



UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

ESTUDIO CINÉTICO DE LA FORMACIÓN DE XILOSA
POR HIDRÓLISIS CON ÁCIDO SULFÚRICO DILUIDO
DE *CENCHRUS CILIARIS*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

PRESENTA:

KAREEN KRIZZAN ENCINAS SOTO

HERMOSILLO, SONORA

NOVIEMBRE 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

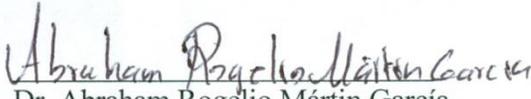
APROBACION DEL JURADO

de la tesis presentada por:

Kareen krizzan Encinas Soto

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

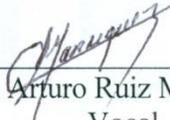
21 Oct. 2010
Fecha


Dr. Abraham Rogelio Martín García
Presidente

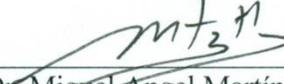
21 Oct. 2010
Fecha


Dr. Manuel Pérez Tello
Secretario

21 Oct. 2010
Fecha


M.C. Arturo Ruiz Manríquez
Vocal

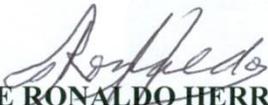
21 Oct. 2010
Fecha


Dr. Miguel Ángel Martínez Téllez
Sinodal Externo

UNIVERSIDAD DE SONORA
AUTORIZACION DEL EXAMEN DE GRADO

Noviembre 8, de 2010.

Por la presente se hace constar que el estudiante **KAREEN KRIZZAN ENCINAS SOTO**, 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. JOSÉ RONALDO HERRERAURBINA
COORDINADOR
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

RESUMEN

El objetivo de esta investigación fue determinar las velocidades de formación de xilosa durante el proceso de hidrólisis de *Cenchrus ciliaris* con ácido sulfúrico diluido, conocido como zacate buffel. Se realizaron hidrólisis ácidas en un reactor a diferentes temperaturas con ácido sulfúrico diluido. Fue monitoreado de forma continua el proceso de hidrólisis ácida, tomando muestras en intervalos de 10 minutos durante una hora de reacción. Además fue estudiado los efectos de la concentración de ácido, tamaño de partícula y temperatura en un reactor tipo batch. Se realizaron curvas de calibración de estándares de xilosa, glucosa, y arabinosa para cuantificar los carbohidratos obtenidos en hidrólisis, y una curva de calibración de estándar de furfural para cuantificar este producto de degradación.

Las soluciones de ácido sulfúrico utilizadas fueron soluciones con concentraciones de ácido 0.05 y 0.15 M, obteniendo mejores resultados a concentraciones de 0.15 M. Los tamaños de partícula evaluados fueron de 0.147 mm – 0.173 mm y tamaños menores de 0.053 mm, encontrando mejores porcentajes de hidrólisis en partículas con tamaños menores de 0.053 mm. Se realizaron hidrólisis a temperaturas de 120, 135 y 150 °C para ambos tamaños de partícula logrando la degradación total de hemicelulosa a 150 °C.

Utilizando el modelo pseudohomogéneo, el proceso de hidrólisis ácida de hemicelulosa y formación de xilosa para un tamaño de partícula 0.147 – 0.173 mm fue calculado que la energía de activación involucrada fue de 119.61 kJ/mol y el factor preexponencial de $7.78329 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$ cuando la concentración de ácido sulfúrico fue de 0.05 M. La energía de activación asociada fue de 42.47 kJ/mol y el factor preexponencial de $9.72078 \times 10^{-09} \text{ min}^{-1}$ al utilizar una concentración de ácido sulfúrico de 0.15 M y el tamaño de partícula de 0.147-0.173 mm. Para el proceso de hidrólisis ácida de hemicelulosa y formación de xilosa para un tamaño de partícula menor a 0.053 mm la energía de activación asociada fue de 97.99 kJ/mol y el factor preexponencial de $13.677254027 \times 10^{09} \text{ min}^{-1}$ cuando la

concentración de ácido sulfúrico fue de 0.05 M. La energía de activación asociada fue de 24.78 kJ/mol y el factor preexponencial de $8.166169913 \text{ min}^{-1}$ al utilizar una concentración de ácido sulfúrico de 0.15 M y tamaño de partícula menor de 0.053 mm.

Con el objetivo de modelar la hidrólisis de hemicelulosa con un modelo que describa el proceso de acuerdo a su naturaleza heterogénea, fue desarrollado el modelo heterogéneo, el cual considera la hemicelulosa formada por bloques de glucosa, xilosa y arabinosa que reaccionan a diferente velocidad, una reacción sólido-líquido irreversible, sistema isotérmico, partículas sólidas no porosas de geometría uniforme, volumen constante y no existencia de resistencia a la transferencia de masa. La reacción se lleva a cabo en dos etapas, en la primera el ión H^+ ataca a la hemicelulosa formando un complejo sólido (HemicelulosaH^+)*, después este complejo interacciona con una molécula de agua y libera la xilosa al seno del fluido y regenera el ácido H^+ . Este modelo fue aplicado a la parte lineal de las gráficas de concentración de xilosa en mol/L contra tiempo, y esta parte lineal fue observada a las temperaturas de 120 °C. De esta forma fue calculado un valor de la constante cinética intrínseca para la formación de xilosa de $2.20 \times 10^{-8} \text{ m/min}$ con una desviación estándar de $0.48 \times 10^{-8} \text{ m/min}$; representativo de los experimentos realizados a 120°C a ambas concentraciones de ácido y del experimento realizado a esta temperatura con una concentración de ácido de 0.15 M y un tamaño de partícula de 0.147-0.173 mm. Una vez analizados los coeficientes de correlación, se concluye que el modelo heterogéneo desarrollado describe de forma adecuada los resultados experimentales de formación de xilosa a 120°C.

