



**UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA**

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

**DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DEL
PRETRATAMIENTO POR HIDRÓLISIS ÁCIDA DE “*Ipomoea arborescens*”
(PALO BLANCO)**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

PRESENTA:

ING. ALEJANDRO ESTEBAN MURILLO LUKE

HERMOSILLO, SONORA

OCTUBRE 2010

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

UNIVERSIDAD DE SONORA

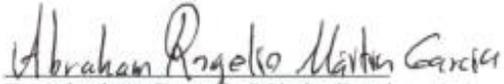
APROBACION DEL JURADO

de la tesis presentada por:

Alejandro Esteban Murillo Luke

Esta tesis ha sido revisada por cada uno de los miembros del Jurado y por mayoría de votos la han encontrado satisfactoria.

5 Oct. 2010
Fecha


Dr. Abraham Rogelio Martín García
Presidente

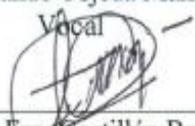
5 Oct. 2010
Fecha


Dr. Manuel Pérez Tello
Secretario

5 Oct. 2010
Fecha


Dr. Armando Tejeda Mansir
Vocal

5 Oct. 2010
Fecha


Dr. Felipe Fco. Castellón Barraza
Síndal Externo

UNIVERSIDAD DE SONORA
AUTORIZACION DEL EXAMEN DE GRADO

Octubre 18, de 2010.

Por la presente se hace constar que el estudiante **ALEJANDRO ESTEBAN MURILLO LUKE**, ha cumplido satisfactoriamente con los requisitos académicos correspondientes para la realización del Examen de Grado del programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería.


DR. JOSE RONALDO HERRERA URBINA
COORDINADOR
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

RESUMEN

El propósito de la presente investigación consistió en la determinación de los parámetros cinéticos de la hidrólisis ácida diluida de *Ipomoea arborescens* (palo blanco), tales como energía de activación y factor pre-exponencial. La motivación de este trabajo es evaluar el potencial de esta materia para la producción de carbohidratos potencialmente fermentables como alternativa en la producción de etanol. La estrategia de investigación consistió en caracterizar la pared celular de *Ipomoea arborescens* mediante una secuencia de extracciones químicas, evaluar los efectos del tamaño de partícula y la concentración de ácido sobre la rapidez de la reacción de hidrólisis de hemicelulosa. Con los mejores parámetros encontrados, se procedió a hidrolizar *Ipomoea arborescens* a diferentes temperaturas. Se adoptó el modelo pseudohomogéneo de hidrólisis de hemicelulosa. Se resolvieron de forma analítica las ecuaciones diferenciales lineales de balances de materia para un reactor batch. Se comparó el modelo matemático con los datos experimentales. Con la ayuda de la herramienta SOLVER y mínimos cuadrados en MS Excel, se calcularon las constantes de velocidad y se obtuvieron las constantes cinéticas basados en la teoría de Arrhenius. Los datos obtenidos se simularon en un reactor de flujo continuo.

La energía de activación aparente para la hidrólisis de hemicelulosa obtenida en este estudio fue de 100.8 kJ/mol, la cual es menor a la de otras especies reportadas en la literatura, y el factor pre-exponencial de $2.78 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$. La composición química de *Ipomoea arborescens* fue de 41.4% celulosa y 25.7% de hemicelulosa. Los parámetros que se proponen para hacer escalable el proceso son: 160°C, tamaño de partícula menores a 0.595 mm y concentración de H₂SO₄ de 0.5% peso. Es necesario encontrar un modelo cinético que prediga aún mejor la hidrólisis de la hemicelulosa, ya que a temperaturas inferiores a 120° y superiores a 160° el modelo no predice de forma adecuada los resultados. También necesita considerar otro tipo de reacciones que ocurren entre la lignina, los carbohidratos y productos de degradación.

ABSTRACT

The purpose of this investigation was to determine the kinetic parameters of dilute acid hydrolysis of *Ipomoea arborescens* (Palo blanco), such as activation energy and pre-exponential factor. Evaluate the feasibility of this matter for the production of potentially fermentable carbohydrates as an alternative in the production of ethanol. The research strategy was to characterize the cell wall of *Ipomoea arborescens*, then evaluate the effects of particle size on reaction rate in hydrolysis of hemicellulose, then finding the concentration of acid in which the mechanism of the reaction favored the hydrolysis of hemicellulose. With the best parameters found, proceeded to hydrolyze white wood at different temperatures. The pseudo-homogenous model was adopted to describe hemicellulose hydrolysis. The lineal differential Equations of material balances were solved by the technique of integration factor. Compared mathematical model with experimental data. The Solver tool and least squares in MS Excel helped calculating kinetic constants based on the theory of Arrhenius kinetic model and adjusting the least squares. The kinetics data were simulated in flow continuous reactor.

The activation energy for the formation of xilose –hemicellulose hydrolysis- and pre-exponential factor were 100.8 kJ/mol and $2.78 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$, respectively, compared was lower than other similar species. The composition of *Ipomoea arborescens* was 41.4%, 25.7% cellulose and hemicellulose, respectively, the rest was lignin and pectin. The parameters proposed for scaling up the process are 160 ° C, particle sizes less than 0.595 mm and H₂SO₄ concentrations of 0.5% w/w H₂SO₄. It is suggested to find a kinetic model that predicts better the hydrolysis of hemicellulose, because at temperatures less than 120°C and higher than 160°C the model was not successful in describing the results. Also it is required to consider other kind of reactions that occur between lignin, carbohydrates and other products, and adjust the kinetic model mathematically with the relation between xilose and other carbohydrates.

DEDICATORIA

A Dios por permitirme realizar este proyecto.

*A Patricia y Anna Sofía con amor, por ser la inspiración y la alegría en cada instante
de mi vida.*

A Leticia y Alejandro con amor incondicional.

Al Dr. Abraham Martín por tu primera de muchas tesis de Maestría que dirigirás.

TABLA DE CONTENIDO

| | Página |
|--|--------|
| RESUMEN | iv |
| ABSTRACT | v |
| LISTA DE FIGURAS | ix |
| LISTA DE TABLAS | xii |
| AGRADECIMIENTOS | xiv |
| | |
| 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS | 1 |
| 1.1 Introducción | 1 |
| 1.2 Objetivos | 3 |
| 1.2.1. Objetivo General | 3 |
| 1.2.2. Objetivos Específicos | 3 |
| | |
| 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| 2.1 Relevancia de los Biocombustibles | 5 |
| 2.2 Producción de Etanol a Partir de Materiales Lignocelulósicos | 7 |
| 2.3 Biomasa | 11 |
| 2.3.1. Celulosa | 12 |
| 2.3.2. Hemicelulosa | 12 |
| 2.3.3. Lignina | 13 |
| 2.4 Métodos de Pretratamiento de la Biomasa | 17 |
| 2.4.1. Pretratamientos Físicos | 18 |
| 2.4.2. Pretratamientos Químicos | 18 |
| 2.5 Hidrólisis Ácida | 24 |
| 2.5.1. Hidrólisis Ácida Diluida | 24 |
| 2.6 Modelos Cinéticos de la Hidrólisis de Hemicelulosa | 28 |
| 2.6.1. Modelo Simplificado | 30 |
| 2.6.2. Modelo de Fracciones de Hemicelulosa | 31 |
| 2.6.3. Modelo de Formación de Oligómeros | 31 |
| 2.6.4. Modelo de Formación y Degradación de Xilosa | 33 |
| | |
| 3. MATERIALES Y MÉTODOS | 35 |
| 3.1 Materia Prima | 36 |
| 3.2 Extracción de la Pared Celular | 37 |
| 3.2.1. Extracción con Agua | 40 |
| 3.2.2. Extracción con CDTA | 40 |
| 3.2.3. Extracción con Na ₂ CO ₃ | 40 |
| 3.2.4. Extracción con KOH | 41 |
| 3.2.5. Hidrólisis de Extracciones de la Pared Celular | 41 |
| 3.3 Análisis por Descomposición Térmica | 42 |

| | | |
|--------------|---|-----|
| 3.4 | Preparación de Materia Prima para Hidrólisis Ácidas | 43 |
| 3.4.1. | Secado | 43 |
| 3.4.2. | Reducción de Tamaño y Tamizado | 44 |
| 3.5 | Experimentos de Hidrólisis Ácida | 46 |
| 3.6 | Análisis del Efecto del Tamaño de Partícula | 50 |
| 3.7 | Análisis del Efecto de Concentración de Ácido | 50 |
| 3.8 | Análisis de Muestras | 52 |
| 3.8.1. | Preparación de Muestras | 52 |
| 3.8.2. | HPLC | 52 |
| 3.8.3. | Curvas de Calibración | 59 |
| 3.9 | Solución del Modelo Cinético | 60 |
| 3.10 | Simulación en Reactor de Flujo Continuo | 64 |
| 3.10.1. | Datos de Entrada | 65 |
| 4. | RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 69 |
| 4.1 | Pared Celular | 69 |
| 4.2 | TGA | 74 |
| 4.3 | Efecto del Tamaño de Partícula Sobre la Hidrólisis Ácida | 76 |
| 4.4 | Análisis del Efecto de la Concentración de Ácido | 78 |
| 4.5 | Determinación de los Parámetros Cinéticos | 81 |
| 4.5.1. | Reacciones de Hidrólisis Ácida a Diferentes Temperaturas | 81 |
| 4.5.2. | Determinación del Factor Estequiométrico | 84 |
| 4.5.3. | Cálculo de Parámetros Cinéticos | 85 |
| 4.5.4. | Constantes de Velocidad para Efecto de Tamaño de Partícula y Concentración de Ácido | 93 |
| 4.6 | Comparación de los Datos Experimentales con la Literatura | 97 |
| 4.7 | Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) | 99 |
| 4.8 | Simulación de los Datos Cinéticos | 102 |
| 4.8.1. | Análisis de la Relación Sólido-Líquido | 102 |
| 4.8.2. | Variación de Flujo Volumétrico | 106 |
| 5. | CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 108 |
| 5.1 | Conclusiones | 108 |
| 5.2 | Recomendaciones | 109 |
| APÉNDICE | | 111 |
| | Ecuaciones curvas de calibración estándares HPLC Varian | 111 |
| | Ecuaciones curvas de calibración estándares HPLC Dionex | 111 |
| | Datos Experimentales del Efecto de la Temperatura | 112 |
| | Datos Experimentales del Efecto de Tamaño de Partícula | 113 |
| | Datos Experimentales del efecto de la Concentración de Ácido | 114 |
| BIBLIOGRAFÍA | | 115 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura | Página |
|--|--------|
| 2.1. Diagrama de Flujo de Proceso de Hidrólisis Ácida de dos Etapas. | 10 |
| 2.2. Esquema de la Pared Celular de Biomasa Vegetal. | 15 |
| 2.3. a) Porción de la Cadena de Celulosa y b) Monosacáridos de Hemicelulosa. | 16 |
| 2.4. Descomposición Química de Hemicelulosa en el Proceso de Hidrólisis Ácida. | 25 |
| 3.1. Fotografía de <i>Ipomoea arborescens</i> . | 38 |
| 3.2. Diagrama de Flujo de Secuencia de Extracción Química de Fracciones de la Pared Celular. | 39 |
| 3.3. Horno de Convección | 45 |
| 3.4. Reactor Parr de Alta Presión Modelo 4522. | 49 |
| 3.5. Controlador Modelo 4850 del Reactor Parr. | 49 |
| 3.6. Sistema HPLC Isocrático. | 54 |
| 3.7. Sistema HPLC Varian ProStar. | 55 |
| 3.8. Integrador Shimadzu Chromatopac C-R3A y Detector IR Varian Star 9040. | 57 |
| 3.9. Cromatograma y Reporte Generado por Integrador Shimadzu C-R3A. | 58 |
| 3.10. Diagrama de Flujo de Reactor de Flujo Continuo en Simulaciones. | 68 |
| 3.11. Representación Matemática de las Simulaciones en un Reactor de Flujo Continuo. | 68 |
| 4.1. Fracciones de Carbohidratos Obtenidos en Extracciones Químicas de Pared Celular del tallo de <i>Ipomoea arborescens</i> . | 72 |
| 4.2. Regiones de Composición de <i>Ipomoea arborescens</i> de Hemicelulosa, Celulosa y Lignina según Análisis Termogravimétrico y Diferencial. | 75 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.3. | Perfil de Concentraciones de Xilosa en Hidrólisis Ácida a Diferentes Tamaños de Partícula a 160 °C y 0.50% w/w de H ₂ SO ₄ . | 77 |
| 4.4. | Perfil de Concentraciones de Glucosa en Hidrólisis Ácidas a Diferentes Tamaños de Partícula a 160 °C y 0.50% w/w de H ₂ SO ₄ . | 77 |
| 4.5. | Perfil de Concentraciones de Xilosa en Hidrólisis Ácida a 0.25, 0.50, 0.75 y 1% w/w de H ₂ SO ₄ a 160°C. | 79 |
| 4.6. | Perfil de Concentraciones de Glucosa en Hidrólisis Ácida a 0.25, 0.50, 0.75 y 1% w/w de H ₂ SO ₄ a 160 °C. | 79 |
| 4.7. | Perfil de Concentraciones de Xilosa a Diferentes Temperaturas en Hidrólisis Ácida a 0.50% w/w de H ₂ SO ₄ . | 83 |
| 4.8. | Perfil de Concentraciones de Glucosa a Diferentes Temperaturas en Hidrólisis Ácida a 0.50% w/w de H ₂ SO ₄ . | 83 |
| 4.9. | Ajuste de Datos Experimentales para Obtener Parámetros Cinéticos de la Reacción de Degradación de Hemicelulosa y Formación de Xilosa. | 88 |
| 4.10. | Ajuste de Datos Experimentales para Obtener Parámetros Cinéticos de la Reacción de Degradación de Xilosa. | 88 |
| 4.11. | Datos Experimentales de Xilosa y Tendencia del Modelo Matemático a 100°C en Hidrólisis Ácida. | 89 |
| 4.12. | Datos Experimentales de Xilosa y Tendencia del Modelo Matemático a 120°C en Hidrólisis Ácida. | 89 |
| 4.13. | Datos Experimentales de Xilosa y Tendencia del Modelo Matemático a 140°C en Hidrólisis Ácida. | 90 |
| 4.14. | Datos Experimentales de Xilosa y Tendencia del Modelo Matemático a 160°C en Hidrólisis Ácida. | 90 |
| 4.15. | Datos Experimentales de Xilosa y Tendencia del Modelo Matemático a 180°C en Hidrólisis Ácida. | 92 |
| 4.16. | Concentración de Xilosa en Función del Tiempo para Experimentos del Efecto de Concentración de Ácido. | 95 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.17. | Constantes de Velocidad Aparente k_1 y k_2 Obtenidas a partir de los Experimentos del Efecto de Concentración de Ácido. | 95 |
| 4.18. | Constantes de Velocidad Aparente k_1 y k_2 Obtenidas a partir de los Experimentos del Efecto de Tamaño de Partícula. | 96 |
| 4.19. | Microscopías Electrónicas de <i>Ipomoea arborescens</i> a 2000X. a) Antes del Pretratamiento, b) H100°C, c) H140°C y d) H160°C. | 100 |
| 4.20. | Microscopías Electrónicas de Barrido de <i>Ipomoea arborescens</i> a 500X. a) H100°C, b) H140°C y c) H160°C. | 101 |
| 4.21. | Porcentaje de Hemicelulosa Convertida en Simulaciones de Diferentes Relaciones Sólido-Líquido. | 104 |
| 4.22. | Xilosa Presente en Varias Etapas del Reactor a Relación SL-50. | 105 |
| 4.23. | Xilosa Presente en Varias Etapas del Reactor a Relación SL-150. | 105 |
| 4.24. | Porcentaje de Hemicelulosa Convertida a Diferentes Velocidades de Flujo en Relaciones SL-50. | 107 |
| 4.25. | Porcentaje de Hemicelulosa Convertida en Simulaciones a Diferentes Velocidades de Flujo en Relaciones SL-150. | 107 |

LISTA DE TABLAS

| Tabla | Página |
|--|--------|
| 2.1. Países Líderes en Producción de Etanol. | 9 |
| 2.2. Composición Celulosa, Lignina y Hemicelulosa en Biomasa. | 14 |
| 2.3. Métodos de Pretratamiento. | 20 |
| 2.4. Ventajas y Desventajas de Algunos Métodos de Pretratamiento. | 21 |
| 2.5. Clasificación de los Métodos Químicos. | 23 |
| 3.1. Tamices Seleccionados en la Clasificación de Tamaño de Partícula. | 48 |
| 3.2. Intervalos de Tamaño de Partículas de Hidrólisis Ácidas Diluidas. | 51 |
| 3.3. Condiciones de Operación para Experimentos de Diferentes concentraciones de H ₂ SO ₄ Diluido. | 51 |
| 3.4. Parámetros de Operación del Reactor de Lecho Empacado en las Simulaciones. | 68 |
| 4.1. Gramos Obtenidos Durante las Extracciones Químicas de la Pared Celular del tallo de <i>Ipomoea arborescens</i> . | 73 |
| 4.2. Resumen de Fracciones Obtenidas de Pared Celular de <i>Ipomoea arborescens</i> . | 73 |
| 4.3. Comparación de Proporciones de Polisacáridos en Pared Celular del tallo <i>Ipomoea arborescens</i> , Madera Suave y Madera dura. | 73 |
| 4.4. Resumen de Concentraciones Promedio de Monosacáridos en Pared Celular de <i>Ipomoea arborescens</i> en la extracción con KOH a 4% y 24% en análisis HPLC. | 87 |
| 4.5. Constantes de Velocidad Aparentes, <i>k</i> para la Reacción de Formación y Degradación de Xilosa a Diferentes Temperaturas. | 87 |
| 4.6. Parámetros Cinéticos de la Hidrólisis Ácida de <i>Ipomoea arborescens</i> . | 92 |
| 4.7. Comparación de Energías de Activación de Diferentes Especies de Árboles, Residuos Agrícolas y Forestales. | 98 |

4.8. Condiciones de Operación de las Simulaciones en un Reactor de Flujo Continuo.

104

AGRADECIMIENTOS

A mis tías, Ma. Luisa y Beatriz, suegros, Juan y Loly, abuelita Conchita, por su amor y apoyo incondicional. A mis hermanos y cuñados.

Al Dr. Abraham Rogelio Martín García, por ser un ejemplo de trabajo constante, perseverancia, dedicación y talento. Gracias por las enseñanzas y por la oportunidad de trabajar contigo a través de estos estudios. Mi profundo respeto y admiración.

Al Dr. Manuel Pérez Tello por el gran aporte y apoyo para la conclusión de este trabajo. Al Dr. Armando Tejeda Mansir y Dr. Felipe Castellón Barraza por su disponibilidad, paciencia e interés durante mi trabajo. A las personas que me ayudaron con sus consejos, sugerencias y que facilitaron equipos durante mi experimentación en la Universidad de Sonora: MC. Jaime Varela, MC. Haydeé Yeomans Reina, MC. Esther Carrillo Pérez, MC. Sandra Gómez Cuadras y QB. María Elena Ochoa Landín.

Al Dr. Miguel Ángel Martínez Téllez, gracias a su valiosa colaboración enriqueciendo la experimentación de este trabajo. A su personal del CIAD del Laboratorio de Fisiología Vegetal, con gran cariño y respeto: Panchito, Emmanuel, Adriana, Carlos y Jorge. A los compañeros estudiantes del CIAD, por su apoyo y ánimo. Al Dr. Alí Assaf por su asesoría y por facilitar equipo para experimentación.

A todos mis maestros con gran admiración y orgullo: Dr. Ronaldo Herrera, Dr. Fernando Hinojosa, M.C. Oswaldo Landavazo, Dra. Esperita Trujillo, Dr. Leobardo Valenzuela, MC. Arturo Ruíz. A mis estimados compañeros de Maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada. Al Posgrado en Ciencias de la Ingeniería, a la División de Ingeniería y al Departamento de Ingeniería Química por los apoyos económicos facilitados para realizar este trabajo.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

La principal materia prima de los combustibles utilizados en la actualidad es el petróleo, lamentablemente la industria petrolera en conjunto con la sobreexplotación de recursos naturales aunado con la contaminación del medio ambiente, ha producido efectos adversos en el equilibrio ecológico, al grado de aumentar considerablemente la temperatura del planeta. Por ello se buscan alternativas que sustituyan a los combustibles fósiles y hacer de esta industria limpia y sustentable.

La segunda causa de contaminación del aire se debe a motores de combustión interna, principalmente a gasolina, que producen alrededor de 1,500 millones de toneladas de CO₂ al año. En el artículo tercero del Protocolo de Kioto (UNFCCC 1998) los países que lo firmaron se obligan a reducir el total de sus emisiones de los gases de efecto invernadero a un nivel inferior en no menos de 5% al de 1990 en el período de compromiso comprendido entre el año 2008 y el 2012.

El desarrollo de combustibles verdes, amigables con la naturaleza, requiere de investigación y desarrollo tecnológico. Algunos países han adoptado la política de reducir sus consumos de gasolinas añadiendo etanol. Brasil fue el principal productor de Etanol de 2004 a 2006 con el 37% del total producido a nivel mundial, que fueron 4.5 billones de galones y registró exportaciones del 15% en su producción total en 2005 (Martines-Filho J. et al. 2006). Con lo anterior consigue reducir sus importaciones anuales de gasolinas hasta en un 40%.

En el marco histórico actual, el etanol como sustituto de los combustibles fósiles requiere de investigación y optimización de su proceso. La biomasa representa una alternativa importante para la producción de etanol. Actualmente las materias primas para la producción de etanol tienen relación directa con productos de consumo humano o animal, poniendo en una disyuntiva la producción del combustible. Por ejemplo, se produce etanol a partir de maíz, pero pone en riesgo el aumento de los precios de este grano que es utilizado como alimento básico en México y otras partes del mundo. Por tal motivo es necesario encontrar materias primas alternativas que no pongan en riesgo la producción de alimentos.

La biomasa está compuesta principalmente por celulosa, seguido por la hemicelulosa y lignina. La producción de etanol a partir de material lignoceluloso incluye cuatro pasos: la preparación de la materia prima (pretratamiento e hidrólisis), fermentación de azúcares y recuperación de etanol y co-productos. El pretratamiento es una importante herramienta para el proceso de conversión de la celulosa y es requerido para alterar la naturaleza de la estructura de la biomasa para que se conviertan en azúcares fermentables. El objetivo es romper la estructura amorfa de la hemicelulosa y dejar libre a la celulosa (Mosier et al. 2004).

La hidrólisis ácida de la celulosa y de la hemicelulosa para la producción de mono azúcares ha sido ampliamente estudiada para ciertas especies de plantas o desechos de procesos (Neureiter et al. 2003), además presenta particularmente oportunidades de investigación que podrían reducir considerablemente los costos de procesamiento de la biomasa. Estudios económicos de producción de bioetanol por medio de procesos enzimáticos muestran claramente que la hidrólisis de la hemicelulosa (pre-tratamiento) es la etapa más costosa del proceso, representando una tercera parte del costo total (Eggeman and Elander 2005; Lynd 1996). Uno de los métodos termoquímicos preferidos es la hidrólisis ácida. Los objetivos del pretratamiento ácido son remover la fracción de hemicelulosa de los otros componentes de la biomasa, reducir el tiempo de

bioconversión, aumentar la conversión enzimática de la fracción de celulosa y finalmente obtener altas producciones de etanol (Yat 2006).

En el Estado de Sonora existen varias plantas nativas que pueden ser candidatas a ser estudiadas para la producción de etanol. Una de ellas es *Ipomoea arborescens*, conocida coloquialmente como “palo blanco”. También se le conoce como palo santo, palo bobo, palo del muerto, según la región entre Sonora y Arizona donde se ubique (Meyer et al. 2006-2009). Este árbol es originario de esta región, por lo cual no es necesaria traerlo de otros lados para su procesamiento y se evita la competencia de especies. Además, presenta ventajas y propiedades favorables para la producción de etanol. Dentro de las ventajas se puede resaltar que este árbol no presenta cáscara gruesa y es suave, lo que facilita el proceso de molienda y un ahorro en la cantidad de energía necesaria para su hidrólisis. Es necesario demostrar científicamente la factibilidad de *Ipomoea arborescens* como potencial materia prima para la producción de etanol.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

El objetivo general de esta investigación fue determinar los parámetros cinéticos del pretratamiento por hidrólisis ácida del tallo de *Ipomoea arborescens* (palo blanco) para evaluar la cantidad de carbohidratos disponibles que determinará la factibilidad como materia prima para la producción de etanol.

1.2.2 Objetivos Específicos

Los objetivos específicos para esta investigación fueron los siguientes:

- Realizar la caracterización química del tallo de *Ipomoea arborescens*
- Estudiar el efecto del tamaño de partícula, temperatura y concentración de ácido sobre la rapidez de hidrólisis ácida de *Ipomoea arborescens*.
- Analizar los efectos de la hidrólisis ácida sobre la estructura de las partículas de *Ipomoea arborescens*.
- Con los datos obtenidos en las hidrólisis efectuar simulaciones en un reactor de flujo continuo para predecir el escalamiento del proceso.

CAPITULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Relevancia de los Biocombustibles

Muchos países dependen su economía del petróleo. México no es la excepción, ya que la mayoría de sus ingresos dependen de esta industria (H.Congreso 2008). El problema de acabar con las reservas de petróleo puede ser un riesgo importante para el futuro de la nación, por lo que es importante y estratégico buscar nuevas materias primas y alternativas energéticas.

Según datos de la U.S Energy Information Administration, en el año 2005 el consumo mundial de energía fue de 488 EJ (Exajoules 10^{18}), solo Estados Unidos representa el 22% del consumo mundial con 106 EJ, se espera que para el 2025 el consumo mundial llegue a los 650 EJ. Lo anterior ha motivado el interés por el desarrollo de combustibles alternativos, lo cual representa un reto para los gobiernos e investigadores ya que se pretende disminuir la dependencia por los combustibles fósiles. Este interés se debe principalmente a cuatro factores:

- La disminución de las reservas de petróleo
- El cambio climático global
- El incremento de los precios de combustibles
- Seguridad e independencia de fuentes energéticas.

En 2006, los tres principales productores de energía en el mundo fueron Estados Unidos, China y Rusia. En conjunto produjeron el 41% del total de energía, pero consumieron el 43 por ciento. El consumo de energía varía con cada país, y tiene relación directa con su grado de industrialización. Por ejemplo, entre las dos últimas décadas del siglo pasado,

el consumo de energía en Estados Unidos se incrementó alrededor de un 30%, mientras que en países en vías de desarrollo, como China e India, se incrementó en casi un 250%.

La producción de etanol y biodiesel se ha incrementado en un 10% por año a nivel mundial. Dentro de los productores destaca Brasil, que produce etanol a partir de caña de azúcar, y Estados Unidos que lo hacen a partir de maíz o trigo (Drapcho et al. 2008). Estas materias primas han sido ampliamente investigadas y sus procesos siguen optimizándose. El problema radica en que son materias primas limitadas y tienen relación directa con el consumo humano. Por lo que se buscan alternativas para sustituir estas materias primas, principalmente una fuente que no sea de consumo humano.

La producción de etanol a partir de material lignoceluloso requiere de ciertas etapas previas. El presente trabajo tiene como finalidad aportar conocimiento en el área del pretratamiento de una especie que no ha sido estudiada y que representa una alternativa como material lignoceluloso para la producción del biocombustible.

El etanol, C_2H_5OH , es uno de los químicos orgánicos que presenta una combinación única de propiedades como solvente, combustible, germicida, anticongelante, bebida y especialmente por la versatilidad que tiene como intermediario de otros químicos. También es uno de los químicos más utilizados en la industria y como producto de consumo humano. Como solvente es el segundo más utilizado, solo después del agua.

En la Tabla 2.1 se muestra un resumen de los países líderes en producción de etanol al 2007 obtenida de la Energy Information Administration (EIA) del Gobierno de Estados Unidos, donde sobresalen Estados Unidos y Brasil con aproximadamente el 90% de la producción anual mundial. El líder mundial en la producción de etanol desde el año 2005 es Estados Unidos, aumentó su producción anual alrededor de 33% de 2006 a 2007.

Pero la disposición de tierras exclusivas para cultivo, el incremento de los precios de los granos, en especial el del maíz, y los costos de producción hacen poco atractivo la producción de etanol a partir de maíz, además de poner en riesgo la escasez de alimentos. Actualmente, México tiene la política de no financiar proyectos de producción de etanol a partir de maíz. Por lo cual, una alternativa viable para resolver este problema es producir etanol a partir de materiales lignocelulósicos.

2.2 Producción de Etanol a Partir de Materiales Lignocelulósicos

Los materiales lignocelulósicos son baratos y renovables. La cantidad de material biológico para su transformación en combustibles, productos químicos y otros materiales es virtualmente ilimitada. Gracias a la utilización de biomasa se puede aminorar el problema de los desechos sólidos. En Estados Unidos se generan aproximadamente 180 millones de toneladas anuales de desechos municipales. Cerca del 50% de estos es celulosa y puede ser convertida fácilmente en productos químicos y combustible. A pesar que los materiales lignocelulósicos son baratos, es difícil convertirlos en azúcares fermentables.

Los materiales lignocelulósicos presentan una estructura química compleja. Cada componente debe ser procesado por separado para obtener mejores eficiencias en procesos biológicos de conversión. Esta estructura química compleja la forman la celulosa, hemicelulosa y lignina, como se muestra en la Figura 2.1 (Lee et al. 2007a).

El Departamento de Energía de los Estados Unidos y Tennessee Valley Authority han desarrollado un proceso de hidrólisis ácida de dos etapas: a baja temperatura y presión, para convertir, la hemicelulosa y la celulosa, en azúcares fermentables. A escala de laboratorio y planta piloto, las evaluaciones mostraron una recuperación y eficiencias de conversión del 90% (Lee et al. 2007b). El proceso involucra dos etapas de hidrólisis con

ácido sulfúrico, a temperaturas del orden de 100°C y un pretratamiento de la celulosa con ácido concentrado. El diagrama de flujo del proceso se ejemplifica en la Figura 2.2

En este proceso, los residuos de maíz molidos son puestos en contacto con ácido sulfúrico diluido (10% peso). La fracción de hemicelulosa de los residuos es convertida a pentosas en la primera hidrólisis a 100°C y 2 horas de reacción. Los residuos de maíz contienen aproximadamente 40% de celulosa, 25% de hemicelulosa y 25% de lignina. El ácido sulfúrico de la reacción de hidrólisis es obtenido de la recirculación del producto de vapor de la segunda etapa de hidrólisis, el cual también contiene hexosas. Las pentosas y hexosas, principalmente xilosa y glucosa, respectivamente, son lixiviadas del reactor con agua caliente. Después este lixiviado es neutralizado con una base, se filtra para remover el material precipitado y el sobrenadante es fermentado para producir etanol (Lee et al. 2007b).

