{H_j}}{\rho_S} + \dot{v}_{L_{i-1,j-1}} \quad (\text{Ec. 3 - 24})$$

Balance de los Xilosa

$$\frac{dC_{X_i}}{dt} = \frac{k_H C_H}{\varepsilon} - k_X C_{X_i} - \frac{f_H k_{Ht} C_H C_{X_i}}{\rho_L \varepsilon} - \frac{\dot{v}_{L_i}}{\varepsilon \text{ Ar}} \left[\frac{C_{X_i} - C_{X_{i-1}}}{\Delta Z} \right] \quad (\text{Ec. 3 - 25})$$

Balance de productos de descomposición

$$\frac{dC_{DX_i}}{dt} = k_X C_{X_i} - \frac{f_H k_{Ht} C_H C_{DX_i}}{\rho_L \varepsilon} - \frac{\dot{v}_{L_i}}{\varepsilon \text{ Ar}} \left[\frac{C_{DX_i} - C_{DX_{i-1}}}{\Delta Z} \right] \quad (\text{Ec. 3 - 26})$$

Balance de los Azúcares

$$\frac{dC_{A_i}}{dt} = \frac{k_H C_H}{\varepsilon} - \frac{f_H k_{Ht} C_H C_{A_i}}{\rho_L \varepsilon} - \frac{\dot{v}_{L_i}}{\varepsilon \text{ Ar}} \left[\frac{C_{A_i} - C_{A_{i-1}}}{\Delta Z} \right] \quad (\text{Ec. 3 - 27})$$

Incremento en posición al número de nodos

$$\Delta Z = \frac{L}{N - 1} \quad (\text{Ec. 3 - 28})$$

Modelo del reactor en la sección fibra de vidrio

Se deben considerar los balances para la sección de fibra de vidrio debido a que una vez la fase líquida abandona el lecho de material lignocelulósico con los azúcares obtenidos por la transformación de la hemicelulosa, estos continúan en el proceso de hidrólisis debido a la concentración de ácido que aún contiene la fase líquida inyectada a través del reactor. Lo anterior contribuye a la transformación de los azúcares a productos de degradación, afectando la estimación de la concentración final de los azúcares producidos en el reactor.

- Balance de masa de la Xilosa:

$$\text{Acumulación} = \frac{dm_x}{dt} ; \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Generación} = -k_x C_x \varepsilon V ; \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Entrada} = \dot{m}_{x_z} ; \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Salida} = \dot{m}_{x_{z+\Delta z}} ; \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

Desarrollando.

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_x \varepsilon) = -k_x C_x \varepsilon - \frac{1}{Ar} \frac{\partial \dot{m}_x}{\partial z}$$

ε Constante.

$$\varepsilon \frac{\partial C_x}{\partial t} = -k_x C_x \varepsilon - \frac{1}{Ar} \frac{\partial \dot{m}_x}{\partial z}$$

Luego.

$$\varepsilon \frac{\partial C_x}{\partial t} = -k_x C_x \varepsilon - \frac{\dot{v}_L}{Ar} \frac{\partial C_x}{\partial z}$$

Organizando.

$$\frac{\partial C_x}{\partial t} = -k_x C_x - \frac{\dot{v}_L}{Ar \varepsilon} \frac{\partial C_x}{\partial z} ; \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{ min}} \right] \quad (\text{Ec. 3 - 29})$$

- Balance de masa de productos de descomposición:

$$\text{Acumulación} = \frac{\partial m_{DX}}{\partial t} ; \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Generación} = k_x C_x \varepsilon V ; \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Entrada} = \dot{m}_{DX_z} ; \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Salida} = \dot{m}_{DX_{z+\Delta z}} ; \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

Desarrollando.

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_{DX} \varepsilon) = k_x C_x \varepsilon - \frac{1}{Ar} \frac{\partial \dot{m}_{DX}}{\partial z}$$

ε Constante.

$$\varepsilon \frac{\partial C_{DX}}{\partial t} = k_x C_x \varepsilon - \frac{1}{Ar} \frac{\partial \dot{m}_{DX}}{\partial z}$$

Luego.

$$\varepsilon \frac{\partial C_{DX}}{\partial t} = k_X C_X \varepsilon - \frac{\dot{v}_L}{Ar} \frac{\partial C_{DX}}{\partial z}$$

Organizando.

$$\frac{\partial C_{DX}}{\partial t} = k_X C_X - \frac{\dot{v}_L}{Ar\varepsilon} \frac{\partial C_{DX}}{\partial z} \quad ; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{ min}} \right] \quad (\text{Ec. 3 - 30})$$

- Balance de masa de los Azúcares:

$$\text{Acumulación} = \frac{\partial m_A}{\partial t} \quad ; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Generación} = k_A C_A \varepsilon V \quad ; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Entrada} = \dot{m}_{A_z} \quad ; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Salida} = \dot{m}_{A_{z+\Delta z}} \quad ; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$$

Desarrollando.

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_X \varepsilon) = k_A C_A \varepsilon - \frac{1}{Ar} \frac{\partial \dot{m}_A}{\partial z}$$

ε Constante.

$$\varepsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} = k_A C_A \varepsilon - \frac{1}{Ar} \frac{\partial \dot{m}_A}{\partial z}$$

Luego.

$$\varepsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} = k_A C_A \varepsilon - \frac{\dot{v}_L}{Ar} \frac{\partial C_A}{\partial z}$$

Organizando.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = k_A C_A - \frac{\dot{v}_L}{Ar\varepsilon} \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad ; \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{ min}} \right] \quad (\text{Ec. 3 - 31})$$

ε es constante y corresponde a la fracción vacía del lecho de fibra de vidrio, \dot{v}_L es constante y su valor corresponde al de la salida del lecho de aserrín.

3.3 Ajuste de los parámetros del modelo de un reactor percolador

La estimación de parámetros es esencialmente un problema de optimización en el que los parámetros desconocidos del modelo se evalúan minimizando una función objetivo. La función objetivo es una medida de la desviación de la salida calculada por el modelo matemático respecto a los datos experimentales (Englezos & Kalogerakis, 2000). Es

fundamental conocer los factores que influyen en el sistema. Para esto es necesario variar las condiciones que afectan los experimentos y observar la variable respuesta. Así, se realiza un diseño experimental para obtener dicha información, analizar y estudiar la información obtenida (Englezos & Kalogerakis, 2000).

En términos generales, hay dos enfoques al diseño experimental: (1) el diseño factorial y (2) el diseño secuencial. El primer diseño es extremadamente poderoso desde un punto de vista estadístico si no se tiene un modelo matemático del sistema que se está estudiando, y solo se desea conocer el efecto de cada una de las variables independientes sobre las variables de respuesta medidas.

Sin embargo, la mayoría de las veces se tiene un modelo matemático (simple o complejo) el cual contiene el análisis de diferentes variables desconocidas y las cuales se deben estimar. En estos casos los diseños anteriores se pueden implementar; sin embargo, la información puede ser inadecuada si el modelo matemático no es lineal y consta de varios parámetros desconocidos. En este caso, el diseño factorial no es apropiado, debido a que está directamente relacionado con el análisis de las variables independientes (Englezos & Kalogerakis, 2000).

El diseño experimental factorial puede ser utilizado como experimentos preliminares para modelos no lineales con varios parámetros desconocidos. Con el análisis de estos experimentos preliminares se puede obtener la estimación de los parámetros para la aplicación de un diseño secuencial y diseñar los experimentos posteriores, aprovechando toda la información recopilada hasta ese momento.

El diseño de experimentos por medio de método secuencial es una técnica que consiste en la aplicación de métodos estadísticos para mejorar procesos cuando se debe estudiar varios factores experimentales. Se debe realizar una serie de experimentos en los que se realizan cambios en las variables de un proceso como por ejemplo la temperatura, presión, concentraciones, entre otras, de manera que pueda ser posible observar e identificar estos cambios como variables respuesta de salida. El modelo permite estimar nuevos valores de las variables de proceso o condiciones de operación para realizar pruebas experimentales adicionales que permitan mejorar la predicción del modelo y el ajuste de sus parámetros. Con este método es posible mejorar el rendimiento de un proceso y reducir su variabilidad o los costos de experimentación (Englezos & Kalogerakis, 2000).

Para lograr el desarrollo de un ajuste y diseño secuencial para la estimación de parámetros se requiere información como (Englezos & Kalogerakis, 2000):

1. Selección de las condiciones iniciales experimentales.
2. Ajuste de parámetros.
3. Utilización del modelo secuencial para la predicción de nuevas condiciones de operación para la siguiente prueba experimental.
4. Evaluación experimental y ajuste de parámetros
5. Verificación de la calidad de la predicción del modelo (varianza de los parámetros del modelo)
6. Si la varianza es la deseada se termina el proceso, en caso contrario se regresa a la etapa 3.

El diseño experimental secuencial se puede realizar para la estimación de parámetros precisos o para la discriminación de modelos, también se obtiene la calidad de la predicción con los datos experimentales, representando la desviación de la predicción del modelo con la medición experimental, mediante una inspección gráfica y comparando el modelo con respecto a los datos experimentales con sus residuales (Englezos & Kalogerakis, 2000).

3.3.1 Metodología experimental

La Figura 3-2 muestra un diagrama de flujo de la configuración experimental. El material lignocelulósico se empacó en el reactor (1) y se fijó con una capa de fibra de vidrio para ayudar a retener eventuales desprendimientos del material lignocelulósico. Desde un recipiente de almacenamiento (2), la solución acuosa de alimentación se bombea (3) a través del reactor a un caudal seleccionado. El sistema operaba isotérmicamente mediante un serpentín de intercambio de calor (4). Tanto el serpentín como el reactor se encontraban dentro del horno (6). La corriente de salida del reactor tubular se enfrió en un segundo serpentín de intercambio de calor (5) y las muestras se recolectaron después de la válvula de salida (7).

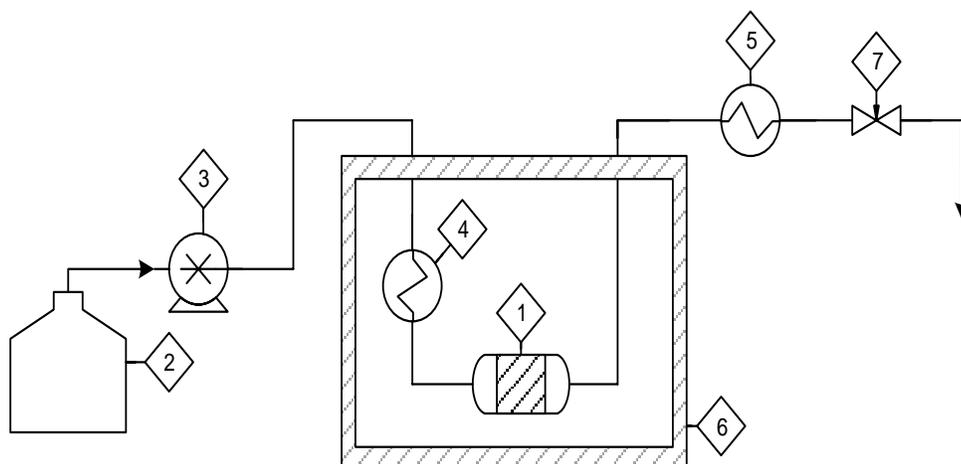


Figura 3-2 Diagrama de flujo para la configuración experimental del Reactor Percolador

El reactor percolador en acero inoxidable tiene un diámetro de 2.1 cm y 20 cm de longitud. En él se realizaron inicialmente tres experimentos a diferentes condiciones experimentales cada uno con tres repeticiones como se indica en la tabla 3-1. Para los tres experimentos se usó las mismas condiciones de empaquetamiento: un lecho de fibra de vidrio de 3 cm, luego un lecho de 14 cm con 17 g aproximadamente del material lignocelulósico y finalmente un lecho de 3 cm de fibra de vidrio.

Inicialmente se purgó el sistema de percolación con la solución de la fase de alimentación (Figura 3-2 (2)), seguidamente se aumentó la presión del sistema cerrando la válvula de salida hasta alcanzar la presión de operación de trabajo (Figura 3-2 (7)). Una vez que la presión de trabajo se estabilizó, el horno se ajustó a la temperatura experimental (Tabla 1). Las muestras se recolectaron durante 3 min en tubos eppendorf en intervalos de tiempo de 5 min y se filtran por medio de filtros de Sartorius Biolab Products con porosidad de 0.2 μm . Finalmente, las muestras se analizan por medio del equipo HPLC con la columna de la marca ICsep ICE-ORH-801TRANSGENOMIC ICE-99-9754. Cada uno de los experimentos seleccionados se hicieron por triplicado. En la Tabla 3-1 indican las condiciones evaluadas para la obtención de cada uno de los perfiles de concentración en función del tiempo de la xilosa, otros azúcares y los productos de degradación de estos.

Tabla 3-1 Condiciones experimentales para la estimación de parámetros iniciales

N° Experimento	Concentración de ácido [% p/p]	Velocidad de flujo del ácido [ml/min]	Temperatura de operación [°C]	Presión de operación [bares]
1	0.6	1.0	120	4
2	1.0	0.8	156	8
3	1.6	0.6	180	10

A continuación, se presentan los resultados experimentales de acuerdo con la tabla 3-1.