ABSTRACT

The objective of this study was to determine the formation rates of xylose during a dilute sulfuric acid hydrolysis of *Cenchrus ciliaris*, known as buffelgrass. Acid hydrolysis experiments were done in a reactor at different temperatures using dilute sulfuric acid. The acid hydrolysis process was monitored continuously, taking samples in 10 minute intervals during one hour of reaction time. The effects of acid concentration, particle size and temperature were studied; the reactor was batch-type. A series of calibration curves of xylose, glucose and arabinose standards were made, in order to quantify the carbohydrates produced in hydrolysis, also a calibration curve for the degradation product furfural was made for its quantification.

The concentrations of sulfuric acid used were 0.05 M and 0.15 M, obtaining best results at concentrations of 0.15 M. The evaluated particle sizes were of 0.147 mm – 0.173 mm and sizes smaller than 0.053 mm, showing best results of hydrolysis percentage in particle size smaller than 0.053 mm. Hydrolysis were realized at temperature values of 120, 130 and 150 °C for both particle sizes achieving total degradation of hemicelluloses at 150 °C.

Using the pseudohomogeneous model the process of acid hydrolysis of hemicellulose and formation of xylose for a particle size of 0.147 – 0.173 mm, the activation energy involved was calculated, giving a value of 119.61 kJ/mol, and the preexponential factor of $7.78329 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$ using a sulfuric acid concentration of 0.05 M. The activation energy was 42.47 kJ/mol and the preexponential factor was $9.72078 \times 10^{-9} \text{ min}^{-1}$ for a sulfuric acid concentration of 0.15 M and particle size of 0.147 – 0.173 mm. For a particle size smaller than 0.053 mm in the process of acid hydrolysis of hemicellulose and formation of xylose, the activation energy involved was 97.99 kJ/mol and the preexponential factor was $13.677254027 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$ for sulfuric acid concentrations of 0.05 M. The activation energy involved was 24.78 kJ/mol and the preexponential factor was $8.166169913 \text{ min}^{-1}$ for sulfuric acid concentrations of 0.15 M and particle size smaller than 0.053 mm.

In order to model the hydrolysis of hemicellulose with a model that describes the process according to its heterogeneous nature, an heterogeneous model was developed, which takes the considerations of the hemicellulose as being blocks of glucose, xylose and arabinose that react at different rate, an irreversible solid-liquid reaction, an isothermal system, solid non-porous particles of uniform geometry, constant volume and non-existent mass transfer resistance. The reaction is carried out in two stages, in the first stage the ion H^+ attacks the hemicellulose forming a solid complex $(HemicelluloseH^+)^*$, subsequently this complex interacts with a water molecule and liberates the xylose into the fluid bulk while regenerating H^+ ions. This model was applied to the linear part of the xylose concentration in mol/L vs. time curves; this linear part was observed at temperature of 120 °C. Thus a value of the intrinsic kinetic constant for the formation of xylose was calculated, $2.20 \times 10^{-8} \text{ m/min}$ with a standard deviation of $0.48 \times 10^{-8} \text{ m/min}$; this values represent the experiments realized at 120 °C using two sulfuric acid concentrations as well as an experiment at 120 °C with an acid concentration of 0.15 M and particle size of 0.147 – 0.153 mm. Once the correlation coefficients were analyzed, it was concluded that the developed heterogeneous model describes the experimental results of xylose formation at 120 °C adequately.

DEDICATORIAS

A Dios.

Por permitirme llegar a este momento tan especial en mi vida. Por los triunfos y los momentos difíciles que me han enseñado a valorarte cada día más.

A ti Madre.

Por haberme educado y soportar mis errores. Gracias a tus consejos, por el amor que siempre me has brindado, por cultivar e inculcar ese sabio don de la responsabilidad y contagiarme de sus mayores fortalezas. ¡Gracias por darme la vida! ¡Te quiero mucho!

A ti Padre.

Por enseñarme a ponerme pasos fijos para alcanzar mis metas. A quien le agradezco el cariño, la comprensión, la paciencia y el apoyo que me brindó para culminar mis estudios.

A mis Hermanos.

Alejandro y *Alexis* porque siempre he contado con ellos para todo, gracias a la confianza que siempre nos hemos tenido; por el apoyo y amistad incondicional. ¡Gracias!

A mis maestros.

Gracias por su tiempo, por su apoyo así como por la sabiduría que me transmitieron en el desarrollo de mi formación profesional, en especial: al *Dr. Abraham Rogelio Martín García* por haber guiado el desarrollo de este trabajo brindando su apoyo incondicional a pesar de momentos difíciles y llegar a la culminación de esta investigación con éxito, al *Dr. Manuel Pérez Tello* por su apoyo ofrecido en cada momento de esta tesis; al *M. C. Arturo Ruiz Manríquez* por su tiempo compartido y por impulsar el desarrollo de nuestra formación profesional, así como al *Dr. Miguel Ángel Martínez Téllez*. Formamos un gran equipo.

A ti Esposo.

De manera especial quiero darle las gracias a mi esposo *Hiram* por ser el impulso más grande para continuar mi preparación profesional. Gracias por apoyarme en todo momento y respetar todas mis decisiones.

A la *Universidad de Sonora* y en especial al *Posgrado en Ciencias de la Ingeniería* quienes me brindaron la oportunidad de formar parte de él y ser el vínculo con *CONACYT*, a quien agradezco el apoyo económico recibido durante esta investigación. ¡Gracias!