Tabla 2.1. Países Líderes en Producción de Etanol.

| | Miles de Barriles diarios | | | |
|--------------------------|----------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 |
| Estados Unidos | 221,5 | 254,7 | 318,6 | 425,4 |
| Brasil | 232,7 | 241,9 | 288,3 | 344,6 |
| China | 17,2 | 20,7 | 24,1 | 27,6 |
| Canadá | 4,0 | 4,4 | 4,6 | 10,3 |
| Francia | 1,7 | 2,5 | 5,0 | 10,0 |
| Alemania | 0,4 | 2,6 | 7,8 | 7,1 |
| España | 4,4 | 5,2 | 6,9 | 6,2 |
| Colombia | 0,0 | 0,5 | 4,6 | 4,9 |
| Jamaica | 2,0 | 2,2 | 5,2 | 4,9 |
| El Salvador | 0,3 | 1,5 | 5,8 | 4,7 |
| Trinidad y Tobago | 0 | 0,6 | 1,8 | 3,2 |
| Costa Rica | 1,3 | 2,1 | 2,1 | 2,9 |
| Polonia | 0,8 | 1,1 | 2,8 | 2,7 |
| India | 2,6 | 1,7 | 2,1 | 2,4 |
| Australia | 0,4 | 0,5 | 1,1 | 1,7 |
| Suecia | 1,2 | 2,6 | 2,4 | 1,2 |
| Turquía | 0 | 0,5 | 0,7 | 1,0 |
| Italia | 0 | 0,1 | 1,3 | 1,0 |
| Total Mundial | 491,3 | 547,8 | 693,4 | 873,2 |

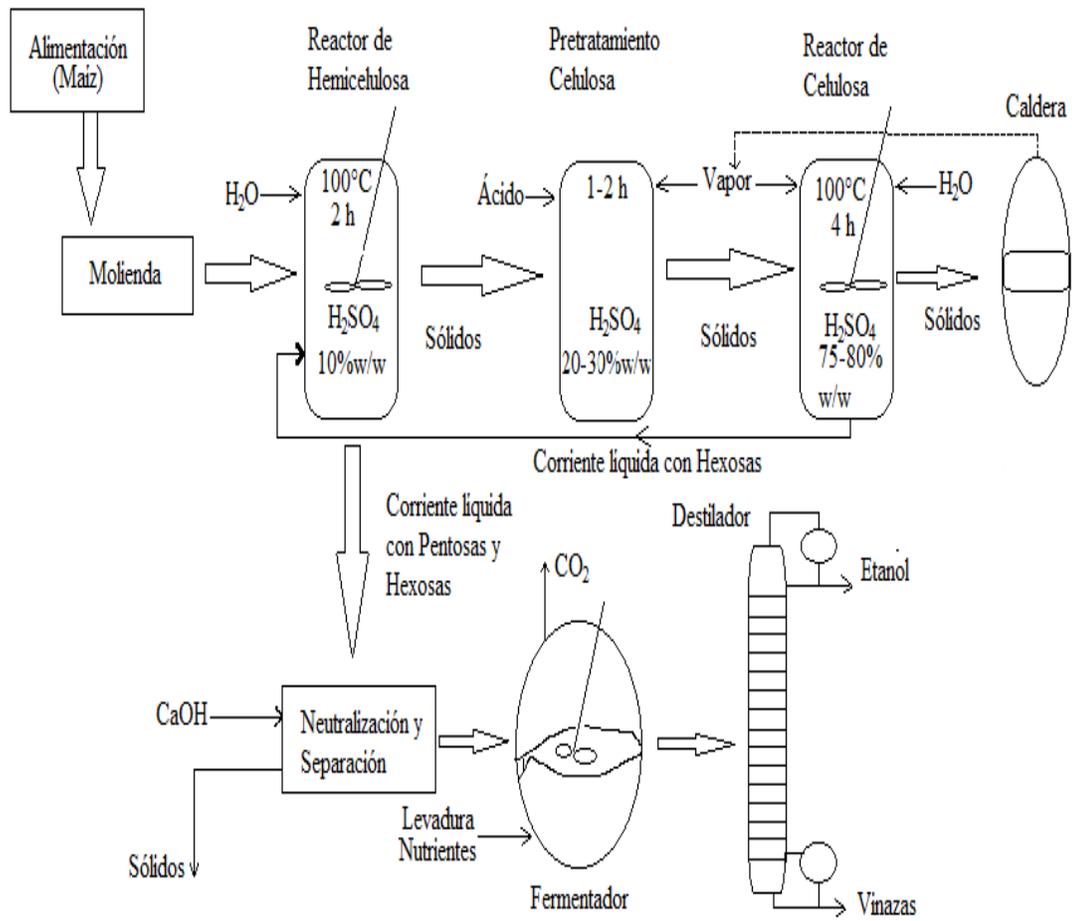


Figura 2.1. Diagrama de Flujo de Proceso de Hidrólisis Ácida de dos Etapas.

2.3 Biomasa

La biomasa es el nombre dado a cualquier materia orgánica de origen reciente que haya derivado de animales y vegetales como resultado del proceso de conversión fotosintético. La energía de la biomasa se deriva de material vegetal y animal. La biomasa puede utilizarse directamente (por ejemplo la combustión de madera para la calefacción y para cocinar) o indirectamente convirtiéndola en un combustible líquido o gaseoso, por ejemplo etanol a partir de cosechas del azúcar o biogás de la basura animal. Existen dos tipos o dos distribuciones de la biomasa según su origen:

- ✓ Biomasa primaria: aquella que procede de la función fotosintética, es decir, de los vegetales que, a partir de CO₂, H₂O y radiación solar generan materia orgánica vegetal.
- ✓ Biomasa secundaria: es la que proviene de la biomasa primaria, es decir, los residuos de los seres vivos y sus transformaciones.

La biomasa primaria es la más abundante en la naturaleza, presenta un potencial enorme para convertirse en materia prima de combustibles y aprovechamiento de productos químicos derivados.

La biomasa vegetal, derivada de árboles y hierbas, presenta un amplio intervalo de posibilidades para el pretratamiento debido a su estructura y composición. La composición típica de algunos de estos materiales fue reportada por algunos autores (McMillan 1994). La celulosa es el principal componente, seguido por la hemicelulosa y la lignina. En árboles de madera dura la composición de celulosa es aproximadamente del 50%, 23% de hemicelulosa y 22% de lignina. Mientras que en materiales herbáceos y residuos agrícolas contienen una alta proporción de hemicelulosa (30-33%) relativo al de celulosa (38-45%), y bajos niveles de lignina (10-17%). En la Figura 2.2 (Murphy and McCarthy 2004) se ilustra el arreglo típico de la pared celular en la biomasa vegetal.

Se observa que la celulosa es un polímero lineal que está cubierto por una red de hemicelulosa y la lignina principalmente es lo que cubre a la pared celular.

La composición de diferentes tipos de materiales se muestra en la Tabla 2.2. La composición total se complementa por cenizas, compuestos inorgánicos, aceites y proteínas. La composición de compuestos inorgánicos varía ampliamente en los diferentes tipos de biomasa.

2.3.1 Celulosa

La celulosa es un homopolímero de unidades de glucosa unidas por enlaces β -(1-4), ilustrado en la Figura 2.3, tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, haciéndolas impenetrables al agua, lo que hace que sea insoluble en agua, originando fibras compactas que constituyen la pared celular de las células vegetales.

Alrededor del 95% de la producción de celulosa es utilizado en la industria papelera, derivado de las operaciones de pulpeo de madera. La madera contiene de 40-50% de celulosa en su masa (Turley 2008). Es considerado el biopolímero más abundante y renovable de la Tierra, comprendiendo más de la mitad de todo el carbono orgánico existente en la biosfera.

2.3.2 Hemicelulosa

La hemicelulosa es el componente clave de la pared celular de las plantas, representando del 20-35% del tejido de plantas leñosas. Es un polímero ramificado que puede contener diferentes tipos de monómeros, hexosas y pentosas, en donde la xilosa siempre se

encuentra presente en mayor cantidad. Los monómeros de azúcar incluyen glucosa, manosa, galactosa, arabinosa y ácido glucurónico (Figura 2.3). En contraste con la celulosa, la hemicelulosa es fácilmente hidrolizada a sus monómeros que la constituyen.(Turley 2008)

2.3.3 Lignina

La lignina es el tercer polímero estructural más abundante en las paredes celulares de la planta, comprende del 20-30% en la biomasa. La lignina cubre a la hemicelulosa y la celulosa y es una protección para la degradación química y enzimática de ellos.(Turley 2008)

La molécula de lignina presenta un elevado peso molecular, que resulta de la unión de varios ácidos y alcoholes fenil-propílicos. Debido a su naturaleza, esta porción de la biomasa no puede ser fermentada debido a que después de la hidrólisis permanece en estado sólido, lo que sugiere que se pueda utilizar de otra manera, principalmente como combustible en procesos de calentamiento o producción de electricidad.

La celulosa, que representa una gran fracción en materiales lignocelulósicos, y la hemicelulosa pueden ser hidrolizados con agentes químicos y/o enzimas a azúcares monoméricos, los cuales subsecuentemente son convertidos biológicamente a biocombustibles. Lo que representaría un aprovechamiento de alrededor del 80% del material total para la producción de etanol. A continuación se explica el proceso de producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica.

Tabla 2.2. Composición Celulosa, Lignina y Hemicelulosa en Biomasa.

| | Composición | | |
|-----------------------------|--------------------|------------------|-------------|
| | Celulosa (%) | Hemicelulosa (%) | Lignina (%) |
| Tallo de Maderas Duras | 40-55 | 24-40 | 18-25 |
| Tallo de Maderas Suaves | 45-50 | 25-35 | 25-35 |
| Mazorca de Maíz | 45 | 35 | 15 |
| Cañas y hojas de maíz | 40 | 25 | 17 |
| Paja de Arroz | 35 | 25 | 12 |
| Paja de Trigo | 30 | 50 | 20 |
| Remolacha de Caña de Azúcar | 40 | 24 | 25 |
| Papel | 85-99 | 0 | 0-15 |
| Papel Periódico | 40-55 | 25-40 | 18-30 |
| Cascara de Nuez | 25-30 | 25-30 | 30-40 |
| Pastos | 25-40 | 35-50 | 10-30 |
| Semilla de algodón | 80-95 | 5-20 | 0 |
| Estiércol de ganado | 1.6-4.7 | 1.4-3.3 | 2.7-5.7 |
| Residuos de porcicultura | 6 | 28 | ND |
| ND=No Disponible | | | |

(Dewes and Hunsche 1998; Reshamwala et al. 1995; S.Cheung and B.Anderson 1997; Saha 2003; Sun and Cheng 2002)

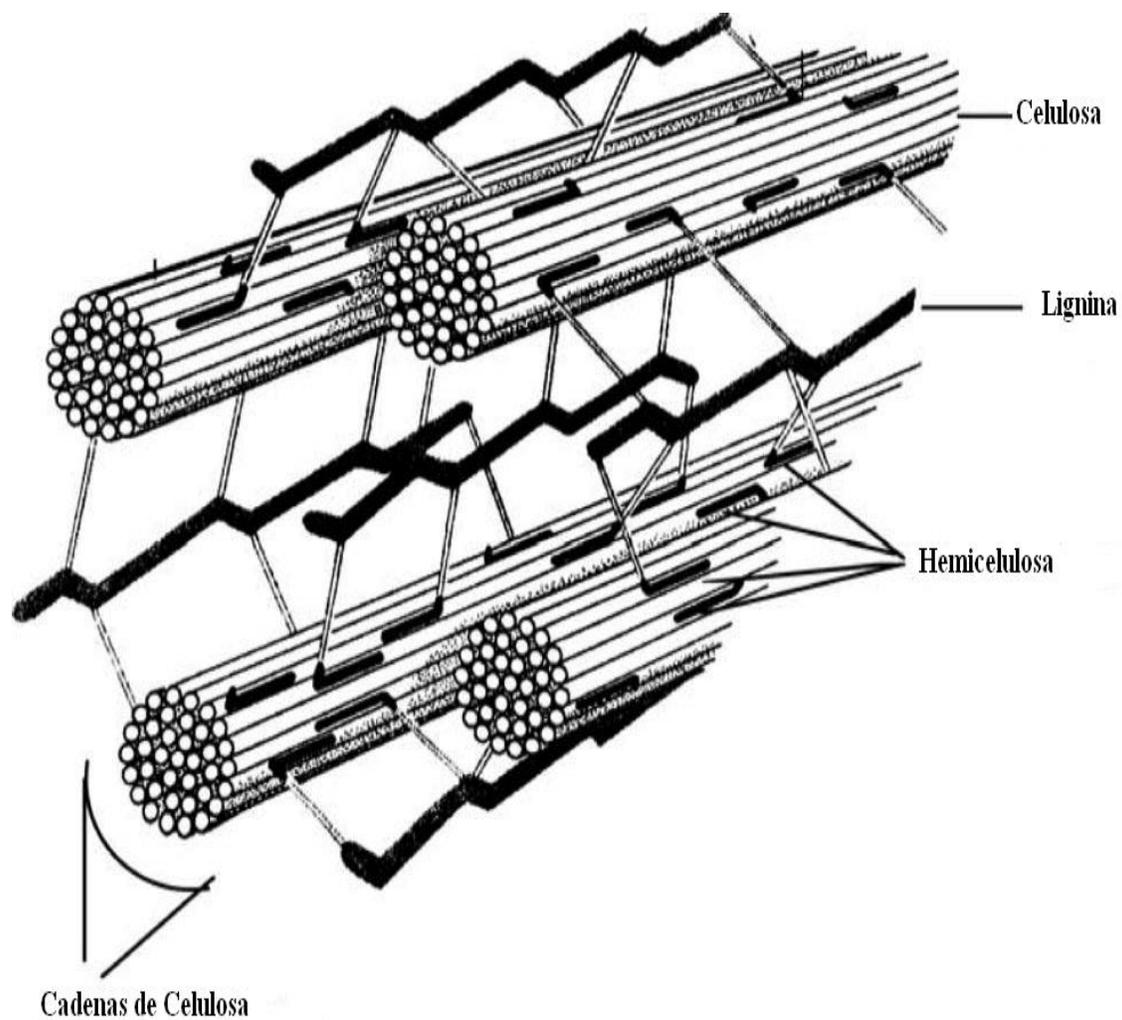
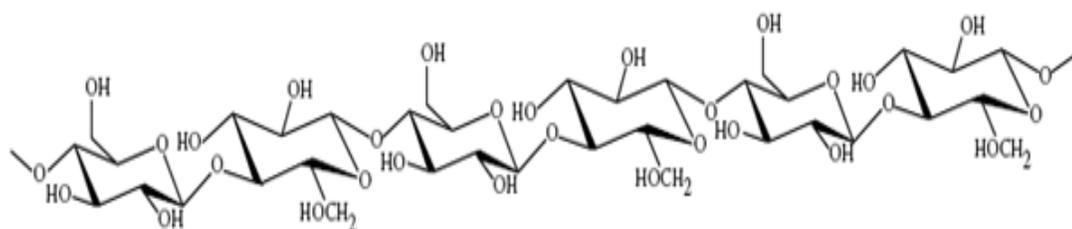
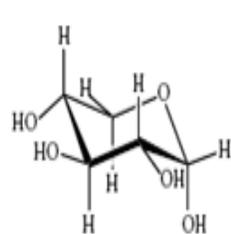


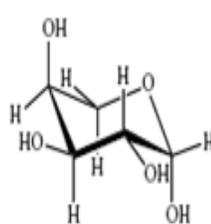
Figura 2.2. Esquema de la Pared Celular de Biomasa Vegetal



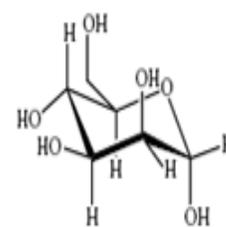
a) Celulosa (porción de la cadena con enlace β -1,4)



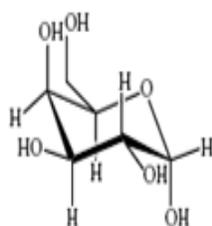
D-xilosa



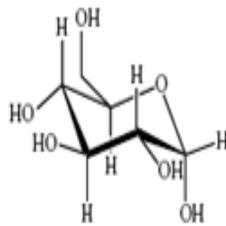
L-arabinosa



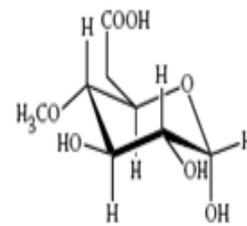
D-manosa



D-galactosa



D-glucosa



Acido 4-O-metil, D-glucurónico

b) Monosacáridos componentes de la Hemicelulosa

Figura 2.3. a) Porción de la Cadena de Celulosa y b) Monosacáridos de Hemicelulosa

2.4 Métodos de Pretratamiento de la Biomasa

El proceso de producción de etanol a partir de material lignoceluloso consiste principalmente en cuatro pasos: el pretratamiento de la biomasa, hidrólisis, fermentación y purificación del producto. Con el objetivo de producir substratos que puedan ser hidrolizados fácil y rápidamente, se han desarrollado diversas técnicas para el pretratamiento de la biomasa, que incluyen métodos físicos, químicos, termoquímicos y biológicos.

El pretratamiento puede ayudarse con la combinación de uno o más métodos. El propósito de los pretratamientos es desordenar o remover las interacciones que hay entre la celulosa, hemicelulosa, lignina y con ello mejorar la accesibilidad de la celulosa para convertir a la biomasa en azúcares fermentables, el siguiente paso de hidrólisis enzimática para producir etanol. Algunos de los pretratamientos encontrados en la literatura se resumen en la Tabla 2.3.

Los principales requisitos que debe de cumplir el proceso de pretratamiento son: mejorar la formación de azúcares, evitar la degradación o pérdida de carbohidratos producidos, evitar la formación de productos inhibitorios a la hidrólisis y posterior fermentación y ser económicamente rentable. También es importante considerar los residuos contaminantes en el proceso.

En la Tabla 2.4 (Yat 2006) se resumen las ventajas y desventajas de algunos de los diferentes tipos de pretratamientos, en donde se puede distinguir que la mayoría de los métodos utilizados son incosteables, requieren de equipo especializado, presentan tiempos de residencia altos, son específicos para cierto tipo de biomasa o no tienen la facilidad de escalarse a nivel industrial.

Considerando la variedad de tecnologías de pretratamiento, la hidrólisis ácida ha sido desarrollada satisfactoriamente en el tratamiento de materiales lignocelulósicos y

presenta muchas ventajas sobre las otras técnicas presentadas en la Tabla 2.4. A continuación se describe de manera general los métodos de pretratamiento y sus principales características. Se hace énfasis en la hidrólisis ácida diluida por ser el tema principal de esta tesis.

2.4.1 Pretratamientos Físicos

El pretratamiento físico consiste básicamente en la reducción de tamaño de la biomasa con el objetivo de aumentar el área superficial de las partículas que después mediante algún otro pretratamiento se hidrolizan y ayudan a aumentar la cantidad de azúcares producidos. Los métodos de molienda, alta temperatura, ciclo de congelado-descongelado y la radiación van dirigidos hacia la reducción de tamaño y descristalinizar la estructura mecánica del material. En cambio los métodos mecánicos como la molienda de bolas, molienda de rodillos, coloidal, y los no mecánicos como α -irradiación, vapor a alta presión y la pirólisis tratan de cambiar características estructurales de la celulosa y mejorar la hidrólisis.

En estudios realizados se encontró que la molienda por medio de bolas vibratorias es más efectivo en el rompimiento de la estructura cristalina de la celulosa y mejora la digestibilidad de la biomasa comparado con la molienda de bolas convencional (Millet et al. 1976).

2.4.2 Pretratamientos Químicos

Los métodos de pretratamiento químico generalmente implican técnicas hidrolíticas utilizando ácidos y bases, aunque también se consideran el uso de agentes oxidantes. En la Tabla 2.5 (Mousdale 2008) se clasifican dependiendo del principio con el que operan. Estos principios son:

- Solubilización de la hemicelulosa
- Delignificación y remoción de la hemicelulosa
- Delignificación.

Se han registrado en la literatura una amplia variedad de agentes químicos de pretratamiento, que incluyen disolventes de celulosa, hidróxido de sodio, amoníaco acuoso, hidróxido de calcio y carbonato de calcio, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido sulfúrico, solventes orgánicos, alcoholes tales como el metanol, etanol y butanol en presencia de un catalizador ácido o alcalino (Laxman R. S. and Lachke. 2009). Los pretratamientos químicos tienden a solubilizar la hemicelulosa y la lignina con la finalidad de dejar libre a la celulosa para que mediante hidrólisis ácida y/o enzimática se produzcan carbohidratos que sean más fáciles de fermentar.

Varios procesos de pretratamiento combinan métodos físicos y químicos, por ejemplo, la auto-hidrólisis o tratamiento con vapor, la explosión de vapor catalizada con ácido, la explosión de vapor con amoníaco, con bióxido de carbono y con dióxido de azufre. El pretratamiento con vapor a alta presión, con o sin descompresión rápida, ha sido considerado como una de las opciones más exitosas de fraccionamiento de la madera en sus tres componentes principales y en el aumento de la susceptibilidad de la celulosa al ataque enzimático (Ramos 2003), a pesar de esto todos los procesos de pretratamiento mencionados presentan una limitación en cuanto al costo.

Adicionalmente, deben considerarse gastos adicionales como los materiales utilizados en los reactores, el costo del proceso para el tratamiento de residuos en etapas adicionales y la recuperación de los catalizadores presentes en el pretratamiento (Laxman R. S. and Lachke. 2009). En la actualidad se han encontrado diversos trabajos acerca del pretratamiento con diferentes tipos de materiales mediante la hidrólisis ácida diluida por lo que este trabajo se enfocará de manera más profunda a este tipo de pretratamiento.

Tabla 2.3. Métodos de Pretratamiento.

| Tipo | Descripción |
|-----------------------|---|
| Físico | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Molienda: de Bolas, de rodillos, de Martillo, Coloidal y triturador de vibro-energía. ✓ Pirolisis. ✓ Irradiación: Alfa y con Microondas |
| Químico | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Alkali: NaOH, NH₃, Sulfito de amonio. ✓ Ácido: H₂SO₄, H₃PO₄, HCl. ✓ Gases: ClO₂, NO₂, SO₂. ✓ Agentes Oxidantes: H₂O₂, ozono. ✓ Agentes disolventes de celulosa: cadoxen, CMCS, ácido fosfórico/acetona, líquidos iónicos. ✓ Extracción por solventes: H₂O-etanol, benceno-etanol, butanol-H₂O, etilenglicol. |
| Físico-químico | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Explosión de vapor (SE), SO₂ catalizado con SE, Explosión de CO₂, SC-Explosión de CO₂, AFEX. |
| Biológico | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Hongos |

(Laxman R. S. and Lachke. 2009)

Tabla 2.4. Ventajas y Desventajas de Algunos Métodos de Pretratamiento.

| Método de Pretratamiento | Ventajas | Desventajas |
|--|---|--|
| <p>Pretratamientos Físicos Agente Químico: N/A Métodos: Molienda, pulverización, trituración.</p> | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Incrementan el área superficial. ✓ El molino de bolas vibratorias aumenta la digestibilidad de la celulosa. ✓ Se reduce el volumen del reactor en relación a los residuos. | <ul style="list-style-type: none"> ✗ Requiere de grandes cantidades de energía para formar partículas pequeñas. ✗ El tiempo y el costo del pretratamiento suelen ser incosteables a escala industrial. |
| <p>Tratamiento Alcalino Agente Químico: NaOH diluido Método: Humectación</p> | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Mejora la digestibilidad de celulosa. ✓ En maderas duras se muestra incremento de su eficacia debido al bajo contenido de lignina. | <ul style="list-style-type: none"> ✗ Químicos caros. ✗ Tiempos de reacción largos. ✗ No actúa en maderas suaves por el alto contenido de lignina. |
| <p>Hidrólisis Ácida Diluida Agente Químico: H₂SO₄ de 0.5-3.0% w/w. Método: Ácido diluido a temperaturas moderadas</p> | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Remueve hemicelulosa y se recupera como azúcares disueltos. ✓ La producción de glucosa a partir de celulosa aumenta con la remoción de hemicelulosa. ✓ Se rompen las cadenas de lignina. ✓ Tiempo de reacción corto. | <ul style="list-style-type: none"> ✗ Se requieren de equipo resistente a la corrosión. ✗ Formación de productos de degradación. |

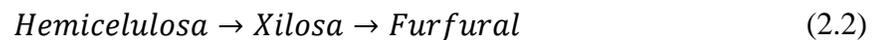
| | | |
|--|---|--|
| | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Agente químico barato. ✓ Baja producción de oligómeros ✓ Se disminuye el costo de producción del Etanol. | |
| <p>Explosión de Vapor Agente Químico: Vapor Método: Explosión de biomasa mediante vapor</p> | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Habilidad para separar a la biomasa en sus tres componentes principales. ✓ Lignina aprovechable para producción de productos químicos. ✓ Hemicelulosa puede ser totalmente aprovechada para ser convertida a combustible líquido. | <ul style="list-style-type: none"> ✗ No aplicable a maderas suaves ✗ Requiere de un lavado previo a la hidrólisis enzimática. ✗ Requiere de un tamaño de partícula pequeño. |
| <p>Explosión de Amoniaco o AFEX Agente Químico: 100% NH₃ Anhídrido. Método: Biomasa pre-humedecida y puesta en un reactor a presión.</p> | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Incrementa la digestibilidad de residuos de la agricultura. ✓ Alto rendimiento global de la hidrólisis. ✓ No requiere un tamaño de partícula pequeño. ✓ Bueno para biomasa tipo herbácea. | <ul style="list-style-type: none"> ✗ Necesita reciclarse el NH₃. ✗ No aplica para maderas suaves altamente lignificadas ✗ Costo elevado. |

Tabla 2.5. Clasificación de los Métodos Químicos.

| Método | Principio |
|--|--|
| <p>Ácido</p> <p><i>Sulfúrico diluido</i></p> <p><i>Clorhídrico diluido</i></p> <p><i>Nítrico Diluido</i></p> <p><i>Fosfórico Diluido</i></p> <p><i>Vapor con impregnación de H₂SO₄</i></p> <p><i>Explosión de Vapor con impregnación de H₂SO₄</i></p> <p><i>Explosión de Vapor con SO₂</i></p> <p><i>Explosión de Vapor con CO₂</i></p> | <p><i>Solubilización de la Hemicelulosa</i></p> |
| <p>Álcali</p> <p><i>NaOH</i></p> <p><i>NaOH y peróxido</i></p> <p><i>Explosión de Vapor con NaOH</i></p> <p><i>Amoniaco acuoso</i></p> <p><i>Hidróxido de calcio</i></p> | <p><i>Delignificación y remoción de Hemicelulosa</i></p> |
| <p>Solventes</p> <p><i>Metanol</i></p> <p><i>Etanol</i></p> <p><i>Acetona</i></p> | <p><i>Delignificación</i></p> |

2.5 Hidrólisis Ácida

La hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa a glucosa y xilosa, respectivamente, puede ser catalizada por una variedad de ácidos incluyendo: sulfúrico, clorhídrico, fluorhídrico y nítrico. El proceso de hidrólisis es representado por las ecuaciones 2.1 y 2.2:



Donde HMF representa el 5-hidroxi-metilfurfural. Si las condiciones de la hidrólisis son severas, por ejemplo temperatura y concentraciones de ácido altas, una gran fracción de los azúcares son degradados a otros productos como furfural y a HMF (Katzen R. and Schell. 2006). En la Figura 2.4 se ilustra la descomposición química en la hidrólisis ácida de la hemicelulosa.

2.5.1 Hidrólisis Ácida Diluida

Originalmente la utilización de ácidos concentrados como el ácido sulfúrico y el clorhídrico han sido utilizados en el pretratamiento de materiales lignocelulosos. Este proceso requiere de reactores especiales ya que los ácidos concentrados son tóxicos, altamente corrosivos y peligrosos. Por lo que la alternativa de una hidrólisis ácida diluida, en donde la concentración del agente ácido es menos agresiva y con la ayuda de temperatura se consigue realizar un pretratamiento efectivo de la biomasa, además permite que el proceso sea económicamente factible (Katzen and Schell. 2006).

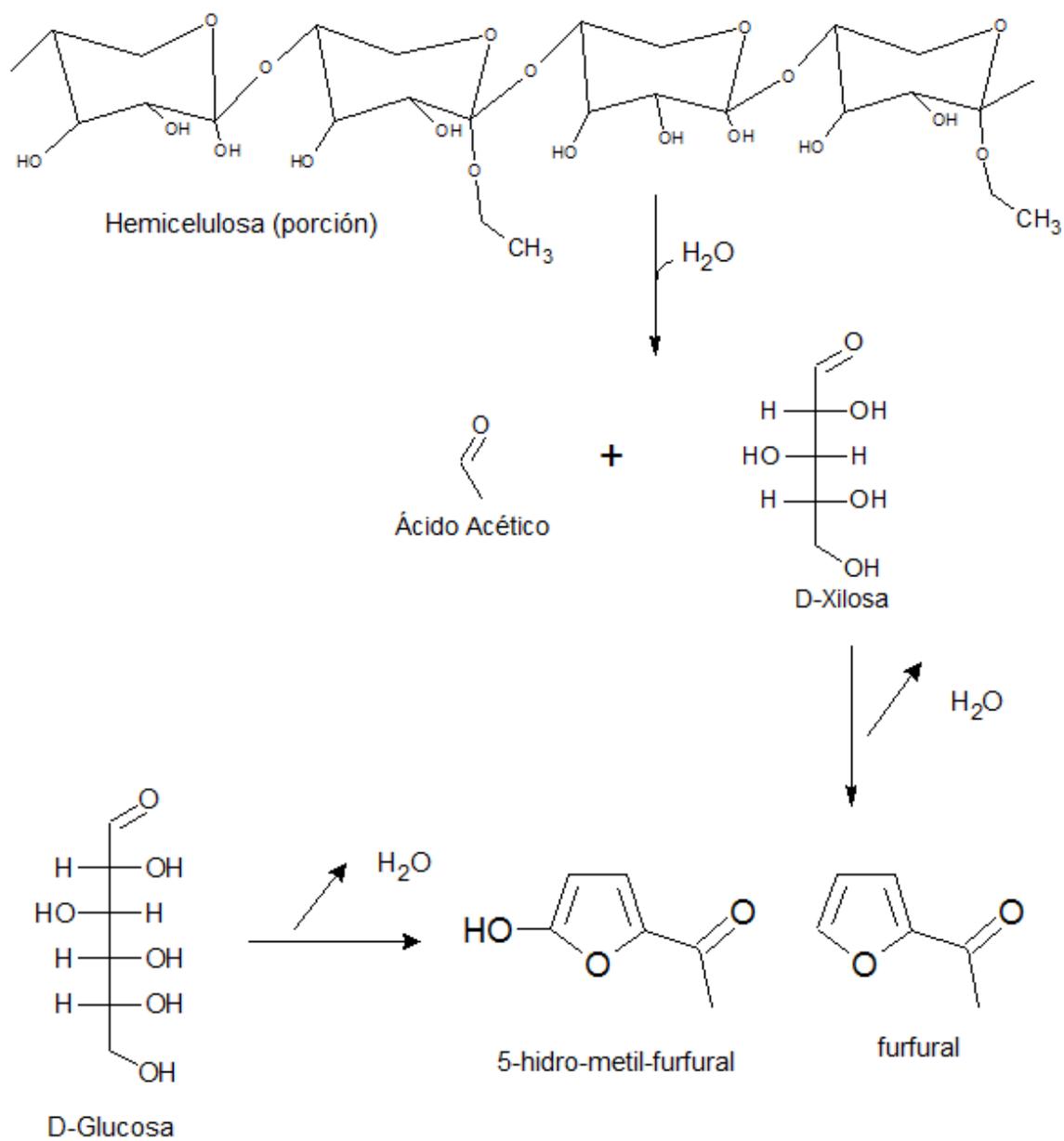


Figura 2.4. Descomposición Química de Hemicelulosa en el Proceso de Hidrólisis Ácida.

Debido a que el ácido sulfúrico es barato, es el ácido más estudiado en procesos de conversión y esos procesos son los más utilizados en las plantas basadas con esta tecnología de conversión. El principio del pretratamiento por ácido diluido se basa en la solubilización de la hemicelulosa en monómeros de carbohidratos que son más fáciles de fermentar. El principal producto de esta hidrólisis es la xilosa, encontrándose también monosacáridos como manosa, arabinosa, galactosa, glucosa y rhamnosa.