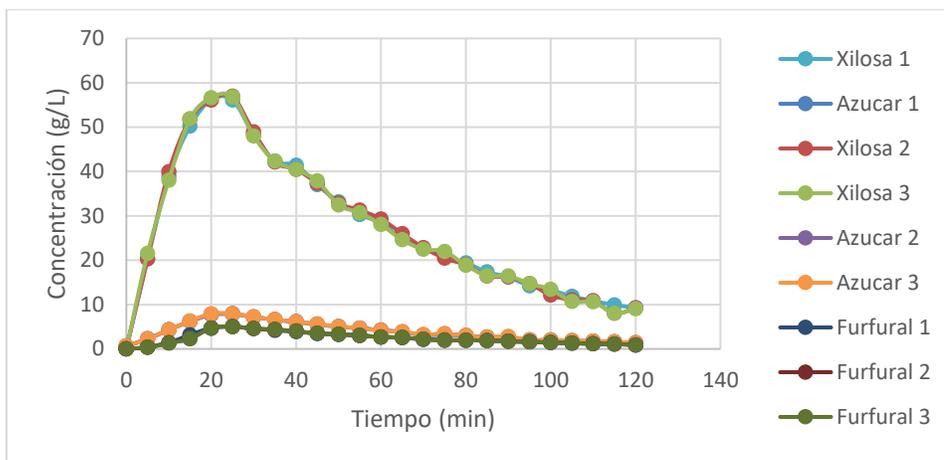


Figura 3-3 Hidrolisis de la hoja de mazorca, experimento 1 (Tabla 3-1)

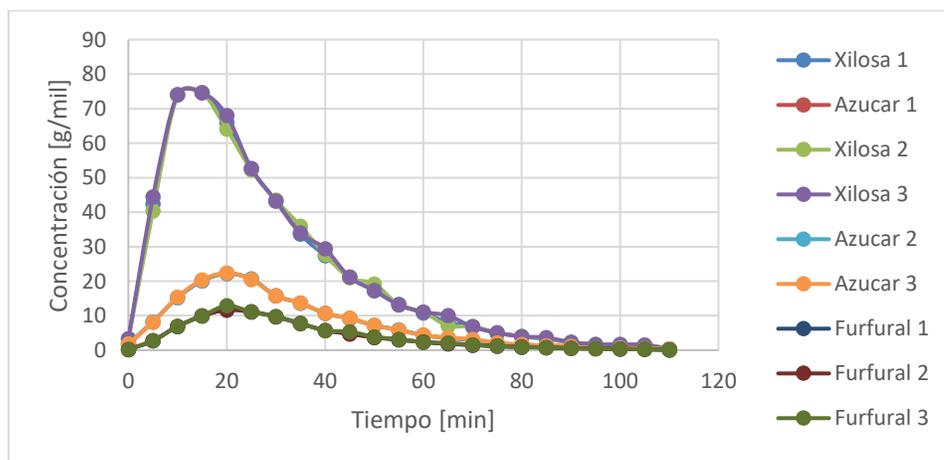


Figura 3-4 Hidrolisis de la hoja de mazorca, experimento 2 (Tabla 3-1)

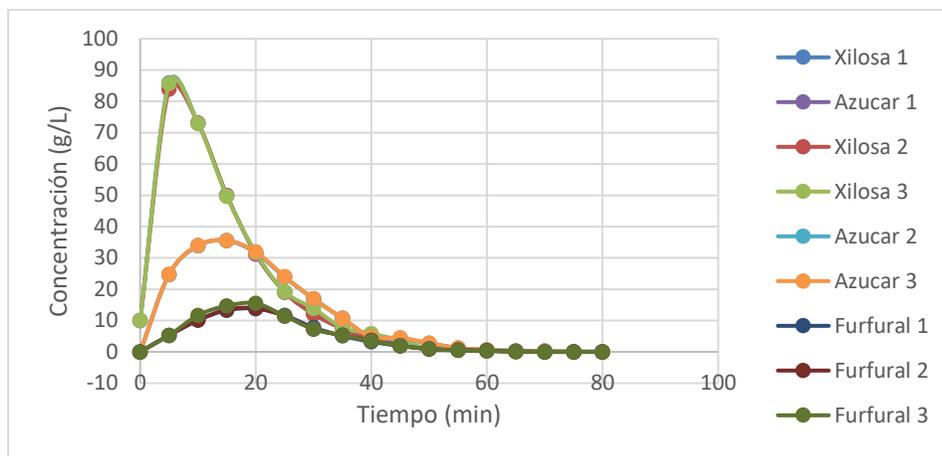


Figura 3-5 Hidrolisis de la hoja de mazorca, experimento 3 (Tabla 3-1)

3.3.2 Parámetros cinéticos ajustados para la hidrólisis

Se ajustaron los datos experimentales y los obtenidos por el modelo, para obtener los parámetros cinéticos iniciales del sistema (Tabla 3-2 - Secuencia 1). En el modelo se tuvo en cuenta la concentración acumulada en 3 min para la toma de las muestras mediante la integral de las concentraciones en función del tiempo. A continuación, se ajustó el modelo del comportamiento del reactor percolador con los parámetros cinéticos iniciales al diseño experimental secuencial, con el fin de obtener nuevas condiciones experimentales que mejoraran los parámetros cinéticos y estadísticos para el modelo, (Tabla 3-2- Secuencia 2 y 3). La figura 3-6 indica los perfiles de concentración de uno de los experimentos realizados para el ajuste (Experimento 3) en función de la obtención de xilosa, azúcares y productos de descomposición con los parámetros ajustados (secuencia 3), los resultados de los demás experimentos se encuentran en el apéndice B.

Para comprobar si era necesario realizar una nueva secuencia de experimentos se graficó el comportamiento de los parámetros cinéticos (Figura 3-7, 3-8 y 3-9) en función de cada una de las secuencias realizadas. En las gráficas se puede observar que no es necesario la realización de experimentos adicionales ya que los cambios de los parámetros cinéticos en las secuencias experimentales no son significativos. Adicionalmente, para la verificación del ajuste cinético de los datos experimentales se utilizó intervalos de confianza del 95%, calculándose la incertidumbre de los parámetros, el coeficiente de determinación y la varianza del ajuste (Tabla 3-3), con el objetivo de obtener un nivel de varianza menor al 6%.

Tabla 3-2 Parámetros cinéticos ajustados en cada una de las secuencias experimentales.

Parámetros cinéticos		Secuencia 1	Secuencia 2	Secuencia 3
Xilosa	k_H (min^{-1})	$9.22 * 10^{-2}$	$5.11 * 10^{-2}$	$4.85 * 10^{-2}$
	n_H	1.87	1.87	1.86
	E_H (kJ mol^{-1})	35.46	22.34	23.49
Azúcares	k_H (min^{-1})	$9.34 * 10^{-2}$	$8.11 * 10^{-2}$	$7.07 * 10^{-2}$
	n_H	3.19	2.96	2.79
	E_H (kJ mol^{-1})	96.41	70.23	48.65
Productos de descomposición	k_H (min^{-1})	$8.42 * 10^{-1}$	$6.74 * 10^{-2}$	$5.42 * 10^{-2}$
	n_H	1.39	1.22	1.03
	E_H (kJ mol^{-1})	49.79	48.97	69.09

Tabla 3-3 Datos estadísticos calculados para el análisis de los datos experimentales.

Secuencia	R^2	Varianza
1	0.7803	275.13
2	0.9367	15.84
3	0.9746	5.70

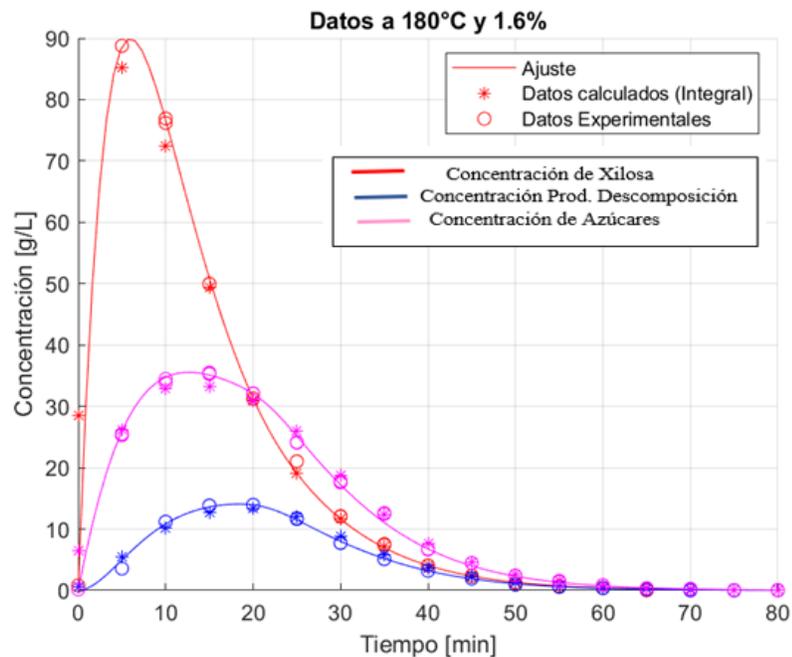


Figura 3-6 Hidrólisis de la hoja de mazorca, experimento 3 (Apéndice B)

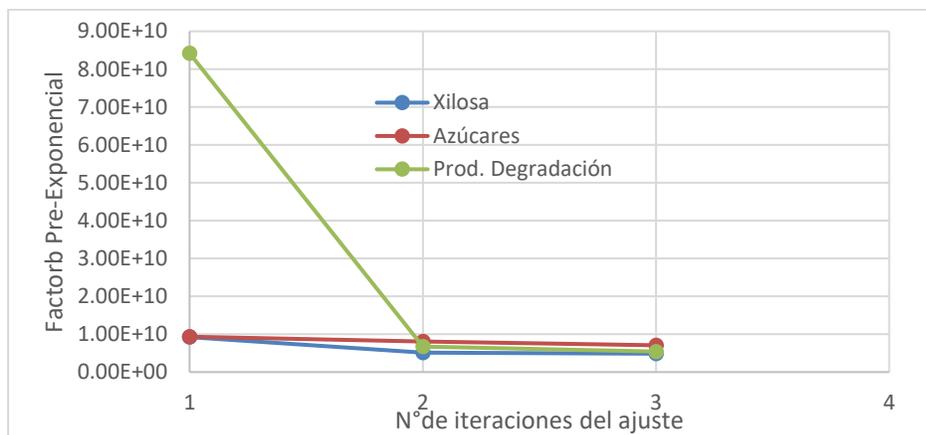


Figura 3-7 Ajuste secuencia obtenido para el factor pre-exponencial (Tabla 3-2)

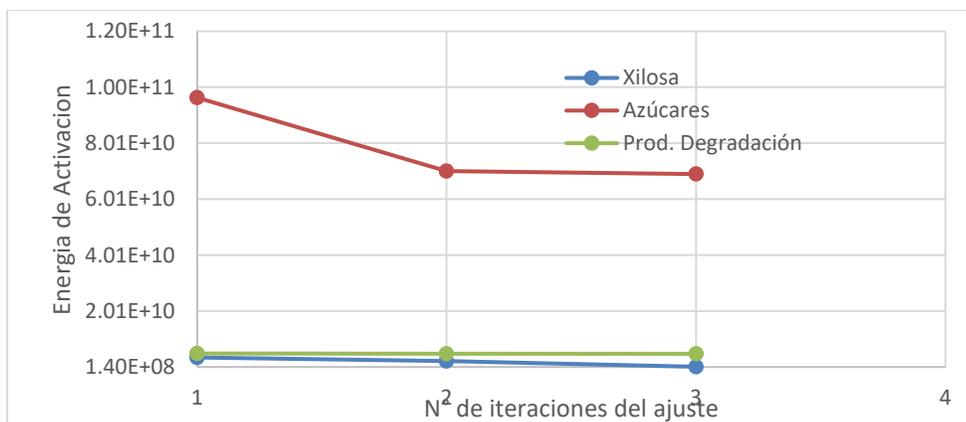


Figura 3-8 Ajuste secuencial obtenido para la energía de activación (Tabla 3-2)

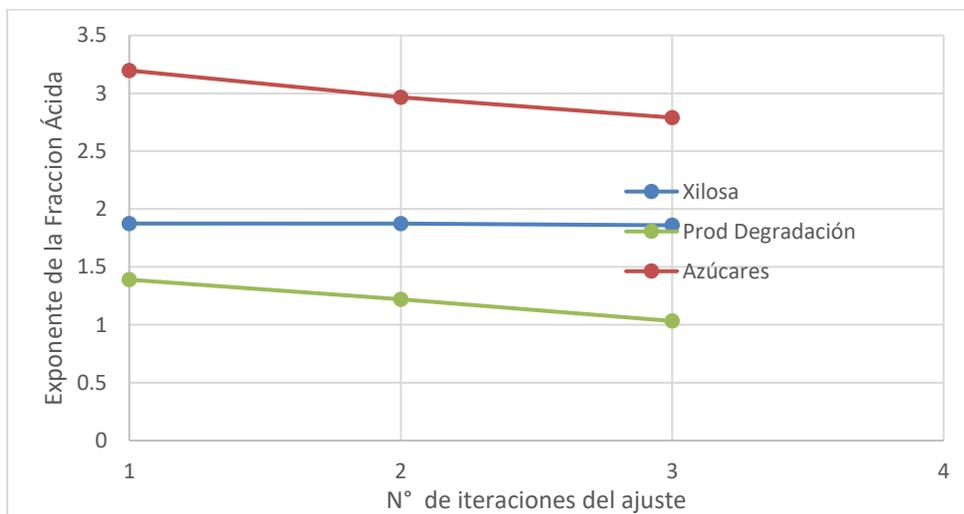


Figura 3-9 Ajuste secuencial obtenido para el exponente de la fracción ácida (Tabla 3-2)

3.4 Discusión y análisis de resultados

Obtener un mecanismo para la hidrólisis ácida de cualquier material lignocelulósico es complejo, debido a que se presentan varias reacciones en paralelo (descomposición de hemicelulosa, celulosa y lignina). Se realizó un estudio de la hidrólisis ácida de la hoja de mazorca en un reactor percolador y con el análisis de los datos experimentales bajo diferentes condiciones de trabajo, y se ajustaron los parámetros de un modelo del reactor que incluye cinéticas de reacción de primer orden tipo Van't Hoff-Arrhenius.

Este estudio permitió obtener información útil para predecir y manipular el comportamiento de las variables del proceso, lo que podría servir para dirigir la hidrólisis ácida hacia la maximización de los productos o subproductos. Es importante notar que se modela la hidrólisis de la hoja de mazorca a partir de la hemicelulosa, por lo que se asume que toda la xilosa proviene principalmente de la hemicelulosa y se producen otros azúcares como la glucosa en su mayoría, galactosa, manosa y arabinosa.

Para el mecanismo propuesto para la transformación de furfural se tiene en cuenta que no toda la xilosa se convierte a furfural y que no hay degradación de otros productos como de la glucosa a hidroximetilfurfural (HMF) ya que los resultados demostraron que las condiciones experimentales no son lo suficientemente severas como para degradarla. En literatura se ha reportado que a temperaturas (100 a 180°C) y a concentraciones de ácido (0.6 a 2 %p/p) hay una producción irrelevante de HMF (Lavarack, Griffin, et al., 2002). Este estudio se llevó a cabo para desarrollar un modelo matemático que formaría una base teórica en el reactor de percolación. Para comprobar la validez de este modelo matemático, se realizó una comparación entre la predicción del modelo y los datos experimentales. Se presenta la información cinética sobre la hidrólisis de la hemicelulosa, con la que se determinó las constantes de velocidad en funciones de la temperatura y la concentración de ácido sulfúrico.