TABLA DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN	iv
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABLAS	xiii
CAPÍTULO 1	1
1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo General	3
1.2.2 Objetivos Específicos	4
CAPÍTULO 2	5
2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Propiedades del Combustible Bioetanol	5
2.2 Productores de Etanol	6
2.3 Materia Prima para Producción de Etanol	9
2.3.1 Biomasa Lignocelulósica	9
2.3.2 Celulosa	9
2.3.3 Hemicelulosa	10
2.3.4 Xilosa	10
2.3.5 Lignina	11
2.4 Procesamiento de Materiales Lignocelulósicos para Bioetanol	11
2.4.1 Pretratamiento	11
2.4.2 Sistemas de Flujo	14
2.4.3 Flujo Parcial	14
2.4.4 Agua con pH Controlado	14
2.4.5 Explosión de Fibra con Amoníaco	15
2.4.6 Percolación de Amoníaco Reciclado	16
2.4.7 Pretratamiento con Cal	16
2.4.8 Explosión de CO ₂	17
2.4.9 Hidrólisis Alcalina	17
2.4.10 Hidrólisis con Ácido Diluido	18
2.5 <i>Cenchrus ciliaris</i>	20
2.6 Modelos Cinéticos de Formación de Xilosa	23
2.6.1 Modelo Cinético Pseudohomogéneo Utilizado	27

CAPÍTULO 3	29
3 MATERIALES Y MÉTODOS	29
3.1 Metodología	29
3.1.1 Materiales	29
3.2 Preparación de Materia Prima	29
3.2.1 Recolección de Buffel	30
3.2.2 Secado	30
3.2.3 Reducción de Tamaño	30
3.2.4 Tamizado	32
3.3 Hidrólisis con Ácido Sulfúrico Diluido	34
3.3.1 Diseño de Experimentos	34
3.3.2 Reacciones de Hidrólisis	36
3.4 Análisis de Muestras	39
3.4.1 Preparación de Muestras	39
3.4.2 HPLC	39
CAPÍTULO 4	45
4 RESULTADOS Y DISCUSION	45
4.1 Estimación de Composición de Hemicelulosa	45
4.2 Efectos de Tamaño de Partícula	51
4.3 Efectos de Concentraciones de Ácido	63
4.4 Efectos de Temperatura	75
4.5 Determinación de Parámetros Cinéticos por el Modelo Pseudohomogéneo	83
4.6 Efecto de la Concentración del Ácido en el Modelo Heterogéneo	90
4.7 Análisis de Resultados Mediante el Modelo Heterogéneo	96
4.7.1 Microscopias de <i>Cenchrus ciliaris</i>	99
4.7.2 Área superficial	102
4.7.3 Régimen Cinético	104
4.7.4 Calculo del Coeficiente de correlación	106
4.7.5 Determinación de constantes intrínsecas de formación de xilosa	106
CAPÍTULO 5	113
5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	113
5.1 Conclusiones	113
5.2 Recomendaciones	115
6 APENDICE	116
A. Curvas de Calibración	116
B. Datos experimentales	122
C. Valores de k_1 , k_2 y Coeficientes de Correlación	126
D. Desarrollo del Modelo Heterogéneo de Formación de Xilosa	127
7 BIBLIOGRAFIA	132

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
2.1.	Imagen del <i>Cenchrus Ciliaris</i>	21
2.2.	Esquema de formación de Xilosa	24
3.1.	<i>Cenchrus Ciliaris</i> extraído del pastizal	30
3.2.	<i>Cenchrus Ciliaris</i> preparado para etapa molienda.	31
3.3.	<i>Cenchrus Ciliaris</i> pulverizado	31
3.4.	Controlador Parr y Reactor Parr de Alta Presión	38
3.5.	Sistema HPLC isocrático	41
3.6.	Sistema HPLC Varian ProStar	43
3.7.	Cromatograma y reporte generado por Integrador Shimadzu C-R3A	44
4.1.	Efecto del tamaño de partícula a 120°C y 0.05M H ₂ SO ₄	52
4.2.	Efecto del tamaño de partícula a 120°C y 0.15M H ₂ SO ₄	54
4.3.	Efecto del tamaño de partícula a 135°C y 0.05M H ₂ SO ₄	56
4.4.	Efecto del tamaño de partícula a 135°C y 0.15M H ₂ SO ₄	58
4.5.	Efecto del tamaño de partícula a 150°C y 0.05M H ₂ SO ₄	60
4.6.	Efecto del tamaño de partícula a 150°C y 0.15M H ₂ SO ₄	62
4.7.	Efecto de concentración de ácido (0.147 – 0.173 mm, 120 °C)	64
4.8.	Efecto de concentración de ácido (0.053 mm, 120 °C)	66
4.9.	Efecto de concentración de ácido (0.147 – 0.173 mm, 135 °C)	68
4.10.	Efecto de concentración de ácido (0.053mm, 135 °C)	70
4.11.	Efecto de concentración de ácido (0.147 – 0.173 mm, 150 °C)	72
4.12.	Efecto de concentración de ácido (0.053 mm, 150 °C)	74
4.13.	Efecto de temperatura (0.147 - 0.173 mm, 0.05 M H ₂ SO ₄)	76
4.14.	Efecto de temperatura (0.147 - 0.173 mm, 0.15 M H ₂ SO ₄)	78
4.15.	Efecto de temperatura (0.053 mm, 0.05 M H ₂ SO ₄)	80
4.16.	Efecto de temperatura (0.053 mm, 0.15 M H ₂ SO ₄)	82
4.17.	Cálculo de Energía de Activación (0.147 – 0.173 mm, 0.05 M H ₂ SO ₄)	84

4.18.	Cálculo de Energía de Activación (0.147 – 0.173 mm, 0.15 M H ₂ SO ₄)	85
4.19.	Cálculo de Energía de Activación (0.053 mm, 0.05 M H ₂ SO ₄)	86
4.20.	Cálculo de Energía de Activación (0.053 mm, 0.15 M H ₂ SO ₄)	87
4.21.	Efecto de concentración de ácido en tamaño de partícula de 0.053 mm	94
4.22.	Efecto de concentración de ácido en tamaño de partícula de 0.147-0.173 mm	95
4.23.	Idealización conceptual de la estructura de Hemicelulosa	97
4.24.	Microscopia de <i>Cenchrus ciliaris</i> antes del pretratamiento	100
4.25.	Microscopia de <i>Cenchrus ciliaris</i> después del pretratamiento	101
4.26.	Efecto de agitación a 120°C (0.147 – 0.173 mm, 0.05M H ₂ SO ₄)	105
4.27.	Modelo heterogéneo (120°C, 0.147 – 0.173 mm, 0.05M H ₂ SO ₄)	108
4.28.	Modelo heterogéneo (120°C, 0.053 mm, 0.05M H ₂ SO ₄)	109
4.29.	Modelo heterogéneo (120°C, 0.147 – 0.173 mm, 0.15M H ₂ SO ₄)	110
4.30.	Modelo heterogéneo (120°C, 0.053 mm, 0.15M H ₂ SO ₄)	111
A.1.	Grafica de la Curva de calibración de Glucosa	117
A.2.	Grafica de la Curva de calibración de Xilosa	118
A.3.	Grafica de la Curva de calibración de Arabinosa	119
A.4.	Grafica de la Curva de calibración de Furfural	120