El proceso consiste en poner en contacto el material con una solución de ácido sulfúrico diluido y tratar esta suspensión a temperaturas entre 100 y 260 °C. A temperaturas de 140-180 °C, el xilano es rápidamente hidrolizado a xilosa con una pequeña degradación de celulosa a glucosa. A temperaturas superiores a 180 °C, la hidrólisis afecta a la porción de celulosa, que es rápidamente degradada a glucosa, mientras que el xilano es convertido a furfural (Katzen R. and Schell. 2006).

Existen principalmente dos tipos de procesos de pretratamiento con ácido diluido: a altas temperaturas, mayores a los 160 °C, en flujo continuo para cargas de 5-10% de peso de sustrato en relación al peso de la mezcla a reaccionar. El otro tipo es a bajas temperaturas, menores a 160 °C, en reactores intermitentes para cargas entre el 10-40 % w/w. También se ha demostrado que a temperaturas moderadas la producción de azúcares fermentables es baja (Sun and Cheng 2002).

Canettieri y Rocha reportaron en 2007 la hidrólisis de residuos de *Eucalyptus grandis* con ácido sulfúrico diluido (Canettieri et al. 2006; Canettieri et al. 2007). Los autores investigaron la cinética de la reacción de hidrólisis empleando 0.65% de H₂SO₄, relación de materia prima a ácido de 1/9 (w/w), temperaturas de 130, 140, 150 y 160 °C, y tiempos de reacción de 20-100 minutos. Ellos resaltan que la variación de la temperatura y los tiempos de reacción tuvieron una fuerte influencia sobre la remoción de la hemicelulosa y muy poco efecto en la degradación de lignina y celulosa. La extracción máxima de xilosa fue del 87.6% a 160°C después de 70 minutos de reacción con la formación de productos de degradación de 2.8% de ácido acético, 0.6% de furfural y

0.06% de 5-hidroxi-metil-furfural. La degradación de la xilosa a furfural y de glucosa a 5-hidroxi-metil-furfural se observó en el intervalo de 170 a 200°C. A temperaturas entre 130 y 140 °C, con un tiempo de acción de 100 minutos obtuvieron extracciones de xilosa de 54.1 y del 69.9%, respectivamente.

En un estudio estadístico de los efectos de las condiciones de reacción como la temperatura, concentración de ácido y tiempo de reacción en los componentes de desechos de celulosa, hemicelulosa, lignina y nitrógeno durante el tratamiento con ácido diluido del estiércol de ganado vacuno, se encontró que el ácido fue el factor que más influyó en la descristalinización de todos los componentes. Las condiciones óptimas para la acumulación de la celulosa fueron de 2.8 horas de tiempo de reacción, 140°C y una concentración de 1% de ácido. Bajo esas condiciones se alcanzó un 31.0% peso de celulosa, mientras que la hemicelulosa, lignina y nitrógeno fueron de 3.2%, 20.8% y 2.4% respectivamente (Liao et al. 2006).

En otro estudio realizado en el año 2003 por Neureiter *et al*, se hidrolizaron diferentes tipos de materiales derivados del pasto y el ensilaje con ácido sulfúrico diluido para recuperar azúcares derivados de la hemicelulosa. La producción más alta observada fue de 16.43 g/100g de materia seca los cuales representan aproximadamente el 25% de las azúcares disponibles y el 60% de la fracción de la hemicelulosa. Se diseñó un experimento estadístico con el extracto del ensilaje/hierba para estimar los efectos de la temperatura, tiempo y la relación sólido/líquido de material seco. Las concentraciones de ácido y material seco tuvieron el mayor efecto sobre la producción de azúcar, donde la temperatura y la concentración de ácido fueron los principales responsables para la formación de productos de degradación de la hemicelulosa. Estos se encuentran de acuerdo a las teorías cinéticas recientes. Las producciones en este experimento son comparables con otros materiales lignocelulosos (Neureiter et al. 2003).

En trabajos con residuos del maíz que fueron sometidos intervalos de 15 a 25% de ácido sulfúrico desde 40°C hasta 103°C. Se describen los efectos de la concentración de ácido,

temperatura, intervalo de temperaturas, tiempo de secado. El pretratamiento del material lignoceluloso arrojó un 90% de conversión de celulosa con un consumo correspondiente a 1.50 gramos de H_2SO_4 por gramo de glucosa y las concentraciones de azúcares en la hidrólisis fue de 6.5% en peso en el mejor de los casos (Bienkowski et al. 1984).

En trabajos con maderas de roble, se hidrolizó hemicelulosa utilizando 0.2% de H_2SO_4 , a condiciones de reacción de 150°C y 90 minutos, obteniendo 83% de producción de xilosa. Similares resultados se obtuvieron en la hidrólisis ácida de la paja de arroz, en donde se alcanzó un 77% de extracción de xilosa con 1% de H_2SO_4 , a temperaturas de 121 °C y 27 minutos de reacción (Canettieri et al. 2006). En la paja Brava, materia prima de Bolivia, se obtuvo una extracción de xilosa del 83%, esta fue hidrolizada con 0.5% de ácido sulfúrico, la temperatura que registraron fue de 190 °C con un tiempo de residencia de 5 minutos (Sánchez et al. 2004).

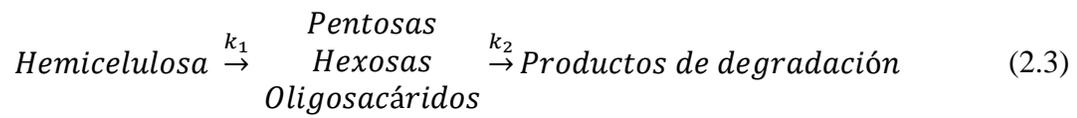
Mientras que para hidrólisis ácida del bagazo de caña de azúcar utilizando una relación de 100 miligramos de ácido por gramo de materia prima seca, a 140 °C y 20 minutos de reacción, se obtienen una extracción de xilosa del 83.3% (A. Pessoa et al. 1997). Los parámetros óptimos de operación: temperatura, concentración y tiempo de residencia dependen básicamente del tipo de reactor utilizado para la hidrólisis y la composición química de la biomasa. Estas dos variables influyen en la degradación de la hemicelulosa.

2.6 Modelos Cinéticos de la Hidrólisis de Hemicelulosa

Los primeros modelos cinéticos del pretratamiento por hidrólisis ácida se enfocaron a la celulosa. Posteriormente, al considerarse la importancia de la hemicelulosa en la producción de mono azúcares potenciales para fermentar, se desarrollaron varios modelos cinéticos. Algunos autores han tenido el objetivo de recuperar los azúcares de esta porción, considerando que es más fácil hidrolizar la Hemicelulosa que la celulosa

por su alta selectividad (A. Pessoa et al. 1997; Canettieri et al. 2006; Jacobsen and Wyman 2000; Maloney et al. 1986; Saha 2003).

Los modelos de hidrólisis de hemicelulosa fueron adaptados a partir de los modelos cinéticos pseudo-homogéneos de primer orden de la hidrólisis de la celulosa desarrollados por Seaman en 1945 en un sistema batch de ácido diluido y después fueron modificados incluyendo dos fracciones de hemicelulosa (Saeman 1945). La hidrólisis de la hemicelulosa y las reacciones de degradación de los azúcares pueden ser consideradas como un proceso de pseudo-primer orden. La alta selectividad del pretratamiento permite maximizar la relación de las constantes de velocidad, k_1 y k_2 , como se muestra en la ecuación 2.3 (Yat 2006).

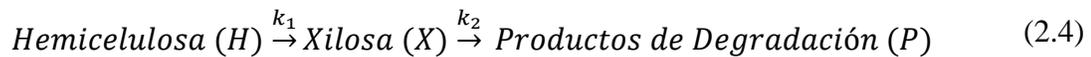


Generalmente, los modelos de hidrólisis de hemicelulosa están basados en la acción de un ácido catalizador que rompe las largas cadenas de hemicelulosa y forma oligómeros de cadena corta que continúan rompiéndose para formar carbohidratos monoméricos. Estos modelos aplican en condiciones de pH inferiores a 2, ya que a valores mayores el ion hidronio compite con la catálisis del ion hidroxilo. Todos los trabajos encontrados en la literatura utilizan alguno de los siguientes tres modelos que describen la hidrólisis de la hemicelulosa (Jacobsen and Wyman 2000):

- a) Modelo Simplificado.
- b) Modelo de Fracciones de Hemicelulosa.
- c) Modelo de Formación de Oligómeros

2.6.1 Modelo Simplificado

El modelo simplificado que describe la cinética de la hidrólisis de la hemicelulosa está basado en una aproximación propuesta por Seaman a una reacción de primer orden de dos etapas (Saeman 1945). Propone que la hemicelulosa es hidrolizada a xilosa, en una segunda reacción la xilosa es degradada a otros productos indeseables. (Brennan and Wyman 2004; Canettieri et al. 2007; Jacobsen and Wyman 2000; Kim and Lee 1987; Yat 2006) La cual se representa en la ecuación 2.4



Estas reacciones presentan una cinética de primer orden respecto a la concentración de los reactantes con una fuerte dependencia a la temperatura por lo que sus constantes de velocidad pueden ser calculadas con la ecuación de Arrhenius. Para lograr esto es necesario calcular los parámetros cinéticos como Energía de activación y factor pre-exponencial, con la ecuación 2.5.

$$k_i = A_i \cdot e^{\left(\frac{Ea_i}{RT}\right)} \quad (2.5)$$

Donde:

k_i = Constante de velocidad de reacción [min^{-1}].

A_i = Factor pre-exponencial [min^{-1}].

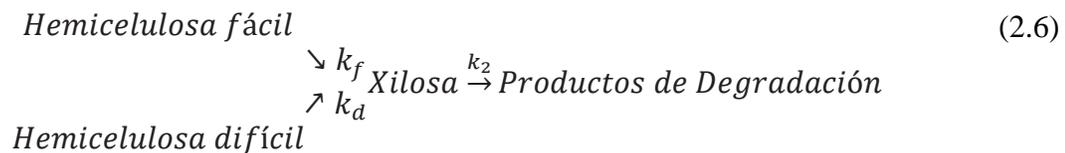
Ea_i = Energía de Activación [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]

T = Temperatura [K]

R = Constante universal de gases ideales [$8.3143 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]

2.6.2 Modelo de Fracciones de Hemicelulosa

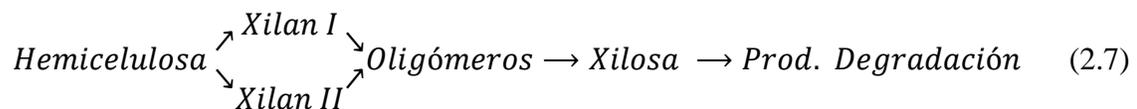
Una modificación al modelo simplificado de Seaman fue propuesta por Kobayashi y Sakai en 1955 (Jacobsen and Wyman 2000; Kim and Lee 1987). Estos autores observaron que después de una conversión de hemicelulosa superior al 70% la velocidad de reacción de la hidrólisis disminuía considerablemente. Por lo tanto, propusieron un modelo que incluía dos tipos de hemicelulosa, una fracción que se hidrolizaba fácilmente y otra que era difícil, cada una con su correspondiente constante cinética (Jacobsen and Wyman 2000; Kim and Lee 1987). La cinética se representa con la ecuación 2.6.



Desde que fue propuesto este modelo, la mayoría de los modelos de hemicelulosa se han basado en el esquema de reacción anterior.

2.6.3 Modelo de Formación de Oligómeros

Desde el punto de vista microscópico la reacción por hidrólisis ácida de la hemicelulosa es altamente compleja debido a los numerosos sitios posibles de reacción en la estructura de la hemicelulosa. El primer modelo cinético de la hemicelulosa de formación de oligómeros fue desarrollado por Mehlberg y Tsao (Mehlberg and Tsao 1979) y se representa en la ecuación 2.7. El modelo propone que la hemicelulosa produce dos fracciones de xilano. En el transcurso de la reacción estos productos se fraccionan y generan oligómeros que subsecuentemente producen xilosa.



Los oligómeros obtenidos presentan el problema de tener diferente grado de polimerización, por lo tanto diferentes velocidades de reacción, lo que dificulta medir sus concentraciones y separar mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC por sus siglas en inglés). También se presenta el problema de medir las fracciones de xilan I y xilan II, ya que éstos se producen y degradan rápidamente. Otros autores concluyeron que la hidrólisis de la hemicelulosa a temperaturas menores de 160°C no es uniforme, ya que una porción es hidrolizada rápidamente mientras que el resto es hidrolizado lentamente. En la etapa inicial de la hidrólisis, las dos fracciones de hemicelulosa son hidrolizadas a xilosa mediante una reacción en paralelo de primer orden, que está representada en la ecuación 2.7 (Yat 2006). Debido a los problemas anteriormente mencionados, el modelo puede ser simplificado al modelo de Seaman, ecuación 2.4.

Los modelos cinéticos anteriormente citados no toman en cuenta fenómenos de transferencia de masa. En un estudio previo realizado por Brennan et al (Brennan and Wyman 2004) se desarrolló un modelo bifásico, que considera la transferencia de masa y la reacción química de la hidrólisis de la hemicelulosa. Los autores consideraron la difusión dentro de las partículas y la producción de los oligómeros para explicar en términos fundamentales la hidrólisis de la hemicelulosa. Los resultados del modelo se compararon con los obtenidos con el modelo cinético pseudohomogéneo, resultando en una exactitud similar. La aplicación de cada uno de los modelos estudiados resultó describir razonablemente la hidrólisis de la hemicelulosa pero no significativamente mejor que el modelo que considera solamente la reacción química o los modelos de lixiviación (Brennan and Wyman 2004).

2.6.4 Modelo de Formación y Degradación de Xilosa

Una de las metas en el pretratamiento por hidrólisis ácida es la producción de mono azúcares y la reducción de productos de degradación. Para el modelo de formación de xilosa se parte de la hemicelulosa presente en *Ipomoea arborescens*. Esta reacción es considerada como de pseudo primer orden. Básicamente, consiste que durante un periodo de calentamiento en el reactor, la hemicelulosa (H) presente en *Ipomoea arborescens*, se rompe y forma carbohidratos monoméricos, principalmente xilosa (X).

Las ecuaciones 2.7 y 2.8 representan las ecuaciones del balance de masa para un reactor batch agitado bajo condiciones de volumen constante y con una reacción de primer orden para cada especie, estas ecuaciones pueden ser integradas para determinar la concentración de H y X como una función del tiempo bajo ciertas condiciones iniciales (Yat 2006).

$$\frac{dH}{dt} = -k_1H \quad (2.7)$$

$$\frac{dX}{dt} = k_1H - k_2X \quad (2.8)$$

El modelo de degradación de xilosa, parte de la hemicelulosa que reaccionó para producir xilosa, además de considerar la xilosa generada que continua reaccionando hasta formar productos de degradación (P), principalmente furfural. Este modelo es representado por la ecuación 2.8 para un reactor batch. En la ecuación 2.8 se puede suponer que la concentración de hemicelulosa es el promedio del porcentaje en peso del *Ipomoea arborescens*, es decir, la totalidad de hemicelulosa presente en el inicio de la hidrólisis, reaccionó y formó un máximo posible de xilosa. A partir de la ecuación 2.8 se obtiene la ecuación 2.9:

$$\frac{dX}{dt} = C \cdot k_1 H - k_2 X \quad (2.9)$$

Donde la constante C está relacionada con la estequiometría de la reacción y se calculó en la sección 4.5.2, partir de datos obtenidos en el análisis de la composición de la pared celular para la fracción de hemicelulosa. Las constantes de velocidad k_1 y k_2 presentan una fuerte dependencia de la temperatura, al tamaño de partícula y la concentración de ácido y se correlacionan mediante la ecuación de Arrhenius, Ecuación 2.5. Las ecuaciones 2.7 y 2.9 se resuelven de forma analítica simultáneamente.

CAPITULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

El primer paso en la caracterización del *Ipomoea arborescens* como potencial materia prima para la producción de etanol fue la determinación de su composición química. Esto con el fin de conocer la cantidad de hemicelulosa al inicio de la hidrólisis.

En este capítulo se detallan los procedimientos realizados para preparar la materia prima para las reacciones de hidrólisis ácida, así como los métodos experimentales para el análisis de las muestras del *Ipomoea arborescens*, operación del reactor, solución del modelo cinético, parámetros de la simulación. La madera fue secada hasta eliminar la humedad, después se molió y se clasificó en diferentes tamaños de partícula.

Después de tener los diferentes tamaños de partícula se realizaron experimentos de hidrólisis ácida utilizando ácido sulfúrico diluido. En base a los resultados preliminares, se eligió el tamaño de partícula con el cual se obtuvo la mayor cantidad de xilosa. Con el tamaño de partícula elegido se variaron las concentraciones de ácido de 0.25 a 1% w/w.

Con las condiciones establecidas de tamaño de partícula y concentración de ácido se sometieron a hidrólisis con H_2SO_4 diluido a diferentes temperaturas entre 100 °C y 180 °C. Se colectaron muestras durante una hora de reacción en intervalos de 10 minutos. Después se procedió a analizarlos por medio de HPLC (Cromatografía Líquida de alta resolución). Después de analizar los datos obtenidos, por medio de las ecuaciones diferenciales de balance de materia para un reactor batch resueltas de manera analítica, se obtuvieron los valores de las constantes cinéticas aparentes k_1 y k_2 . Estos valores se correlacionaron con la Ecuación de Arrhenius para obtener los parámetros de Energía de activación y factor pre-exponencial, Ea_i y A_i respectivamente.

Finalmente, utilizando estos valores se llevó a cabo la simulación de un reactor de flujo continuo para predecir el comportamiento del proceso a escala industrial.

3.1 Materia Prima

Ipomoea arborescens es conocido comúnmente como: palo blanco, palo santo, palo del muerto, cazahuate, ozoete, cazahuate blanco, palo bobo, y palo cabra. Es un árbol que llega a medir hasta 12 metros de altura, presenta un tallo liso y su corteza es blanca. Su tallo crece en forma de anillos, las flores son blancas, largas en forma de embudo que llegan a medir entre 4 y 5 centímetros de longitud y amplitud. En la Figura 3.1 se observa la fotografía de *Ipomoea arborescens* (Meyer et al. 2006-2009). El tamaño de sus hojas varía entre los 3 y 8 centímetros de ancho y de 8 a 20 centímetros de longitud. Según McPherson los tallos producen látex blanco en estudios publicados en 1982 (Turner et al. 1995).

El palo blanco crece en laderas rocosas y planicies con grava. Este árbol se adentra al desierto de Sonora donde la humedad es escasa y la temperatura alcanza valores cercanos a 50°C. Existe la variedad “*pachylutea*” que puede ser más común en zonas más elevadas que la forma típica. En un estudio de crecimiento de plantas en la zona central de Arizona se demostró que la planta es susceptible de sufrir daño por heladas a -4.4 °C en las ramas, aparentemente las heladas limitan la existencia de la especie hacia el norte. Mientras que al oeste de Sonora y Arizona, la planta está limitada por las escasas lluvias de verano (Turner et al. 1995).

Las flores de *Ipomoea arborescens* comienzan a brotar entre Noviembre y Abril en la variedad del extremo norte de *Ipomoea arborescens*. Se sospecha que la sequía sea un requisito indispensable para que las flores aparezcan. Las hojas aparecen después de las flores y persisten durante todo el verano, hasta la llegada del mes de Octubre cuando pierde sus hojas. En el sur de Sonora, las flores aparecen en el invierno, en los meses

entre Noviembre y Enero, mientras las hojas aparecen hasta que llega el verano.(Turner et al. 1995)

3.2 Extracción de la Pared Celular

Con el fin de evaluar la eficiencia de la hidrólisis ácida en este estudio, es necesario determinar la cantidad de hemicelulosa, lignina y celulosa presentes en la pared celular del tallo de *Ipomoea arborescens*. La metodología para este análisis se muestra en la Figura 3.2 y se describe a continuación.

Para la inactivación de la pared celular, la muestra fue molida a un tamaño de partícula menores a 0.250 mm en un molino de cuchillas marca Willis ubicado en el Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, laboratorio de Fisiología Vegetal. Se hirvieron 250 mL de ETOH (etanol) al 95%, durante 30 a 40 minutos y se le agregó a 50 gramos de muestra de *Ipomoea arborescens*, se filtró y se colectó el material insoluble. Este material fue lavado secuencialmente con 500 mL de ETOH hirviendo, 500 mL de cloroformo-metanol (1:1, v/v) y 500 mL de acetona. El equipo necesario para realizar los lavados fueron: embudo Buchner y papel filtro (P5, porosidad media, flujo lento), matraz Kitazato y bomba de vacío. Después del lavado la fracción insoluble fue secada en un horno a 30°C y se guardó en un desecador (Rose et al. 1998). Después de realizar esta inactivación se procede a la serie de extracciones químicas que se muestra en la Figura 3.2.

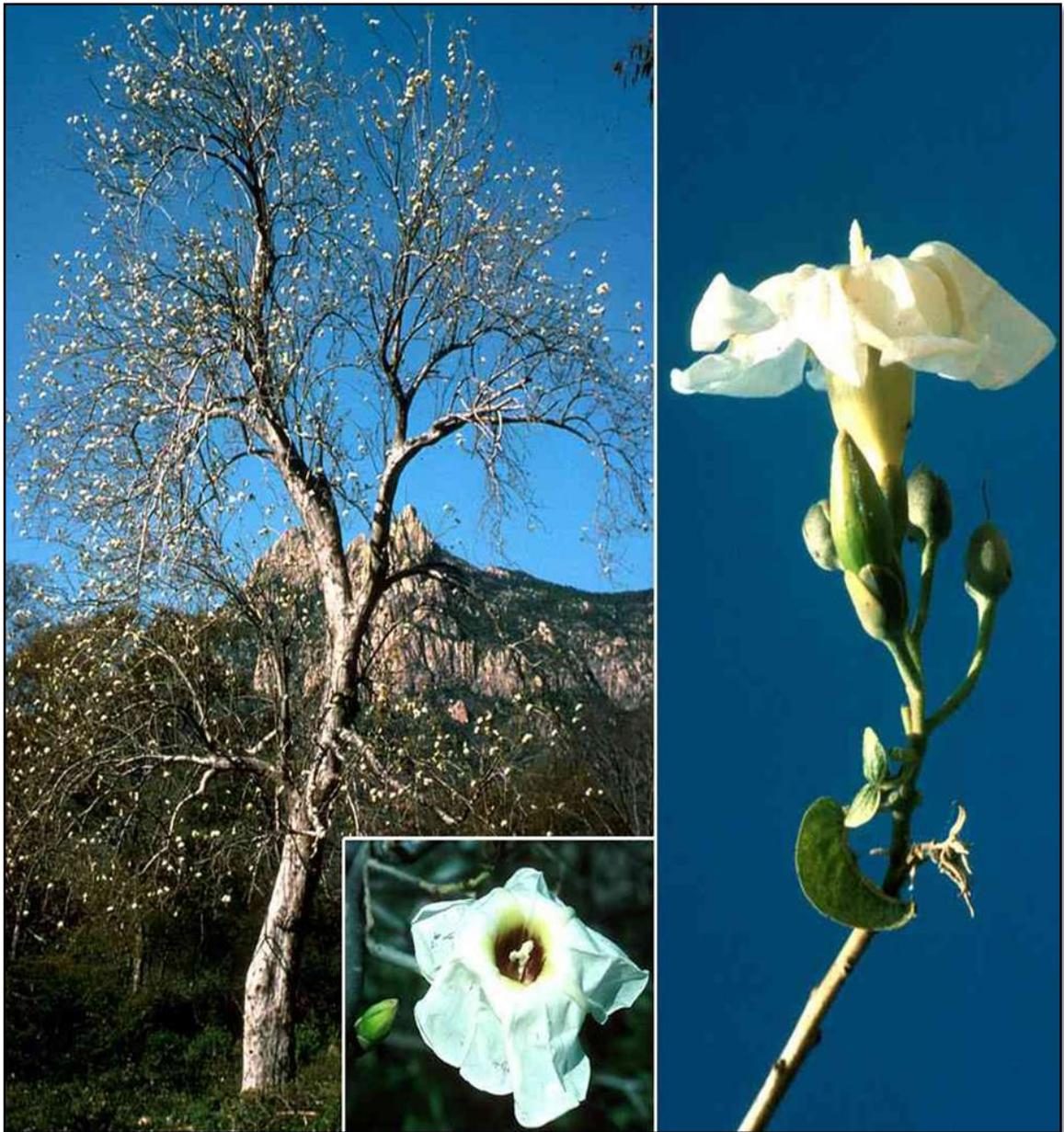


Figura 3.1. Fotografía de *Ipomoea arborescens* .

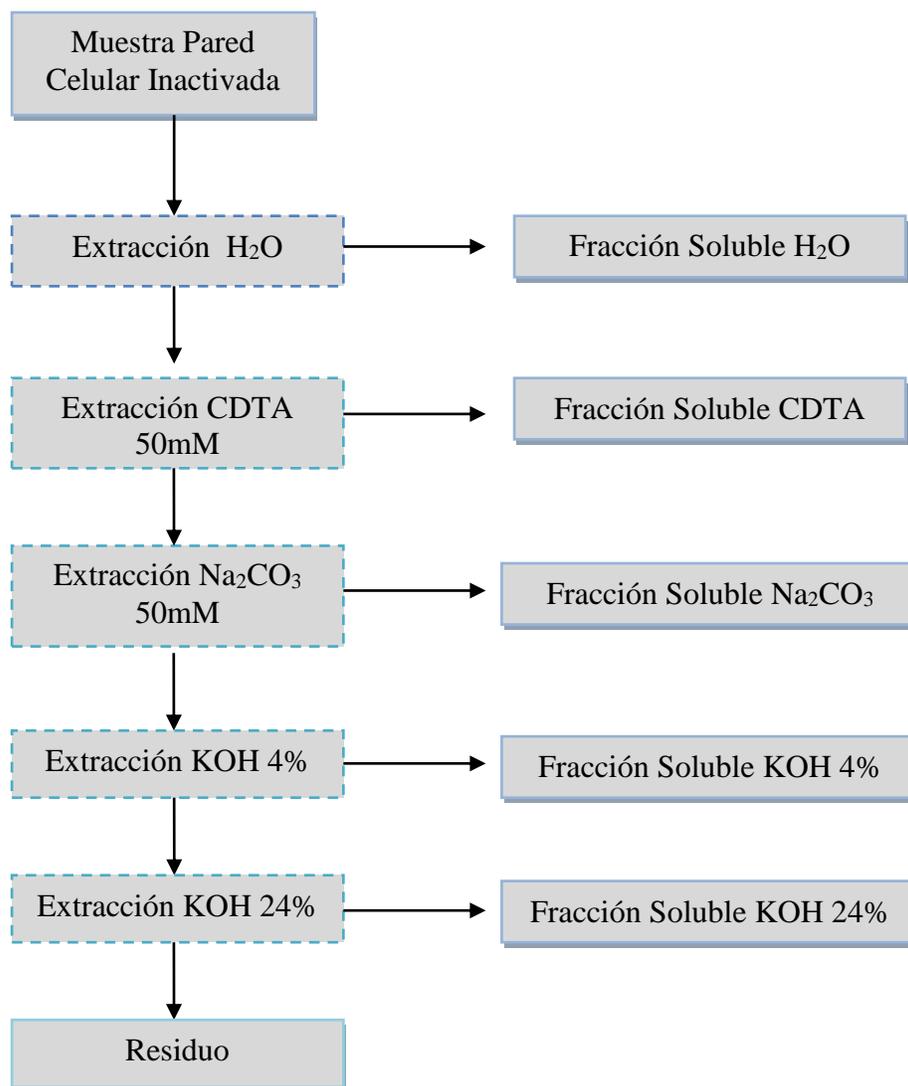


Figura 3.2. Diagrama de Flujo de Secuencia de Extracción Química de Fracciones de la Pared Celular.

3.2.1 Extracción con Agua

En una solución de 200 mL de H₂O con 0.02 % de Thimerosal se agregaron 3 gramos de la muestra inactivada con agitación constante durante 18 horas, se centrifugó a 14000 rpm durante 20 minutos y se colectó el sobrenadante (1^a Fracción). Re-extrayendo con la misma solución de Thimerosal durante 4 horas, nuevamente se centrifugó bajo las mismas condiciones anteriores, se colectó el sobrenadante (2^a fracción). Las dos fracciones se mezclaron y se liofilizaron para analizar por medio de HPLC.

La **Fracción Insoluble (FI)** se filtró y se lavó con acetona. Se registró el peso de **FI** y se lavó con una solución de DMSO-H₂O 1:9 (Dimetil Sulfóxido. SIGMA ALDRICH CAT. #34869) durante 4 horas, para remover el almidón. Se filtró y secó con acetona para proceder a la siguiente extracción.

3.2.2 Extracción con CDTA

Con la fracción insoluble se realizó la siguiente extracción con 50mM de CDTA durante 24 horas con agitación constante. Se centrifugó, se colectó el sobrenadante y se ajustó el pH a 7 con NaOH 1M, después se congeló y se liofilizó. La fracción insoluble se filtró y se secó con acetona.

3.2.3 Extracción con Na₂CO₃

La siguiente extracción consistió en lavar la FI con 50mM de Na₂CO₃ (Carbonato de Sodio) durante un día. La muestra fue centrifugada y se colectó el sobrenadante. Con una membrana Millipore de 5kD se filtró una alícuota de 50mL del sobrenadante, lavando con 7 volúmenes de agua durante 9 horas. El líquido que no permeó se congeló y finalmente se liofilizó y se guardó en un desecador.

3.2.4 Extracción con KOH

Después de filtrar y secar la FI con acetona se registro el peso y se inició la extracción con KOH (hidróxido de potasio) al 4% v/v, durante 24 horas. Se colecto una alícuota de 30 mL de la fracción soluble en KOH al 4%, para eliminar el exceso de KOH se procedió a realizar una filtración con una membrana de celulosa, con una membrana Millipore de 5kD durante 9 horas en 3 recambios de 7 volúmenes cada uno. Finalmente se realizó una extracción con KOH al 24% v/v durante 24 horas, aplicando el mismo procedimiento para la eliminación de sales como en el caso del hidróxido de Potasio al 4%.

3.2.5 Hidrólisis de Extracciones de la Pared Celular

Las muestras liofilizadas fueron hidrolizadas con el siguiente método:

- Se tomaron 10 mg de las siete fracciones obtenidas en el proceso de extracción de la pared celular y se colocaron en un tubo de ensayo Pyrex con rosca de 16x150 mm.
- Se le agregaron 5 mL de HCl 1M a cada tubo, colocándolas a baño María a 100 ± 5 °C durante 150 minutos, agitando las muestras cada 30 minutos.
- Las muestras fueron enfriadas a chorro de agua hasta llegar a temperatura ambiente, se filtraron en papel Wattman #4.
- Se filtraron todas las fracciones en cartuchos Sep Pack (C18) descartando los primeros 3 mL y se colectan los 2 mL restantes.
- Los 2 mL colectados fueron secados con flujo de aire constante a baño María a 45°C sobre una placa de calentamiento.
- El material secado se reconstituye en 1 mL de H₂O para ser analizado mediante HPLC.

Después se procedió a la determinación de carbohidratos con el equipo Dionex con un detector de Pulsos Amperométricos. Utilizando el método de gradiente 975 que consiste en agua grado HPLC como eluyente a un flujo de 1 mL/min, una solución de NaOH 0.3M post columna a flujo de 0.6 mL/min, como revelador de los monosacáridos. El tiempo de análisis fue de 60 minutos. La columna analítica utilizada fue Carbo Pac PA1 4x250 mm con una pre-columna Carbo Pac PA1 4x50 mm, ambas a temperatura ambiente. Previamente se elaboraron curvas de calibración con los estándares de glucosa, xilosa, galactosa, arabinosa y manosa (Apéndice A).