En la tabla 3-4 se compara parámetros cinéticos ajustados con los reportado en la literatura. Como se puede observar los parámetros cinéticos estimados en el reactor percolador son similares a los comparados con otros procesos de hidrolisis para la hoja de mazorca, aunque difieren de los reportados por Zhang et al., 2011, donde se observa que el factor pre-exponencial toma valores elevados a comparación con los reportados experimentalmente. Es importante resaltar la similitud entre los parámetros determinados

y los parámetros reportados en la literatura, sin embargo, las diferencias pueden deberse a diferentes factores como la composición del material lignocelulósico que puede variar de manera importante y adicionalmente el tipo de reactor que se realizó la hidrólisis.

Tabla 3-4 Comparación los resultados cinéticos obtenidos experimentalmente con los reportados para la hidrólisis de la hoja de mazorca.

Parámetros evaluados		Resultados experimentales	(Rochín-Wong et al., 2012)	(Lu et al., 2008)	(Zhang et al., 2011)
Xilosa	k_H (min^{-1})	$4.85 * 10^{-2}$	$5.12 * 10^{-3}$	$1.80 * 10^{-3}$	$2.1 * 10^{15}$
	n_H	1.86	-	0.062	0.67
	E_H (kJ mol^{-1})	23.49	44.9	-	112.9
Azúcares	k_H (min^{-1})	$7.07 * 10^{-2}$	$6.29 * 10^{-3}$	$1.50 * 10^{-2}$	-
	n_H	2.79	-	0.11	-
	E_H (kJ mol^{-1})	48.65	54.87	-	-
Productos de descomposición Xilosa	k_H (min^{-1})	$5.42 * 10^{-2}$	$9.58 * 10^{-3}$	$1.19 * 10^{-2}$	$2.2 * 10^{12}$
	n_H	1.03	-	0.46	0.40
	E_H (kJ mol^{-1})	69.09	5.09	-	101

Como se ve en la tabla 3-4, los valores de la energía de activación (E_i) son pequeños, causando que la reacción sea poco sensible a los cambios de temperatura. El efecto de la temperatura se ve directamente relacionado con el factor pre-exponencial (k_i), si la energía de activación toma valores pequeños el factor pre-exponencial aumenta poco con respecto a la temperatura. La mayor influencia en la transformación de la hemicelulosa se debe a la concentración de reactivos y del ácido.

A partir de los datos que se muestran en la Figura 3-6 y las del anexo B, se ve que se puede lograr un rendimiento superior al 90% y una concentración de xilosa mayor a 80 g/L, un rendimiento sobresaliente desde el punto de vista del proceso, debido a que las correlaciones entre los datos experimentales y la predicción fueron bastante buenas. En cuanto a las diferencias, existen varias causas probables, como los errores analíticos experimentales y las incertidumbres involucradas en la estimación de la cinética y otros parámetros físicos. Se debe resaltar que gracias a las aproximaciones realizadas y

discriminación de cada uno de los balances del reactor no fue necesario la realización de múltiples experimentos debido a que el modelo permitió estimar los valores de las variables de proceso o condiciones de operación para realizar pruebas experimentales que permitieron mejorar la predicción del modelo y el ajuste de sus parámetros. Con este método es posible optimizar el rendimiento de un proceso y los costos de experimentación obteniendo altas concentraciones de azúcares.

3.5 Conclusión

Se presenta un modelo para un reactor percolador teniendo en cuenta: (i) Ecuaciones cinéticas de primer orden con respecto a la solución ácida. (ii) Las reacciones de hidrólisis y de degradación fueron de tipo Van't Hoff-Arrhenius. (iii) Las condiciones de temperatura y concentración de ácido a través del reactor se supusieron constantes durante el desarrollo de todo el experimento. (iv) Se desprecian los efectos de las resistencias a la transferencia de masa intrapartícula e interfase. (v) Se desprecian todos los efectos de mezcla axial y radial.

Los parámetros del modelo se ajustaron mediante un diseño secuencial de experimentos. Los valores de los parámetros cinéticos (factor pre-exponencial, orden de reacción del ácido y energía de activación) obtenidos para la conversión de hemicelulosa a xilosa fueron $4.85 * 10^9 \text{ min}^{-1}$, 1.86 y $2.34 * 10^8 \text{ KJ/mol}$, para conversión de hemicelulosa a azúcares $7.07 * 10^9 \text{ min}^{-1}$, 2.79 y $6.91 * 10^{10} \text{ KJ/mol}$ y para la conversión de xilosa a productos de degradación $5.42 * 10^9 \text{ min}^{-1}$, 1.03 y $48.65 * 10^8 \text{ KJ/mol}$ (Tabla 3-2-Secuencia 3).

Los parámetros cinéticos, así como los datos experimentales mostraron el comportamiento esperado, de acuerdo con lo encontrado en la literatura, los valores estadísticos corroboran que el desarrollo del modelo fue adecuado obteniéndose una R^2 de 0.974 y una varianza de 5.70. Es posible optimizar la operación del reactor percolador en términos de las concentraciones de xilosa, azúcares y furfural cuyos resultados se presentan en el siguiente capítulo.

4. Análisis del desempeño y optimización de un reactor percolador partir de la hidrólisis de la hoja de mazorca

La figura 4-1 indica los perfiles de concentración de uno de los experimentos realizados para el ajuste (Experimento 6 Apéndice B) en función de la obtención de xilosa, azúcares y productos de descomposición con los parámetros ajustados. El experimento se realizó a una concentración de ácido de 1.2 %p/p, temperatura de 180°C y flujo de inyección de 1.4 mL/min. Se observa que durante el tiempo inicial del experimento (20 min) la concentración de xilosa, furfural y azúcares incrementa. Lo anterior se debe a que durante la hidrólisis se solubiliza la máxima cantidad de hemicelulosa convirtiéndose en xilosa, obteniéndose un pico de concentración a los 10 min, inmediatamente la producción de furfural comienza a darse debido a que ahí disponibilidad de la xilosa para su descomposición obteniendo un pico de concentración de furfural a los 20 min, justo después de obtener la mayor disponibilidad de xilosa. Adicionalmente también se producen de azúcares principalmente glucosa. Esto es atribuido a que hemicelulosa se solubiliza en xilosa, dejando disponible la celulosa, para su posterior hidrólisis. Una vez obtenidos los picos de concentración de xilosa, furfural y azucares las concentraciones comienzan a disminuir, esto se debe a la poca disponibilidad que se tiene de hemicelulosa del material para la conversión a xilosa, consecuentemente disminuye la producción de furfural por la baja disponibilidad de xilosa. Con respecto a la concentración de azúcares esta disminuye debido a que las condiciones experimentales no son suficientes para terminar de hidrolizar la celulosa que queda en el material.

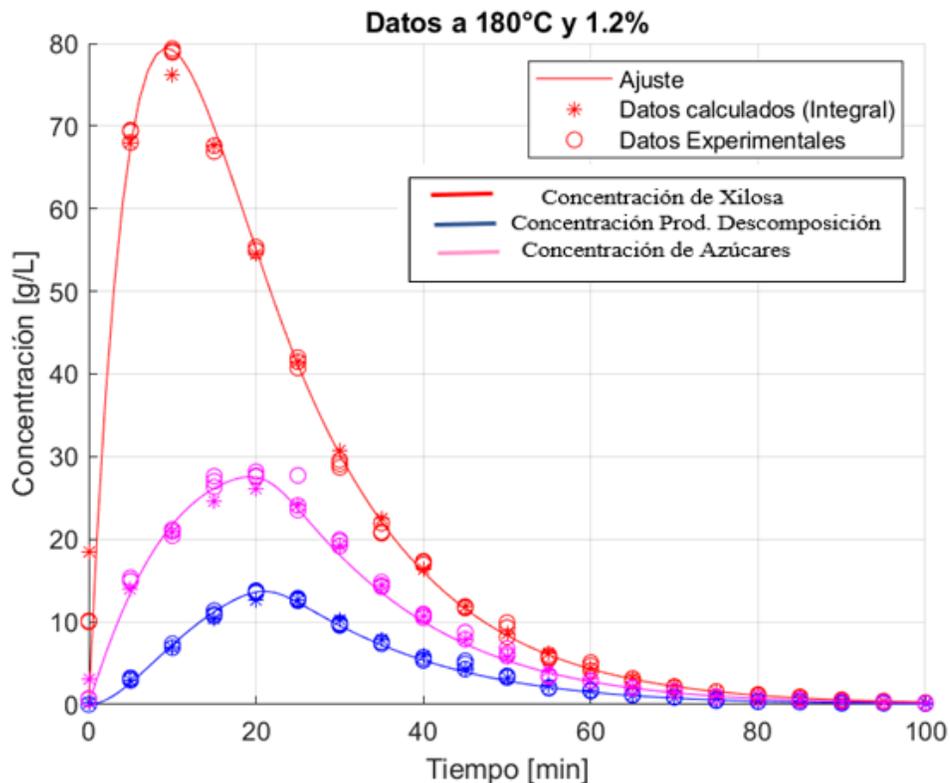


Figura 4-1 Hidrólisis de la hoja de mazorca, experimento 6 (Apéndice B)

El modelo del reactor percolador desarrollado en el capítulo 3 permite predecir y analizar el comportamiento del reactor en la hidrólisis de la hoja de mazorca. Con este se puede validar diferentes condiciones de operación dentro del reactor que mejoren la eficiencia del proceso para obtener mayores picos de concentración del producto deseado, azúcares o productos de descomposición. Los modelos desarrollados en la literatura para determinar la concentración de azúcares por lo general asumen un valor de la fracción vacía constante (Cahela et al., 1983)(Lavarack, Gri, et al., 2002). Sin embargo, a causa de la solubilización del material lignocelulósico que se encuentra en el reactor la fracción vacía es variable, esto se debe a que la hemicelulosa principalmente que está presente en el reactor se va consumiendo y convirtiendo en azúcares. Lo anterior conlleva a que el volumen que ocupa la fase líquida que se encuentra en el reactor percolador aumente gradualmente, debido al aumento de la fracción vacía por el consumo de la hemicelulosa, provocando un aumento en el tiempo de residencia de los azúcares, prologando el tiempo de residencia de la xilosa y de los otros azúcares, aumentando adicionalmente la descomposición de estos, afectando el rendimiento del proceso.

Este capítulo se enfoca en dos direcciones: (1) Con ayuda del modelo desarrollado en el capítulo 3 se analiza el comportamiento del reactor percolador en la transformación de la hemicelulosa hacia los productos (xilosa, azúcares y furfural) en función de concentración de ácido, temperatura y flujo de inyección. (2) se optimizan las condiciones de operación del reactor para obtener mayores concentraciones de xilosa y furfural a través de la transformación de la hemicelulosa.

4.1 Análisis del comportamiento del reactor

En las figuras 4-2, 4-3 y 4-4 se presentan las máximas concentraciones (“picos de concentración” por ejemplo en la figura 4-1) de xilosa, furfural y azúcares, respectivamente en función de la concentración de ácido a varios flujos de inyección, con una temperatura de operación constante (130°C). La figura 4-2 muestra como los picos de concentración de xilosa aumentan con la concentración de ácido a concentraciones de ácido menores a 2M. Al aumentar la concentración del ácido aumenta el ataque sobre el material lignocelulósico y su transformación a Xilosa. Al mismo tiempo un flujo volumétrico de alimentación bajo genera un tiempo de residencia alto y una conversión mayor a xilosa. Es decir, en la hidrólisis ácida para el reactor de percolador cuanto mayor es la relación líquido-sólido menor es la concentración de la xilosa recolectada en las muestras. El decrecimiento en los picos de concentración de xilosa a concentraciones de ácido mayores a 2% se debe a las altas concentraciones de ácido que solubilizan la hemicelulosa muy rápidamente a xilosa y así mismo favorecen la transformación de la xilosa a furfural. Estas velocidades de reacción, especialmente la primera, son tan rápidas que se hacen independientes del flujo volumétrico de inyección. En todos los casos, la concentración máxima de xilosa se produce a la misma concentración de ácido (2%p/p) lo que implica que los efectos cinéticos sobre la hemicelulosa son los más importantes en este tipo de reactores. Sin embargo, en la figura 4-3 las concentraciones máximas de furfural dependen tanto de la concentración de ácido como del flujo de inyección. Al aumentar el flujo de inyección se reduce el tiempo de residencia y por lo tanto la disponibilidad de la xilosa a ser descompuesta. Sin embargo, al aumentar la concentración de ácido se afecta la selectividad a furfural puesto que éste se puede descomponer a otros productos como el ácido fórmico, 2-metilfurano, furano, entre otros. De esta forma a bajas concentraciones de ácido los picos de concentración de furfural aumentan, alcanzan un máximo y luego

disminuyen cuando las concentraciones de ácido son tan altas que fomentan la descomposición del furfural.