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
2.1.	Producción anual de Etanol	8
2.2.	Métodos de Pretratamientos	13
2.3.	Composición celulosa, lignina y hemicelulosa de forrajes	22
3.1.	Tamices seleccionados en la clasificación de tamaño de partícula	33
3.2.	Diseño de Experimentos	35
4.1.	Concentraciones molares de carbohidratos en hidrólisis a 120° C	47
4.2.	Fracciones molares de carbohidratos detectados a 120°C	48
4.3.	Pesos Moleculares de glucosa, xilosa y arabinosa	48
4.4.	Parámetros k_1 y E_a de formación de xilosa de tamaño de 0.147-0.173 mm	88
4.5.	Parámetros k_1 y E_a de formación de xilosa de un tamaño de 0.053 mm	89
4.6.	Resultados del efecto de concentración de ácido	91
4.7.	Datos para calcular el efecto de ácido	93
4.8.	Análisis de Área Superficial	103
4.9.	Constantes intrínsecas de formación de xilosa	107
4.10.	Correlación de xilosa experimental y predicha por el modelo heterogéneo	112
B.1.	Diseño experimental	122

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

El consumo de combustibles fósiles por la sociedad actual está generando efectos relacionados con el cambio climático. Para contrarrestar esta tendencia, esfuerzos a nivel mundial tratan de desarrollar tecnologías para satisfacer a la sociedad actual, minimizando los efectos nocivos al medio ambiente. Para satisfacer las necesidades de energía eléctrica existen programas de investigación e implementación de uso de energía solar, eólica, operación de termoeléctricas alimentadas con un porcentaje de combustible fósil y el resto por biomasa, y termoeléctricas alimentadas únicamente con biomasa. Para satisfacer las necesidades de combustible para autotransporte existen programas de investigación para producción de biodiesel y etanol; siendo el biodiesel destinado a motores diesel y el etanol destinado a motores de gasolina. Etanol presenta ciertas ventajas ambientales sobre la gasolina; en el ámbito de la emisión de gases efecto invernadero [1]. Pero los beneficios ambientales que el etanol posee se ven disminuidos cuando se cuestiona el origen de la materia prima necesaria para su fabricación. Actualmente algunos países, como Estados Unidos y Brasil, producen etanol para substituir en cierto grado el consumo de gasolina. Estados Unidos emplea maíz [2] y Brasil caña de azúcar [3] en la producción de etanol. El uso de maíz y caña de azúcar como materia prima para etanol, pone en riesgo el abastecimiento de estos productos y sus derivados para consumo humano. Por lo anterior, si se desea aprovechar las ventajas ambientales de etanol producido a partir de biomasa es necesario contar con materias primas que no comprometan el abastecimiento de alimentos a la humanidad [4].

La alternativa en investigación a nivel mundial, que podría permitir producir etanol sin poner en riesgo la alimentación del ser humano, es el uso de materiales lignocelulósicos.

Los materiales lignocelulósicos son plantas o restos de plantas. La composición principal de los materiales lignocelulósicos son lignina, celulosa y hemicelulosa. Celulosa y hemicelulosa al ser hidrolizadas liberan carbohidratos, de los cuales es posible obtener etanol por medio de la fermentación. Los materiales lignocelulósicos estudiados a nivel mundial son los materiales abundantes en la región de estudio. Por tal razón, se utilizan residuos de maíz en los estados productores de maíz, madera en las regiones con bosques y pastos en sabanas. El objetivo de seleccionar la materia prima de esta manera es para asegurar el suministro de esta y por una razón social: generar empleos en el área. En esta línea de pensamiento, se propone estudiar como materia prima para la obtención de etanol la especie de pasto denominada *Cenchrus ciliaris*. De acuerdo a información oficial (SAGARPA) referente al sur del estado de Sonora cuenta con 148 mil hectáreas de la especie *Cenchrus ciliaris*, también conocida como zacate buffel. Las estrategias de estudio de *Cenchrus ciliaris* como materia prima para producir etanol son: a) hidrólisis de la hemicelulosa para liberación de celulosa y carbohidratos, b) hidrólisis de celulosa para liberación de glucosa y c) fermentación. La composición de esta planta es lignina 5.3%, celulosa 35.3% y hemicelulosa 31.8% en peso [5]. Las fibras de hemicelulosa en los tejidos de zacate buffel cubren el complejo de fibras formado por lignina y celulosa. Para acceder a la celulosa, la cual es un polímero de glucosa, es necesario en una primera etapa degradar la hemicelulosa. Entre las tecnologías existentes para la degradación de hemicelulosa está la hidrólisis ácida. Siendo esto último, la hidrólisis ácida de hemicelulosa, el tema en el cual se centra esta investigación. Como producto de esta hidrólisis se obtiene una mezcla de carbohidratos como glucosa, arabinosa y xilosa, entre otros [6] -de los cuales xilosa es producido en mayor cantidad- y el complejo de fibras ligno-celulósicas.

La hidrólisis ácida de la hemicelulosa consiste en poner en contacto el material sólido con una solución acuosa ácida, típicamente de H_2SO_4 . La operación se lleva a cabo en autoclaves de alta presión y temperaturas del orden de 100 a 160 °C. Aunque los mecanismos de la hidrólisis ácida de la hemicelulosa son complejos y dependen fuertemente del material tratado, es ampliamente aceptado que el proceso es catalizado por los iones H^+ de la solución acuosa, los cuales atacan los enlaces glucosídicos de la

hemicelulosa, produciendo oligómeros en la matriz del sólido. Dichos oligómeros reaccionan a su vez con las moléculas de agua para liberar carbohidratos y regenerar los iones H^+ hacia la solución. Por lo tanto, la hidrólisis ácida de hemicelulosa es de naturaleza heterogénea, dado que la hemicelulosa forma parte de la biomasa sólida y el ion H^+ se encuentra en solución acuosa. Siendo uno de los objetivos de esta investigación obtener el modelo heterogéneo del sistema y comparar sus predicciones con el modelo pseudohomogéneo de reacción.