3.3 Análisis por Descomposición Térmica

El análisis por descomposición térmica arrojó información para corroborar las proporciones de hemicelulosa, celulosa y lignina en *Ipomoea arborescens*. Los experimentos se realizaron en un equipo SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA TA Instruments. El SDT 2960 mide el flujo de calor de la muestra hacia los alrededores o viceversa, así como los cambios de peso asociados con fenómenos químicos o físicos en el intervalo comprendido entre la temperatura ambiente hasta 1500°C. La información de calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite identificar eventos endotérmicos y exotérmicos que ocurren en la muestra, tales como fusión, cristalización o combustión. Asimismo, los datos de termogravimetría (TGA) permiten cuantificar la pérdida o ganancia de peso de la muestra debido a dichos fenómenos. El SDT 2960 combina dos técnicas de análisis térmico:

1. Mide la masa de la muestra como una función de la temperatura y tiempo. (Thermo gravimetric Analysis, TGA)
2. Mide el flujo de calor la muestra hacia los alrededores o viceversa, cuando una muestra es calentada de acuerdo a un programa preestablecido (differential scanning calorimetry, o DSC).

Para este estudio, se establecieron condiciones de operación para la descomposición térmica utilizando la técnica en modo no isotérmico. Una muestra de 2.2 mg fue colocada en un crisol de alúmina y calentada a una rapidez constante de 20 °C/min desde la temperatura ambiente hasta 1000°C en una atmosfera de nitrógeno a un flujo de 100 mL/min. Los resultados y discusión de estos estudios se muestran en la sección 4.2.

3.4 Preparación de Materia Prima para Hidrólisis Ácidas

3.4.1 Secado

Con la finalidad de eliminar la humedad se realizó un tratamiento de secado antes de iniciar las hidrólisis del *Ipomoea arborescens* para tener la certeza que la cantidad de materia prima utilizada en los experimentos corresponde solamente a *Ipomoea arborescens*. En el proceso de secado, se midió el peso inicial de cada uno de los tallos de *Ipomoea arborescens* sometidos a secado. Utilizando el método de probeta, que consiste en tomar una muestra de madera, pesarla con precisión y secarla en horno, poco a poco, monitoreando el peso, comparando peso final contra el peso anterior registrado.

El proceso de secado se realizó en un horno de convección que se encuentra en el laboratorio de Ingeniería de Alimentos de la Universidad de Sonora que se muestra en la Figura 3.3. El tiempo de secado fue de 48 horas a 85°C, tiempo en el cuál el peso de las muestras no varió. Las muestras de *Ipomoea arborescens* se introdujeron en un soporte de malla, para asegurar un secado uniforme de los troncos, previamente pesadas cada una de ellas.

Después de 3 horas se monitoreó el peso, se registró y se comparó con el peso inicial hasta que después de 48 horas la variación del peso registrado una hora solo fue de 0.05 gramos. El cálculo del porcentaje de humedad ayudó en operaciones posteriores de secado y se realizó con la ecuación 3.1.

$$\% \textit{ Humedad} = \frac{A}{B} \times 100 \quad (3.1)$$

Donde:

A = Peso perdido durante el secado (Peso inicial menos peso final) [gramos].

B = Peso inicial de la muestra [gramos].

3.4.2 Reducción de Tamaño y Tamizado

La mayoría de las veces la hidrólisis ácida diluida de materiales lignocelulosos se ayuda con un tratamiento mecánico previo, fue el caso de la pulverización. El proceso de reducción de tamaño se realizó con una sierra de disco para madera de 4 pulgadas acoplado a un taladro. Después de obtener la materia prima pulverizada se procedió a clasificarla con diferentes tamices.

El tamizado es un método utilizado para separar una mezcla de partículas en dos o más fracciones de tamaño, los materiales de mayor tamaño son atrapados por encima del tamiz, mientras que los más pequeños lo atraviesan.



Figura 3.3. Horno de Convección

Las escalas utilizadas para clasificar los tamaños de partícula son la Serie US Tamiz y el Equivalente Tyler, algunas veces llamado Tamaño de Malla Tyler o Series de Tamiz Estándar Tyler. La clasificación por tamaños de partículas fue realizada mediante diferentes tamices de la Serie US Sieve que cuenta con la especificación ASTM E-11. Los tamices elegidos son presentados en la Tabla 3.1.

Las reacciones de hidrólisis ácida diluida se realizaron con tamaños de partícula entre 2 mm y 1.410 mm (14/10), entre 1.410 mm y 0.841 mm (20/14), 0.841-0.595 mm (30/20) y menores a 0.0595mm (30).

3.5 Experimentos de Hidrólisis Ácida

Completado el proceso de preparación de la materia prima, se llevaron a cabo los experimentos de hidrólisis ácida en el sistema experimental mostrado en la Figura 3.4 y 3.5. Se utilizó un reactor intermitente de alta presión marca Parr modelo 4522 de 2000 mL, con un controlador electrónico asociado con el cual es posible establecer la temperatura de reacción. El sistema se mantuvo en agitación constante mediante un agitador mecánico. El reactor Parr, con la ayuda del Controlador modelo 4850, tiene la capacidad de ser operado a temperatura constante con una variación de ± 1 °C. El calentamiento es realizado por medio de una resistencia eléctrica que cubre la parte exterior del recipiente del reactor. El enfriamiento es a través de un serpentín que está en el interior del reactor, por medio de agua. El objetivo principal de la agitación es mantener condiciones de reacción uniformes en el reactor así como facilitar el contacto de la suspensión de las partículas sólidas con la fase acuosa.

La metodología experimental se puede resumir en los siguientes pasos:

1. Se pesaron en una balanza granataria 50 gramos de peso en seco de *Ipomoea arborescens*. La carga del reactor batch consistió en *Ipomoea arborescens*

previamente pesado mezclado en una solución de 1000 mL de H_2SO_4 de concentración preestablecida.

2. Una vez montado el reactor en la chaqueta de calentamiento, se procedió a conectar las líneas del sistema de enfriamiento y se acopló el motor de agitación a la flecha del reactor. Se aseguraron todas las válvulas.
3. En el controlador se introdujeron los parámetros de operación: temperatura y agitación.
4. El reactor comienza a incrementar la temperatura y la agitación permanece de manera constante durante toda la reacción.
5. Se monitoreó la temperatura dentro del reactor desde el controlador, una vez alcanzada la temperatura de operación se inició el proceso de muestreo.
6. Se tomó la primera muestra alcanzada la temperatura de operación seleccionada. Se extrajeron aproximadamente 5 mL de muestra, haciéndolo así en intervalos de 10 minutos durante una hora.
7. Cumpliendo la hora de reacción, el reactor y las muestras colectadas se enfriaron y se procedió a prepararlas para el análisis en HPLC (Cromatografía líquida de alta resolución).

Tabla 3.1: Tamices Seleccionados en la Clasificación de Tamaño de Partícula.

| Tamaño Serie US Sieve | Equivalente Tyler | Apertura | |
|----------------------------------|--------------------------|-------------------|-----------------|
| | | <i>Milímetros</i> | <i>Pulgadas</i> |
| No. 10 | Malla 9 | 2.00 | 0.0787 |
| No. 14 | Malla 12 | 1.410 | 0.0555 |
| No. 20 | Malla 20 | 0.841 | 0.0331 |
| No. 30 | Malla 28 | 0.595 | 0.0234 |
| No. 60 | Malla 60 | 0.250 | 0.0098 |

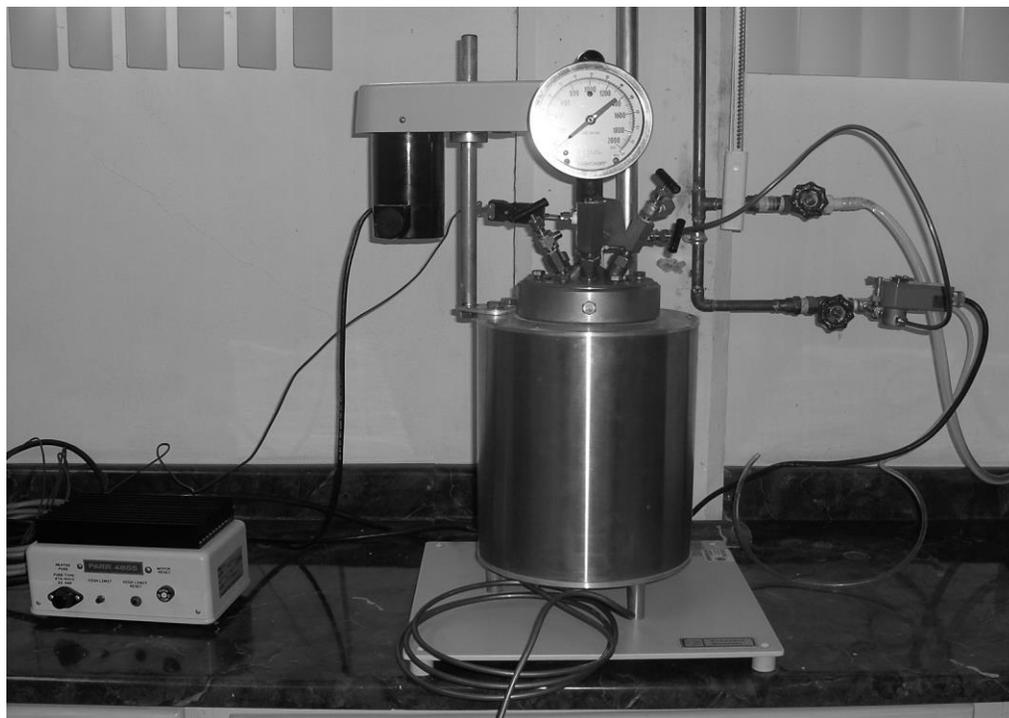


Figura 3.4. Reactor Parr de Alta Presión Modelo 4522.



Figura 3.5. Controlador Modelo 4850 del Reactor Parr.

3.6 Análisis del Efecto del Tamaño de Partícula

Para llevar a cabo este análisis se clasificaron en diversos tamaños de partícula las muestras de *Ipomoea arborescens* pulverizadas. Los tamices utilizados se muestran en la Tabla 3.1. Se realizaron corridas en el reactor con cada uno de los diferentes tamaños de partícula señalados en la sección 3.3.3. Los intervalos de tamaño de partícula se presentan en la Tabla 3.2.

Se pesaron 50 gramos de *Ipomoea arborescens* de una sola muestra de tamaño, se disolvieron en 1000 mL de H₂SO₄ 0.5 % w/w, se cargaron en el reactor y se desarrolló el procedimiento que se explica en la sección 3.5. Se colectaron muestras en intervalos de 10 minutos durante una hora de reacción. Al cumplir el tiempo programado, se procedió a enfriar el reactor, limpiarlo y continuar con otro tamaño de partícula. Las muestras colectadas se prepararon previamente para ser analizadas mediante HPLC, en la sección 3.9 se explica a detalle.

3.7 Análisis del Efecto de Concentración de Ácido

Para encontrar la concentración de ácido en la cual el proceso se desarrollaba mejor, fue necesario realizar las hidrólisis variando la cantidad de ácido en la solución que reaccionó con el *Ipomoea arborescens*. Las condiciones de operación para las hidrólisis en el análisis de la concentración del ácido se muestran en la Tabla 3.3 y se aplicó el mismo procedimiento de la sección 3.4 para desarrollarlo.

Al llegar a este punto, se seleccionaron los mejores resultados obtenidos, se realizaron hidrólisis ácidas diluidas a diferentes temperaturas para encontrar los datos cinéticos como Energía de activación y factor pre-exponencial para lo cual fue necesario analizar las muestras mediante HPLC.

Tabla 3.2. Intervalos de Tamaño de Partículas de Hidrólisis Ácidas Diluidas.

| | Intervalo de Tamaños Serie US Sieve | Equivalente Tyler | Apertura (mm) |
|---------------|--|------------------------------|--------------------------|
| Experimento 1 | No. 10-14 | 12/9 | 2.00 - 1.410 |
| Experimento 2 | No. 14-20 | 20/12 | 1.410-0.841 |
| Experimento 3 | No. 20-30 | 28/20 | 0.841- 0.595 |
| Experimento 4 | > No. 30 | >28 | < 0.595 |

Tabla 3.3. Condiciones de Operación para Experimentos de Diferentes concentraciones de H₂SO₄ Diluido.

| Concentración de Ácido % w/w | Condiciones de Operación |
|-------------------------------------|--|
| 0.25 | Carga inicial 50 gr de <i>Ipomoea arborescens</i> (TP <0.0595mm) Temperatura 160 °C Agitación constante 1000 mL de Solución de H ₂ SO ₄ diluido Tiempo de reacción 60 minutos Muestras en intervalos de 10 minutos |
| 0.50 | |
| 0.75 | |
| 1.00 | |

3.8 Análisis de Muestras

3.8.1 Preparación de Muestras

Las muestras colectadas en los pretratamientos por hidrólisis ácida diluida fueron preparadas previamente para el análisis de los carbohidratos presentes en la fracción líquida. Los análisis de carbohidratos fueron hechos en HPLC.

El primer paso fue dejar enfriar las muestras, luego se agregaron a un vial Eppendorff® de 1 mL, aproximadamente 0.75 mL de fracción líquida para centrifugarlas. Con el equipo Baxter® modelo Biofuge 17 R se realizó la operación de centrifugación a 8000 rpm durante 10 minutos. Con la ayuda de una micro pipeta de 1000 mL se tomó el sobrenadante, aproximadamente 0.50 mL, se procedió a diluir las muestras en un factor 1:6. Después de diluir las muestras, se filtraron con filtros Millipore® de 0.22 μ m, se neutralizaron a pH 7 con NaOH o HCl 4 M con la ayuda de un potenciómetro marca Chemcadet. Aproximadamente se adicionaron entre 12 y 16 μ L a un volumen de 3 mL de muestra.

A continuación se muestra el método de análisis de carbohidratos. Las técnicas de análisis de la fracción líquida colectada durante el pretratamiento están basadas en los procedimientos analíticos del Laboratorio Nacional de Energía Renovable de Estados Unidos de Norteamérica (National Renewable Energy Laboratory) y fueron obtenidos del sitio Web.(NREL 2008)

3.8.2 HPLC

La Cromatografía Líquida de Alta Presión o resolución (*High Performance Liquid Chromatography*) es un método cualitativo y cuantitativo que permite la separar de los componentes de una mezcla. En la Figura 3.6 se observa el sistema isocrático de HPLC.

Consiste en un depósito del eluyente, una bomba que se encarga de hacer fluir el eluyente por todo el sistema, un inyector, donde este insertada la muestra de estudio, la columna de separación, el detector, un integrador o registrador que se encarga de decodificar las señales del detector y finalmente un colector de desechos para la muestra analizada.

En la Figura 3.7 se ilustra el sistema de HPLC marca Varian ProStar que fue utilizado para los análisis de las muestras, con sistema de bombeo y un detector de UV-visible. En la parte derecha de la imagen se puede observar el inyector, mientras que en la parte inferior derecha se encuentra en el interior del horno calentador Eppendorf® modelo CH-30, la columna de separación. Para los análisis realizados en este trabajo se empleó una columna marca Biorad Aminex HPX-87P que contiene una resina iónica de plomo y un soporte de co-polímero estireno-benceno d-vinilsulfona, la fase móvil fue agua grado HPLC, el rango de pH que maneja la columna es de 5 a 9.

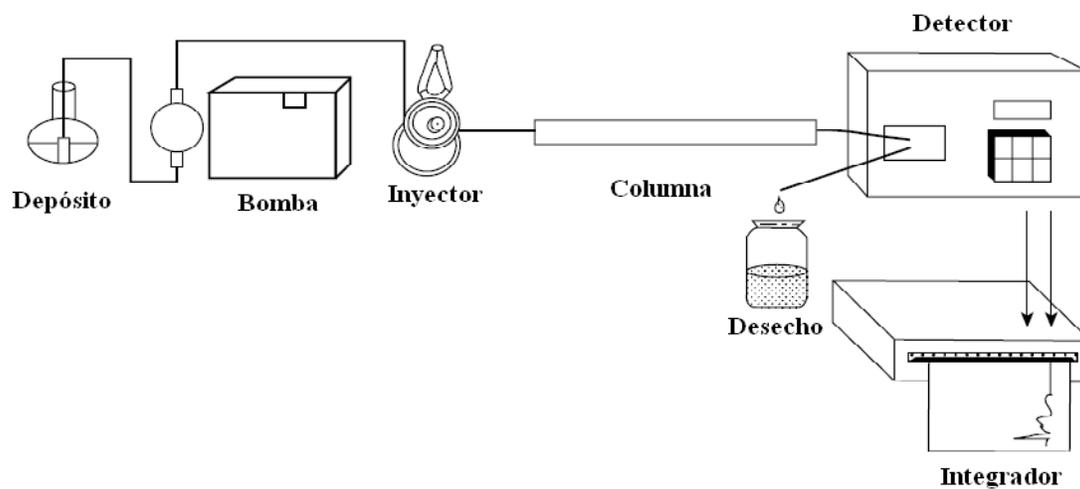


Figura 3.6. Sistema HPLC Isocrático.

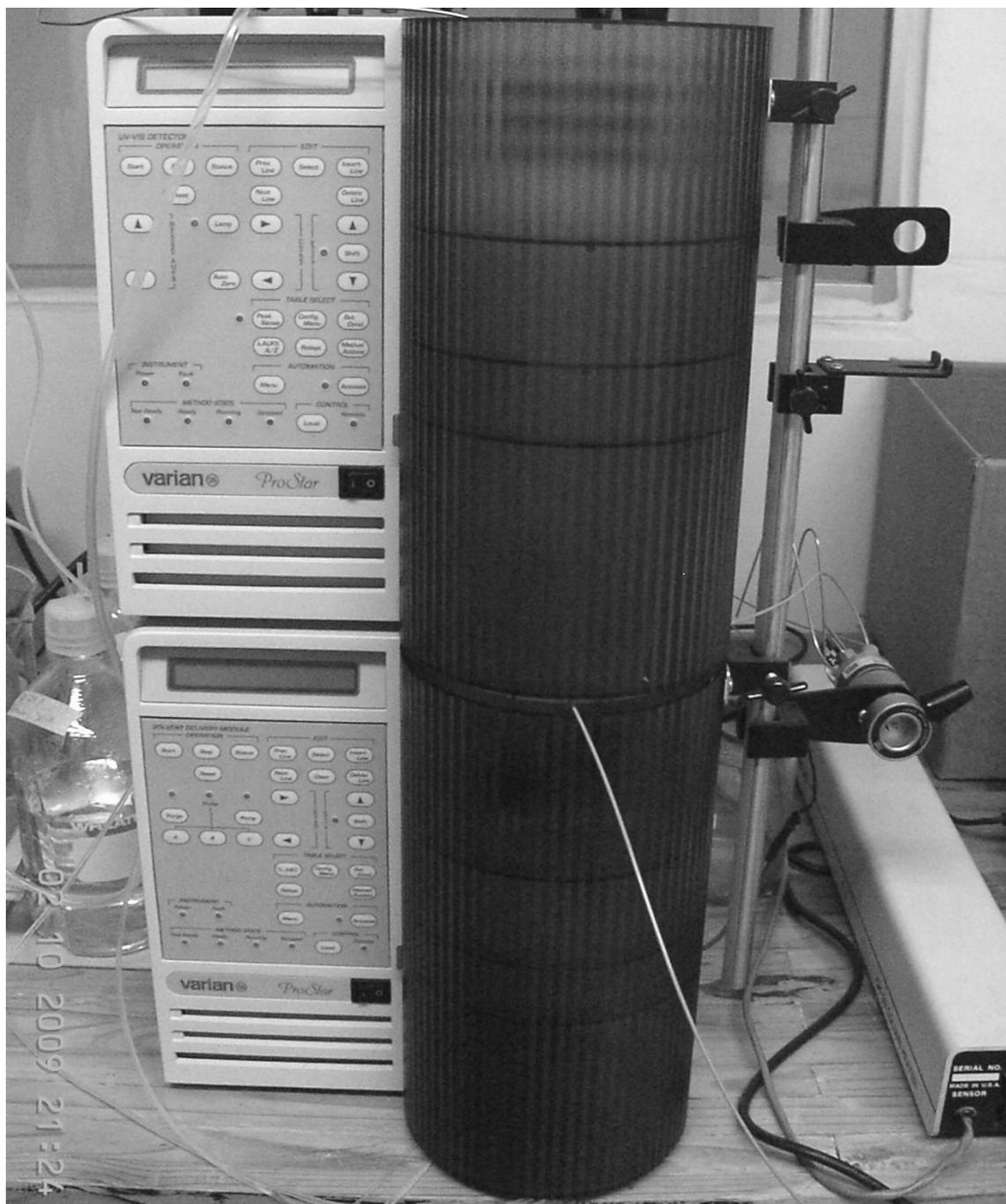


Figura 3.7. Sistema HPLC Varian ProStar

Después de eluir la muestra inyectada a través de la columna, pasa al detector de índice de refracción Varian© modelo Star 9020 que manda una señal eléctrica al integrador Shimadzu modelo Chromatopac C-R3A que registra en forma de picos cada uno de los compuestos detectados, generando un reporte del área bajo la curva obtenida. El detector de índice de refracción fue operado a 35 °C y en un rango: 256×10^{-6} RIU/F.S durante 30 minutos para todas las muestras analizadas, incluyendo a las muestras de estándares utilizados para la obtención de las curvas de calibración. El detector de índice de refracción y el integrador se muestran en la Figura 3.8, derecha e izquierda respectivamente.

El cromatograma y el reporte de las áreas bajo la curva generados por el integrador se pueden observar en la Figura 3.9. Cada pico que detecta el integrador es registrado en el reporte con su área correspondiente. El área bajo la curva nos ayudará a conocer la concentración de cada uno de los compuestos registrados en el cromatograma.



Figura 3.8. Integrador Shimadzu Chromatopac C-R3A y Detector IR Varian Star 9040

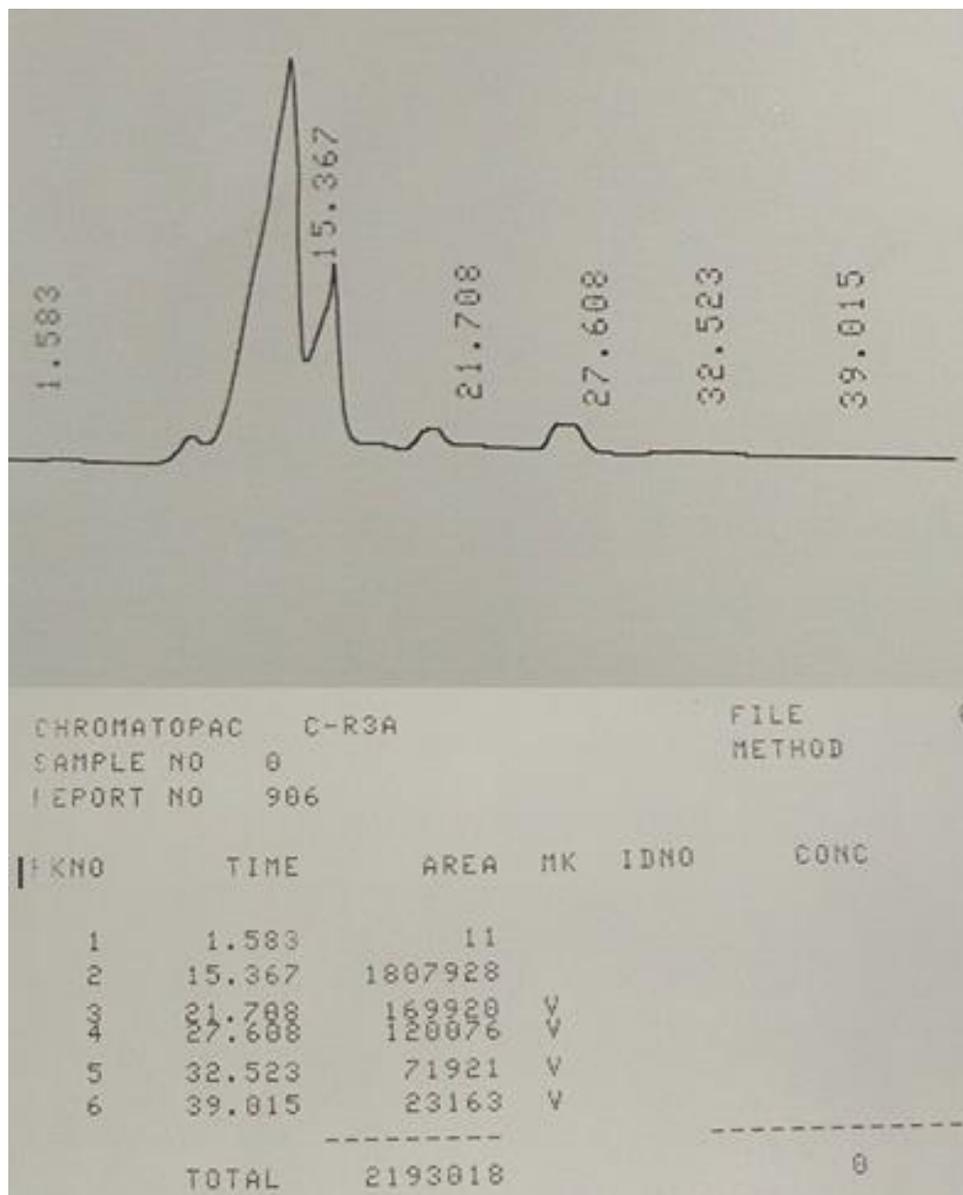


Figura 3.9. Cromatograma y Reporte Generado por Integrador Shimadzu C-R3A

3.8.3 Curvas de Calibración

Las muestras colectadas en las hidrólisis contenían básicamente carbohidratos como, glucosa, xilosa, galactosa, manosa y arabinosa. Se realizaron curvas de calibración para cada uno de los productos de la hidrólisis para contabilizar cada uno de carbohidratos presentes en la fracción líquida en el pretratamiento de hidrólisis ácida obtenida a diferentes tiempos de reacción.

Las curvas de calibración se realizaron con estándares de glucosa, xilosa, galactosa, manosa y arabinosa. En un matraz volumétrico de 250 mL se prepararon las soluciones de 1 g/L. Se pesaron 0.25 gramos de estándar reactivo y se aforó a 250 mL. Después se procedió a diluir la solución madre para obtener soluciones de 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 gramos por litro. Después se procedió a analizarlas mediante HPLC para obtener el área de pico y construir una curva de calibración para cada estándar de carbohidrato.

Las condiciones de análisis en HPLC fueron las siguientes:

Flujo: 0.45 mL/min

Columna: Aminex HPX-87P

Temperatura de la Columna: 55 °C

Detector IR

Temperatura de Detector: 30 °C

Rango: 256×10^{-6} RIU/F.S

Tiempo de Análisis: 30 minutos

Las ecuaciones de las curvas de calibración obtenidas en los análisis de los estándares para el HPLC Varian® se presentan en el Apéndice 6.1.

3.9 Solución del Modelo Cinético

Para obtener los parámetros cinéticos correspondientes para la hidrólisis ácida del palo blanco, recordando que es el objetivo principal de esta investigación, fue necesario resolver un modelo cinético previamente elegido. La solución de los modelos cinéticos nos proporcionó información de Energías de Activación y factores pre-exponenciales. Además de comprobar el ajuste de los datos experimentales con los que predichos por el modelo matemático.

Los modelos cinéticos que se utilizaron en el presente trabajo fueron el modelo de formación de xilosa y el modelo de degradación de xilosa, secciones 2.8.5 y 2.8.6, respectivamente. El primer modelo, consiste que durante un periodo de calentamiento en el reactor, la hemicelulosa presente en el *Ipomoea arborescens*, se rompe y forma carbohidratos monoméricos, principalmente xilosa. El modelo de degradación de xilosa, se define a partir de la xilosa formada llega hasta productos de degradación, principalmente furfural. Estas reacciones se consideran como de pseudo-primer orden.

Los datos y los modelos cinéticos del pretratamiento con ácido diluido son primordiales para proveer un fundamento en la comprensión y las causas que mejoran el desarrollo de la hidrólisis de la hemicelulosa

A partir de las ecuaciones de balance de materia en un reactor Batch considerando el volumen y temperatura constantes, se obtiene para la hemicelulosa y para la xilosa las ecuaciones 3.2 y 3.3 respectivamente.

$$\frac{dH}{dt} = -k_1H \quad (3.2)$$

$$\frac{dX}{dt} = -k_2X + k_1C_mH \quad (3.3)$$

Donde:

$H = \text{Hemicelulosa [mol/L]}$

$X = \text{Xilosa [mol/L]}$

$[k_1] = \text{Constante de velocidad de degradación de Hemicelulosa [min}^{-1}\text{]}$

$[k_2] = \text{Constante de velocidad de degradación de Xilosa [min}^{-1}\text{]}$

$C_m = \text{Constante de modelo [mol/L]}$

$t = \text{Tiempo [min]}$

La constante C_m va a estar relacionada con la estequiometria de la hemicelulosa. Las constantes de velocidad tienen fuerte dependencia a la temperatura por lo cual se pueden obtenerse mediante el ajuste de los datos experimentales y correlacionarlos mediante la ecuación de Arrhenius donde:

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{Ea_i}{RT}\right) \quad (3.4)$$

Donde:

$Ea_i = \text{Energía de Activación (kJ/mol)}$

$A_i = \text{Factor pre-exponencial (min}^{-1}\text{)}$

$R = \text{Constante de universal de los gases (8.3143} \times 10^{-3} \text{ kJ/mol-K)}$

$T = \text{Temperatura (K)}$

$k_i = \text{Constante de velocidad aparente (min}^{-1}\text{)}$

Combinando la ecuación 3.4 a 3.2 y aplicando variables separables tenemos que:

$$\ln H = -e^{-k_1 t} \quad (3.5)$$

Aplicando condiciones límite para $H(0) = H_0$ la ecuación queda como:

$$H(t) = H_0 e^{-k_1 t} \quad (3.6)$$

Para el caso de la ecuación diferencial lineal 3.3 de primer orden de la forma:

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = f(x) \quad (3.7)$$

Se puede resolver multiplicando esta expresión por el factor de integración $e^{\int P dx}$ quedando la solución:

$$y e^{\int P dx} = \int Q e^{\int P dx} dx + C_1$$

Ordenando la ecuación 3.3 como la forma de la ecuación 3.7:

$$\frac{dy}{dx} + k_2 X = C_m k_1 H \quad (3.8)$$

Sustituyendo la ecuación 3.6 en la ecuación 3.8 obtenemos:

$$\frac{dy}{dx} + k_2 X = C_m k_1 H_0 e^{-k_1 t} \quad (3.9)$$

Aplicando el método de factor de integración y resolviendo para la ecuación 3.9:

$$X(t) = \frac{C_m k_1 H_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + C_1 e^{-k_2 t} \quad (3.10)$$

Definiendo para $X(0) = X_0$, sustituyendo y despejando C_1 en la ecuación 3.10 tenemos:

$$C_1 = X_0 - \frac{C_m k_1 H_0}{k_2 - k_1} \quad (3.11)$$

Finalmente sustituyendo la ecuación 3.11 en la ecuación 3.10 obtenemos la solución:

$$X(t) = \frac{C_m k_1 H_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \left[X_0 - \frac{C_m k_1 H_0}{k_2 - k_1} \right] e^{-k_2 t} \quad (3.12)$$

Estas ecuaciones se aplican a temperatura de reacción constante durante todo el proceso.