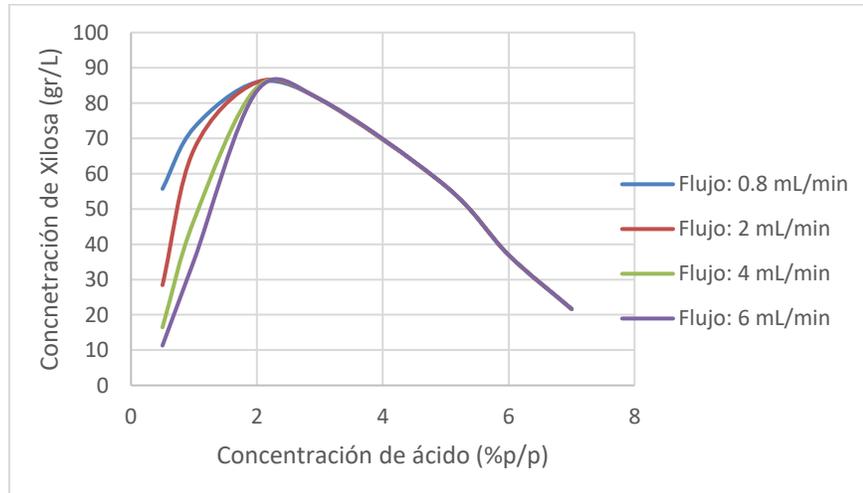


Figura 4-2 Variación de la concentración de la xilosa en función de la concentración de ácido y flujo de inyección con temperatura constante (130°C)

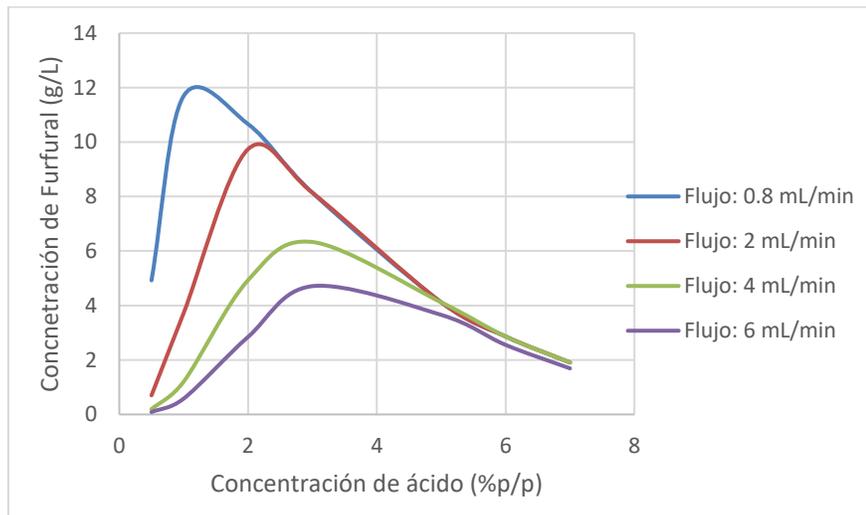


Figura 4-3 Variación de la concentración de furfural en función de la concentración de ácido y flujo de inyección con temperatura constante (130°C)

La figura 4-4 presenta los picos de concentración de azúcares en el reactor percolador en función de la concentración de ácido a varios flujos de inyección. Los azúcares en esta figura son la suma de pentosas y hexosas, diferentes a la xilosa, dentro de los que se destaca la glucosa. Esta figura tiene un comportamiento similar al de la xilosa y

consecuentemente el análisis presentado anteriormente para figura 4-2 es el mismo en este caso. Las diferencias radican en que las concentraciones máximas de azúcares se obtienen a mayores concentraciones de ácido, son menores que para la xilosa y que los valores máximos de concentración se mantienen en un intervalo de concentraciones de ácido más amplio que aquellos en la figura 4-2. La hemicelulosa y la lignina protegen la celulosa y la solubilización de la celulosa requiere condiciones de reacción más agresivas que para la hemicelulosa, por ejemplo, mayores concentraciones de ácido. Esto explica la ubicación de los máximos de concentración de azúcares a mayores valores de ácido y con menores valores de concentración (aproximadamente 45 g/L) que en el caso de la xilosa (90 g/L). El ácido no sólo promueve la formación de glucosa, sino de otros azúcares y como consecuencia, la concentración máxima de azúcares se extiende sobre un mayor intervalo de concentraciones de ácido. Por ejemplo, la concentración de azúcares es máxima en el intervalo de concentraciones de ácido entre 3 y 5 %p/p.

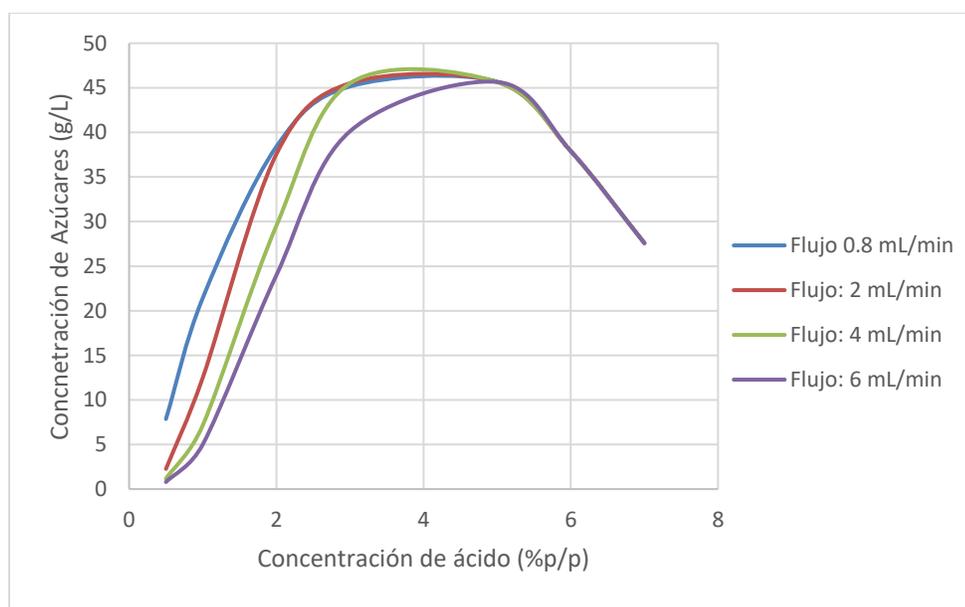


Figura 4-4 Variación de la concentración de azúcares en función de la concentración de ácido y flujo de inyección con temperatura constante (130°C)

Las figuras 4-5, 4-6 y 4-7 representan el comportamiento de los picos de concentración de xilosa, furfural y azúcares, respectivamente en función de la variación de concentración de ácido, flujos de inyección y temperatura. Se corrió la simulación en el intervalo de flujos de 0.5 a 8 mL/min para dos concentraciones de ácido diferentes (1 y 4%p/p), donde se

observa la baja influencia de la temperatura sobre los picos de concentración de xilosa, furfural y azúcares, se observa que las líneas de las figuras a una misma concentración y diferente temperatura se sobreponen. Como se analizó en el capítulo anterior la baja energía de activación de la reacción genera este comportamiento de baja influencia de la temperatura. Sin embargo, la concentración de ácido tiene un efecto importante sobre los picos de concentración de xilosa (Figura 4-5) y azúcares (Figura 4-7). Condiciones agresivas en términos de la concentración de ácido desfavorecen la formación tanto de xilosa, otros azúcares y furfural debido principalmente por el favorecimiento de reacciones de descomposición. A bajos flujos de inyección se observa una mayor concentración xilosa gracias a los mayores tiempos de residencia (o tiempo espacial) que permiten una mayor conversión de la hemicelulosa. Precisamente esta mayor concentración de xilosa también favorece mayores concentraciones de furfural para bajos flujos de inyección (1% de ácido en Figura 4-6).

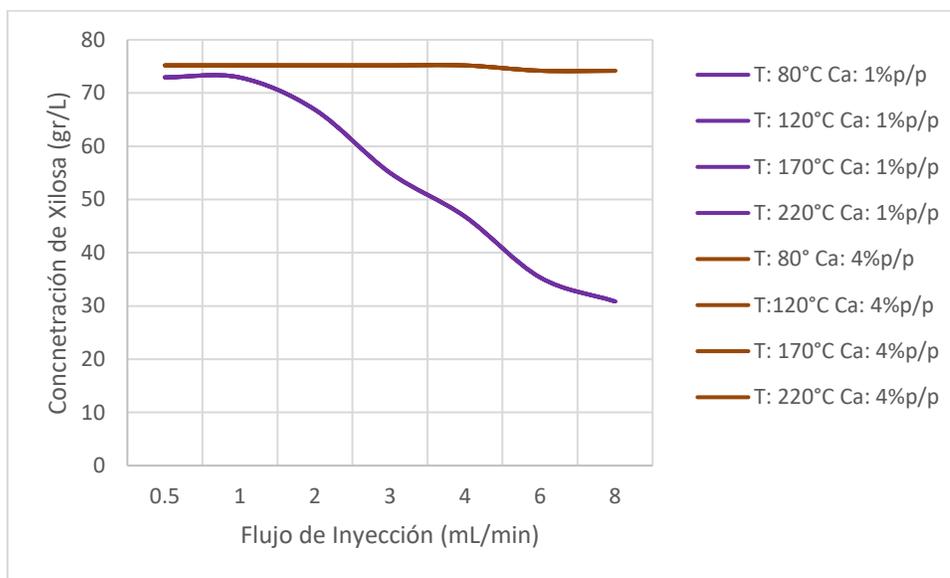


Figura 4-5 Variación de la concentración de la xilosa en función de la concentración de ácido, flujo de inyección y temperatura.

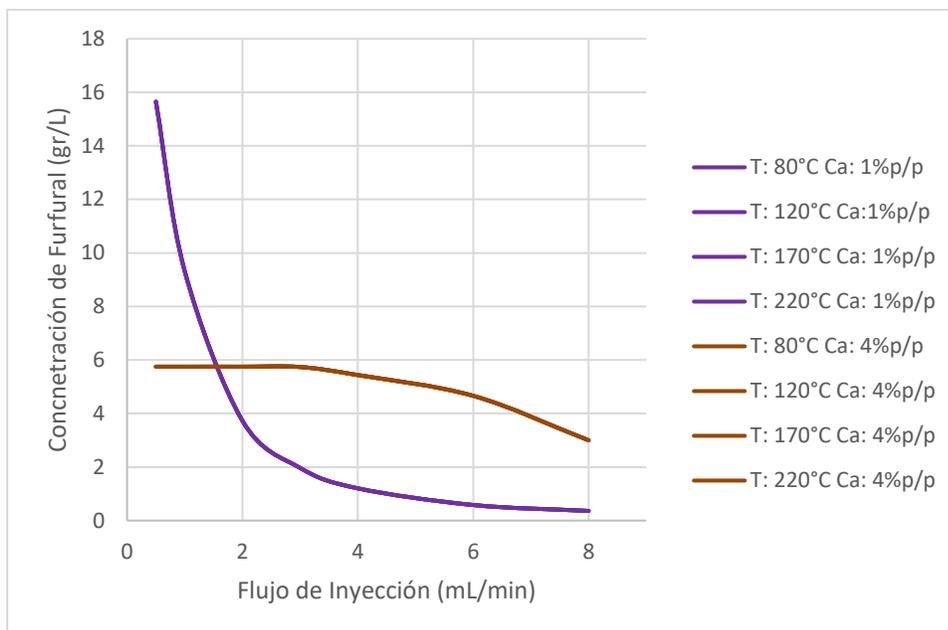


Figura 4-6 Variación de la concentración de furfural en función de la concentración de ácido, flujo de inyección y temperatura.

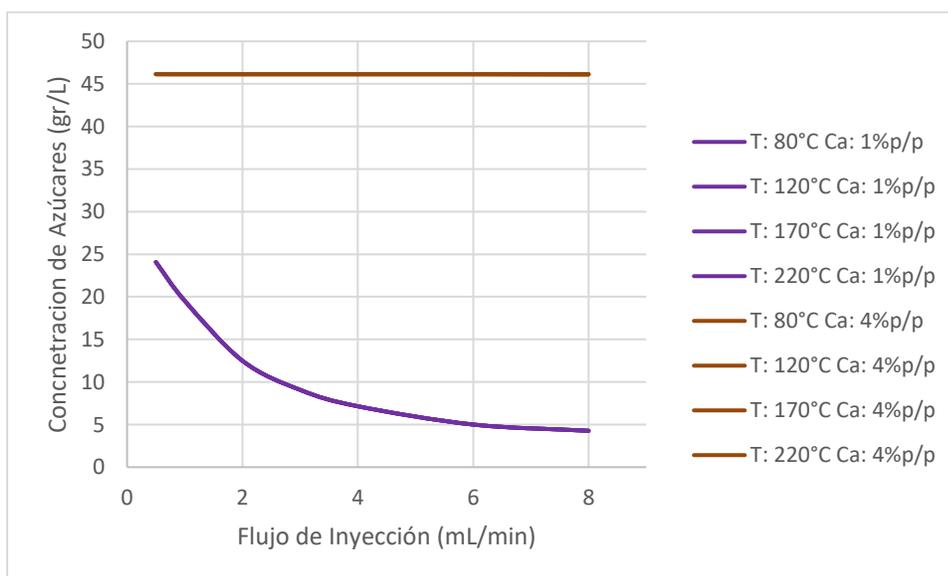


Figura 4-7 Variación de la concentración de azúcares en función de la concentración de ácido, flujo de inyección y temperatura.

4.2 Optimización de las concentraciones de xilosa y furfural en el reactor percolador

En esta sección se encuentran las condiciones de operación que maximizan los picos de concentración de xilosa primero y posteriormente de furfural utilizando el modelo del reactor y verificando los resultados con pruebas experimentales para las hojas de mazorca. Se utilizaron los parámetros cinéticos ajustados en el capítulo 3 y las condiciones de operación de los experimentos anteriores como condiciones iniciales en la evaluación de optimización.

4.2.1 Optimización de la producción de Xilosa

El proceso de optimización de los picos de concentración de xilosa se realizó mediante la utilización de función *fmincon* de Matlab ® acoplado al modelo del reactor percolador presentado en el capítulo 3. Para encontrar los picos de concentración de xilosa se utilizaron dos aproximaciones:

1. (Aprox1) Optimización del pico de concentración de xilosa sin tener en cuenta concentraciones de azúcares y productos de degradación.
2. (Aprox2) Optimización del pico de concentración de xilosa penalizada por la concentración de furfural para el mismo tiempo espacial ($C_x - C_{desc}$).