La determinación de los parámetros cinéticos de la hidrólisis ácida de la hemicelulosa de *Cenchrus ciliaris* tiene como finalidad desarrollar un modelo que considere la degradación de este compuesto estructural, correlacionándolo con la formación de xilosa. A su vez el modelo describirá la degradación subsecuente de xilosa. Este carbohidrato por efecto de la temperatura y concentración de ácido es degradado a furfural. Los parámetros cinéticos (energía de activación, factor preexponencial, orden de reacción respecto al ácido) proporcionaran la información necesaria para calcular la constante de velocidad de degradación de hemicelulosa a xilosa y la constante de velocidad de degradación de xilosa a furfural en un amplio rango de temperaturas. Como resultado del análisis de los datos experimentales se obtendrá información acerca de las condiciones bajo las cuales el porcentaje de hemicelulosa degradada aumenta (Temperatura, concentración de ácido, tamaño de partícula); lo cual será el punto de partida de investigaciones futuras para hidrolizar la celulosa del complejo ligno-celulósico.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Determinación de los parámetros cinéticos de formación de xilosa durante el proceso de hidrólisis de *Cenchrus ciliaris* con ácido sulfúrico diluido.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Cuantificar e identificar los carbohidratos de 5 y 6 carbonos producidos por hidrólisis de la hemicelulosa contenida en el zacate buffel.
- Determinar las condiciones de operación que incrementen el porcentaje de hemicelulosa hidrolizada.
- Determinar el modelo que describe el proceso de hidrólisis para esta especie.
- Evaluar los parámetros cinéticos y/o de transferencia de masa involucrados en el modelo.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Propiedades del Combustible Bioetanol

El bioetanol (alcohol etílico, alcohol de grano, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ o ETOH) es un biocombustible líquido que puede ser producido a partir de varias materias primas de biomasa y por diferentes tecnologías de conversión [7]. El bioetanol es un combustible alternativo atractivo porque es un recurso renovable de base biológica y se oxigena lo cual proporciona el potencial para reducir las emisiones de partículas en los motores de encendido por compresión [8]. Sin embargo, la producción de etanol del maíz provoca más erosión del suelo y se utiliza más fertilizante de nitrógeno que en cualquier otro cultivo crecido. Estas dos limitaciones ambientales también se aplican a la producción de etanol a partir de caña de azúcar en Brasil [9].

El bioetanol tiene un número de octano más alto, más amplios límites de inflamabilidad y mayores calores de vaporización que la gasolina. Estas propiedades permiten una mayor relación de compresión y menor tiempo de quemado que conducen a ventajas en la eficiencia teórica sobre la gasolina en un motor de combustión interna [10].

El etanol es un combustible oxigenado que contiene 35% de oxígeno, lo que reduce partículas y las emisiones de NO_x procedentes de la combustión.

El número de octanaje es una medida de la calidad de la gasolina y puede ser utilizado para la prevención temprana de ignición. Los números octanos más altos se prefieren en los motores de combustión interna. Un combustible oxigenado como el bioetanol ofrece un valor antidetonante razonable. Además, ya que contiene oxígeno, la combustión de combustible es más eficiente, reduciendo los hidrocarburos y partículas en los gases de escape.

La combustión completa de un combustible requiere de la existencia de cantidades estequiométricas de oxígeno. Sin embargo, las cantidades estequiométricas de oxígeno generalmente no son suficientes para una combustión completa. El contenido de oxígeno de un combustible aumenta su eficiencia de combustión. A causa de esta eficiencia de combustión y el octanaje del bioetanol es más alto que el de la gasolina [7].

La presencia de oxígeno en bioetanol mejora la combustión y por lo tanto reduce hidrocarburos, monóxido de carbono y las emisiones de partículas, pero los combustibles oxigenados también tienden a aumentar las emisiones de óxidos de nitrógeno. El bioetanol es apropiado para la mezcla de combustible en el motor de gasolina debido a su alto octanaje, a su bajo número de cetano y alto calor de vaporización que impiden experimentar la ignición en el motor diesel.

La mezcla más popular para los vehículos ligeros que se conoce como E85, y contiene 85% de bioetanol y 15% de gasolina. En Brasil, el bioetanol como combustible es derivado de la caña de azúcar, se utiliza puro o mezclado con gasolina en una mezcla llamada gasohol (24% bioetanol y 76% gasolina) [11]. En varios estados de los Estados Unidos, se utiliza una pequeña cantidad de bioetanol (10% en volumen) que se añade a la gasolina, conocido como gasohol o E10.

2.2 Productores de Etanol

Los mayores productores del mundo del biocombustible etanol en el 2009 fueron Estados Unidos con 10.75 mil millones de galones de líquido (bg) y Brasil (6.58 bg), con el 89% de la producción mundial de 19.53 mil millones de galones equivalentes a 73.9 millones de litros o 58.3 millones de toneladas métricas. Fuertes incentivos, junto con otras iniciativas de desarrollo de la industria, están dando lugar a las industrias iniciales de etanol en países como Alemania, España, Francia, Suecia, China, Tailandia, Canadá, Colombia, India, Australia y algunos países centroamericanos.

La clasificación mundial de los países o regiones principales productores de Etanol del 2007 a 2009 podemos observarlos en la Tabla 2.1 en millones de galones de líquido por año [12].