A partir de la cantidad máxima de hemicelulosa disponible en el sistema y las concentraciones de xilosa (X_0) obtenidas en las hidrólisis a diferentes temperaturas, se resolvió la ecuación 3.12 con la técnica de mínimos cuadrados en MS Excel se calcularon valores de las constantes de velocidad k_1 y k_2 . Posteriormente se graficó el logaritmo natural de k_1 y k_2 contra el inverso de la temperatura, con la ecuación de la recta generada por regresión lineal de la forma:

$$y = mx + b$$

Donde:

$x = abscisa$

$y = ordenada$

$m = pendiente de la recta$

$b = intersección a la ordenada$

Por lo tanto para nuestro caso la ecuación queda:

$$\ln k_i = -\frac{Ea_i}{RT} + \ln A_i \quad (3.13)$$

Donde:

$$y = \ln k_i$$

$$x = \frac{1}{T}$$

$$b = \ln A_i$$

$$m = -\frac{Ea_i}{R}$$

Despejando los valores de b y m se obtienen los parámetros de factor pre-exponencial y Energía de activación, respectivamente, para los modelos de formación de Xilosa y degradación de Xilosa.

3.10 Simulación en Reactor de Flujo Continuo

En la Figura 3.10 se muestra el esquema de un reactor de flujo continuo, utilizado para simular la reacción de hidrólisis ácida de las partículas de madera de *Ipomoea arborescens* con los datos obtenidos de Energías de activación y factor de frecuencia aparentes de los experimentos en batch, con la finalidad de analizar el efecto de la relación sólido líquido y el tiempo de residencia sobre la descomposición de hemicelulosa.

La relación sólido-líquido en un reactor continuo se define como la cantidad de *Ipomoea arborescens* entre el volumen de ácido en cada división del reactor. Así mismo el tiempo de residencia se define con la ecuación (3.14):

$$\tau_R = \frac{V_R - (1 - \varepsilon)V_S}{F} \quad (3.14)$$

Donde:

$$\tau_R = \text{Tiempo de residencia [min]}$$

$$V_R = \text{Volumen de reactor [mL]}$$

$\varepsilon = \text{Fracción de espacios vacíos}$

$V_s = \text{Volumen de Sólidos [mL]}$

$F = \text{Flujo volumétrico} \left[\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right]$

Se simularon bajo diferentes condiciones de operación variando la relación sólido-líquido (SL) del reactor (50, 75, 100, 125 y 150 g/L) y tiempos de residencia totales (7.55, 15.11 y 30.22 min). Se asumieron las siguientes consideraciones para las modelaciones:

1. La cinética de formación y degradación de xilosa se basan en los modelos de pseudo-primer orden homogéneo presentados en la sección 3.10.
2. La modelación se realizó considerando al reactor de flujo continuo como un conjunto de reactores semicontinuos acoplados en serie.
3. Sistema isotérmico.
4. El tamaño de partícula es uniforme, considerándolas como 0.595mm.
5. Se considera constante la fracción hueca del reactor $[\varepsilon]$, 5%.

3.10.1 Datos de Entrada

En la Figura 3.10 se muestra la representación matemática del reactor tubular del proceso de hidrólisis ácida usado en las simulaciones. El proceso consiste de cierto número de etapas ($n = 20$), donde F ($F_1 = F_2 = F_n$), representa el flujo volumétrico del ácido sulfúrico y X_i representa la concentración de xilosa a la salida de cada etapa. El proceso inicia con un lecho empacado de *Ipomoea arborescens* que es alimentado por una corriente de ácido sulfúrico 0.5% peso. El ácido pasa a través del reactor por los huecos que existen en el empaque, esto permite hidrolizar las partículas con las que entra en contacto, por lo que la corriente de ácido se va enriqueciendo con los carbohidratos que se producen en la hidrólisis hasta salir del reactor. Esta corriente de salida es enfriada para detener la reacción de degradación de xilosa. La longitud del reactor fue de

116 cm, con un diámetro de 1.905 cm (0.75 in). Cada etapa del reactor miden 5.80 cm de longitud. En la Tabla 3.4 se resumen los datos de configuración del reactor. Aplicando el modelo pseudo-homogéneo de primer orden para la reacción de hidrólisis ácida de hemicelulosa se definirán las ecuaciones necesarias para realizar la simulación. En la ecuación 3.15 empezamos por definir la ecuación de conservación para las fracciones de hemicelulosa en el sólido:

$$\text{Etapa}_{1,2\dots n}, \frac{dH}{dt} = -k_1 H \quad (3.15)$$

Resolviendo la ecuación (3.15) para un tiempo inicial donde $H = H_0$, obtenemos la ecuación 3.16 que servirá para calcular la cantidad de Hemicelulosa que se degrada en la reacción.

$$\text{Etapa}_{1,2\dots n}, H = H_0 e^{-k_1 t} \quad (3.16)$$

A partir de los balances de materia para un reactor semicontinuo se obtiene la ecuación para calcular las moles producidas de xilosa a través de cada una de las etapas del reactor. Para la primera etapa la ecuación se indica en la ecuación 3.17:

$$X_1 = \frac{B}{B + k_2} + \frac{21k_1 H_0}{B + k_2 - k_1} e^{-k_1 t} - \left[\frac{B}{B + k_2} + \frac{21k_1 H_0}{B + k_2 - k_1} \right] e^{-(B+k_2)t} \quad (3.17)$$

Para la etapa $n = 20$;

$$X_n = \frac{B X_{n-1}}{B + k_2} + \frac{21k_1 H_0}{B + k_2 - k_1} e^{-k_1 t} - \left[\frac{B X_{n-1}}{B + k_2} + \frac{21k_1 H_0}{B + k_2 - k_1} \right] e^{-(B+k_2)t} \quad (3.18)$$

Donde:

$X_1 = \text{Concentración de Xilosa en la etapa 1 [moles]}$

$X_n = \text{Concentración de Xilosa en la etapa n [moles]}$

X_{n-1} = Concentración de Xilosa en la etapa $n - 1$ [moles]

H_0 = Hemicelulosa inicial [moles]

$$B = \frac{\text{Flujo de Entrada } \left[\frac{L}{\text{min}}\right]}{\text{Volumen Liquido por división del reactor [L]}}$$

k_1 y k_2 = Constantes de velocidad de reacción [min^{-1}]

t = Tiempo [minutos]

Para definir la hemicelulosa inicial es necesario considerar la relación sólido-líquido para las simulaciones, tomando en cuenta que la fracción de hemicelulosa en *Ipomoea arborescens* representa el 25.73% (Tabla 4.2. Resumen de Fracciones Obtenidas de Pared Celular de *Ipomoea arborescens*.). El parámetro B , nos servirá para modificar el tiempo de residencia en las simulaciones, mientras que las constantes de velocidad k_1 y k_2 se calcularon como se menciona en la sección 3.10.

Tabla 3.4. Parámetros de Operación del Reactor de Lecho Empacado en las Simulaciones.

| Parámetros | Valores |
|------------------------|------------------------|
| Longitud | 116 cm |
| Diámetro | 1.905 cm |
| Volumen | 331.25 cm ³ |
| No. de Etapas | n = 20 |
| Longitud de divisiones | 5.8 cm |

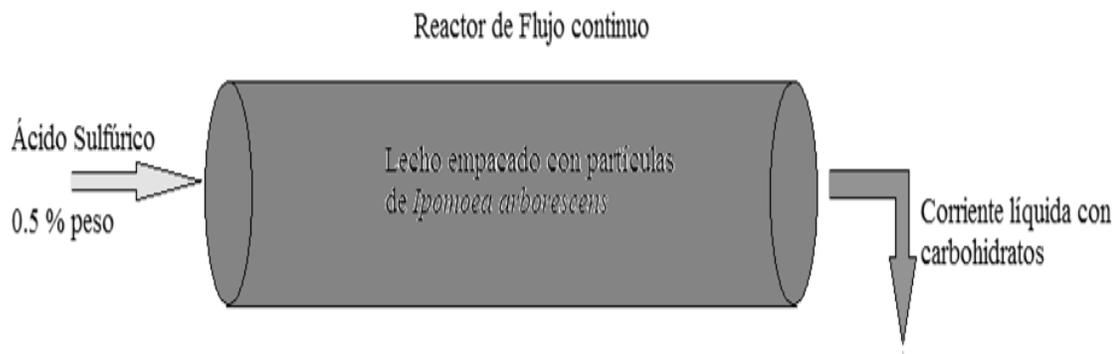


Figura 3.10. Diagrama de Flujo de Reactor de Flujo Continuo en Simulaciones.

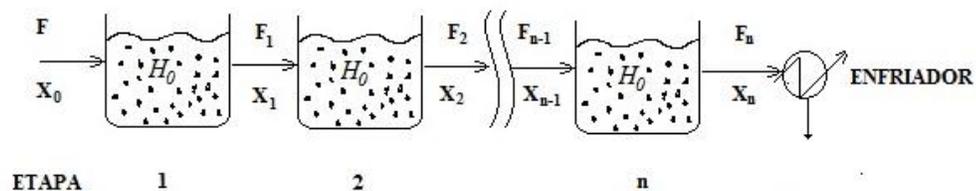


Figura 3.11. Representación Matemática de las Simulaciones en un Reactor de Flujo Continuo.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos en este proyecto de investigación. Primeramente se muestran resultados de los experimentos realizados a la pared celular del *Ipomoea arborescens*, seguido de los análisis realizados por medio de análisis termogravimétrico aplicado a las diferentes fracciones extraídas del *Ipomoea arborescens*. Finalmente los resultados de las hidrólisis ácidas a diferentes temperaturas y concentraciones de ácido, concluyendo con una serie de microscopías electrónicas de barrido (SEM) realizadas a fracciones residuales de las hidrólisis y los resultados de las simulaciones en un reactor de flujo continuo.

4.1 Pared Celular

La fracción soluble en agua es importante para incluir el material polimérico que ha sido solubilizado de la pared celular, mientras en las fracciones solubles en sustancias como el CDTA y Na_2CO_3 enriquecen cadenas de pectina iónicas y covalentes, respectivamente.

Los polímeros extraídos en la fracción soluble en KOH al 4% corresponden regularmente a altas proporciones de polisacáridos hemicelulósicos, mientras que a 24% de KOH se requiere para extraer polímeros ricos en hemicelulosas que están unidos fuertemente a la pared celular y a las microfibras de celulosa particularmente. El material residual de la extracción con KOH a 24% corresponde primordialmente a celulosa y a pequeñas cantidades de polisacáridos asociados (Rose et al. 1998).

En la Figura 4.1 se muestran las fracciones de carbohidratos obtenidos de cada fracción hidrolizada de acuerdo al procedimiento descrito en la Sección 3.2.5. La primera extracción corresponde a la fracción soluble en agua, en la cual la fracción de glucosa es la más abundante. Las extracciones con CDTA y Na_2CO_3 representan la fracción correspondiente a la pectina en la pared celular, donde las fracciones de glucosa (10-45 %) y galactosa (21-51 %) son las más representativas. Las fracciones de arabinosa y galactosa presentes en las extracciones con carbonato de sodio fueron las más abundantes sumando más del 80 % de la fracción total. Mientras que en las extracciones con hidróxido de potasio, que representa la fracción de hemicelulosa, obteniendo fracciones abundantes de xilosa (56-85%) seguido de glucosa (11-28 %) como la segunda fracción más representativa. Las fracciones de manosa máximas detectadas en la extracción con agua fueron de 4.5% aproximadamente. En cambio en las extracciones con Na_2CO_3 y con KOH a 4 y 24 % no fue detectada.

Las fracciones de glucosa se presentaron en todas las extracciones, determinándose las más altas en la fracción residual con el 60% aproximadamente. Mientras que las más bajas fueron en las extracciones de KOH al 4 y 24%. El resultado es confiable debido a que esta extracción representa la fracción de hemicelulosa principalmente. En la Tabla 4.1 se presentan los resultados de los pesos promedio obtenidos durante las extracciones de la pared celular de *Ipomoea arborescens*.

Los porcentajes en peso de KOH al 4 y a 24% representan la fracción de hemicelulosa en peso seco, que fue de 25.73%, la textura de estas fracciones fue de tipo fibrilar, parecido al algodón con baja densidad. Por otra parte, dependiendo del método de extracción de celulosa, que puede representar entre 16-41%, el residuo de las extracciones, celulosa principalmente, representó el 33.6%, además, considerando una parte de la fracción de celulosa que se encuentra disponible o accesible que fue encontrada en las primeras extracciones, las fracciones de glucosa cuantificadas de la suma total de las extracciones con agua, CDTA y Na_2CO_3 fue el 15.8%, generando un total de celulosa aproximadamente del 48%. Los datos pueden ser validados ya que

regularmente la fracciones de celulosa presentes en maderas clasificadas como duras varían entre 38-49% (Rowell 2005).

La pectina es una mezcla de polímeros ácidos y neutros muy ramificados asociados principalmente a hemicelulosas. La primera extracción con agua presentó consistencia gelatinosa y densa, altamente hidrofílica, con la cual se determinó la fracción de pectina y lignina de la pared celular, aproximadamente del 32% de la fracción de peso seco total, considerando que hay poca evidencia de pectina en madera se considera que aproximadamente el 23% de la fracción del peso es lignina y el 9% restante representa pectina y grupos fenólicos. Dicha fracción se encontró enriquecida principalmente por carbohidratos como arabinosa, glucosa y galactosa. Estos monosacáridos se encuentran asociados regularmente en pectinas como moléculas de oligosacáridos como Arabinan, Galactan y con Xilan en paredes celulares de vegetales (Tsai 2007). En resumen los datos obtenidos de las fracciones de celulosa, hemicelulosa, lignina y pectina se presentan la Tabla 4.2.

Los tallos de maderas de duras se constituyen de 40-55% de celulosa, 24-40% de hemicelulosa y de 18-25% de lignina, mientras que para las maderas de tallos suaves, las proporciones son de la siguiente manera: 45-50% de celulosa, 25-35 hemicelulosa y del 25-35% de lignina (Sun and Cheng 2002), presentados en la Tabla 4.3.

Las coníferas, que son maderas suaves, están constituidas por un alto contenido de celulosa, alrededor de 40-45%, altos contenidos de lignina, entre 26-34%, bajo contenido de pentosas, entre el 7-14%, mientras que las maderas duras, la celulosa presenta entre 38-49%, lignina 23-30% y pentosas del 19-26% (Rowell 2005). *Ipomoea arborescens* se considera como madera dura por sus características botánicas y las proporciones de polisacáridos que integran la pared celular lo ubican en esta clasificación. La lignina corresponde al 26% aproximadamente, la pectina y otros al 6%, mientras que las pentosas nos proporcionan la cantidad de hemicelulosa equivalentes a 25.73% y la celulosa está presente en un 41.47%.

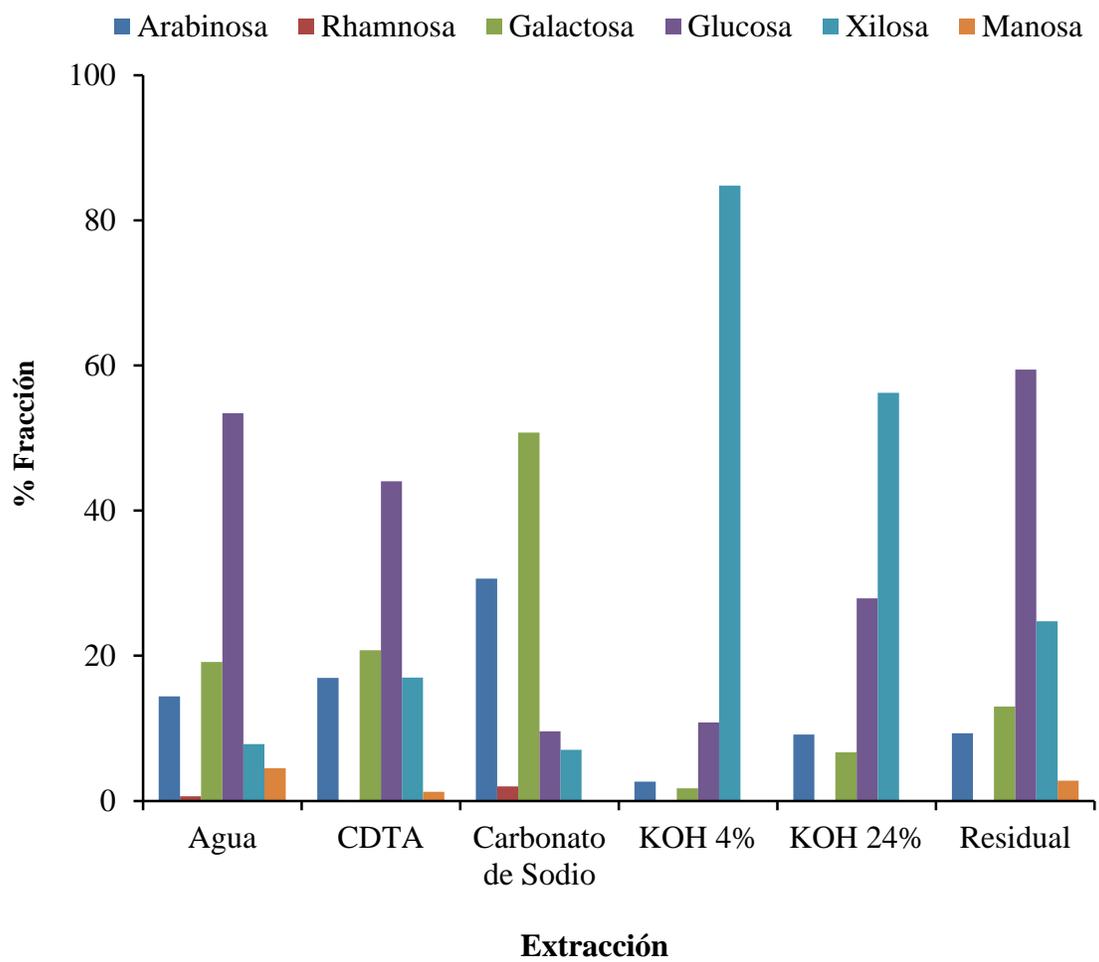


Figura 4.1. Fracciones de Carbohidratos Obtenidos en Extracciones Químicas de Pared Celular del tallo de *Ipomoea arborescens*.

Tabla 4.1. Gramos Obtenidos Durante las Extracciones Químicas de la Pared Celular del tallo de *Ipomoea arborescens*.

| <i>Extracción</i> | <i>Peso [g]</i> | <i>%</i> |
|--|------------------------|-----------------|
| <i>Peso inicial</i> | 3.0 | 100 |
| <i>Sol. H₂O y Thimerosal</i> | 0.352 | 11.73 |
| <i>CDTA</i> | 0.650 | 21.67 |
| <i>Na₂CO₃</i> | 0.235 | 7.83 |
| <i>KOH 4%</i> | 0.255 | 8.50 |
| <i>KOH 24%</i> | 0.517 | 17.23 |
| <i>Residuo</i> | 1.01 | 33.61 |

Tabla 4.2. Resumen de Fracciones Obtenidas de Pared Celular de *Ipomoea arborescens*.

| <i>Fracción</i> | <i>%</i> |
|--------------------------|-----------------|
| Lignina, Pectina y otros | 32.80 |
| Hemicelulosa | 25.73 |
| Celulosa | 41.47 |

Tabla 4.3. Comparación de Proporciones de Polisacáridos en Pared Celular del tallo *Ipomoea arborescens*, Madera Suave y Madera dura.

| <i>Polisacáridos</i> | <i>% en peso</i> | <i>Madera Suave</i> | <i>Madera Dura</i> |
|-----------------------------|-------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Lignina | 32.80 | 26-34 % | 23-30 % |
| Hemicelulosa | 25.73 | 7-14 % | 19-26 % |
| Celulosa | 41.47 | 40-45 % | 38-49 % |

4.2 TGA

Los datos obtenidos en el análisis termo gravimétrico ayudaron a corroborar los resultados de las composiciones globales de hemicelulosa, celulosa y lignina en las extracciones de la pared celular. En estudios de degradación de residuos de madera, agrícolas y por proceso de pirolisis se encontró que las regiones descomposición de la hemicelulosa y celulosa se encuentran entre 220-315°C y 315-400°C, respectivamente. Con pérdidas máximas de masa a 268°C y 355°C respectivamente (Yang et al. 2007).

Los procesos de descomposición térmica pueden ser influidos por los parámetros de operación, por ejemplo temperatura, rapidez de calentamiento, presión o por las propiedades de la biomasa, tamaño y forma de las partículas, composición, contenido de humedad, etcétera (Gašparovič et al. 2010). En la Figura 4.2 se muestran los datos obtenidos del porcentaje y la diferencial de pérdida de masa y contra la temperatura. Aproximadamente antes de 150°C la madera experimenta pérdida de peso debido a la evaporación de agua. Después de 197°C comenzó la degradación térmica de la hemicelulosa terminando aproximadamente a 315°C, región azul de la Figura 4.2, iniciando la degradación de la celulosa hasta aproximadamente 490°C, región roja.

El proceso de descomposición de la lignina no es muy claro porque presenta un rango muy grande entre los 180°C y 900°C, pero se puede estimar que a partir de los 490°C hasta cerca de 820°C se degradó, región amarilla, es decir no tiene un máximo aparente como en la hemicelulosa y celulosa. En la Figura 4.2, se complementa esta información con la ayuda de la gráfica del Análisis Termo diferencial se tiene una aproximación de los puntos de transición de los procesos que degradación que ocurren. Obteniendo una proporción aproximada de 26.25% para la hemicelulosa, 40.02% de celulosa, 20.20% de Lignina y 13.53% de cenizas y otros. Estos valores son comparables para otras especies de árboles estudiados por medio de esta técnica.

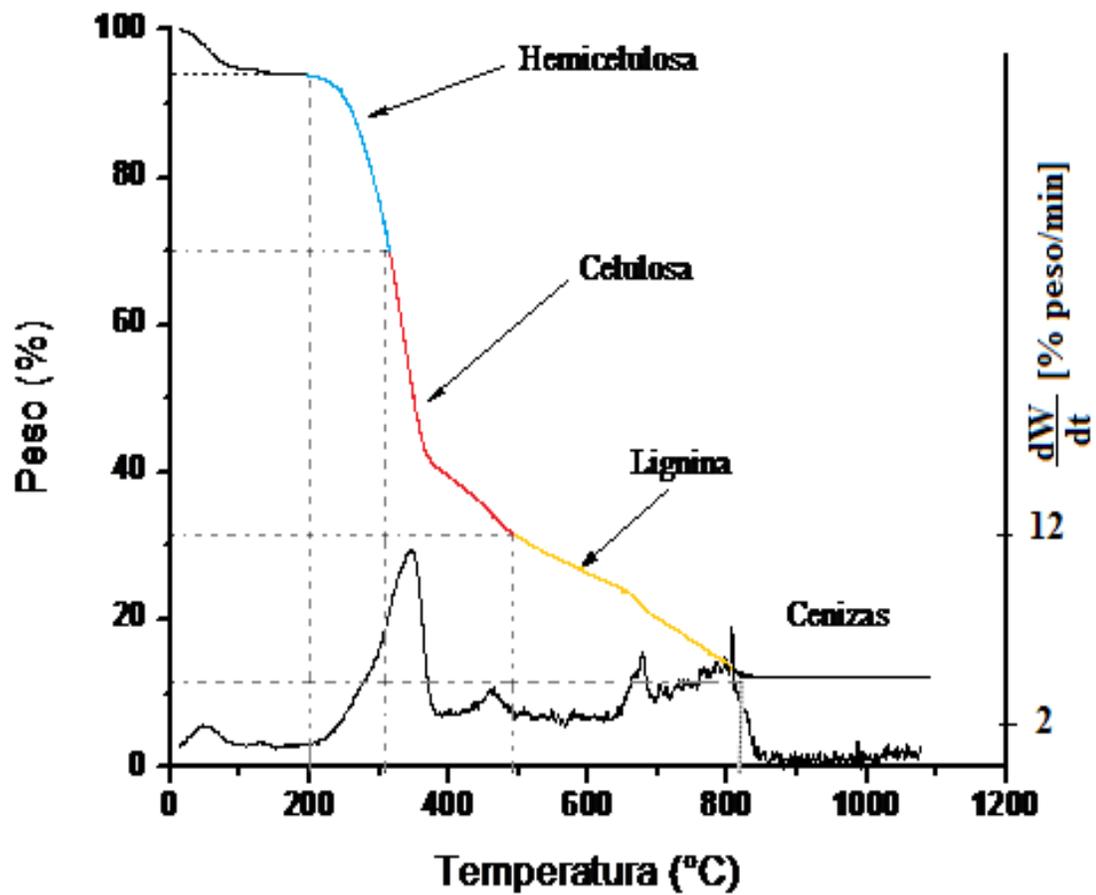


Figura 4.2. Regiones de Composición de *Ipomoea arborescens* de Hemicelulosa, Celulosa y Lignina según Análisis Termogravimétrico y Diferencial.

4.3 Efecto del Tamaño de Partícula Sobre la Hidrólisis Ácida

Los estudios para evaluar los tamaños de partícula tuvieron como finalidad encontrar el tamaño a la cual las reacciones de hidrólisis ácidas presentaban mejores conversiones de hemicelulosa a xilosa, evitando la degradación de xilosa y la formación de productos de degradación. En la Figura 4.3 se muestran los perfiles de concentración de Xilosa obtenidos con tamaños de partícula entre 2 mm y 1.410 mm (12/9), entre 1.410 mm y 0.841 mm (20/12), 0.841-0.595 mm (28/20) y menores a 0.0595mm (>28) a temperatura constante de 160°C y concentraciones de H₂SO₄ de 0.50% w/w.

Los experimentos realizados con partículas menores a 0.0595mm (>28) presentaron un rápido incremento en la producción de xilosa durante los primeros 10 minutos de reacción, alcanzando la concentración máxima de 3 g/L aproximadamente a los 50 minutos a 160°C.

Mientras que para las hidrólisis con tamaños de partícula 28/20 la reacción es más lenta y la concentración de xilosa se mantuvo constante durante toda la reacción sin llegar nunca a un máximo claramente evidente. En cambio, en partículas de tamaños mayores (21/12 y 12/9) el área de contacto con el ácido fue la limitante para la hidrólisis ácida, por lo que las concentraciones obtenidas no superaron concentraciones de 1 g/L durante una hora de reacción (Figura 4.3).

Otro producto que fue monitoreado fue la glucosa. En la Figura 4.4 se muestra el perfil de concentraciones de Glucosa en las hidrólisis ácidas a 160 °C con 0.50 % w/w de ácido sulfúrico variando los tamaños de partícula. En los experimentos con tamaños de partícula de 2.00-1.41mm (12/9) y 1.41-0.841mm (20/12), la generación de glucosa es baja, esto se relaciona directamente con la baja producción de xilosa (Figura 4.2), indica además que la hemicelulosa presente no está siendo removida, por lo tanto la celulosa, que tiene como producto de hidrólisis glucosa, no se libera.

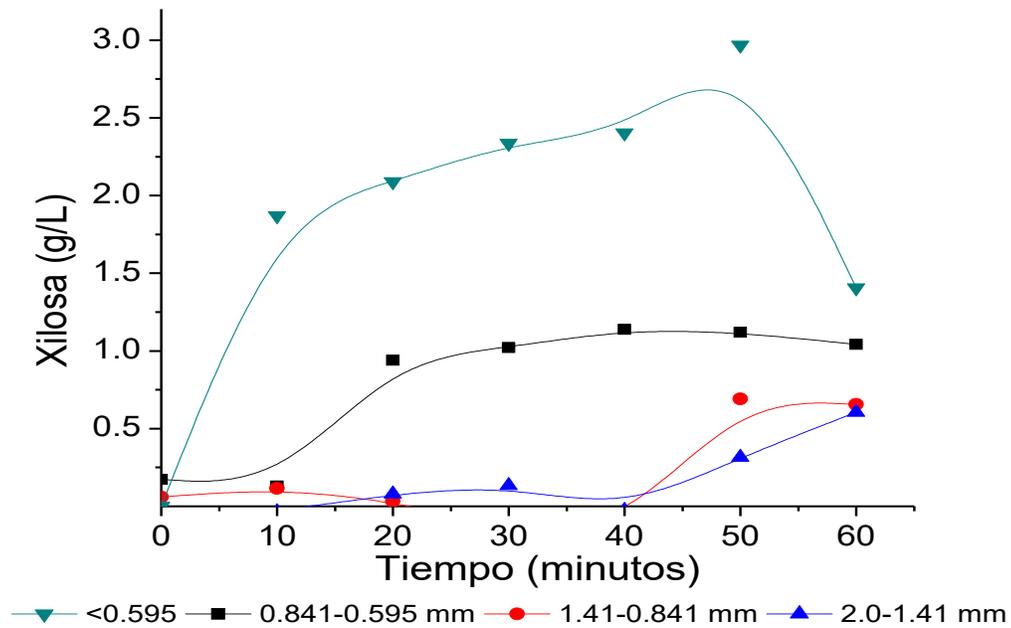


Figura 4.3. Perfil de Concentraciones de Xilosa en Hidrólisis Ácida a Diferentes Tamaños de Partícula a 160 °C y 0.50% w/w de H_2SO_4 .

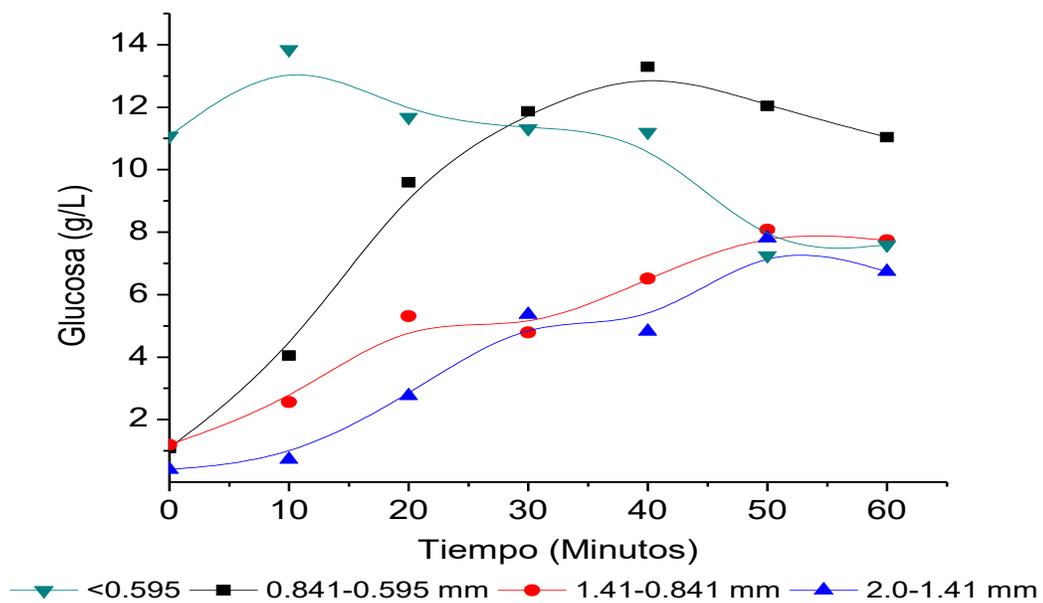


Figura 4.4. Perfil de Concentraciones de Glucosa en Hidrólisis Ácidas a Diferentes Tamaños de Partícula a 160 °C y 0.50% w/w de H_2SO_4 .

Sin embargo se puede notar en la Figura 4.4 que a tamaños de partícula mayores a 28 mallas (<0.0595 mm) la producción de glucosa se encuentra favorecida por la reducción de tamaño, las partículas al encontrarse impregnadas de ácido en un área de contacto mayor que a tamaños de partícula más grandes generan una producción más alta de xilosa, es decir, degradan mayor cantidad de hemicelulosa y la celulosa es liberada y por medio de la ruptura del enlace glucosídico β (1-4) se produce glucosa en tasas más altas.