- Optimización de la concentración de xilosa

En la Tabla 4-1 se indican las condiciones obtenidas para el caso Aprox1:

Tabla 4-1 Condiciones experimentales para maximización de la concentración de xilosa

N° Experimento	Concentración de ácido [% p/p]	Velocidad de flujo del ácido [ml/min]	Temperatura de operación [°C]	Presión de operación [bares]
1	2	0.8	130	15

Una vez obtenidas las condiciones experimentales por el modelo, se realizó el experimento para verificar los resultados predichos por el modelo. La figura 4-8 indica el

comportamiento de los valores experimentales con respecto a los datos predichos por el modelo:

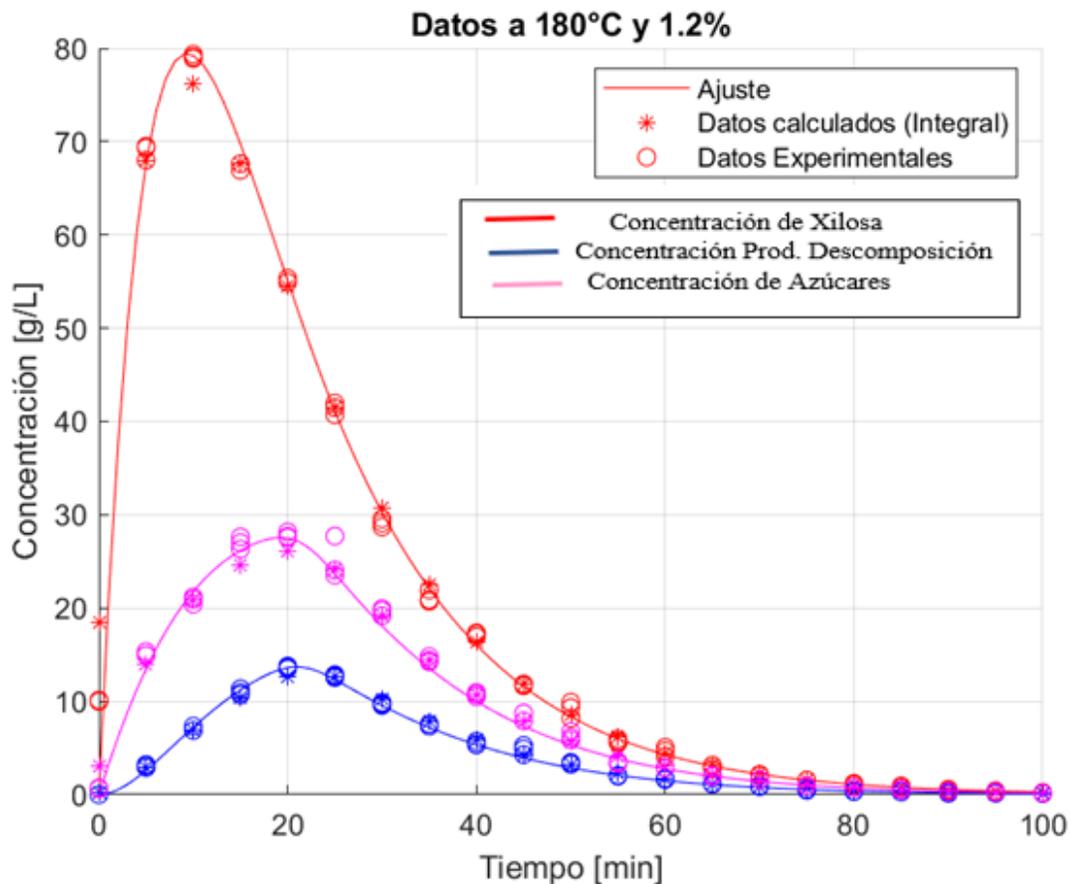


Figura 4-8 Hidrólisis de la hoja de mazorca para la maximización de la obtención de xilosa (Tabla 4-1)

Se observa que la máxima concentración de xilosa que se puede obtener a partir de la hidrólisis de la hoja de mazorca es de 94.17 g/L, con las condiciones reportadas en la tabla 4-1. Sin embargo, en la hidrólisis de la hoja de mazorca no se obtiene únicamente este compuesto, también se obtuvo 41.19 g/L en concentración de azúcares y una concentración de furfural de 12.29 g/L.

- Optimización de la concentración de xilosa para el caso Aprox2

La Tabla 4-2 indica las condiciones obtenidas por el modelo para una alta concentración de xilosa y mínima producción de furfural:

Tabla 4-2 Condiciones experimentales para maximización de la concentración de xilosa y minimizar su degradación.

N° Experimento	Concentración de ácido [% p/p]	Velocidad de flujo del ácido [ml/min]	Temperatura de operación [°C]	Presión de operación [bares]
1	0.6	1	130	15

Una vez obtenidas las condiciones experimentales por el modelo, se realizó el experimento para verificar los resultados teóricos. La figura 4-9 indica el comportamiento de los valores experimentales con respecto a los datos simulados por el modelo:

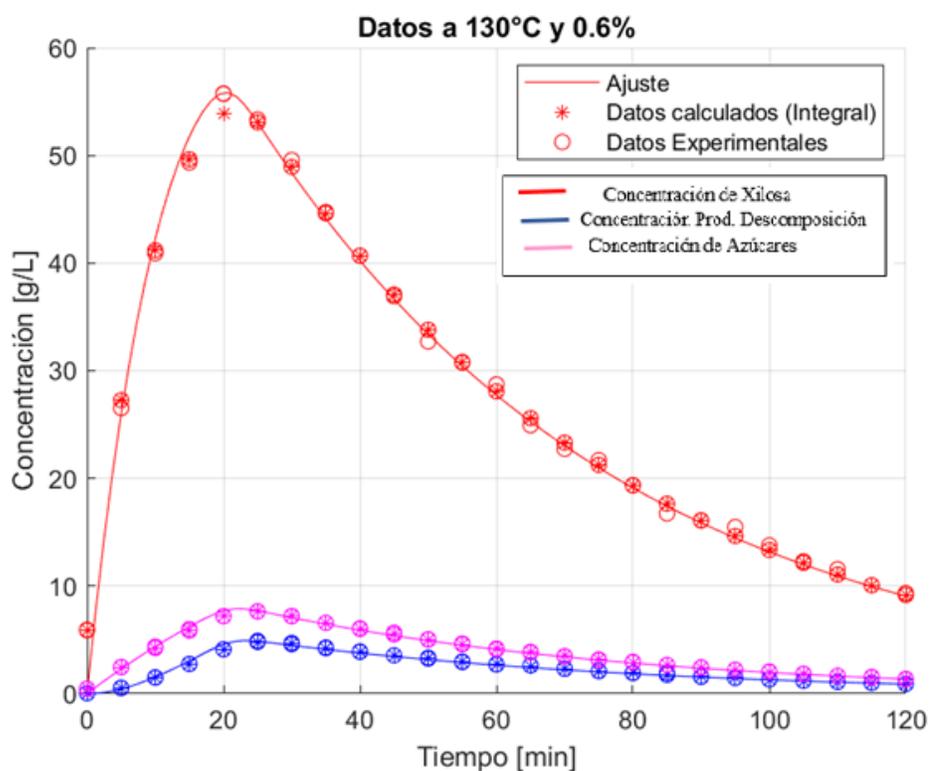


Figura 4-9 Hidrólisis de la hoja de mazorca para la maximización de la obtención de xilosa minimizando la degradación.

Como se observa en la figura 4-9, la máxima concentración de xilosa que se puede obtener es de 55.71 g/L (Aprox2), con las condiciones reportadas en la tabla 4-2. La concentración de xilosa obtenida es menor que la obtenida con las condiciones de operación para Aprox1 (94.17 g/L). Esto se debe a que las condiciones de operación en Aprox1 son más agresivas que en Aprox2 en términos de mayor concentración de ácido y menor flujo de inyección. Las condiciones de operación evaluadas para el caso Aprox1 se corresponden con las presentadas en la Figura 4-2. Para el caso Aprox2 la concentración de furfural fue de 4.9 g/L y en este caso si bien los parámetros experimentales desfavorecen la concentración de xilosa, favorecen una menor degradación de esta a furfural.

4.2.2 Optimización de la producción de furfural

En este caso (Aprox3) se evalúan las condiciones de operación del reactor percolador que permitan maximizar el pico de concentración de furfural con una menor producción de xilosa. En la Tabla 4-3 se presentan las condiciones de operación obtenidas en la optimización.

Tabla 4-3 Condiciones experimentales para maximización del pico de concentración de furfural y minimizar la producción de xilosa

N° Experimento	Concentración de ácido [% p/p]	Velocidad de flujo del ácido [ml/min]	Temperatura de operación [°C]	Presión de operación [bares]
1	1.4	0.6	130	15

La figura 4-10 compara los valores de concentración de xilosa, furfural y otros azúcares experimentales y los predichos por el modelo.

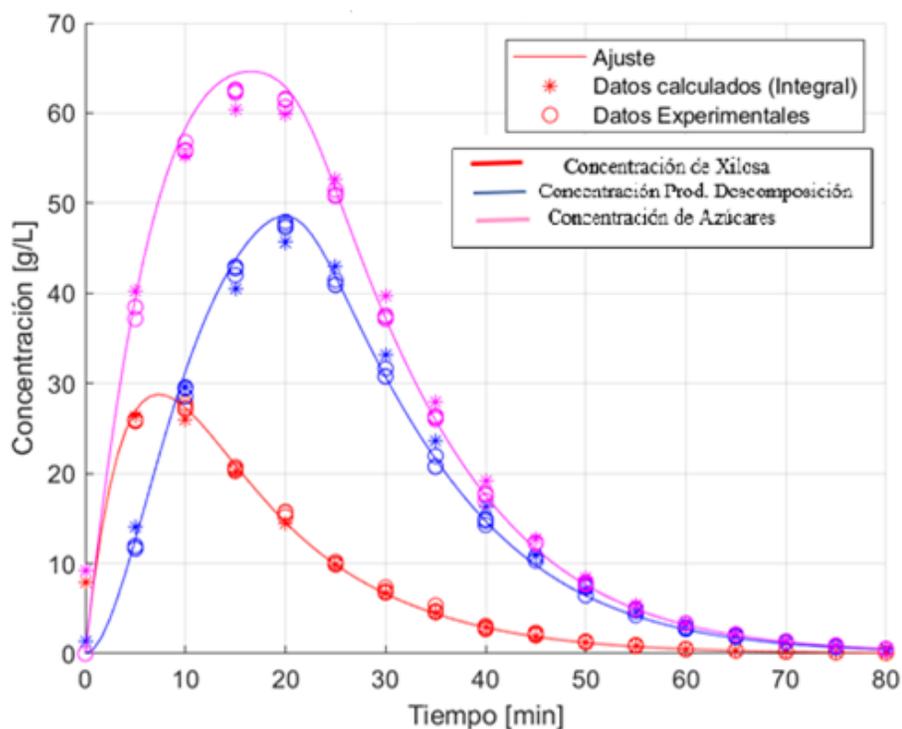


Figura 4-10 Hidrólisis de la hoja de mazorca para la maximización de la concentración de productos de degradación minimizando la concentración de la xilosa

La máxima concentración de productos de degradación que se puede obtener es de 47.94 g/L, con las condiciones reportadas en la tabla 4-3. Se puede apreciar que la concentración de xilosa obtenida en este experimento es menor a los obtenidos en Aprox1 y Aprox2 (28.55 g/L). En este caso a pesar de operar el reactor a relativamente bajas concentraciones de ácido, es el flujo de inyección el parámetro operacional que más afecta la producción de xilosa. Los bajos flujos de inyección aumentan el tiempo de residencia y consecuentemente la exposición de la xilosa a su degradación a furfural. Así mismo, tiempos de residencia muy bajos también exponen el furfural a continuar el proceso de degradación.

4.3 Discusión y análisis de resultados

En esta sección se realiza una comparación de las concentraciones obtenidas en el reactor percolador con las reportadas en la literatura para otro tipo de reactores (Tabla 4-4). Se

resalta que no existen reportes en la literatura abierta sobre el desempeño de reactores percoladores que permitan comparar los resultados de este trabajo. La mayor concentración de xilosa se obtiene con las condiciones de operación en Aprox1, (94.17 g/L) y para otros azúcares con las condiciones de operación de Aprox3 (64.60 g/L). Se encontró que el reactor percolador puede generar mayores concentraciones de producto que los reactores de flujo pistón y los de lotes o Batch para procesos de hidrólisis de material lignocelulósico.

El reactor percolador tiene la ventaja de disminuir la descomposición de los azúcares que se han hidrolizado debido a su remoción instantánea tan pronto son formados, además de que puede operar con relaciones líquido/sólido bajas permitiendo lograr concentraciones de azúcares altas. Lo anterior permite disminuir los costos de la separación del producto final dado que la concentración de azúcar es más alta. El reactor percolador es ideal para lograr altos picos de concentraciones de azúcares a través de una reacción de hidrólisis, sin embargo, este debe operarse en continuo con un arreglo de múltiples reactores acoplados, hasta la obtención del pico máximo de concentración de azúcares como se menciona en el capítulo 1, garantizando que el hidrolizado recuperado sea únicamente en el pico de concentraciones máximas de xilosa principalmente. En los reactores batch o flujo pistón la relación líquido-sólido se maneja en intervalos entre 2 a 30, por lo que la recuperación máxima del producto está entre el 60 al 72% en azúcares (Gurgel, 2010)(Converse, 2002)(Neureiter et al., 2002). Sin embargo, se encontró que para el reactor percolador del sólido se puede recuperar más del 90% de los azúcares presentes en el material lignocelulósicos.

Los valores de concentraciones para la hoja de mazorca para la xilosa están alrededor de 12 a 17 g/L (Zhang et al., 2011) (Chen et al., 2015), para otros azúcares de 6 a 33 g/L (Lu et al., 2008) (Chen et al., 2015) y para productos de degradación de 1 a 5 g/L (Lu et al., 2008) (Chen et al., 2015), hay que tener en cuenta que los valores reportados en la literatura son enfocados en la optimización de las concentraciones de xilosa y otros azúcares, siendo estos menores a los obtenidos experimentalmente. No obstante, la formación de los productos por la degradación de la xilosa es inevitable debido a las condiciones de operación que se debe utilizar, para obtener una alta transformación de la hemicelulosa.

En la tabla 4-4 se observa que la mayor concentración de furfural se da con las condiciones experimentales de aprox3, siendo esta cercana a las condiciones de aprox1. El interés de obtener una mayor producción de furfural se debe a que este subproducto tiene una gran importancia en la producción de diversos productos químicos. El furfural tiene unan gran cantidad de aplicaciones, entre una de ellas se tiene que este compuesto puede reemplazar derivados del petróleo obteniendo combustibles líquidos a partir de este compuesto. Otros productos que se pueden obtener a partir del furfural son la fabricación de insecticidas, antioxidantes, pastillas para animales, pesticida, resinas, solventes, etc. (Baquerizo, 2019) como se puede observar el uso de este compuesto es variado y muy importante de allí la importancia de obtener condiciones de operación para su posterior obtención.

Los hidrolizados obtenidos con concentraciones altas de xilosa y azúcares que no requieren una evaporación posterior a su obtención son posibles de obtener por medio del reactor percolador debido a que esta etapa adicional en el proceso daría gastos adicionales en energía incrementando los costos operacionales, sin embargo, probablemente se tendrá una alta concentración de inhibidores al mismo tiempo.

Tabla 4-4 Concentración de xilosa, azúcares y productos de degradación en tipos de hoja de mazorca en base seca.