Tabla 2.1. Producción Anual de Etanol

Producción Anual de Etanol				
(2007–2009)^[12]				
(En millones de galones de líquido por año)				
Clasificación				
Mundial	País/Región	2007	2008	2009
1	 Estados Unidos	6,498.6	9,000.0	10,750
2	 Brazil	5,019.2	6,472.2	6,577.89
3	 Unión Europea	570.3	733.6	1,039.52
4	 China	486.0	501.9	541.55
5	 Tailandia	79.2	89.8	435.20
6	 Canada	211.3	237.7	290.59
7	 India	52.8	66.0	91.67
8	 Colombia	74.9	79.3	83.21
9	 Australia	26.4	26.4	56.80
10	Otros			247.27
	Total Mundial	13,101.7	17,335.29	19,534.99

2.3 Materia Prima para Producción de Etanol

Los biocombustibles se originan a partir de aceites vegetales, remolacha azucarera, cereales, residuos orgánicos y del tratamiento de biomasa. Las materias primas biológicas que contienen cantidades apreciables de azúcar o de materiales que pueden ser convertidos en azúcar, como el almidón o celulosa pueden ser fermentadas para producir bioetanol para uso en motores de gasolina [13]. Por lo tanto, las materias primas para la producción de bioetanol puede ser clasificadas en tres tipos: (i) materias primas que contienen sacarosa (por ejemplo, remolacha azucarera, sorgo dulce y caña de azúcar), (ii) materiales con almidón (como trigo, maíz y cebada), y (iii) biomasa lignocelulósica (por ejemplo, madera, paja y pastos) [7].

2.3.1 Biomasa Lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica, como los residuos agrícolas (maíz y paja de trigo), la madera y los cultivos energéticos, es un material atractivo para la producción de bioetanol, ya que es el recurso más abundante reproducible en la Tierra [7].

La estructura básica de toda biomasa lignocelulósica consta de tres polímeros básicos: celulosa $(C_6H_{10}O_5)_x$, hemicelulosas como xilano $(C_5H_8O_4)_m$, y lignina $[C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0.9-1.7}]_n$ en el tronco, follaje y corteza [14,15].

2.3.2 Celulosa

Las fibras de celulosa de la madera proporcionan fuerza y comprenden aproximadamente 40-50% en peso seco de madera [16]. La celulosa es un homopolisacárido compuesto de unidades de β -D-glucopiranosas unidas por enlaces glucosídicos. Las moléculas de celulosa son lineales; las unidades de la cadena de β -D-glucopiranosas se encuentran en una conformación de silla y los sustituyentes HO-2, HO-3, y CH₂OH están orientados de manera ecuatorial [17].

La glucosa anhídrida que se forma mediante la eliminación del agua de cada glucosa, se polimeriza en las cadenas de celulosa largas que contienen de 5,000-10,000 unidades de glucosa.

La unidad repetitiva del polímero de celulosa se compone de dos unidades de glucosa anhídrida, llamadas unidades de celobiosa [16].

2.3.3 Hemicelulosa

Un segundo componente químico de la madera principal es la hemicelulosa. Las hemicelulosas son polímeros de clase heterogénea que generalmente representan un 25-35% de la masa de madera seca, 28% en maderas blandas, y el 35% en maderas duras, que pueden contener pentosas, hexosas y/o ácidos urónicos [7]. Los demás azúcares como α -L-ramnosa y α -L-fucosa también pueden estar presentes en pequeñas cantidades y los grupos hidroxilo de los azúcares pueden ser parcialmente sustituidos con grupos acetilo [18].

La hemicelulosa es una mezcla de varios monosacáridos como la glucosa polimerizada, manosa, galactosa, xilosa, arabinosa, y residuos de ácido galacturónico [16]. Las hemicelulosas más relevantes y abundantes son xilanos [18].

2.3.4 Xilosa

Xilosa es el azúcar pentosa predominante obtenido a partir de la hemicelulosa de materias primas de madera más dura, pero arabinosa puede constituir una importante cantidad de azúcares pentosas derivados de diversos residuos agrícolas y otros cultivos herbáceos, tales como *Panicum virgatum*, que están siendo considerados para su uso como cultivos energéticos [7]. Considerando que arabinosa es del 2-4% de las pentosas totales en maderas duras, arabinosa representa el 10-20% de las pentosas total en muchos cultivos herbáceos. El contenido de arabinosa puede ser tan alto como del 30-40% de las pentosas total en fibra del maíz, un subproducto del procesamiento del maíz [19].

2.3.5 Lignina

Las ligninas son muy ramificadas, los polímeros aromáticos mononucleares son sustituidos en las paredes celulares de determinadas biomásas, especialmente las especies leñosas, y suelen estar vinculadas a las fibras de celulosa adyacentes para formar un complejo lignocelulósico [7]. Este complejo y las ligninas solos con frecuencia son bastante resistentes a la conversión de los sistemas microbianos y muchos agentes químicos. El contenido de lignina, tanto en maderas blandas y duras en general, van desde 20% a 40% en peso seco y del 10% al 40% en peso seco, en diferentes especies herbáceas, como el bagazo, mazorcas de maíz, cáscaras de maní y arroz, y pajas [20].

2.4 Procesamiento de Materiales Lignocelulósicos para Bioetanol

Una de las ventajas de la bioconversión de la lignocelulosa es la oportunidad de crear bio-refinerías, la producción de valor agregado co-productos más bioetanol combustible. Por ejemplo, los azúcares pueden ser sometidos a la fermentación bacteriana en condiciones aeróbicas y anaeróbicas, produciendo una variedad de otros productos como el ácido láctico, que a su vez pueden ser transformados en plásticos y otros productos.

El uso de los materiales lignocelulósicos como materia prima para etanol consta de tres operaciones básicas principales: pretratamiento, hidrólisis enzimática y fermentación/destilación/separación [7].

2.4.1 Pretratamiento

El primer paso en la bioconversión de materiales lignocelulósicos a bioetanol es la reducción de tamaño y pretratamiento [21]. El objetivo de cualquier tecnología de pretratamiento es alterar o eliminar los obstáculos estructurales y de composición a la hidrólisis con el fin de mejorar la velocidad de la hidrólisis enzimática y aumentar el rendimiento de azúcares fermentables a partir de celulosa o hemicelulosa [22]. El pretratamiento es una herramienta importante para la práctica de procesos de conversión de celulosa. El pretratamiento se requiere para modificar la estructura de la biomasa

celulósica para hacer más accesible a las enzimas que convierten los polímeros de hidratos de carbono en azúcares fermentables y de microorganismos productores de celulasas [23].