Los experimentos realizados con partículas más grandes presentan una reacción más lenta, en partículas menores de 0.595 mm la reacción ocurre rápidamente en los primeros 10 minutos aumentando hasta los 50 minutos de reacción.

4.4 Análisis del Efecto de la Concentración de Ácido

Los perfiles de concentración de xilosa de las hidrólisis ácidas de *Ipomoea arborescens* variando la cantidad de ácido sulfúrico son presentados en la Figura 4.5. Recordando que las concentraciones utilizadas fueron: 0.25, 0.50, 0.75 y 1% w/w de H_2SO_4 a temperatura constante de $160^\circ C$ durante una hora de reacción. Las concentraciones elegidas se basaron en las experiencias de trabajos previos en hidrólisis de hemicelulosa o producción de xilosa de otras especies (Bienkowski et al. 1984; Canettieri et al. 2007; Jacobsen and Wyman 2002 ; Lee et al. 1999; Maloney et al. 1986; Neureiter et al. 2003; Saeman 1945; Sánchez et al. 2004; Sun and Cheng 2002; Yat 2006).

La generación máxima de xilosa fue registrada a los 30 minutos con 1% w/w de H_2SO_4 . A concentraciones de 0.25% de ácido, la producción de xilosa se mantuvo casi constante durante toda la reacción apegándose a lo descrito en el modelo de degradación de xilosa como se muestra en la Figura 4.5. Durante las hidrólisis a concentraciones de 0.75% w/w de H_2SO_4 se observa que la producción de xilosa se incrementa a partir de los 10 minutos de reacción hasta llegar a los 40 minutos.

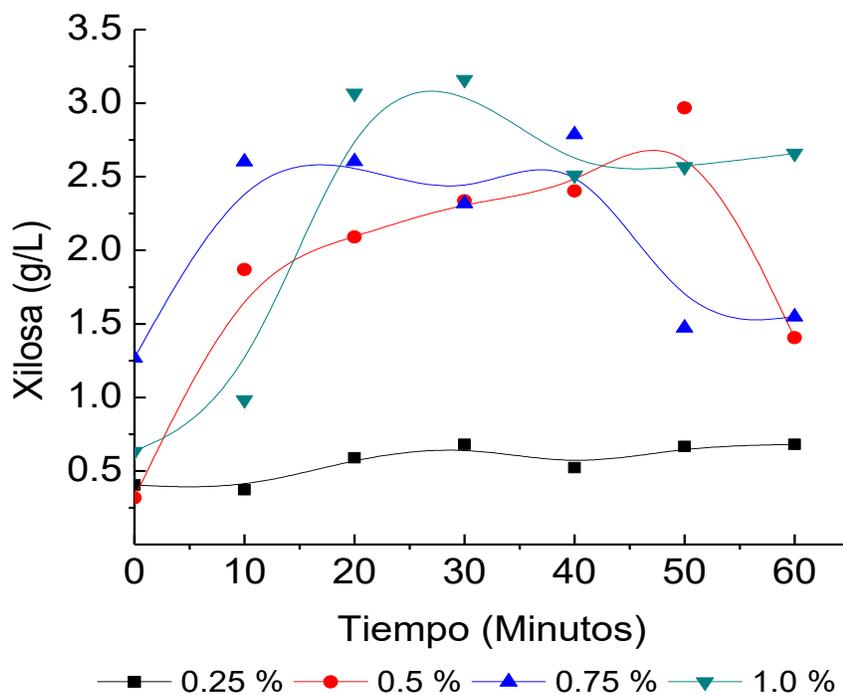


Figura 4.5. Perfil de Concentraciones de Xilosa en Hidrólisis Ácida a 0.25, 0.50, 0.75 y 1% w/w de H_2SO_4 a $160^\circ C$.

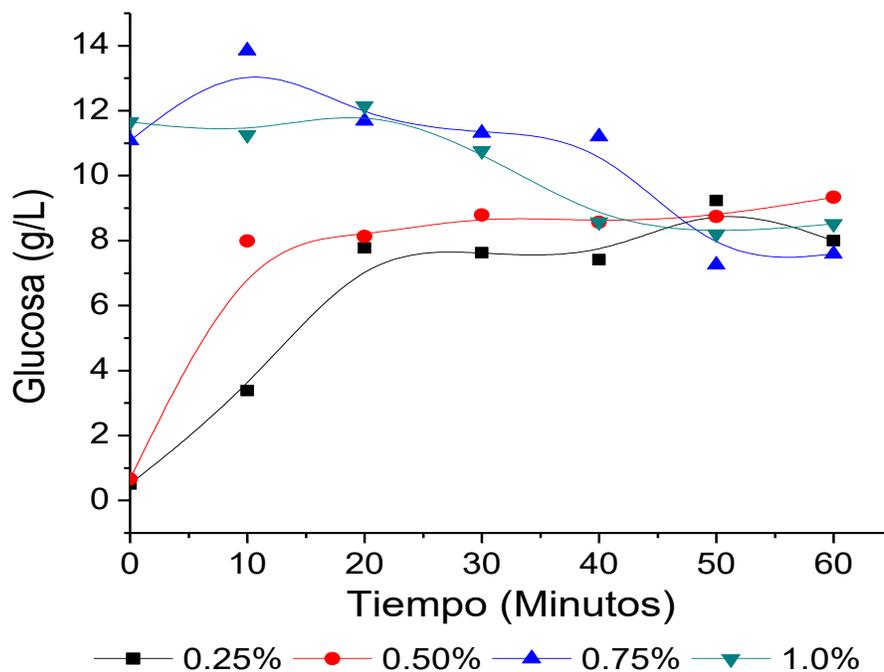


Figura 4.6. Perfil de Concentraciones de Glucosa en Hidrólisis Ácida a 0.25, 0.50, 0.75 y 1% w/w de H_2SO_4 a $160^\circ C$.

La producción de xilosa al inicio de la reacción para el caso donde la concentración fue de 0.75%, fue la mayor encontrada en todos los estudio del efecto de ácido, alcanzando aproximadamente 1.5 g/L de xilosa, pero como se puede observar en la Figura 4.5 en etapas tempranas de la reacción se inicia la degradación de xilosa. El efecto del ácido a 0.50% w/w, la concentración de xilosa se incrementó de forma lineal hasta alcanzar un máximo de 3 g/L aproximadamente a los 50 minutos de reacción. En cambio a concentraciones de 0.25 y 1%, el ácido ataca lentamente o es efectivo en otras áreas del *Ipomoea arborescens*. A concentraciones de 0.75% de H₂SO₄ permite obtener producciones relativamente altas, es decir, una degradación de hemicelulosa considerable.

En la Figura 4.6 son presentados los perfiles de glucosa obtenidos durante los experimentos del efecto de la concentración de ácido a 160°C. La producción máxima de glucosa se registro a 0.75% w/w de H₂SO₄ a 10 minutos de reacción, aproximadamente 14 g/L. En concentraciones de 1% w/w de H₂SO₄, la glucosa se produce en la etapa de calentamiento previo, cuando se alcanzó la temperatura de estudio, la glucosa ya había alcanzado su máximo y empezó la etapa de degradación. En concentraciones de 0.25 y 0.5%, la generación de glucosa fue más estable y se mantuvo en valores entre los 7 y 9 g/L. Los efectos del ácido son más evidentes a concentraciones más altas de 0.50%, a pesar de la selectividad que tiene sobre la hemicelulosa, cuando el ácido se encuentra ligeramente en exceso, el mecanismo de la reacción promueve la hidrólisis de la celulosa. Es importante aclarar que el ataque realizado por el ácido a concentraciones mayores se realiza en la celulosa que se encuentra accesible a este ataque.

4.5 Determinación de los Parámetros Cinéticos

4.5.1 Reacciones de Hidrólisis Ácida a Diferentes Temperaturas

Después de conocer que la hidrólisis ácida de *Ipomoea arborescens* se comportó mejor con partículas menores a 0.595 mm (Sección 4.3) y concentraciones de ácido sulfúrico de 0.50% w/w (Sección 4.4) se mostrarán los resultados obtenidos a diferentes temperaturas de estudio (100, 120, 140, 160 y 180°C), con el objetivo calcular los parámetros cinéticos como Energía de activación y factor pre-exponencial. Las hidrólisis ácidas se realizaron aplicando el procedimiento explicado en la sección 3.5 y se analizaron con el procedimiento de la sección 3.8. Según los modelos de hidrólisis ácida el efecto principal lo tiene la temperatura, por lo que se esperaba era que a temperaturas por debajo de los 160°C la producción de xilosa, es decir la degradación de hemicelulosa fuera menos eficiente. En la Figura 4.7 se muestran los perfiles de concentración de xilosa obtenido en las hidrólisis con ácido sulfúrico a 0.50% w/w a diferentes temperaturas de estudio.

Los experimentos realizados a temperaturas bajas presentaron una ligera producción de xilosa, lo que indica la dependencia que tiene la reacción por la temperatura. La concentración más alta de xilosa a 100°C fue a los 60 minutos alcanzando aproximadamente 0.3 g/L. En condiciones de 120°C, la tendencia durante toda la reacción es la producción por debajo de niveles de 0.6 g/L aproximadamente. A temperaturas superiores a 120° se puede observar que el efecto comienza a ser más importante, alcanzando concentraciones máximas de xilosa alrededor de 3.0 g/L a 160°C en 50 minutos de reacción. A temperaturas de 140 y 160°C la reacción inicia con la producción de xilosa hasta llegar a un máximo, registrado a los 50 minutos, después inicia un proceso aparente de degradación de Xilosa.

En la Figura 4.6 se puede observar que a temperaturas de 180°C la generación de xilosa inicia en el proceso de calentamiento del reactor, produciendo alrededor de 1 g/L

cuando se alcanzó la temperatura del experimento. Es fácil notar que las concentraciones obtenidas al transcurso de la reacción a 180°C no superan las concentraciones a 160°C, esto se debe principalmente a la degradación que tienen las moléculas de xilosa por las elevadas temperaturas. Los efectos de degradación a 180°C son más evidentes para la glucosa, que se muestran en la Figura 4.7. La producción de glucosa tiene un máximo de aproximadamente 6.5 g/L a los 10 minutos de reacción, después desciende considerablemente hasta que al final de la reacción se tienen aproximadamente 1 g/L.

En la Figura 4.8 se muestran los perfiles de concentración de Glucosa a diferentes temperaturas. A temperaturas inferiores de 120°C la producción de glucosa inicia después de 30 minutos de reacción. Mientras que a temperaturas entre 140 y 160°C la generación de glucosa presenta buenos rendimientos. La concentración máxima de glucosa a 160°C fue aproximadamente de 9 g/L a los 60 minutos de reacción, presentando altas producciones de glucosa durante el transcurso de la reacción.

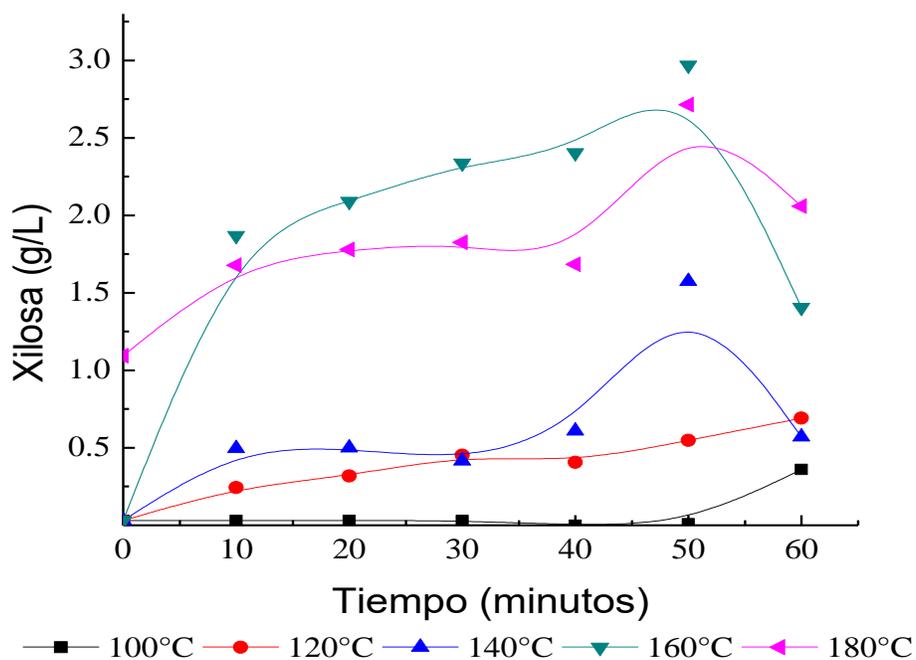


Figura 4.7. Perfil de Concentraciones de Xilosa a Diferentes Temperaturas en Hidrólisis Ácida a 0.50% w/w de H₂SO₄.

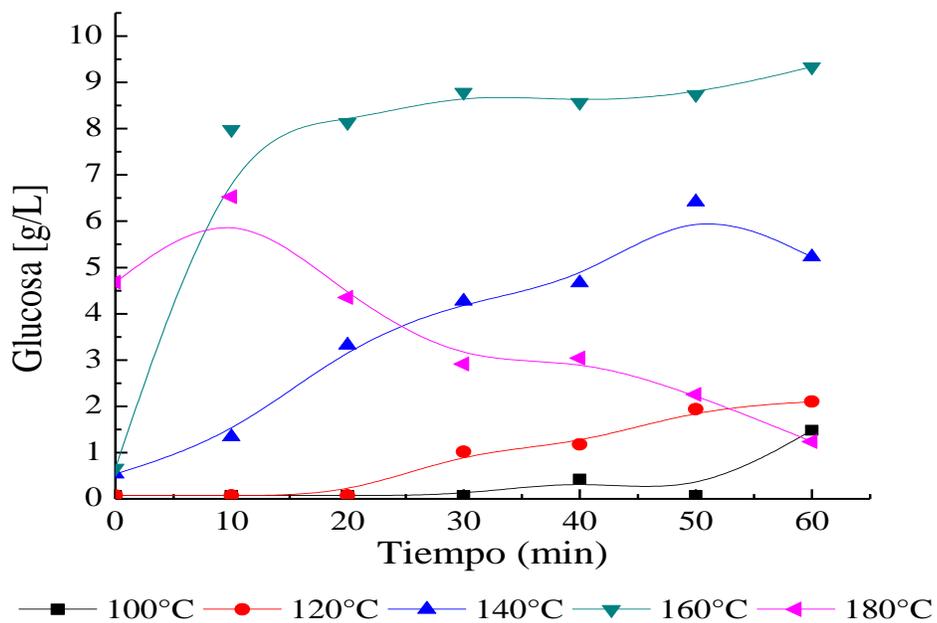


Figura 4.8. Perfil de Concentraciones de Glucosa a Diferentes Temperaturas en Hidrólisis Ácida a 0.50% w/w de H₂SO₄.

4.5.2 Determinación del Factor Estequiométrico

En esta sección se presentan los resultados de los cálculos para determinar la constante estequiométrica del modelo cinético pseudo-homogéneo, basados en los experimentos de la composición de la pared celular de *Ipomoea arborescens*. En la sección 4.1 se hace referencia a las fracciones que componen la pared celular. Enfocándose a la extracción con hidróxido de potasio que representa principalmente a la hemicelulosa, se resume en la Tabla 4.4:

El peso inicial de la muestra tratada en las extracciones químicas fue de 3 gramos de *Ipomoea arborescens*, además que la suma del peso para las alícuotas liofilizadas de KOH al 4% y 24% fue de 0.775 gramos. Este peso representa el 25.73% de la composición total. La xilosa que es el carbohidrato más abundante en la fracción de hemicelulosa, la cual es considerada en el modelo cinético. A partir de las concentraciones promedio de la Tabla 4.4, la xilosa representa el 70.6% en la fracción de hemicelulosa. Por lo que para el balance en gramos por litro el valor será de 0.706 g/L.

Mientras que para el balance en unidades de moles por litro, la constante fue calculada a partir de datos de estimación del peso molecular de la hemicelulosa. Considerando que en 50 gramos de *Ipomoea arborescens* contiene 12.84 gramos de hemicelulosa, de la cual 9.066 gramos corresponde a xilosa, 2.507 gramos de galactosa y 0.514 gramos de glucosa, dividiendo estos pesos entre el número de moles correspondientes se encontró la relación mínima de moléculas de cada uno de los carbohidratos mayormente presentes. La relación mínima de moléculas presentes en una molécula de hemicelulosa fue de 21 moles para xilosa, 5 moles para Galactosa y 1 mol para Glucosa. Después se calcularon las moles iniciales máximos de hemicelulosa (3.413×10^{-3} moles) a partir del porcentaje en peso en *Ipomoea arborescens* y el peso molecular de la hemicelulosa (3762 moles). Por lo tanto la constante estequiométrica toma el valor de 21 mol/L, que significa el número de moléculas de xilosa que se forman a partir de una molécula de Hemicelulosa.

4.5.3 Cálculo de Parámetros Cinéticos

El modelo matemático que se resolvió en la sección 3.9 fue comparado con los datos generados por las hidrólisis ácidas. Con el ajuste de datos experimentales al modelo matemático resuelto en la sección 3.9 se encontraron las constantes de velocidad aparente para la reacción de degradación de hemicelulosa y formación de xilosa y degradación de xilosa, que son mostradas en la Tabla 4.5

Se calculó el logaritmo natural de las constantes de velocidad aparentes k_1 y k_2 y se graficó contra el inverso de la temperatura en Kelvin, para obtener la pendiente $\frac{Ea_i}{R}$ y la intersección a la abscisa $\ln A_i$. Finalmente se despejó y se obtuvo la Energía de activación y el factor pre-exponencial. Debido a que los datos a 100°C no se ajustan al modelo matemático, se descartaron. Lo que sugiere esto es que el modelo matemático no predice eficientemente en este rango de temperatura. Se incluyeron los datos de 120 a 160°C para la constante de velocidad aparente k_1 , justificando esta decisión debido a que a estas temperaturas hay formación de xilosa, es decir degradación de hemicelulosa. Para k_2 se incluyeron temperaturas de 120 a 160°C, ya que en este rango se registró degradación de xilosa en las reacciones. También omitiendo los datos de 100°C porque no se registró degradación aparente en el transcurso de la reacción. En la Figura 4.9 y 4.10 se muestran los resultados de k_1 y k_2 , respectivamente.

En las siguientes gráficas se mostrarán las curvas del modelo matemático y los resultados obtenidos experimentalmente a diferentes temperaturas, 0.5% w/w de H₂SO₄ y 60 minutos de reacción. La concentración de la xilosa en las siguientes gráficas se presenta en mol por Litro.

En la Figura 4.11 se muestran los resultados obtenidos a 100°C. Indicando que la generación de xilosa es muy limitada o nula, a diferencia del proceso experimental en el

cual al final de la reacción se produce una cantidad mínima de carbohidrato, la cual no se considera en el modelo matemático.

Por otra parte, las hidrólisis realizadas a 120°C comienzan a tener un mejor ajuste que los resultados anteriores, como se puede ver en la Figura 4.12. En la Figura 4.13 y 4.14 se muestran las tendencias del modelo matemático contra los resultados obtenidos experimentalmente a 140 y 160°C, respectivamente. El modelo matemático se ajusta mejor con datos experimentales aparentemente a temperaturas mayores de 120°C.

Tabla 4.4. Resumen de Concentraciones Promedio de Monosacáridos en Pared Celular de *Ipomoea arborescens* en la extracción con KOH a 4% y 24% en análisis HPLC.

| <i>Monosacáridos</i> | <i>KOH 4% [mg/L]</i> | <i>KOH 24% [mg/L]</i> |
|----------------------|----------------------|-----------------------|
| Arabinosa | 10.442 | 23.979 |
| Galactosa | 5.737 | 14.540 |
| Glucosa | 29.423 | 60.713 |
| Xilosa | 326.674 | 190.569 |

Tabla 4.5. Constantes de Velocidad Aparentes, k para la Reacción de Formación y Degradación de Xilosa a Diferentes Temperaturas.

| Temperatura [°C] | $k_1 \times 10^4$ [min⁻¹] | $k_2 \times 10^4$ [min⁻¹] |
|-------------------------|--|--|
| 100 | 0.023 | 2.32 |
| 120 | 11.78 | 86.2 |
| 140 | 43.35 | 654.8 |
| 160 | 204.8 | 512.9 |
| 180 | 78.8 | 24.4 |

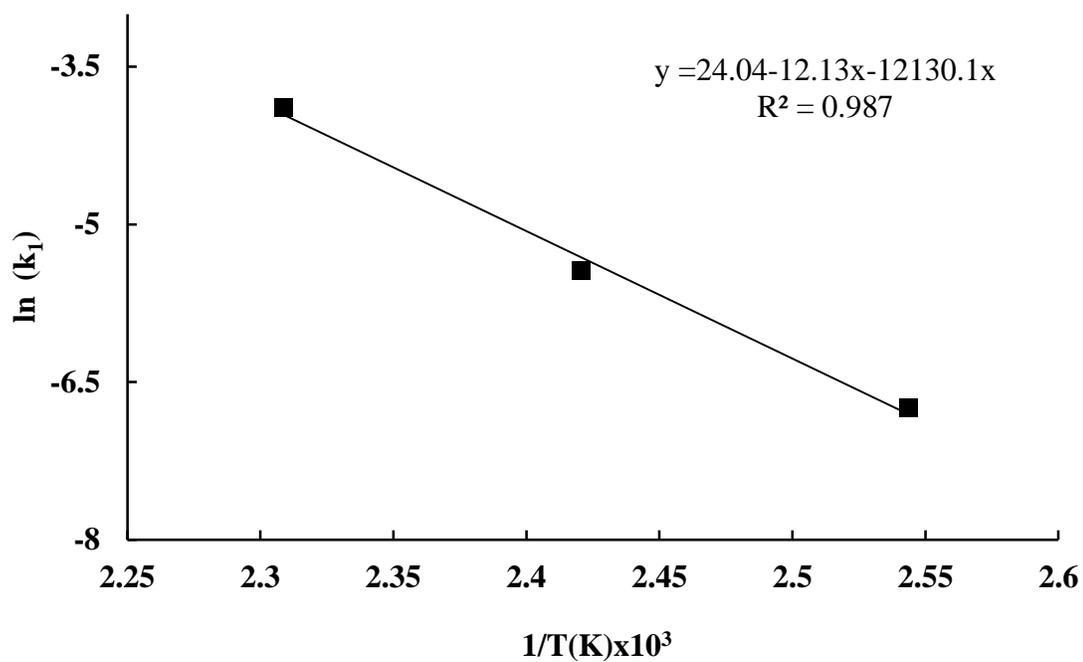


Figura 4.9. Ajuste de Datos Experimentales para Obtener Parámetros Cinéticos de la Reacción de Degradación de Hemicelulosa y Formación de Xilosa.

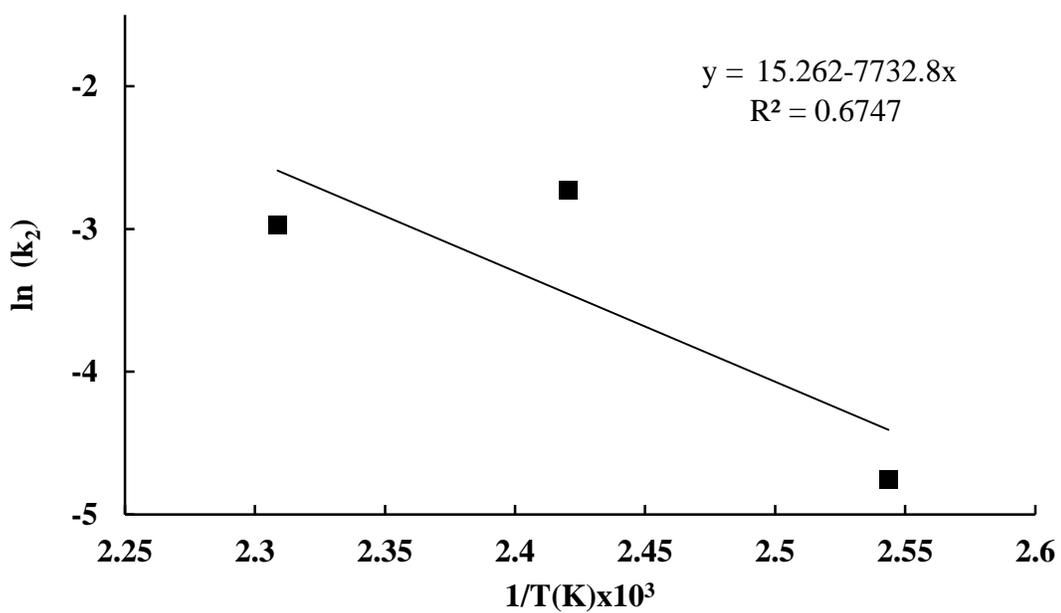


Figura 4.10. Ajuste de Datos Experimentales para Obtener Parámetros Cinéticos de la Reacción de Degradación de Xilosa.

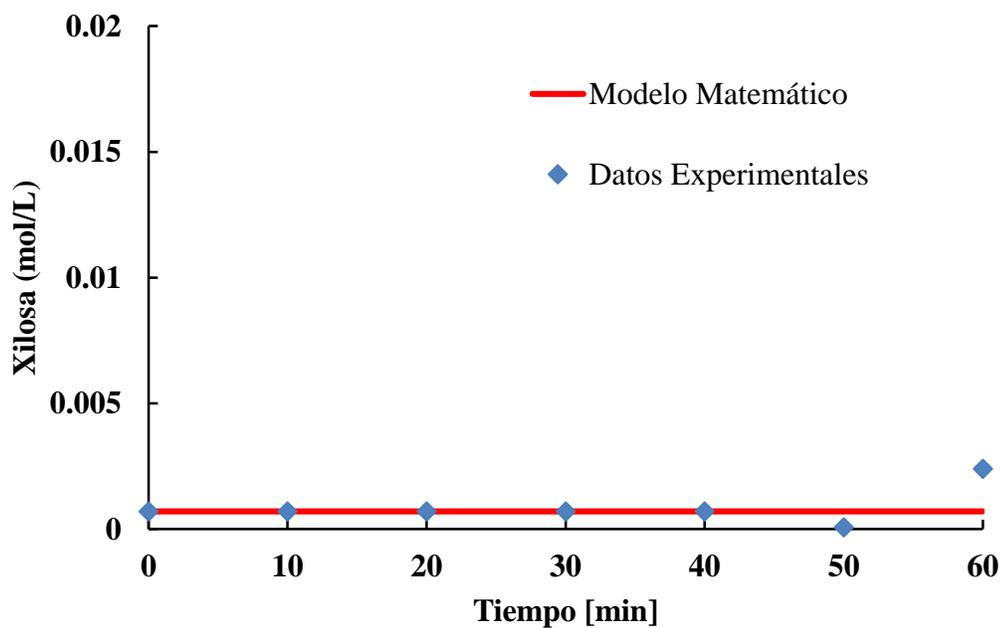


Figura 4.11. Datos Experimentales de Xilosa y Tendencia del Modelo Matemático a 100°C en Hidrólisis Ácida.

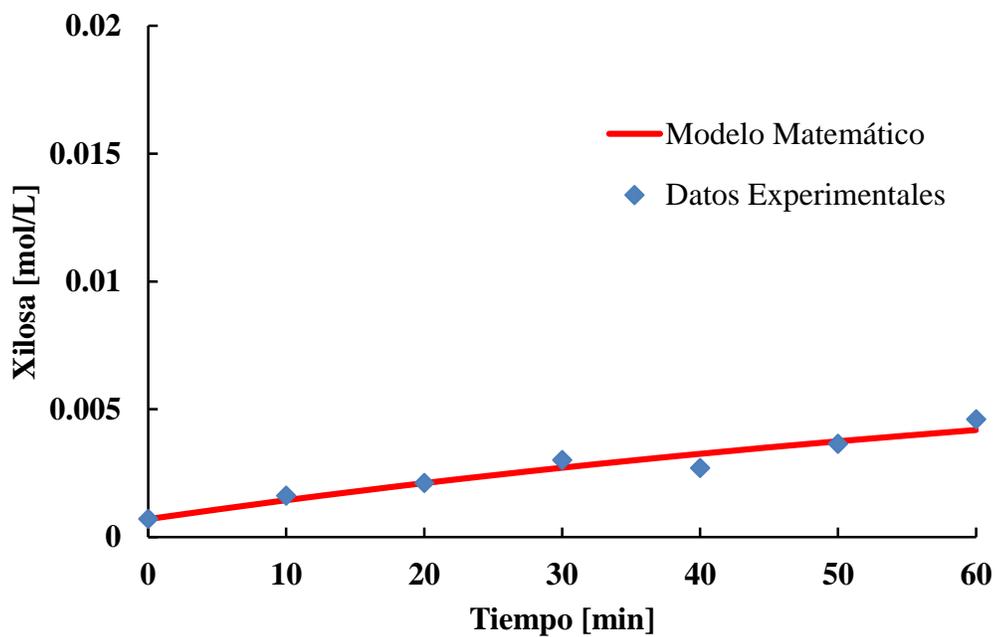


Figura 4.12. Datos Experimentales de Xilosa y Tendencia del Modelo Matemático a 120°C en Hidrólisis Ácida.

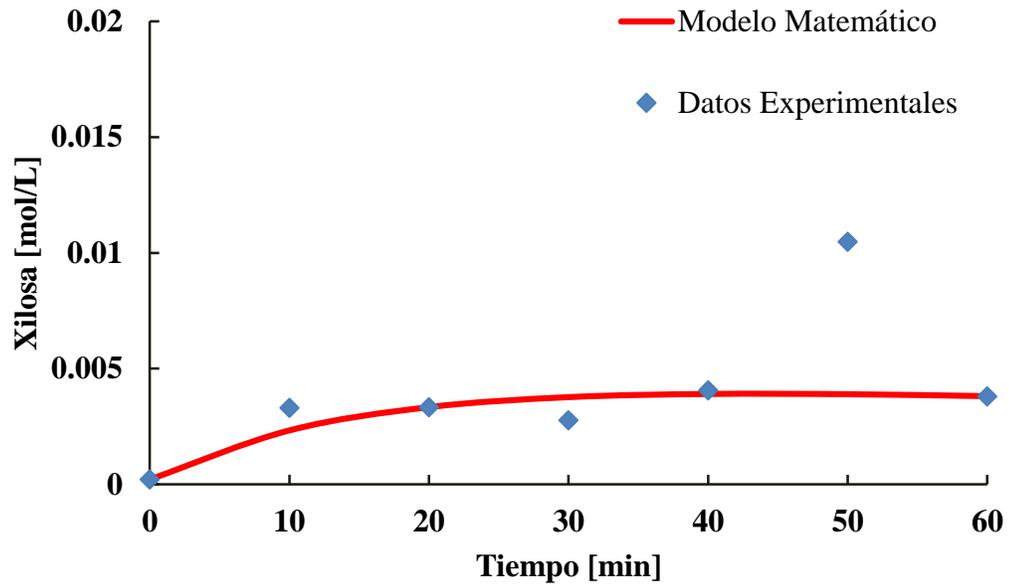


Figura 4.13. Datos Experimentales de Xilosa y Tendencia del Modelo Matemático a 140°C en Hidrólisis Ácida.