Compuesto	Resultados experimentales			(Jiang et al., 2016)	(Zhang et al., 2011)	(Rochín-Wong et al., 2012)	(Chen et al., 2015)
	Concentración (g/L)						
	Aprox1	Aprox2	Aprox3				
Xilosa	94.17	55.71	28.56	26.4	12	17	16.53
Otros Azúcares	12.29	8.9	64.60	3.2	5	12	32.92
Furfural	41.19	4.9	47.94	0.9	1	0.8	5

4.4 Conclusiones.

La hoja de maíz es un material renovable, económico y un recurso ampliamente disponible. Los experimentos anteriores indican que es una fuente prometedora para producir azúcares y convertirlos en otros productos químicos. La hidrólisis a diferentes condiciones de concentración de ácido fue eficaz para solubilizar la hemicelulosa en la hoja de maíz. Los resultados experimentales mostraron que se podía obtener picos máximos de concentración de xilosa, azúcares y productos de descomposición de 94.17 g/L, 64,60 g/L y 47.94 g/L respectivamente. Con el fin de aumentar la disponibilidad de xilosa y furfural principalmente, se simularon condiciones de operación para optimizar la hidrólisis de la hoja de mazorca. Se obtuvo un rango experimental de condiciones de operación para las concentraciones de ácido entre 0.6-2 %p/p, temperatura de 130°C y un flujo de 0.8-1 ml/min para obtener grandes cantidades de xilosa y para la optimización de los productos de degradación se obtuvo concentraciones de ácido de 1.4 %p/p, temperatura de 130°C y un flujo de 0.6 ml/min.

Finalmente se concluyen las ventajas de realizar la hidrólisis del material lignocelulósico en el reactor percolador y no en otros reactores como lo indica la literatura: i) se debe destacar que la concentración de azúcar en los reactores es elevada siendo esto un factor importante en la economía y la eficiencia energética del procesamiento de biomasa en general, y ii) el reactor percolador se pueden operar con relaciones líquido-sólido bajas logrando picos de concentraciones altas de azúcar, como se demostró en el desarrollo del capítulo.

5. Perspectivas de desarrollo

Desde el punto de vista energético los desechos lignocelulósicos tienen un alto contenido de celulosa y hemicelulosa que pueden ser convertidos a diferentes productos químicos de alto interés. El aprovechamiento de la hoja de mazorca podría ser sostenible al permitir el uso de desechos agroindustriales y no de fuentes alimenticias en la producción de azúcares para su posterior transformación hacia otros productos, beneficiando la seguridad alimentaria y evitando un uso desmedido de la tierra en este tipo de aplicaciones. Las ideas presentes en esta tesis pueden contribuir a buscar nuevos horizontes en el diseño de procesos de producción a partir de materiales lignocelulósicos encontrándose hallazgos como:

1. Condiciones óptimas de operación que permitieron incrementar la concentración de azúcares en los procesos de hidrólisis.
2. Las bajas relaciones líquido-sólido que generan concentraciones de azúcares altas y, consecuentemente, altos rendimientos en la transformación de los azúcares.

Sin embargo, se debe tener en cuenta que el reactor percolador es óptimo únicamente para lograr picos altos de concentraciones de azúcares, por lo que se debe introducir el concepto de reactores de lecho móvil simulado para lograr una corriente continua de hidrolizados con altas concentraciones de azúcares como se ilustra en el capítulo 1. Este tipo de arreglo permitiría que el reactor percolador tenga una corriente continua con un hidrolizado final con una alta conversión. Sin embargo, para este desarrollo futuro se debe considerar el estudio de diferentes variables como:

1. Diseño general del proceso: determinación del tamaño y el número de columnas. El número de unidades que requiere el proceso, según la cantidad de azúcares que se desea obtener, se deben seleccionar el número de unidades que se van a acoplar en la separación de las corrientes en términos económicos y técnicos.

2. Tiempos de separación: Se deben garantizar los tiempos de retención de los productos para garantizar la extracción de los picos máximos de concentración y poder obtener la corriente de salida de cada uno de los productos. El buen funcionamiento estos reactores dependen de la elección correcta del orden de extracción y las posiciones de la corriente de alimentación, los caudales internos y el tiempo de intercambio.
3. Modelamiento de las etapas del reactor: Se debe acoplar la cinética y el modelado del reactor percolador para múltiples etapas, teniendo en cuenta las consideraciones cinéticas y físicas que se hicieron para una sola unidad del reactor.

Nomenclatura

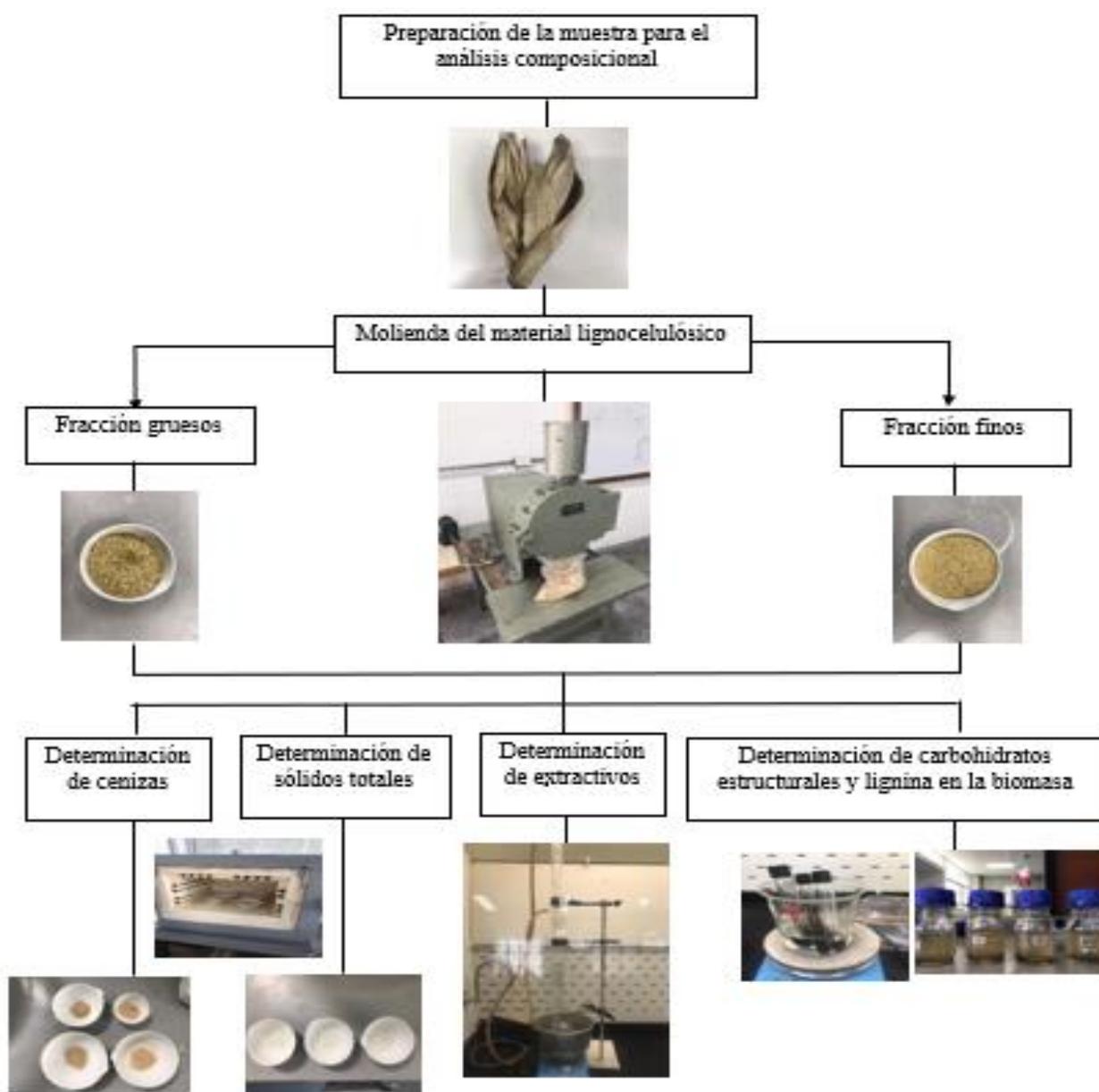
- A Área transversal de flujo en el reactor, [m²]
- C_a Concentración del ácido, [% $\frac{p}{p}$]
- C_X Concentración de Xilosa, [$\frac{kg}{m^3}$]
- C_{DX} Concentración de productos de degradación, [$\frac{kg}{m^3}$]
- C_H Concentración de Hemicelulosa, [$\frac{kg}{m^3}$]
- C_{H₀} Concentración inicial de Hemicelulosa, [$\frac{kg}{m^3}$]
- E_i Energía de activación, [$\frac{J}{mol}$]
- f_H Parámetro que define la solubilidad (Jaramillo, 2013)
- k_{io} Factor pre-exponencial, [min⁻¹]
- k_H Constante de velocidad específica de reacción, [min⁻¹]
- k_X Constante de velocidad específica de reacción, [min⁻¹]
- L Longitud del reactor (Lecho), [m]
- m_L Masa de la fase líquida, [kg]
- m_X Masa de Xilosa, [kg]
- m_{DX} Masa de productos de descomposición, [kg]
- m_H Masa de Hemicelulosa, [kg]
- m_{H₀} Masa inicial de Hemicelulosa, [kg]

m_S	Masa de Hemicelulosa, [kg]
m_{S_0}	Masa inicial de Hemicelulosa, [kg]
\dot{m}_X	Flujo másico de Xilosa, $\left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$
\dot{m}_{DX}	Flujo másico productos de descomposición, $\left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right]$
N	Numero de nodos en espacio
R	Constante universal de los gases, $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right]$
T	Temperatura, [K]
V	Volumen de suspensión o del reactor, [m ³]
v_L	Volumen de la fase líquida, [m ³]
v_S	Volumen de la fase sólida, [m ³]
\dot{v}_L	Flujo volumétrico de la fase líquida, $\left[\frac{\text{m}^3}{\text{min}} \right]$
\dot{v}_{L_0}	Flujo volumétrico inicial de la fase líquida, $\left[\frac{\text{m}^3}{\text{min}} \right]$
t	Tiempo, [min]
z	Posición referida a la longitud del reactor, [m]

Letras griegas:

ε	Fracción vacía
ρ_L	Densidad de la fase líquida, $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$
ρ_S	Densidad de la fase sólida, $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$
ΔZ	Incremento en longitud, [m]

A. Anexo: Caracterización del material lignocelulósico



B. Anexo: Diseño experimental para el ajuste cinético del reactor percolador

Se realizan inicialmente tres experimentos, con el fin de obtener los parámetros cinéticos iniciales del sistema ajustados con el modelo, como se muestra a continuación:

Tabla 2-1. Condiciones experimentales para la estimación de parámetros iniciales

N° Experimento	Concentración de ácido [% p/p]	Velocidad de flujo del ácido [ml/min]	Temperatura de operación [°C]	Presión de operación [bares]
1	0.6	1.0	120	4
2	1.0	0.8	156	8
3	1.6	0.6	180	10

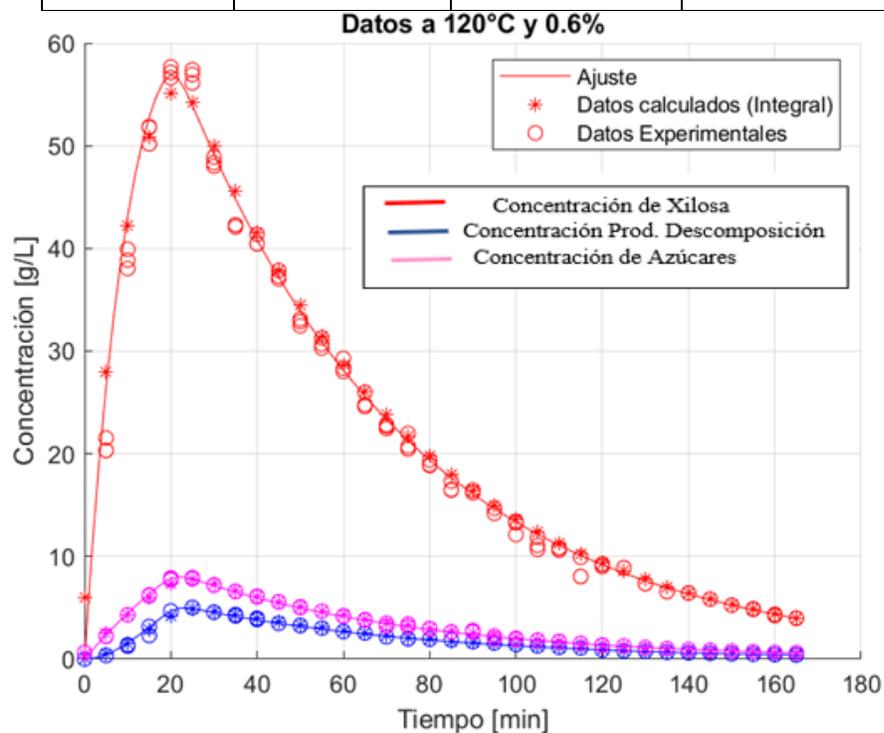


Figura 1. Hidrolisis de la hoja de mazorca, experimento 1 (Tabla A2-1)

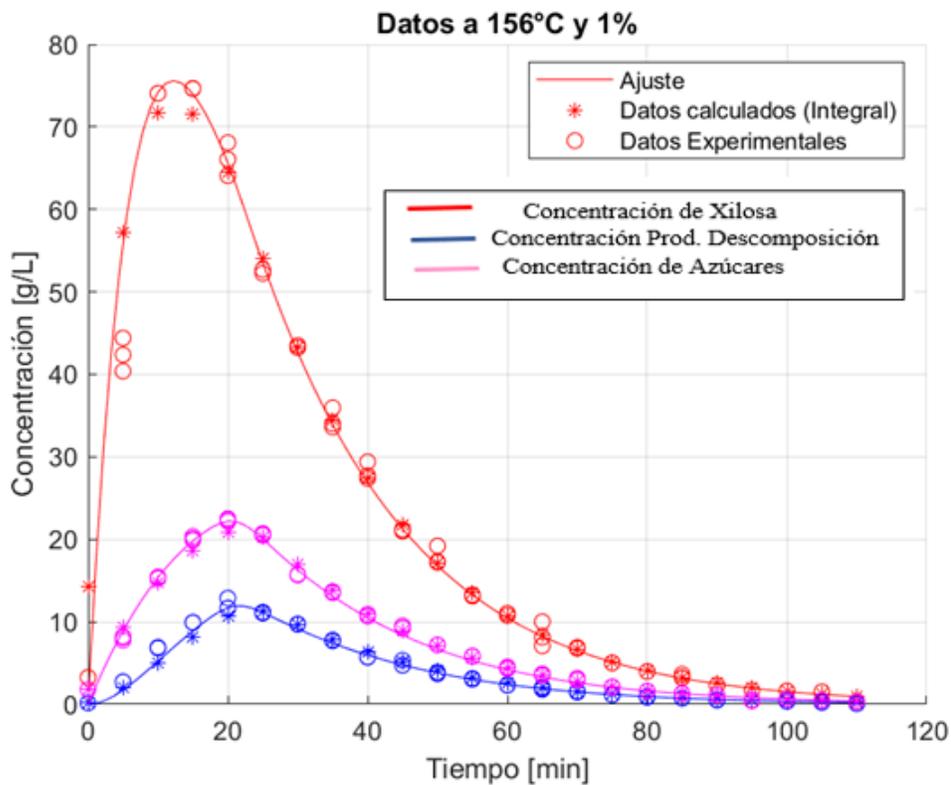


Figura 2. Hidrolisis de la hoja de mazorca, experimento 2 (Tabla A2-1)