El éxito de pretratamiento debe cumplir los siguientes requisitos [24]: (i) mejorar la formación de azúcares o la capacidad de formar posteriormente azúcares por hidrólisis, (ii) evitar la degradación o la pérdida de carbohidratos, (iii) evitar la formación de subproductos inhibidores a los procesos posteriores hidrólisis y fermentación, y (iv) la rentabilidad.

La etapa de pretratamiento promueve la ruptura física de la matriz lignocelulósica con el fin de facilitar la hidrólisis ácida o la hidrólisis catalizada por enzimas. Los pretratamientos pueden tener consecuencias importantes sobre la configuración y eficacia del resto del proceso y, en última instancia, también la economía [25]. Para evaluar el costo y el rendimiento de las tecnologías de pretratamiento, los análisis tecno-económicos se han realizado recientemente [26-28]. Los estudios han demostrado que el tratamiento previo es el determinante más importante del éxito de la tecnología de bioetanol celulósico, ya que define el alcance y costo al que los carbohidratos de celulosa y hemicelulosa se pueden convertir en bioetanol. Existe un margen amplio en la reducción de los costos de procesos de pretratamiento [29]. Costo-beneficio de pretratamientos de biomasa de celulosa es un reto importante de desarrollo de investigación de tecnología celulosa a bioetanol [26].

Los pretratamientos se puede realizar de diferentes maneras tales como pretratamientos mecánicos [66], explosión de vapor [31,32], explosión de fibra de amoníaco [33-36], pretratamientos supercríticos CO₂ [37], pretratamientos de álcalis o ácidos [38-40], pretratamientos de ozono [36], y pretratamientos biológico [23]. La comparación de las diversas opciones de pretratamientos se muestra en la Tabla 2.2 [26,41].

Tabla 2.2. Métodos de Pretratamientos

Método Pretratamiento	Agente Químico	Referencia
Sistemas de Flujos	-	Liu, Wyman. 2005
Flujo Parcial	Agua a condiciones mencionadas en la técnica	Liu, Wyman. 2005
Agua con pH Controlado	Agua	Mosier. 2005
Explosión de Fibra con Amoníaco	Amoníaco Anhidro	Teymouri. 2004
Percolación de Amoníaco Reciclado	Amoníaco	Kim, Lee. 2003
Pretratamiento con Cal	Cal	Kim, Holtzaple. 2005
Explosión con CO ₂	CO ₂	Kim, Hong. 2001
Hidrólisis Alcalina	Base	Mosier, Wyman. 2005
Hidrólisis con Ácido Diluido	Ácido	Lloyd, Wyman. 2005

2.4.2 Sistemas de Flujo

El pretratamiento de sistemas de flujo con agua caliente comprimida puede aumentar significativamente la eliminación de xilano y lignina y mejorar los rendimientos de azúcar xilosa y la digestibilidad de la celulosa, especialmente en flujos elevados. Sin embargo, las operaciones con flujo continuo que realizan estos beneficios sufren de una gran cantidad de consumo de agua que conduce a altos requerimientos de energía para el pretratamiento y el proceso posterior. Debido a que las altas tasas de flujo son especialmente eficaces a inicios de hidrólisis de la hemicelulosa y menos eficaz después, el flujo de agua caliente comprimido se produce en los intervalos seleccionados [42].

2.4.3 Flujo Parcial

El pretratamiento de flujo parcial reduce el consumo de agua en un 60% en comparación con la operación de sistemas de flujo continuo, pero siguen cumpliendo los rendimientos de azúcar más altos de xilosa (84-89%) en comparación con pretratamientos por lotes (46.6%). Además, celulosa pretratada mediante flujo parcial de restos de maíz tuvieron mayor digestibilidad enzimática (88-90%) que en operaciones por lotes (aproximadamente el 85%) en condiciones idénticas, al parecer es debido a que la remoción de lignina es mucho mayor para los primeros (40-45% contra 10-12%). El flujo parcial también reduce la degradación, con recuperación de xilosa y la glucosa en los sólidos y el hidrolizado aumentó a 90-92% contra sólo el 76% en la operación por lotes. El enfoque de flujo parcial podría mejorarse mediante la optimización de la estrategia de funcionamiento y condiciones de reacción, lo que sugiere que este pretratamiento nuevo podría conducir a tecnología avanzada de pretratamiento de biomasa [42].

2.4.4 Agua con pH Controlado

Un enfoque alternativo se basa en mantener el pH alrededor de 4-7[43]. El agua a presión puede penetrar la estructura celular de la biomasa, hidratar la celulosa y eliminar la hemicelulosa. El pK_a del agua es afectado por la temperatura de tal manera que el pH del agua pura a 200 °C es casi 5. El agua también tiene una inusual constante dieléctrica alta

que permite a las sustancias iónicas disociarse y disolver hemicelulosa, y de una mitad a dos tercios de la lignina se disuelve a partir de más biomasa celulósica cuando son tratadas a 220 °C por 2 min. Además, el agua caliente rompe enlaces hemiacetal y libera ácidos que catalizan la ruptura de enlaces éter en la biomasa [44]. La temperatura preferida para este estudio ha demostrado ser entre 180 y 190 °C para pretratamiento de restos de maíz y 150 y 160 °C para pretratamiento de fibra de maíz. El pretratamiento de agua con un pH controlado minimiza la hidrólisis de los oligosacáridos, mientras causa la hidratación de la estructura por agua en estado líquido a una presión superior a la presión de saturación de vapor de agua a la temperatura seleccionada. El objetivo es minimizar la degradación, evitando la formación de los monosacáridos que se degradan a aldehídos durante el pretratamiento a alta temperatura, y pueden añadirse enzimas a temperaturas más bajas para hidrólisis de celulosa y hemicelulosa [45-48].