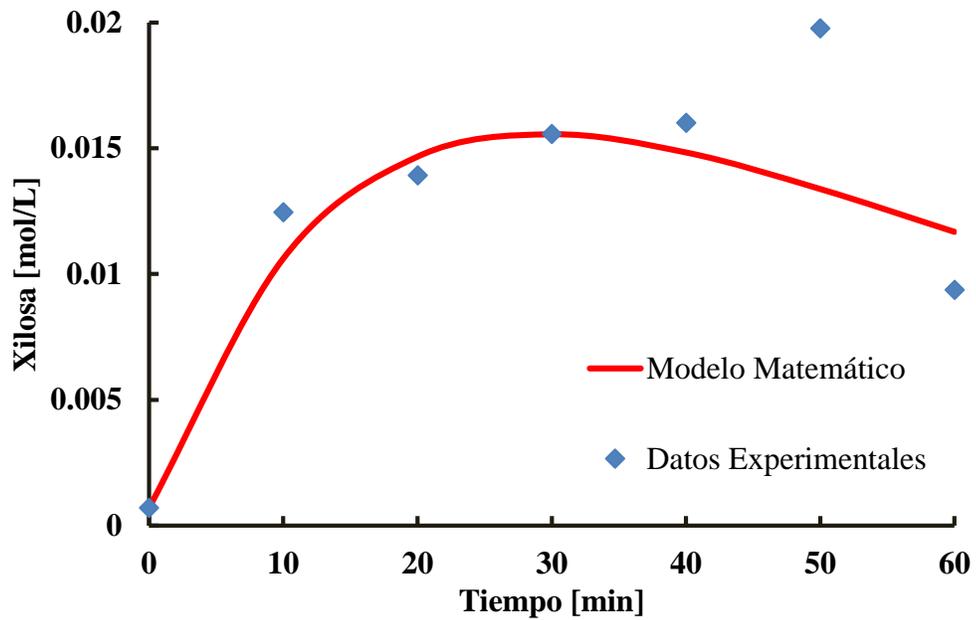


Figura 4.14. Datos Experimentales de Xilosa y Tendencia del Modelo Matemático a 160°C en Hidrólisis Ácida.

En la Figura 4.13 se muestra la comparación entre los datos experimentales y la curva del modelo matemático a 180°C. Se observa que el modelo matemático pseudo-homogéneo no se ajustó de forma adecuada a la curva generada por los datos experimentales, aparentemente la reacción a temperaturas superiores a 160°C podría ser controlada por otra variable, además que la degradación de xilosa inició en los primeros minutos de la reacción.

Se incluyeron los datos de 120 a 160°C para la constante de velocidad aparente k_1 , y k_2 justificando esta decisión debido a que a estas temperaturas hay formación y degradación de xilosa. Omitiendo los datos de 100°C porque no se registró formación y degradación aparente en el transcurso de la reacción. En la Figura 4.14 y 4.15 se muestran los resultados de k_1 y k_2 , respectivamente.

En la Tabla 4.6 se presentan los resultados obtenidos para Energías de activación y factor pre-exponencial para la degradación de hemicelulosa-formación de xilosa y degradación de xilosa.

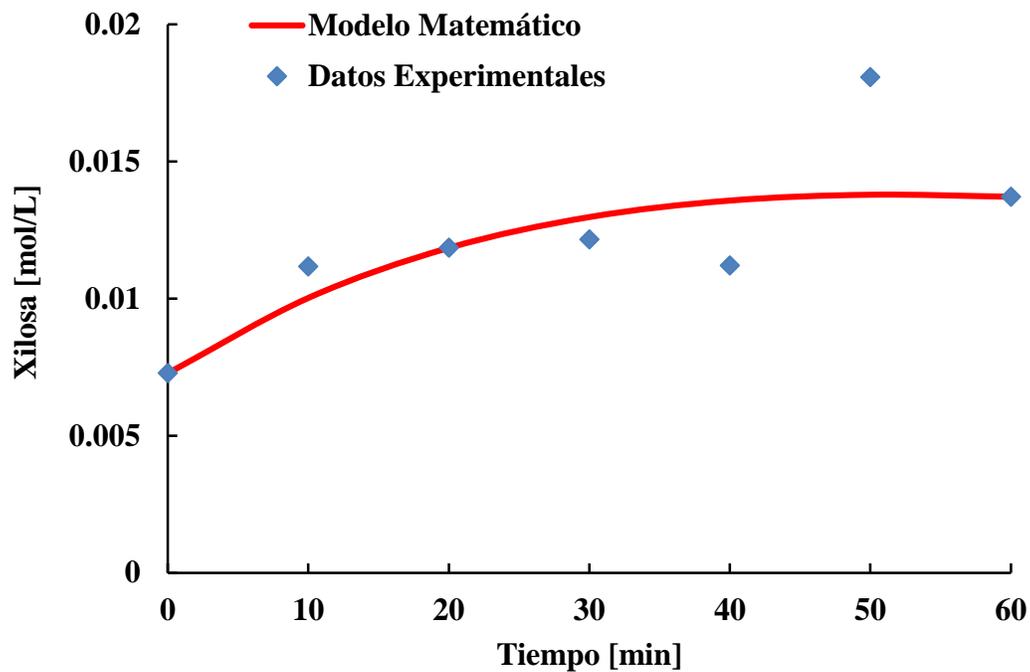


Figura 4.15. Datos Experimentales de Xilosa y Tendencia del Modelo Matemático a 180°C en Hidrólisis Ácida.

Tabla 4.6. Parámetros Cinéticos de la Hidrólisis Ácida de *Ipomoea arborescens*.

| Modelo Cinético | Ea_i [$\frac{kJ}{mol}$] | A_i [$\frac{1}{min}$] |
|--|-----------------------------|---------------------------|
| <i>Degradación de Hemicelulosa - Formación de Xilosa</i> | 100.85 | 2.78×10^{10} |
| <i>Degradación de Xilosa</i> | 64.29 | 4.24×10^6 |

4.5.4 Constantes de Velocidad para Efecto de Tamaño de Partícula y Concentración de Ácido

Se calcularon las constantes de velocidad para la degradación de hemicelulosa y formación de xilosa y degradación de xilosa con los datos obtenidos en los experimentos realizados a diferentes tamaños de partícula y concentraciones en peso de H₂SO₄ a temperatura constante de 160 °C. Cambiando los datos presentados en la Figura 4.5 de concentración de xilosa en gramos por litro como función de tiempo a concentración de xilosa en mol por litro contra tiempo se obtiene la Figura 4.16. Analizando estos datos por medio de la ecuación 3.12

$$X(t) = \frac{C_m k_1 H_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \left[X_0 - \frac{C_m k_1 H_0}{k_2 - k_1} \right] e^{-k_2 t} \quad (3.12)$$

Con $C_m = 21$ y los valores correspondientes de H_0 (Hemicelulosa presente al tiempo cero, cuando se alcanzan las condiciones del proceso) son calculados como:

$H_0 =$ (Hemicelulosa en los 50 gramos) - (Hemicelulosa reaccionada para formar la xilosa detectada a tiempo cero)

Hemicelulosa reaccionada para formar la xilosa detectada a tiempo cero = [Moles de xilosa]/21

Así:

$$H_0 = 3.413 \times 10^{-3} - (\text{Moles de Xilosa})/21$$

Utilizando la ecuación 3.12 para analizar los datos obtenidos en los experimentos a diferentes concentraciones de ácido se obtiene las constantes de velocidad aparentes para la degradación de hemicelulosa y formación de xilosa y degradación de xilosa que se muestran en la Figura 4.17.

En la Figura 4.17 se muestran las constantes de velocidad para la degradación de xilosa fueron más altas que para la degradación de hemicelulosa y formación de xilosa. Esto indica la facilidad que tiene la xilosa en convertirse en productos de degradación.

La constante de velocidad de degradación de hemicelulosa y formación de xilosa k_1 , presentó una tendencia de incremento lineal partir de concentraciones de ácido de 0.25% a 1.0% donde presentó a un máximo aparente (0.0273 min^{-1}). A concentraciones de 0.25% w/w de H_2SO_4 la constante de velocidad para la degradación de hemicelulosa y formación de xilosa fue casi cero. En experimentos con concentraciones de 0.5% w/w de H_2SO_4 se observó una producción constante de xilosa durante la reacción, comparado con los experimentos con concentraciones de ácido superiores que presentan concentraciones altas de xilosa al inicio de la reacción, por lo que esta producción de xilosa al inicio de la reacción favorece la degradación durante el transcurso de la misma. Además que la degradación de xilosa fue inferior para concentraciones de 0.5%, ver Figura 4.5.

En la Figura 4.17, la constante de velocidad de degradación k_2 observó una tendencia de aumento a partir de 0.25% hasta llegar a un máximo aparente a 0.75% w/w de H_2SO_4 , después la velocidad disminuye tomando un valor aproximado a 0.04 min^{-1} igualándose al experimento bajo concentraciones de 1.0% de H_2SO_4 .

En la Figura 4.18 se muestran las constantes de velocidad aparentes k_1 y k_2 para los experimentos del efecto de tamaño de partícula. Las velocidades de degradación de hemicelulosa y formación de xilosa presentaron valores representativos en experimentos de tamaños de partícula de 0.841-0.595 mm (28/20) y menores a 0.0595mm (>28). Mientras que a tamaños de partícula entre 2 mm y 1.410 mm (12/9) y entre 1.410 mm y 0.841 mm (20/12) las constantes de velocidad fueron muy cercanas a cero. Se puede notar que las velocidades de reacción aparentes son favorecidas por la reducción de tamaño.

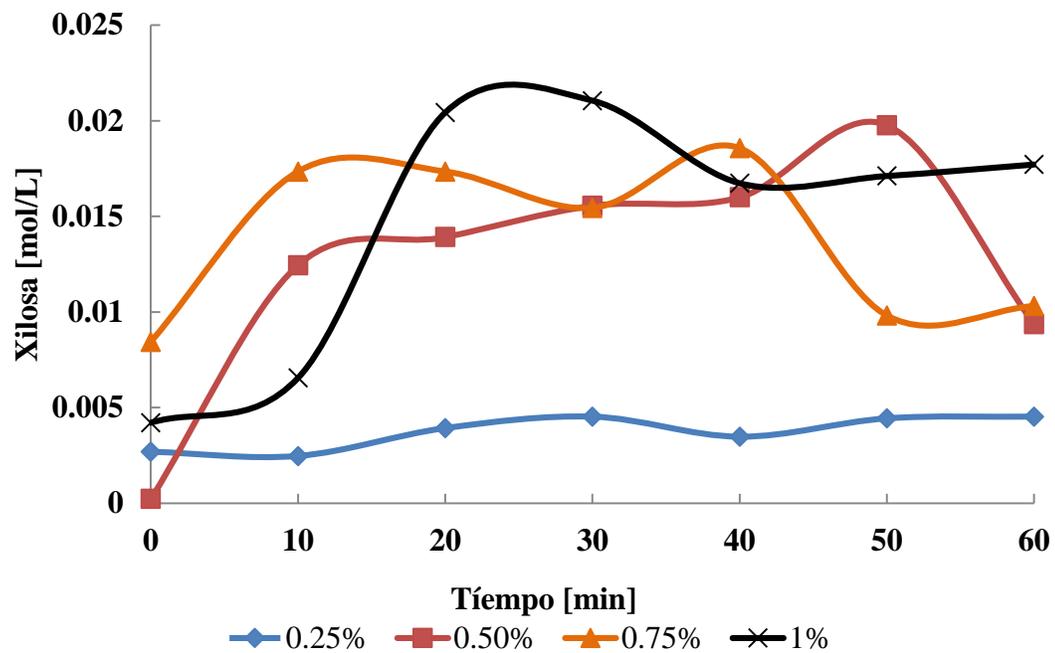


Figura 4.16. Concentración de Xilosa en Función del Tiempo para Experimentos del Efecto de Concentración de Ácido.

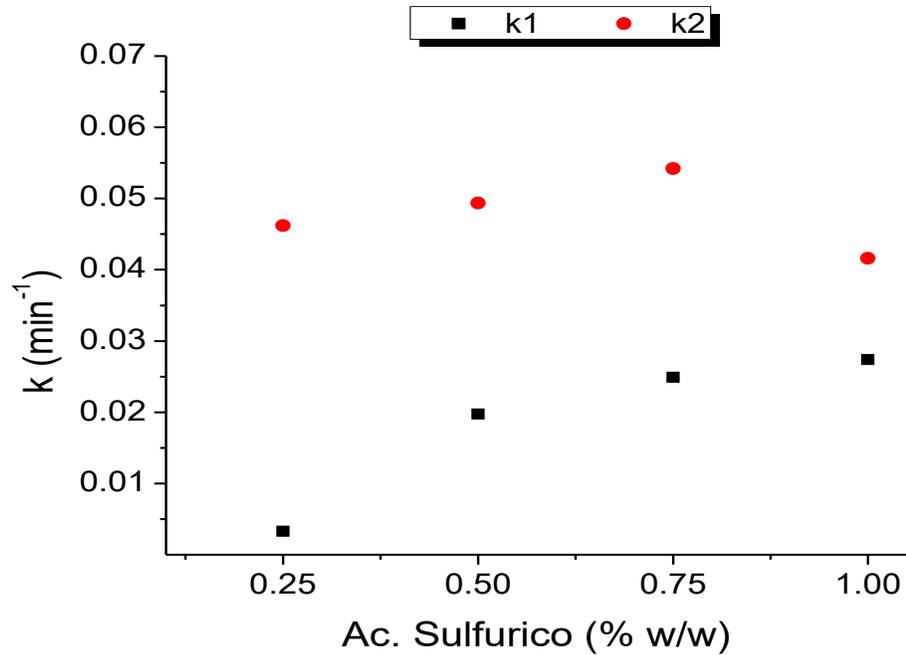


Figura 4.17. Constantes de Velocidad Aparente k_1 y k_2 Obtenidas a partir de los Experimentos del Efecto de Concentración de Ácido.

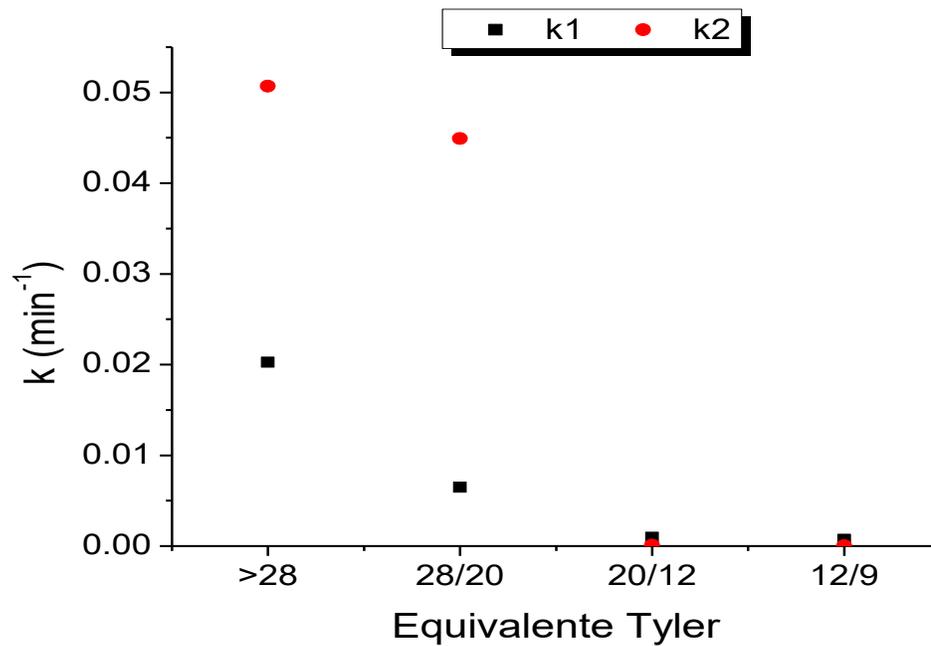


Figura 4.18. Constantes de Velocidad Aparente k_1 y k_2 Obtenidas a partir de los Experimentos del Efecto de Tamaño de Partícula.

4.6 Comparación de los Datos Experimentales con la Literatura

En la Tabla 4.7 se presentan los resultados obtenidos por otros autores que estudiaron la hidrólisis ácida en diversos tipos de especies de árboles, residuos agrícolas y forrajes, con la finalidad de hacer una comparación con resultados de este proyecto. A pesar que algunos autores utilizaron condiciones diferentes de temperatura y concentraciones de ácido, las Energías de activación obtenidas para la reacción de formación de xilosa en especies de árboles se encuentran en rangos de 95-179 kJ/mol, mientras que para residuos agrícolas y forestales fueron de 65-171 kJ/mol. La amplitud de estos rangos se debe al modelo cinético que se utilizó para calcular los parámetros cinéticos y por las diferencias de la naturaleza de las especies estudiadas, es decir los contenidos y la disposición de hemicelulosa son diferentes en el seno de la biomasa tratada. La Energía de activación para la reacción de formación de xilosa de *Ipomoea arborescens* comparada con otro tipo de especies de árboles (Aspen, Roble rojo, Abedul y Basswood), se encontró en el límite inferior, puede compararse fácilmente con los resultados encontrados para Aspen y Basswood, porque presentan aproximadamente la misma cantidad de Xilan (14-16%).

Tabla 4.7. Comparación de Energías de Activación de Diferentes Especies de Árboles, Residuos Agrícolas y Forestales.

| <i>Material</i> | <i>Temperatura H₂SO₄ (% o mol)</i> | <i>Modelo Cinético</i> | <i>Energía de Activación [kJ/mol]</i> |
|--|--|---|--|
| Roble rojo ^a | 140-160°C, 0.1-0.2% | $xilan \xrightarrow{1} xilosa \xrightarrow{2}$ | $Ea_1 = 65.4$ $Ea_2 = 106$ |
| Olotes ^a | 50-90°C 0.2-3.2 mol ^a | <i>oligomeros</i> $\xrightarrow{1} xilosa \xrightarrow{2}$ | $Ea_1 = 129.7$ $Ea_2 = 108.8$ |
| Paja de Trigo ^a | | | $Ea_1 = 167$ $Ea_2 = 141$ |
| Pasto varilla ^a “ <i>Panicum virgatum</i> ” | | $xilan \xrightarrow{1} xilosa \xrightarrow{2}$ | $Ea_1 = 169$ $Ea_2 = 99.5$ |
| Residuo de Maíz [*] | No isotérmico 0.49-1.47% | $xilan \xrightarrow{1} xilosa \xrightarrow{2}$ | $Ea_1 = 171.6$ $Ea_2 = 133.9$ |
| Residuos ^o “ <i>Eucalyptus grandis</i> ” | 130-160°C 0.65% | $xilan \xrightarrow{1} xilosa$ | $Ea_1 = 101.3$ |
| Abedul [*] “ <i>Betula papyrifera</i> ” | 100-170°C 0.04-0.18 mol | Fracciones de Xilan $xilan_f \searrow^1$ $xilan_d \nearrow^2$ | $Ea_1 = 126.7$ $Ea_2 = 156.5$ |
| Roble rojo [*] | 120-140°C, 1.0- 5.0% | $xilan_f \searrow^1$ $xilan_d \nearrow^2$ $xilosa \xrightarrow{3}$ | $Ea_1 = 120.1$ $Ea_2 = 118.0$ $Ea_3 = 112.6$ |
| Aspen ^y | | | $Ea_1 = 97\sim 151$ $Ea_2 = 155.3$ |
| Maple rojo ^y | 160-190°C 0.25-1.0 % | <i>Hemicelulosa</i> $\xrightarrow{1} xilosa \xrightarrow{2}$ | $Ea_1 = 88.6\sim 149.4$ $Ea_2 = 129.6$ |
| Pasto varilla ^y | | | $Ea_1 = 65.9\sim 167.9$ $Ea_2 = 165.5$ |
| Basswood ^y “ <i>Tilia americana</i> ” | | | $Ea_1 = 102.6\sim 179.1$ $Ea_2 = 165.5$ |
| Palo Blanco | 120-180°C 0.5% | <i>Hemicelulosa</i> $\xrightarrow{1} xilosa \xrightarrow{2}$ | $Ea_1 = 100.8$ $Ea_2 = 64.2$ |

^a(Kim and Lee 1987) ^b (Yat 2006) ^c (Canettieri et al. 2007)

4.7 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Se realizaron microscopías electrónicas de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM) con la finalidad de encontrar alguna evidencia del cambio en la morfología de *Ipomoea arborescens* por los efectos de los tratamientos de hidrólisis ácida diluida a diferentes temperaturas, concentraciones de 0.5% w/w de H₂SO₄ y tamaños de partícula menores a 0.595 mm. En la Figura 4.19 se muestran las micrografías de *Ipomoea arborescens* antes (a) y después del pretratamiento (b, c y d) realizadas con un Microscopio de Emisión de electrones marca JEOL, con aumentos de 2000X.

En el inciso a de la Figura 4.19, se puede observar que la morfología de *Ipomoea arborescens* presenta una capa sin orden que cubre la superficie de la partícula, esto se debe a la hemicelulosa presente antes del pretratamiento. Las siguientes micrografías corresponden a partículas de *Ipomoea arborescens* después del tratamiento a 100, 140 y 160°C (b, c y d). En el inciso b se puede seguir observando una película que cubre a la partícula, aparentemente sin cambios en su morfología. Mientras que en el inciso c, el efecto de la hidrólisis se comienza a percibir, la capa que cubría a la partícula se observa relativamente disminuida y se comienzan a notar una serie de orificios. Finalmente la muestra de la hidrólisis a 160°C, la superficie se encontró relativamente expuesta. La partícula de madera del inciso d (160°C), presenta una cantidad mayor de perforaciones y diámetro más grande, comparada con las otras, inciso b y c. Para observar mejor el efecto de la hidrólisis ácida en las partículas a 100, 140 y 160°C, se presenta la Figura 4.20, con un aumento de 500X.

En la Figura 4.20 inciso c, se observa claramente descubiertas la superficie de la partícula, detalle no apreciado en partículas sin pretratamiento, tampoco a temperaturas menores se puede apreciar claramente. Considerando que a la temperatura de 160°C se obtuvieron las concentraciones aparentes más altas de xilosa aproximadamente 3 g/L, bajo condiciones de 0.50% w/w de H₂SO₄ y partículas menores de 0.595 mm.

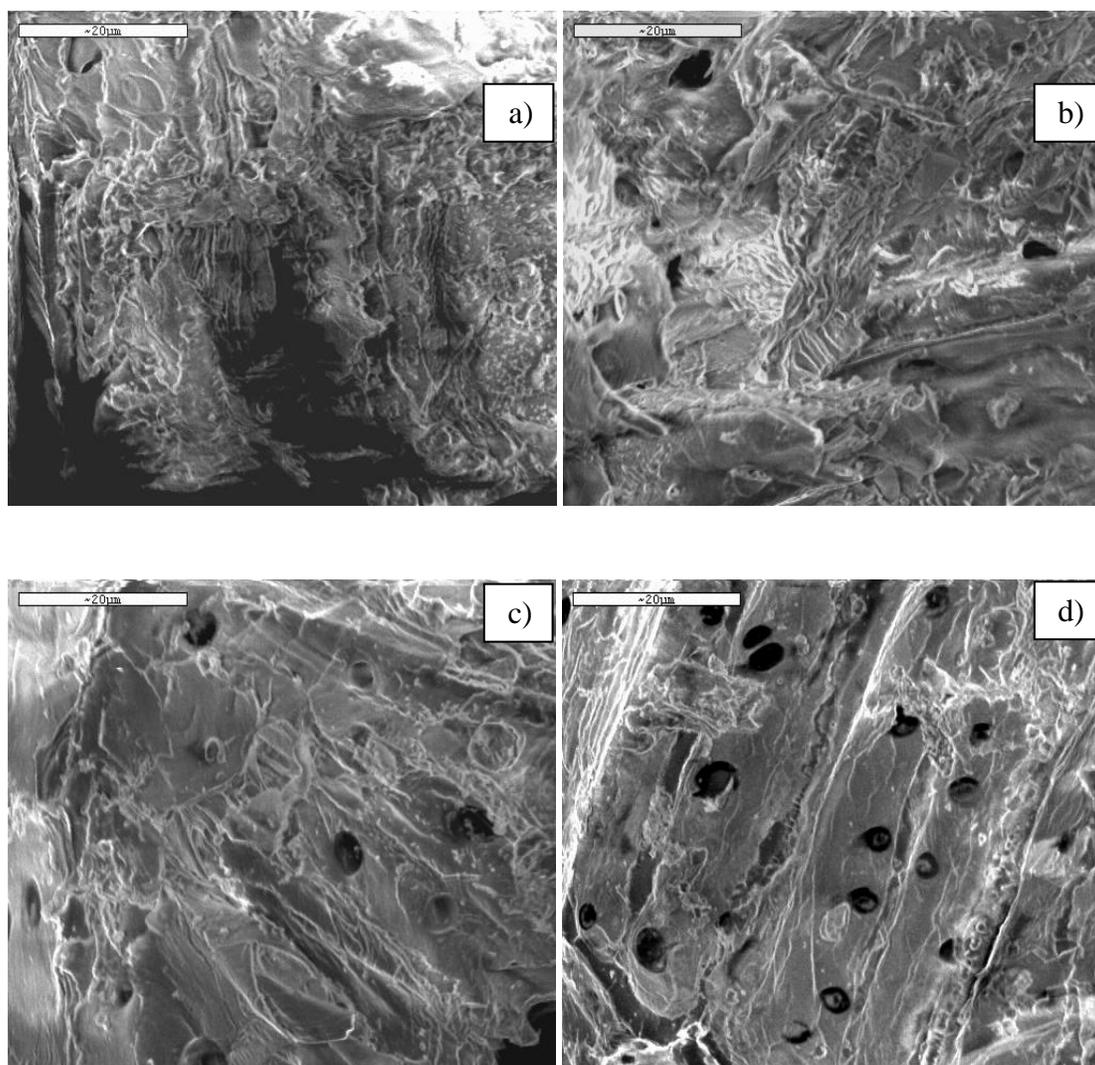


Figura 4.19. Microscopías Electrónicas de *Ipomoea arborescens* a 2000X. a) Antes del Pretratamiento, b) H100°C, c) H140°C y d) H160°C.

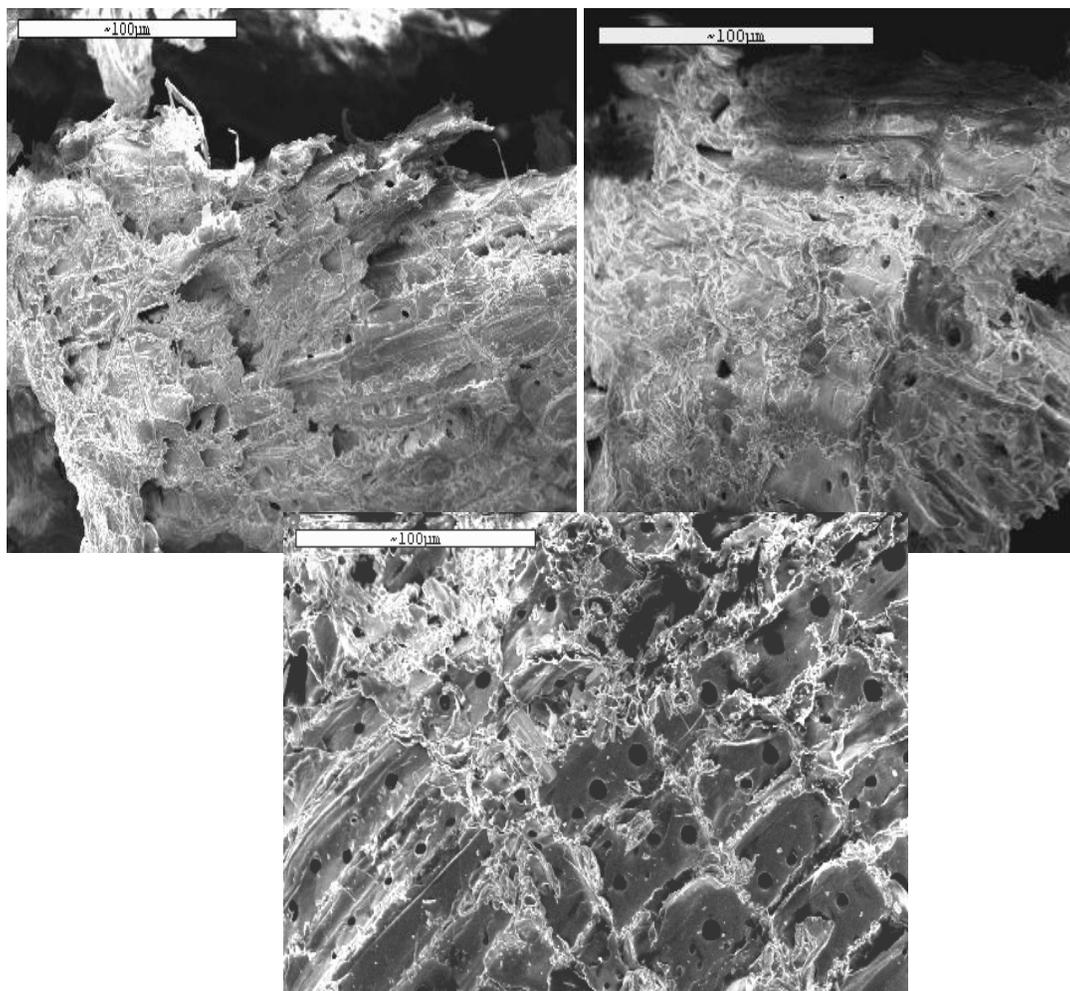


Figura 4.20. Microscopías Electrónicas de Barrido de *Ipomoea arborescens* a 500X. a) H100°C, b) H140°C y c) H160°C.

4.8 Simulación de los Datos Cinéticos

A continuación se presentan los resultados obtenidos en las simulaciones realizadas. Las consideraciones de la modelación del reactor se explicaron en la sección 3.10.1. El objetivo de estas simulaciones fue observar la conversión de hemicelulosa en el reactor, para compararlo con los resultados en batch. Las primeras simulaciones se realizaron variando la carga del reactor de 50, 75, 100, 125 y 150 gramos por litro de *Ipomoea arborescens* a flujo volumétrico constante de 16.66 mL/min. Posteriormente se efectuaron simulaciones variando el flujo volumétrico con cargas de 50 y 150 g/L. Las condiciones de las simulaciones realizadas se resumen en la Tabla 4.8.

4.8.1 Análisis de la Relación Sólido-Líquido

A continuación se muestran las gráficas generadas por los datos obtenidos en la simulación del reactor de flujo continuo. En la Figura 4.24 se muestran curvas del porcentaje de hemicelulosa convertida en las diferentes relaciones sólido-líquido (SL) simuladas durante el transcurso de la reacción. En general, la conversión de hemicelulosa fue siempre mayor al 90%. En relaciones SL de 150 g/L se obtuvo el mayor porcentaje de hemicelulosa convertida (99%). Esto se debió al tiempo de reacción entre el ácido y el *Ipomoea arborescens*, además que la velocidad intersticial, es considerablemente menor en relaciones de SL-150. Las diferencias en el porcentaje de hemicelulosa convertida no fueron significativas, pero si el tiempo en el que se logra una conversión máxima de hemicelulosa. Para relaciones de 50 g/L el tiempo de conversión máxima fue de 14 minutos (90%), mientras que para la relación teórica de 150 g/L se necesitaron aproximadamente 25 minutos. Considerando que tres veces más de carga inicial en cada etapa, fue necesario 11 minutos más para alcanzar una degradación cercana al 100%.

En la Figura 4.22 se muestran los perfiles de producción de xilosa en las 20 etapas que conforman el reactor durante la simulación. La producción de xilosa en cada etapa presenta un máximo que se debe a la degradación de hemicelulosa y a la adicción de los carbohidratos producidos en etapas anteriores. Este efecto es más significativo para las primeras 5 etapas. En las etapas de la 5 a la 10 se presenta un ligero incremento de la producción de xilosa (0.2 mol/L), hasta llegar a ser mínimo en etapas de la 10 a la 20. Esto se debe a que las moles de xilosa producida están reaccionando formando productos de degradación. Al final se consiguen producir bajos niveles de xilosa (0.05 mol/L), ya que la hemicelulosa que se encontraba disponible reaccionó en más del 90%.