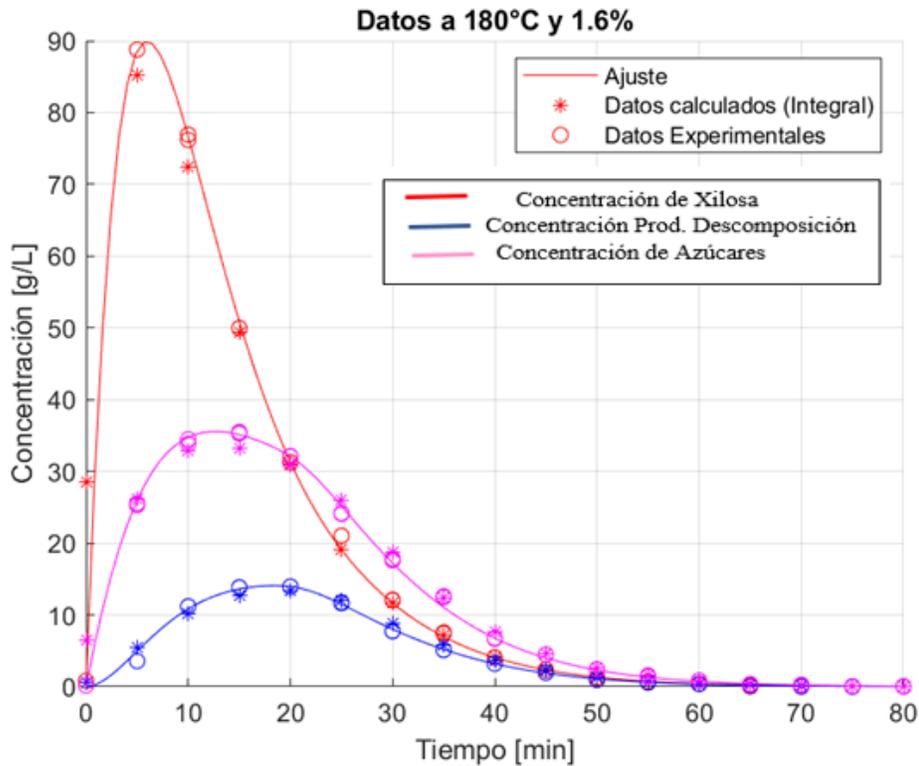


Figura 3. Hidrolisis de la hoja de mazorca, experimento 3 (Tabla A2-1)

Una vez obtenidos los parámetros cinéticos iniciales, se aplica el diseño de experimentos de ajuste secuencial, para lograr mejorar los parámetros cinéticos y estadísticos, para esto se realiza dos corridas del modelo logrando obtener un ajuste de 0.97 y una varianza del 5%. Las condiciones experimentales para las corridas de ajuste se indican a continuación con su respectiva figura.

Tabla A2-2. Condiciones experimentales el ajuste de parámetros

N° Experimento	Concentración de ácido [% p/p]	Velocidad de flujo del ácido [ml/min]	Temperatura de operación [°C]	Presión de operación [bares]
4	1.6	1.6	120	6
5	1.2	1.4	180	15

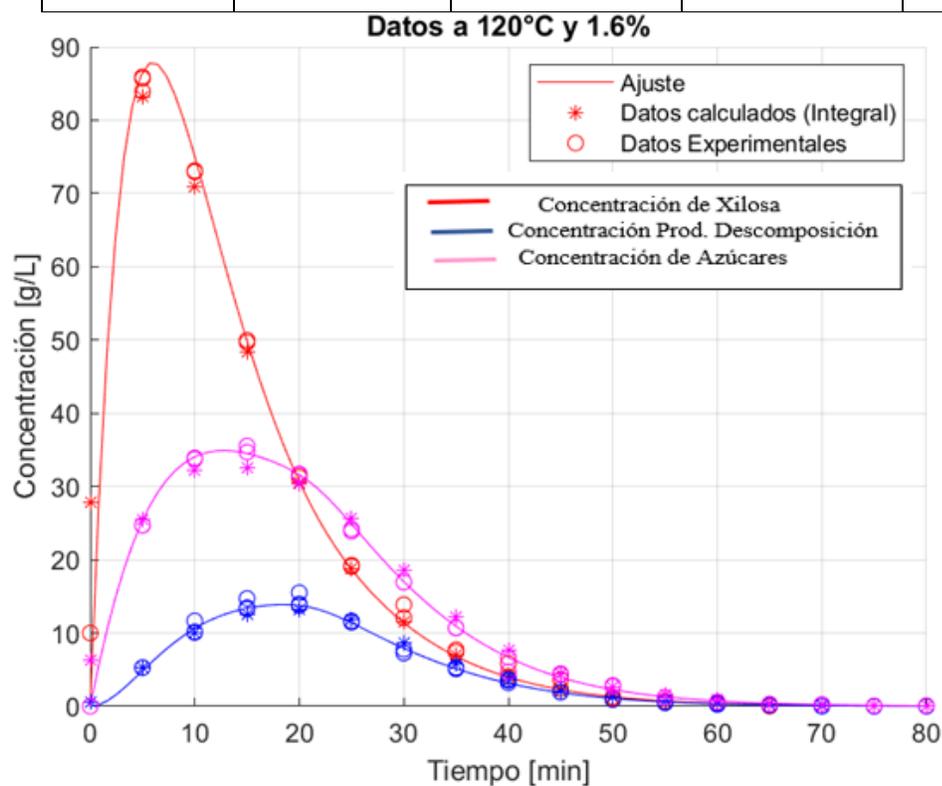


Figura 4. Hidrolisis de la hoja de mazorca, experimento 4 (Tabla A2-2)

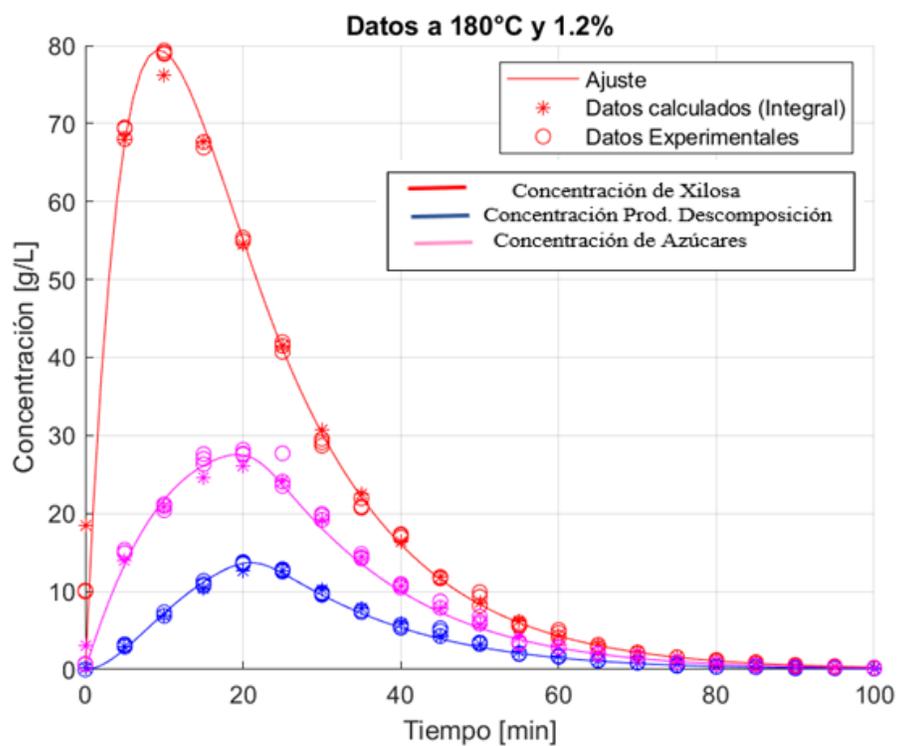


Figura 5. Hidrolisis de la hoja de mazorca, experimento 5 (Tabla A2-2)

Bibliografía

- A. Sluiter, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, and D. T. (2016). Determination of Extractives in Biomass. *National Renewable Energy Laboratory (NREL)*, 33(10), 838–852. <https://doi.org/10.1016/j.rmr.2016.02.006>
- Aguilar, D. (2011). *Producción de etanol a partir de bagazo de caña panelera mediante un sistema híbrido de fermentación y pervaporación*. 90.
- Antonopoulou, G., Gavala, H. N., Skiadas, I. V., Angelopoulos, K., & Lyberatos, G. (2008). Biofuels generation from sweet sorghum: Fermentative hydrogen production and anaerobic digestion of the remaining biomass. *Bioresource Technology*, 99(1), 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.048>
- Baquerizo, V. (2019). OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DEL FURFURAL A PARTIR DE LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS DE LA INDUSTRIA AZUCARERA. In *Carbohydrate Polymers* (Vol. 6, Issue 1).
- Basu, P. (2010). *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*. Elsevier Inc.
- Bolivar, C. J. P. (2013). ANÁLISIS DE VIABILIDAD DE LA UTILIZACIÓN DE BIOMASA PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA EN LA SEDE UTOPIA DE LA UNIVERSIDAD DE LA SALLE. □□□ □ □□.
- Cahela, D. R., Lee, Y. Y., & Chambers, R. P. (1983). Modeling of percolation process in hemicellulose hydrolysis. *Biotechnology and Bioengineering*, 25(1), 3–17. <https://doi.org/10.1002/bit.260250103>
- Centi, G., Lanzafame, P., & Perathoner, S. (2011). Analysis of the alternative routes in the catalytic transformation of lignocellulosic materials. *Catalysis Today*, 167(1), 14–30. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.099>
- Chávez-sifontes, M. (2019). *La biomasa: fuente alternativa de combustibles y compuestos químicos*. 115(Figura 1), 399–407.
- Chen, L., Zhang, H., Li, J., Lu, M., Guo, X., & Han, L. (2015). A novel diffusion-biphasic hydrolysis coupled kinetic model for dilute sulfuric acid pretreatment of corn stover. *Bioresource Technology*, 177, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.060>
- Chur P. G. (2010). *Evaluación del uso de la cascarilla de arroz como agregado orgánico*

- en morteros de mampostería.* , Universidad de San Carlos de Guatemala Facultad de Ingeniería.
- CIAT. (2019). Maiz para Colombia, vision 2030. *Centro Internacional Del Mejoramiento Del Maiz y Trigo*, 4(1), 88–100.
- Converse, A. O. (2002). Simulation of a cross-flow shrinking-bed reactor for the hydrolysis of lignocellulosics. *Bioresource Technology*, 81(2), 109–116.
[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00123-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00123-7)
- Coss Wendy. (2007). *Los caminos tecnológicos para el etanol*.
- Costa, A. R., Botaro, V. R., Santos, C. G., & Ju, G. A. (2001). *Chemical modification of lignocellulosic materials by irradiation with Nd-YAG pulsed laser*. 183, 120–125.
- Dahab, H. A. A. El. (2015). *Journal of Asian Journal of Chemistry*, 27(10), 3658–3662.
- Departamento Nacional de Planeación. (2022). *C Onpes 4023*. 1–183.
- Dufour Javier. (2007). *Energía y sostenibilidad. Los biocombustibles no siempre son energéticamente rentables*.
- Englezos & Kalogerakis. (2000). Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers. In *Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers*.
<https://doi.org/10.1201/9780203904695>
- Faria, R. P. V., Pereira, C. S. M., Silva, V. M. T. M., Loureiro, J. M., & Rodrigues, A. E. (2014). Sorption enhanced reactive process for the synthesis of glycerol ethyl acetal. *Chemical Engineering Journal*, 258, 229–239.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.073>
- Fedebiocombustibles. (2014). *Cifras Informativas del Sector Biocombustibles*. 9.
[https://doi.org/http://www.fedebiocombustibles.com/files/Cifras%20Informativas%20del%20Sector%20Biocombustibles%20-%20BIODIESEL\(54\).pdf](https://doi.org/http://www.fedebiocombustibles.com/files/Cifras%20Informativas%20del%20Sector%20Biocombustibles%20-%20BIODIESEL(54).pdf)
- Feng, L. & Chen, Z.-lan. (2008). Research progress on dissolution and functional modification of cellulose in ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 142(1–3), 1–5.
- Flores Deras Hector. (2019). *Guía técnica: El cultivo del maíz*.
- Fondo Nacional Cerealista. (2011). *Aspectos técnicos de la producción de maíz en Colombia*.
- Francisco J. Nava-García*, X. R. D.-G. (2008). *Cultivos energéticos*.
- García P., O. J. (2016). *Gasificación de biomasa para la generación de electricidad con motores de combustión interna . Eficiencia del proceso*. 61–70.
- Garrett, R. H., & Grisham, C. M. (2019). *FOURTH EDITION*.

- Gaspar Melinda, Gergely Kálmán, K. R. (2002). Corn Fiber as a raw material for hemicellulose and ethanol production. *Szent Gellért Tér 4, H-1111 Budapest, Hungary*, 42,(7), 1135–1139.
- González, A. U. (n.d.). El maíz y su conservación. 1a. Ed. Trillas. México., 399.
- Gurgel, L. V. A. (2010). *Hidrólise Ácida de Bagaço de Cana-de-Açúcar: Estudo Cinético de Sacarificação de Celulose para Produção de Etanol*.
- H., E. H. A. G. . F. J. J. . P. M. (1996). *Modeling and optimization of the dilute-sulfuric acid pretreatment of lignocellulosic*.
- Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, A., Sluiter, J., & Templeton, D. (2008). Preparation of Samples for Compositional Analysis. *National Renewable Energy Laboratory (NREL), August*.
- Harmsen, P., & Huijgen, W. (2010). *Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for*. January.
- Helmut Fiegel, H.-W. V. (2002). *Phenol Derivatives*.
- Huai, L. et al. (2010). Comparative study of SPORL and dilute-acid pretreatments of spruce for cellulosic ethanol production. *Bioresource Technology*, 101(9), 3106–3114.
- Huntley, N. F., & Patience, J. F. (2018). *Xylose : absorption , fermentation , and post-absorptive metabolism in the pig*. 1–9. <https://doi.org/10.1186/s40104-017-0226-9>
- IDEA. (2007). *Cultivos energéticos*.
- Imba, C. E. G. . C. L. M. T. (2011). *Aceptabilidad del bagazo de caña, rastrojo de maíz y tamo de cebada en bloques nutricionales como remplazo del maíz en cobayos de engorde (Cavia porcellus) en la granja la Pradera-Chaltura*.
- International Energy Outlook. (2007). *Energy Information Administration (EIA)*. <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html>
- J;, G. Q. . A. S. . T. G. (2003). Kinetic dynamics in heterogeneous enzymatic hydrolysis of cellulose: an overview, an experimental study and mathematical modelling. *Process Biochem*, 38, 1003–1018.
- Jaramillo, O. J., Gómez-García, M. Á., & Fontalvo, J. (2013). Prediction of acid hydrolysis of lignocellulosic materials in batch and plug flow reactors. *Bioresource Technology*, 142, 570–578. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.064>
- Jaramillo Pineda, O. J. (2013). *Hidrolisis acida de materiales lignocelulosicos y*

- detoxicación por pervaporación*. 168. <http://www.bdigital.unal.edu.co/10919/>
- Jiang, L., Wu, N., Zheng, A., Zhao, Z., He, F., & Li, H. (2016). The integration of dilute acid hydrolysis of xylan and fast pyrolysis of glucan to obtain fermentable sugars. *Biotechnology for Biofuels*, 9(1), 1–10. <https://doi.org/10.1186/s13068-016-0612-0>
- Kampeerapappun, P. (2015). *Extraction and Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid Hydrolysis from Corn Husk Extraction and Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid Hydrolysis from Corn Husk*. January. <https://doi.org/10.14456/jmmm.2015.3>
- Kilpeläinen, I. X. H. . et al. (2007). *Dissolution of Wood in Ionic Liquids*. 9142–9148.
- Kim, J. S., Lee, Y. Y., & Kim, T. H. (2016). A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 199, 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.085>
- Kosaric, N., Vardar-Sukan, F. & Pieper, H. J. (2001). *The Biotechnology of Ethanol*.
- Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., & Stroeve, P. (2009a). Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(8), 3713–3729. <https://doi.org/10.1021/ie801542g>
- Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., & Stroeve, P. (2009b). *Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production*. 3713–3729.
- Laatikainen, M., Heinonen, J., & Sainio, T. (2011). Modeling of chromatographic separation of concentrated-acid hydrolysates. *Separation and Purification Technology*, 80(3), 610–619. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.017>
- Lavarack, B. P., Gri, G. J., & Rodman, D. (2002). *The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose , arabinose , glucose and other products*. 23, 367–380.
- Lavarack, B. P., Griffin, G. J., & Rodman, D. (2002). The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products. *Biomass and Bioenergy*, 23(5), 367–380. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00066-1](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00066-1)
- Londo, L. F., & Presidente. (2012). *Informe Anual de asocaña 2011-2012*.
- Lu, X. B., Zhang, Y. M., Liang, Y., Yang, J., & Dan, H. B. (2008). Modeling and optimization of the dilute sulfuric acid treatment on corn stover at low temperature.

- Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 22(2), 137–142.
- Lucas H. A, P. T. C. (2012). *Biomasa, biocombustibles y sostenibilidad. Bloque 1*.
- Macho González, A. (2020). *Aplicación de estrategias energéticas basadas en energías renovables. Aerotermia en la rehabilitación*. 2019–2020.
<http://uvadoc.uva.es/handle/10324/44627>
- Martín, C, Klinke, H. & Thomsen, A. (2007). *Wet oxidation as a pretreatment method for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse*. 40, 426–432.
<https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2006.07.015>
- Matsutani, A., Harada, T., Ozaki, S., & Takaoka, T. (2010). Inhibitory effects of combination of CDDP and cepharanthin on the cultured cells from rat ascites hepatoma. In *Journal of Japan Society for Cancer Therapy* (Vol. 28, Issue 3).
- Millati, R., Edebo, L., & Taherzadeh, M. J. (2005). Performance of *Rhizopus*, *Rhizomucor*, and *Mucor* in ethanol production from glucose, xylose, and wood hydrolyzates. *Enzyme and Microbial Technology*, 36(2–3), 294–300.
<https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2004.09.007>
- Ministerio de minas y energía. (2015). Integración de las Energías Renovables No Convencionales en Colombia. In *Unidad de Planeación Minero Energética*.
http://www1.upme.gov.co/DemandaEnergetica/INTEGRACION_ENERGIAS_RENOVANLES_WEB.pdf
- Mohammad J.; Taherzadeh; Keikhosro Karimi. (2015). *Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review*. 2(2007), 472–499.
- Moshinsky, M. (2018). Aprovechamiento de la Biomasa para uso energético. *Nucl. Phys.*, 13(1), 104–116.
- Mussatto, S. I. (2014). *Lignocellulose as raw material in fermentation processes*. *January 2010*, 897–907.
- Nazir, M. S., Wahjoedi, B. A., Yussof, A. W., Abdullah, M. A., Singh, A., da Cunha, S., Rangaiah, G. P., Stephen, J. L., Periyasamy, B., Rummel, P., Grotjohn, T. A., Hove, G., Rego, A. S. C., Valim, I. C., Vieira, A. A. S., Vilani, C., Santos, B. F., Hermiati, E., Mangunwidjaja, D., ... Access, O. (2018). EVALUACIÓN DEL POTENCIAL DE PRODUCCIÓN DE BIOETANOL DE LA BIOMASA LIGNOCELULOSICA DE LA CAÑA DE MAÍZ POR HIDRÓLISIS ÁCIDA. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 192(4), 121–130.
http://ec.europa.eu/energy/res/legislation/doc/biofuels/2006_05_05_consultation_en

- pdf%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2017.10.076%0Ahttps://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.087%0Ahttps://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.042%0Ahttps://doi.org/10.1016/j.
- Neureiter, M., Danner, H., Thomasser, C., Saidi, B., & Braun, R. (2002). Dilute-acid hydrolysis of sugarcane bagasse at varying conditions. *Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology*, 98–100, 49–58. <https://doi.org/10.1385/ABAB:98-100:1-9:49>
- Organización mundial de la salud. (2011). PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DEL USO DE COMBUSTIBLES FÓSILES. *Phys. Rev. E*, 2002, 53.
- Pérez C., S. M. (2018). *La Energía de la Biomasa*.
- Plaza Canchingre, E. L., & Posligua Chica, E. P. (2006). *Obtención de furfural a partir de la cáscara de arroz*. 1–118. <http://repositorio.ug.edu.ec/handle/redug/867>
- Prado-Martínez, M., Anzaldo-Hernández, J., Becerra-Aguilar, B., Palacios-Juárez, H., Vargas-Radillo, J. de J., & Rentería-Urquiza, M. (2012). Caracterización de hojas de mazorca de maíz y de bagazo de caña para la elaboración de una pulpa celulósica mixta. *Madera Bosques*, 18(3), 37–51. <https://doi.org/10.21829/myb.2012.183357>
- Qi, F., & Wright, M. M. (2018). Particle scale modeling of heat transfer in granular flows in a double screw reactor. *Powder Technology*, 335, 18–34. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.04.068>
- R., G. M. M. (2009). *Síntesis y caracterización de nanopartículas a partir de celulosa de eucalyptus y de hojas de maíz*.
- Rochín-Wong, C. S., Gámez-Meza, N., Montoya-Ballesteros, L. C., & Medina-Juárez, L. A. (2012). Revista Mexicana de Ingeniería Química. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 11(1), 23–43.
- Rodríguez-aguilera, J., Brown-gómez, A., Delgado, A. Á., & Michelena-álvarez, G. (2020). *Producción de ácido levulínico: una revisión bibliográfica*. March.
- Rodríguez, R. L., Vallejo P. V., Concepción Villanueva D., Sánchez Vallejo J., E. P. E. (2018). *Potencialidades del bagazo de caña de azúcar y del rastrojo del maíz químicamente modificados como sorbente de metales pesados*. Universidad Central de las Villas, Cuba.
- Rodríguez, F., Jaramillo, I., Jara, R., & Sanchez, A. (2017). Dynamic Modelling and Experimental Validation of Mass Flow in a Pilot-Scale Pretreatment Continuous Tubular Reactor. In *Computer Aided Chemical Engineering* (Vol. 40, Issue 2015).

- Elsevier Masson SAS. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63965-3.50422-0>
- Romanelli, G. P., Ruiz, D. M., & Pasquale, G. A. (2017). Química de la Biomasa y los Combustibles. *Química de La Biomasa y Los Biocombustibles*, 39–47.
- Romero, I. (2003). Hidrólisis ácida y enzimática del residuo de poda de olivo. Fermentación de Hidrolizados con *Pachysolen Tannophilus*. In *Universidad de Jaén*. <http://ruja.ujaen.es/bitstream/10953/431/1/8484392880.pdf>
- Rosensweig, S. (2018). *Plant fiber. metabolism1'. March*, 346–363.
- Rosillo-Calle, F., Bajay, S. V, & Rothman, H. (2010). Overview of Biomass Energy. *Industrial Uses of Biomass Energy*, 2(11), 379–385. https://doi.org/10.4324/9780203194034_chapter_1
- Ruiz Bermejo, J. (2013). *Análisis de la problemática e investigación de aspectos avanzados de la generación eléctrica con biomasa*. 390. <http://dialnet.unirioja.es/descarga/tesis/40430.pdf>
- Saisa, Kasturi, Husin, H., & Mahidin. (2019). Increased Cellulose Levels in Organosolv Pretreatment Process in Bioethanol Production. *Journal of Physics: Conference Series*, 1232(1), 15–20. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1232/1/012003>
- Silveston, P. L., Hashimoto, K., & Kawase, M. (2012). Chromatographic Reactors. *Periodic Operation of Chemical Reactors*, 569–595. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-391854-3.00020-6>
- Sindhu, R., Binod, P., & Pandey, A. (2016). Biological pretreatment of lignocellulosic biomass - An overview. *Bioresource Technology*, 199, 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.030>
- Sluiter, A., Hames, B., Hyman, D., Payne, C., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., & Nrel, J. W. (2005). Determination of Ash in Biomass. *Journal of China Pharmaceutical University*, 36(4), 302–305.
- Sluiter, A., Hames, B., Hyman, D., Payne, C., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., & Nrel, J. W. (2008). Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples. *National Renewable Energy Laboratory (NREL), March*, 3–5.
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., & Crocker, D. (2012). Determination of structural carbohydrates and lignin in Biomass. *Laboratory Analytical Procedure (LAP), April 2008*, 17. <https://doi.org/NREL/TP-510-42618>
- Stelte, W. (2013). Steam explosion for biomass pre-treatment. *Danish Technological*

- Institute*, 1–15.
- Sun, Y., & Cheng, J. (2002). *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review q. 83*, 1–11.
- Taherzadeh, M. J., & Karimi, K. (2008). *Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production : A Review*.
<https://doi.org/10.3390/ijms9091621>
- Tavares, G. P., Queiroz, P. V., Mota, S. S., Catarina, M., & Kasuya, M. (2013). *Artigo. 36(5)*, 623–627.
- Thumma, T., & Sheri, S. R. (2015). Unsteady MHD Free Convection Flow past a Vertical Porous Plate Considering Radiation and Volume Fraction Effects in a Nanofluid. *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*, 2(2), 197–205. <https://doi.org/10.17148/IARJSET>
- Torget, Robert W., Kim, J.S. & Lee, Y. (2000). Fundamental Aspects of Dilute Acid Hydrolysis/Fractionation Kinetics of Hardwood Carbohydrates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(8), 2817–2825.
- Tovar Grande Carlos David. (2013). *Producción y procesamiento del maíz. 11(1)*, 97–110.
- U.S. Department of Energy. (2017). *Advanced Bioethanol Technology*.
http://www.ott.doe.gov/biofuels/advanced_bioethanol.html
- Venkata P. Soudham. (2015). *Biochemical conversion of biomass to biofuels Biochemical conversion of biomass to biofuels*.
- Wijaya, Y. P., Putra, R. D. D., Widayana, V. T., Ha, J. M., Suh, D. J., & Kim, C. S. (2014). Comparative study on two-step concentrated acid hydrolysis for the extraction of sugars from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 164, 221–231.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.084>
- Yan, W., Acharjee, T. C., Coronella, C. J., & Va, V. R. (2009). *Thermal Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. 28(3)*, 435–440. <https://doi.org/10.1002/ep>
- Yavari, S., Abualqumboz, M., Sapari, N., & Yavari, S. (2020). *Sorption of imazapic and imazapyr herbicides on chitosan-modified biochars. January*.
<https://doi.org/10.1007/s13762-020-02629-9>
- Yu, Z., Zhang, B., Yu, F., Xu, G., & Song, A. (2012). A real explosion: The requirement of steam explosion pretreatment. *Bioresource Technology*, 121, 335–341.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.055>

-
- Zhang, H., Jin, Q., Xu, R., Yan, L., & Lin, Z. (2011). Kinetic studies of xylan hydrolysis of corn stover in a dilute acid cycle spray flow-through reactor. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 5(2), 252–257. <https://doi.org/10.1007/s11705-010-1010-y>
- Zhao, X., Peng, F., Cheng, K., & Liu, D. (2009). *Enzyme and Microbial Technology Enhancement of the enzymatic digestibility of sugarcane bagasse by alkali – peracetic acid pretreatment*. 44, 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2008.07.011>
- Zheng, Yi, Pan, Z. & Zhang, R. (2009). Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 2(3), 51-69.
- Zhu, J. Y. et al. (2008). *The status of and key barriers in lignocellulosic ethanol production: a technology perspective*. 1–13.
- Zhu, S., Wu, Y., Chen, Q., Yu, Z., Wang, C., & Jin, S. (2006). *Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application : a mini-review*. 325–327. <https://doi.org/10.1039/b601395c>