En la Figura 4.23 se presentan las curvas de xilosa presentes en ciertas etapas de la simulación con relaciones SL-150. En las primeras 10 etapas, la generación de xilosa es considerablemente alta, después de la etapa 10 hasta la 20 la producción de xilosa es mínima, aquí es donde se presenta la degradación de la xilosa producida en etapas previas. Después de 13 minutos de reacción la producción de xilosa alcanzó un máximo de xilosa (0.06 mol/L), mientras que la hemicelulosa convertida fue aproximadamente del 80%, Figura 4.21, por lo tanto, después de este tiempo no se esperan producciones altas de xilosa.

Tabla 4.8. Condiciones de Operación de las Simulaciones en un Reactor de Flujo Continuo.

| Experimento | Condiciones |
|--------------------------------|--|
| <i>Relación Sólido/Líquido</i> | 50, 75, 100, 125 y 150 g/L Flujo Volumétrico 16.66 mL/min |
| <i>Flujo Volumétrico</i> | Relación Sólido/Líquido de 50 y 150 g/L Flujo Volumétrico de 8.33 y 33.32 g/L |

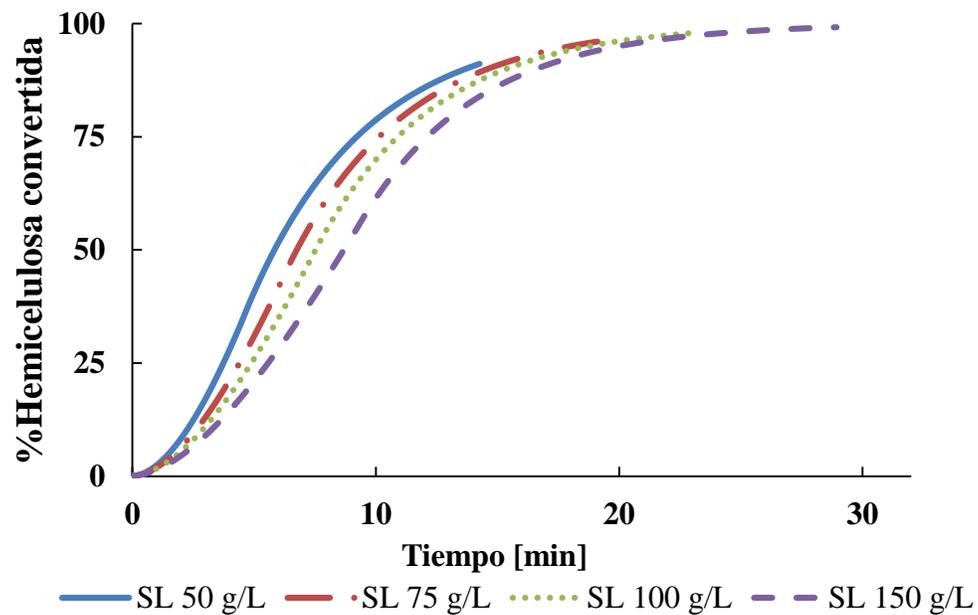


Figura 4.21. Porcentaje de Hemicelulosa Convertida en Simulaciones de Diferentes Relaciones Sólido-Líquido.

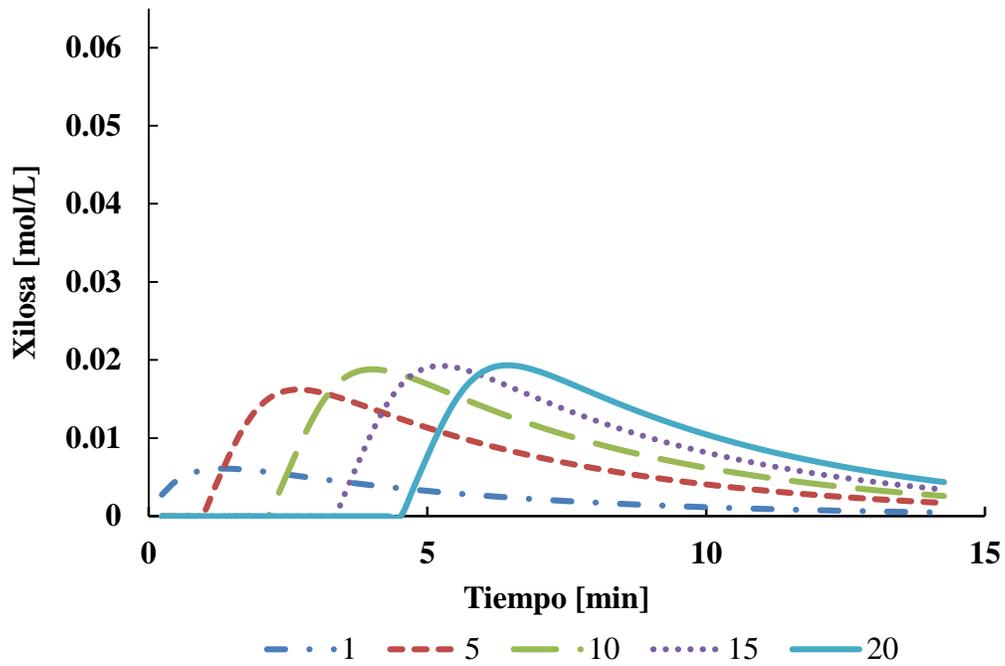


Figura 4.22. Xilosa Presente en Varias Etapas del Reactor a Relación SL-50.

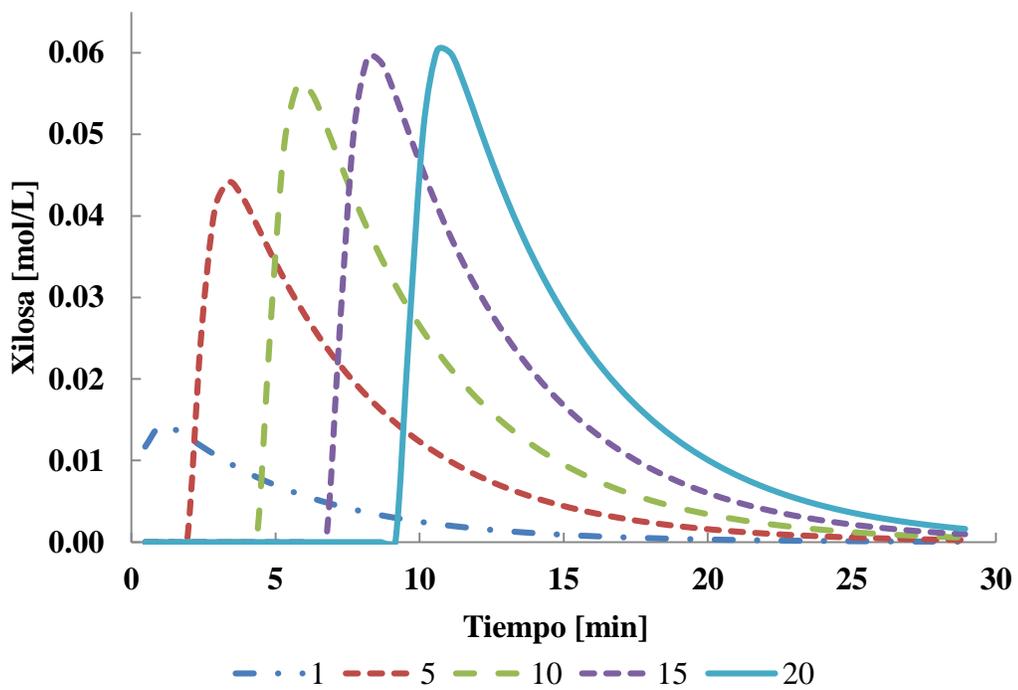


Figura 4.23. Xilosa Presente en Varias Etapas del Reactor a Relación SL-150.

4.8.2 Variación de Flujo Volumétrico

Considerando los resultados anteriores, se realizaron simulaciones variando el flujo volumétrico para relaciones SL-50, que fue la relación utilizada en los experimentos en batch y SL-150 que corresponde a una relación teórica. Se manipuló la velocidad de flujo volumétrico utilizada primeramente (16.66 mL/min), utilizando un flujo de la mitad (8.33 mL/min) y del doble (33.32 mL/min).

La Figura 4.24 muestra las curvas generadas por los datos de simulación para la degradación de hemicelulosa para la relación SL-50 a tres velocidades de flujo. Los flujos volumétricos lentos, 8.33 mL/min, mejoran la conversión de hemicelulosa alcanzando valores cercanos a 100%. Por otra parte, los flujos volumétricos de 33.32 mL/min, presentaron conversiones relativamente bajas, aproximadamente de 69%, en tiempos cercanos a 7 minutos de reacción. Sin duda alguna estos resultados fueron superiores a los obtenidos en este trabajo en un reactor batch (30%).

La Figura 4.25 presenta los porcentajes de hemicelulosa convertida para relaciones SL-150 a diferentes velocidades de flujo. Las conversiones de hemicelulosa al final de las simulaciones fueron superiores al 90%. Para un flujo volumétrico de 8.33 mL/min la conversión máxima se aproxima al 100% a tiempos de reacción de 38.5 minutos. Considerando que se tienen tiempos de residencia altos, además de las altas conversiones de hemicelulosa y con la evidencia de la facilidad que tienen los productos de la hidrólisis en descomponerse, se considera poco conveniente manejar flujos volumétricos de 8.33 mL/min en relaciones de SL-150 en condiciones de este reactor, para futuras experimentaciones.

En general, los datos de las simulaciones indicaron altos rendimientos para la conversión de hemicelulosa y tiempos de reacción cortos para la

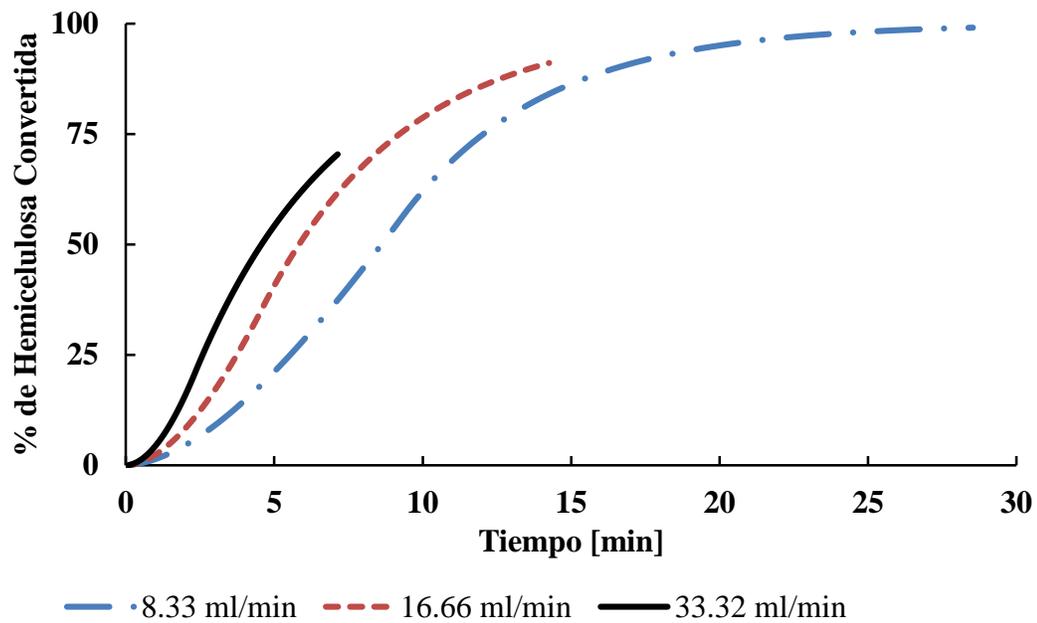


Figura 4.24. Porcentaje de Hemicelulosa Convertida a Diferentes Velocidades de Flujo en Relaciones SL-50.

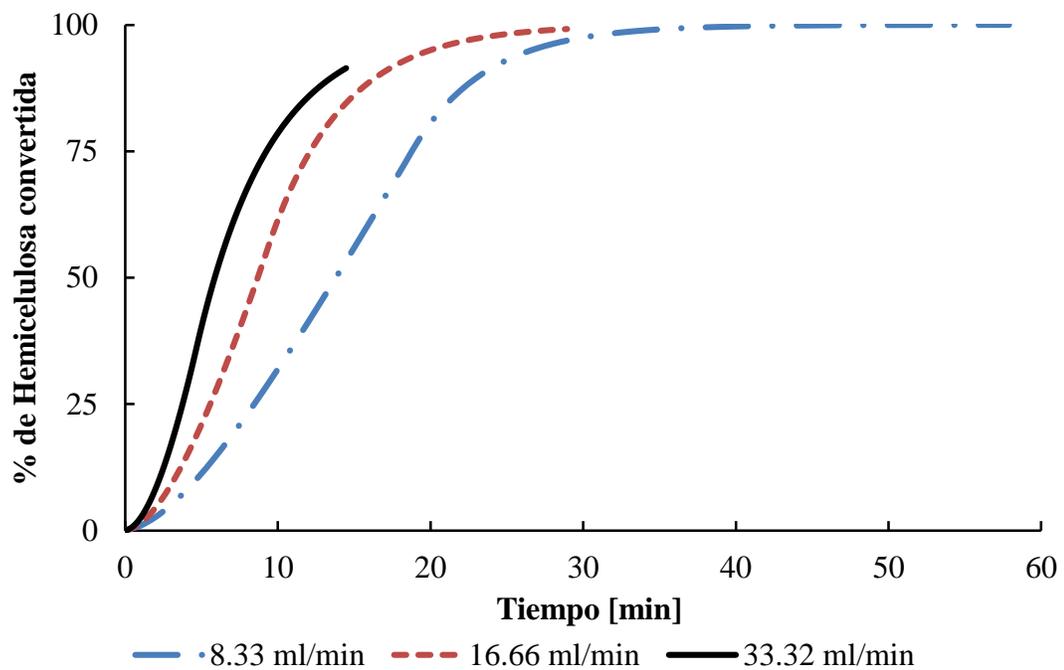


Figura 4.25. Porcentaje de Hemicelulosa Convertida en Simulaciones a Diferentes Velocidades de Flujo en Relaciones SL-150.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

A continuación se presentan las conclusiones de este trabajo de investigación en base a los resultados obtenidos en la serie de experimentos de hidrólisis ácida diluida con el objetivo de encontrar los parámetros cinéticos: Energía de activación y factor pre-exponencial.

1. La composición del tallo de *Ipomoea arborescens* determinada por la técnica de extracciones sucesivas fue de 25.73% Hemicelulosa, 41.47% de Celulosa y 32.8% de Lignina, lo que clasifica a este material como una madera dura.
2. Los resultados de la composición del tallo *Ipomoea arborescens* por la técnica de Análisis Termogravimétrico encontró resultados comparables con la técnica de extracciones sucesivas.
3. Los mejores resultados en las hidrólisis ácidas se encontraron bajo condiciones de temperatura de 160°C, 0.50% w/w de H₂SO₄ y tamaños de partícula menores a 0.595 mm.
4. La selectividad de la hidrólisis se inclina hacia la degradación de celulosa bajo condiciones de ácido a concentraciones mayores de 0.75% y a temperaturas mayores a 160°C.
5. Las condiciones óptimas de temperatura de operación para escalar el proceso de hidrólisis ácida de *Ipomoea arborescens* se encuentran entre 120 y 160°C.

6. Las microscopías electrónicas realizadas a muestras de *Ipomoea arborescens* hidrolizadas a diferentes temperaturas mostraron cambios evidentes en la morfología de las partículas en función de la temperatura, atribuido a la degradación de hemicelulosa.
7. El modelo cinético simplificado predijo de manera adecuada las concentraciones experimentales, presentó buena correlación principalmente entre el rango de 120 y 160°C.
8. Las simulaciones realizadas con un reactor de flujo continuo con diferentes relaciones de sólido-líquido alcanzaron altos porcentajes de degradación de hemicelulosa, mejorando los resultados en batch.
9. La Energía de Activación encontrada es comparable con otras calculadas en trabajos anteriores. *Ipomoea arborescens* presenta Energía de activación más baja ($E_{a1}=100.85$ kJ/mol, $A_1=2.79 \times 10^{10}$ min⁻¹) comparadas con otras especies estudiadas.
10. *Ipomoea arborescens* presenta un área de oportunidad en el ahorro de energía en la etapa de pretratamiento por hidrólisis ácida.

5.2 Recomendaciones

1. En estudios futuros es recomendable monitorear la concentración de xilosa en tiempos superiores a 60 minutos de reacción.
2. Es necesario considerar un estudio de la cinética intrínseca de la reacción y tomar en cuenta la heterogeneidad de la hemicelulosa, considerando las reacciones entre los carbohidratos presentes, lignina y otros componentes de la biomasa.

3. Es recomendable simular el escalamiento en un reactor de flujo haciendo uso de un modelo cinético heterogéneo para la degradación de la hemicelulosa.

4. Realizar fermentaciones del producto hidrolizado

APÉNDICE

Ecuaciones curvas de calibración estándares HPLC Varian

| Estándar Carbohidrato | Ecuación $\left[\frac{g}{L}\right]$ | R ² |
|-----------------------|-------------------------------------|----------------|
| Arabinosa | $y = 12377x + 440188$ | 0.996 |
| Galactosa | $y = 723980x - 8780$ | 1 |
| Glucosa | $y = 1058680x + 73163.8$ | 0.964 |
| Xilosa | $y = 1065420x + 56136$ | 0.983 |
| Manosa | $y = 1273190x + 22054.2$ | 0.979 |

Ecuaciones curvas de calibración estándares HPLC Dionex

| Estándar Carbohidrato | Ecuación [ppm] | R ² |
|-----------------------|--------------------------|----------------|
| Arabinosa | $y = 0.00716x - 0.00524$ | 0.998 |
| Galactosa | $y = 0.00864x - 0.00232$ | 0.997 |
| Glucosa | $y = 0.00828x - 0.00621$ | 0.999 |
| Xilosa | $y = 0.00511x - 0.00357$ | 0.988 |
| Manosa | $y = 0.00451x - 0.00138$ | 0.998 |

Datos Experimentales del Efecto de la Temperatura

| Tiempo | Xilosa [mol/L] | | | | |
|----------------|-----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| minutos | 100°C | 120°C | 140°C | 160°C | 180°C |
| 0 | 0.00021 | 0.00021 | 0.00021 | 0.00021 | 0.00729 |
| 10 | 0.00021 | 0.00162 | 0.00331 | 0.01247 | 0.01118 |
| 20 | 0.00021 | 0.00211 | 0.00334 | 0.01393 | 0.01186 |
| 30 | 0.00021 | 0.00301 | 0.00277 | 0.01557 | 0.01217 |
| 40 | 0.00021 | 0.00270 | 0.00406 | 0.01602 | 0.01122 |
| 50 | 0.00007 | 0.00365 | 0.01049 | 0.01979 | 0.01809 |
| 60 | 0.00240 | 0.00461 | 0.00380 | 0.00938 | 0.01373 |

| Tiempo | Glucosa [mol/L] | | | | |
|----------------|------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| minutos | 100°C | 120°C | 140°C | 160°C | 180°C |
| 0 | 0.00040 | 0.00040 | 0.00298 | 0.00368 | 0.02599 |
| 10 | 0.00040 | 0.00040 | 0.00746 | 0.04436 | 0.03627 |
| 20 | 0.00040 | 0.00040 | 0.01845 | 0.04518 | 0.02417 |
| 30 | 0.00040 | 0.00565 | 0.02372 | 0.04883 | 0.01618 |
| 40 | 0.00238 | 0.00654 | 0.02593 | 0.04760 | 0.01690 |
| 50 | 0.00040 | 0.01077 | 0.03563 | 0.04854 | 0.01252 |
| 60 | 0.00823 | 0.01169 | 0.02903 | 0.05187 | 0.00688 |

Datos Experimentales del Efecto de Tamaño de Partícula

| Tiempo | Xilosa [mol/L] | | | | Equivalente Tyler |
|----------------|-----------------------|--------------|--------------|---------------|------------------------------|
| minutos | 9-12 | 12-20 | 20-28 | 28> | |
| 0 | 0.0005327 | 0.000402 | 0.0011499 | 0.0021058 | |
| 10 | 0.0002354 | 0.0007617 | 0.0008605 | 0.0124548 | |
| 20 | 0.0005276 | 0.0002233 | 0.0062643 | 0.0139218 | |
| 30 | 0.000889 | 0.0009332 | 0.0068063 | 0.0155615 | |
| 40 | 0.0017098 | 0.0022671 | 0.0075855 | 0.0160047 | |
| 50 | 0.0021057 | 0.0046017 | 0.0074574 | 0.0197707 | |
| 60 | 0.0040336 | 0.004372 | 0.0069424 | 0.0093683 | |

| Tiempo | Glucosa [mol/L] | | | | Equivalente Tyler |
|---------------|------------------------|--------------|--------------|---------------|------------------------------|
| [min] | 9-12 | 12-20 | 20-28 | 28> | |
| 0 | 0.0022343 | 0.0066305 | 0.0060367 | 0.0036814 | |
| 10 | 0.00399 | 0.0142201 | 0.0224742 | 0.0443201 | |
| 20 | 0.0153199 | 0.0294845 | 0.0532325 | 0.0451425 | |
| 30 | 0.0297778 | 0.0265979 | 0.0658771 | 0.0487882 | |
| 40 | 0.0267619 | 0.036167 | 0.0737988 | 0.0475542 | |
| 50 | 0.0433638 | 0.0448381 | 0.0668186 | 0.048499 | |
| 60 | 0.0374085 | 0.0429374 | 0.0612883 | 0.0518287 | |

Datos Experimentales del efecto de la Concentración de Ácido

| Tiempo | Xilosa [mol/L] | | | | w/w |
|---------------|-----------------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| [min] | 0.25% | 0.50% | 0.75% | 1.00% | |
| 0 | 0.00269 | 0.00023 | 0.00844 | 0.00421 | |
| 10 | 0.00247 | 0.01245 | 0.01734 | 0.00655 | |
| 20 | 0.00393 | 0.01392 | 0.01734 | 0.02043 | |
| 30 | 0.00453 | 0.01556 | 0.01544 | 0.02105 | |
| 40 | 0.00348 | 0.01600 | 0.01856 | 0.01673 | |
| 50 | 0.00444 | 0.01977 | 0.00981 | 0.01711 | |
| 60 | 0.00453 | 0.00937 | 0.01031 | 0.01771 | |

| Tiempo | Glucosa [mol/L] | | | | w/w |
|---------------|------------------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| [min] | 0.25% | 0.50% | 0.75% | 1.00% | |
| 0 | 0.00282 | 0.00368 | 0.06149 | 0.06468 | |
| 10 | 0.01877 | 0.04432 | 0.07688 | 0.06249 | |
| 20 | 0.04313 | 0.04514 | 0.06487 | 0.06745 | |
| 30 | 0.04232 | 0.04879 | 0.06280 | 0.05977 | |
| 40 | 0.04117 | 0.04755 | 0.06219 | 0.04758 | |
| 50 | 0.05125 | 0.04850 | 0.04028 | 0.04551 | |
| 60 | 0.04441 | 0.05183 | 0.04214 | 0.04729 | |

BIBLIOGRAFÍA

- A. Pessoa, I.M. Mancilha, Sato S. 1997. Acid Hydrolysis of Hemicellulose from Sugarcane Bagasse. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 14(3).
- Bienkowski PR, Ladish MR, Voloch M, Tsao GT. 1984. Acid Hydrolysis of Pretreated Lignocellulose from Corn Residue. *Biotechnology and Bioengineering Symposium*. p 511-524.
- Brennan M, Wyman CE. 2004. Initial Evaluation of Simple Mass Transfer Models to Describe Hemicellulose Hydrolysis in Corn Stover. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 113-116:965-976.
- Canettieri EV, Rocha Gd, Carvalho JAd, Silva JBdAe. 2006. Optimization of acid hydrolysis from the hemicellulosic fraction of "*Eucalyptus grandis*" residue using response surface methodology. *Bioresource Technology* 98(2007):422–428.
- Canettieri EV, Rocha GJM, Jr. JAC, Silva JBA. 2007. Evaluation of the Kinetics of Xylose Formation from Dilute Sulfuric Acid Hydrolysis of Forest Residues of "*Eucalyptus grandis*". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46(7):1938-1944.
- Dewes T, Hunsche E. 1998. Composition and Microbial degradability in the soil of farmyard manure from ecologically-managed farms. *Biology, Agriculture and Horticulture* 16:251-268.
- Drapcho CM, Nhuan NP, Walker TH. 2008. *Biofuel Engineering Process Technology*: McGraw-Hill.
- Eggeman T, Elander RT. 2005. Process and Economic Analysis of Pretreatment Technologies *Bioresource Technology* 96(18):2019-2025.
- Gašparovič L, Koreňová Z, Jelemenský L. 2010. Kinetic study of wood chips decomposition by TGA. *Chemical Papers* 64 (2):174–181.

- H.Congreso. 2008. Ingresos de Organismos y Empresas según Entidad 1980-2008. In: Públicas CdEdIF, editor: H. Congreso de la Unión. Cámara de Diputados.
- Jacobsen SE, Wyman CE. 2000. Cellulose and Hemicellulose Hydrolysis Models for Application to Current and Novel Pretreatment Processes. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 84-86:81-96.
- Jacobsen SE, Wyman CE. 2002 Xylose Monomer and Oligomer Yields for Uncatalyzed Hydrolysis of Sugarcane Bagasse Hemicellulose at Varying Solids Concentration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41:1454-1461.
- Katzen R, Schell. DJ. 2006. Biorefineries. *Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions.* Kamm B, Gruber PR, Dyne DLV, editors: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 129-130 p.
- Katzen R. , Schell. DJ. 2006. In: Kamm B, Gruber PR, Dyne DLV, editors. *Biorefineries. Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.* p 129-130.
- Kim SB, Lee YY. 1987. Kinetics in Acid-Catalyzed Hydrolysis of Hardwood Hemicellulose. *Biotechnology and Bioengineering Symposium* 17:71-84.
- Laxman R. S., Lachke. AH. 2009. Bioethanol from Lignocellulosic Biomass Part I: Pretreatment of the Substrates. In: Pandey A, editor. *Handbook of Plant-Based Biofuels: CRC Press. Taylor & Francis Group.* p 124-136.
- Lee S, Speight J, Loyalka S. 2007a. Ethanol from Lignocellulosics. In: Lee S, editor. *Handbook of Alternative Fuel Technologies: CRC Press Taylor & Francis Group.* p 350-354.
- Lee S, Speight J, Loyalka S. 2007b. Ethanol from Lignocellulosics. In: Lee S, editor. *Handbook of Alternative Fuel Technologies: CRC Press Taylor & Francis Group.* p 353-354.
- Lee YY, Iyer P, Torget RW. 1999. Dilute-Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass. In: Scheper T, editor. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology. Berlin: Springer Berlin / Heidelberg.* p 94-114.

- Liao W, Liu Y, Wen Z, Frear C, Chen S. 2006. Studying the effects of reaction conditions on components of dairy manure and cellulose accumulation using dilute acid treatment. *Bioresource Technology* 98(2006):1992–1999.
- Lynd LR. 1996. Overview and Evaluation of Fuel Ethanol from Cellulosic Biomass: Technology, Economics, the Environment, and Policy. *Annual Review of Environment and Resources* 21:403-465.
- Maloney M, Chapman T, Baker A. 1986. An Engineering Analysis of the Production of Xylose by Dilute Acid Hydrolysis of Hardwood Hemicellulose. *Biotechnology Progress* 2(4):192-202.
- Martines-Filho J., H.L. Burnquist, Vian C. 2006. Bioenergy and the rise of sugarcane-based ethanol in Brazil. *Choices* 21(2):91.
- McMillan JD. 1994. Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production. In: Symposium SACS, editor. Washington DC: American Chemical Society.
- Mehlberg R, Tsao GT. 1979. Low Liquid Hemicellulose Hydrolysis of Hydrochloric Acid. 178th ACS National Meeting. Washington, DC.
- Meyer SA, Bertelsen CD, VanDevender TR. 2006-2009. Research in the Sierra Madre Occidental of Eastern Sonora, Mexico: Hummingbird Plants of Tropical Deciduous Forest. Arizona-Sonoran Desert Museum.
- Millet MA, Baker AJ, Scatter LD. 1976. Physical and chemical pretreatment for enhancing cellulose saccharification. *Biotechnology and Bioengineering Symposium* 6:125-153.
- Mosier N, Wyman C, Dale B, Elander R, Lee YY, Holtzapple M, Ladisch M. 2004. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 96(2005):673–686.
- Mousdale DM. 2008. Chemistry, Biochemistry, and Microbiology of Lignocellulosic Biomass. *Biofuels. Biotechnology, Chemistry, and Sustainable Development*: Taylor & Francis Group. p 49-86.
- Murphy JD, McCarthy K. 2004. Ethanol Production From Energy Crops and Wastes for use as a Transport Fuel in Ireland. *Applied Energy* 82(2005):148-166.

- Neureiter M, Danner H, Fruhauf S, Kromus S, Thomasser C, Braun R, Narodoslowsky M. 2003. Dilute acid hydrolysis of presscakes from silage and grass to recover hemicellulose-derived sugars. *Bioresource Technology* 92(2004):21-29.
- NREL. 2008. Standard Biomass Analytical Procedures. Biomass Research: National Renewable Energy Laboratory.
- Ramos LP. 2003. The Chemistry Involved in the Steam Treatment of Lignocellulosic Materials *Química Nova* 26(6):863-871.
- Reshamwala S, Shawky BT, Dale BE. 1995. Ethanol production from enzymatic hydrolysates of AFEX-treated coastal Bermuda grass and switchgrass. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 51/52:43-55.
- Rose J, Hadfield K, Labavitch J, Bennett A. 1998. Temporal Sequence of Cell Wall Disassembly in Rapidly Ripening Melon Fruit1. *Plant Physiology* 117:345-361.
- Rowell RM, editor. 2005. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*: Taylor and Francis Group.
- S.Cheung, B.Anderson. 1997. Laboratory investigation of ethanol production from municipal primary wastewater. *Bioresource Technology* 59:81-96.
- Saeman JF. 1945. Kinetics of wood saccharification hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute-acid at high temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37:43-52.
- Saha BC. 2003. Hemicellulose bioconversion. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 30:279–291.
- Sánchez G, Pilcher L, Roslander C, Modig T, Galbe M, Liden G. 2004. Dilute-Acid Hydrolysis for Fermentation of the Bolivian straw Material Paja Brava. *Bioresource Technology* 93:249-256.
- Sun Y, Cheng J. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology* 83 (2002):1-11.
- Tsai CS. 2007. *Biomacromolecules. Introduction to Structure, Function and Informatics*: JOHN WILEY & SONS, INC.

- Turley DB. 2008. The Chemical Value of Biomass. In: Clark J, Deswarte F, editors. Introduction to Chemicals from Biomass: John Wiley and Sons, Ltd, Publication. p 34-35.
- Turner R, Bowers J, Burguess T. 1995. Sonoran Desert Plants: An Ecological Atlas. Tucson: The University of Arizona Press.
- UNFCCC. 1998. Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. In: Change UNFCCoC, editor: 1998.
- Yang H, Yan R, Chen H, Lee D, Zheng C. 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. Fuel 86:1781-1788.
- Yat SC. 2006. Kinetic Characterization for Pretreatment of Timber Varieties and Switchgrass using Diluted Acid Hydrolysis: Michigan Technological University.