2.4.5 Explosión de Fibra con Amoníaco

El pretratamiento de explosión de fibra con amoníaco (AFEX, por sus siglas en inglés) consiste en amoníaco líquido y una explosión de vapor [26]. El AFEX es un proceso en el cual, el material lignocelulósico previamente mojado con una humedad del 15-30% se coloca en un recipiente a presión con amoníaco líquido (NH_3) con una carga de 1-2 kg NH_3 /kg de biomasa seca. Se requieren presiones superiores a 12 atm para operar a temperatura ambiente [24]. Es un proceso sencillo y de tiempo corto. Es eficaz para el tratamiento de restos de maíz. Sin embargo, para virutas de álamo que contienen un mayor contenido de lignina que caña de azúcar, el proceso de AFEX es menos eficaz [24]. Este sistema no libera a todos los azúcares directamente, pero permite que los polímeros (hemicelulosa y celulosa) sean atacados por vía enzimática y se reducen a los azúcares [49].

El proceso de AFEX exige una recuperación eficiente de amoníaco para ser económico, debido al alto costo de amoníaco. Un enfoque posible es recuperar el amoníaco tras el pretratamiento por evaporación [50].

2.4.6 Percolación de Amoníaco Reciclado

En el proceso que se conoce como percolación de amoníaco reciclado (ARP, por sus siglas en inglés) pasa amoníaco acuoso (10-15% en peso) a través de la biomasa a altas temperaturas (150-170 °C) y luego se recupera para su reciclado [51-53]. A altas temperaturas, con amoníaco acuoso se hincha la biomasa, despolimeriza celulosa, hemicelulosa y lignina, sin carbohidratos degradados. ARP puede realizar un alto grado de deslignificación de madera y residuos agrícolas que puede ser fácilmente ajustado, pero es un poco menos efectivo para los lodos de plantas de celulosa de madera blanda [52,54]. Debido a que la lignina es un obstáculo importante en hidrólisis enzimática [55-60], su eliminación mejora la digestión de celulosa y también reduce la unión no productiva de celulosa de la lignina. Por ejemplo, la digestibilidad de restos de maíz tratado con ARP está cerca del 90% con 10 FPU (unidades de papel filtro)/g-glucano de carga enzima, sustancialmente más alta que los rendimientos con una celulosa en condiciones de reacción similar [61].

2.4.7 Pretratamiento con Cal

El pretratamiento con cal aumenta el pH y ofrece una alternativa de bajo costo para la eliminación de la lignina [62]. Las típicas cargas de cal son 0.1 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$ de biomasa. Se requiere un mínimo de 5 g $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$ de biomasa. El agua adicional se puede añadir, pero no es ni útil ni perjudicial para el porcentaje de lignina removida. El pretratamiento con cal se puede realizar en una variedad de temperaturas, que van desde 25 hasta 130 °C, y el tiempo correspondiente de tratamiento oscila entre semanas (25 °C) a horas (130 °C). Una ventaja de utilizar temperaturas inferiores a 100 °C es que no se requiere un aparato de presión, teniendo en cuenta la posibilidad de un pretratamiento de una gran cantidad de biomasa sin necesidad de un recipiente. Independientemente de la temperatura, el pretratamiento con cal elimina aproximadamente el 33% de lignina y el 100% de grupos acetilo. Para los materiales con contenido bajo de lignina (por ejemplo, "switchgrass"), este pretratamiento es suficiente para hacer la biomasa digerible [47,63-65]. Para los materiales leñosos de alto contenido de lignina (por ejemplo, madera de álamo), la remoción de lignina se requiere y se puede lograr mediante la adición de

oxígeno o de aire al sistema de pretratamiento de cal. La acción combinada de álcali y el oxígeno solubiliza parte significativa de la lignina (80%). El oxígeno se puede añadir a altas presiones (15 atm) y las altas temperaturas (160 °C), resultando en una reacción relativamente rápida (6 horas) [66].

2.4.8 Explosión de CO₂

El pretratamiento con dióxido de carbono supercrítico (SC-CO₂) de lignocelulosa para hidrólisis enzimática de la celulosa fue investigado [37]. Aspen (madera dura) y el pino amarillo del sur (madera blanda) con contenidos de humedad en el rango de 0-73% fueron pretratados con SC-CO₂ a 211 y 272 atm y a 112-165 °C durante un tiempo de 10-60 min. Cada material lignocelulósico pretratado se hidrolizó con celulasa comercial para evaluar su digestibilidad enzimática. Cuando no se trata de álamo y pino amarillo del sur la reducción de los rendimientos finales de azúcar son de 14.5 ± 2.3 y $12.8 \pm 2.7\%$ del máximo teórico, respectivamente. Cuando no hay humedad presente en la lignocelulosa pretratada, el rendimiento final de reducción de azúcar procedente de la hidrólisis de SC-CO₂ de lignocelulosa pretratada fue similar a la de Aspen sin tratar. Cuando el contenido de humedad de la lignocelulosa se incrementa, sobre todo en Aspen, aumenta significativamente el rendimiento final de azúcar que se obtiene de la hidrólisis enzimática de SC-CO₂ de lignocelulosa pretratada. Cuando el contenido de humedad de lignocelulosa antes del pretratamiento fue del 73%, los rendimientos de azúcar procedente de la hidrólisis enzimática de álamo y pino amarillo del sur y pretratados con SC-CO₂ a 211 atm y 165 °C durante 30 min fueron 84.7 ± 2.6 y $27.3 \pm 3.8\%$ del máximo teórico, respectivamente. Los pretratamientos con SC-CO₂ de los dos álamos y del pino amarillo del sur con contenidos de humedad de 40, 57, y 73% muestran significativamente rendimientos finales mayores de azúcar en comparación con pretratamientos térmicos sin SC-CO₂ [37].

2.4.9 Hidrólisis Alcalina

Los procesos de hidrólisis alcalina usan más bajas temperaturas y presiones en comparación con otras tecnologías de pretratamiento. El pretratamiento alcalino puede

llevarse a cabo en condiciones ambientales, pero el tiempo del pretratamiento se mide en términos de horas o días en vez de minutos o segundos. A diferencia de pretratamientos ácidos, la limitación se debe a que algunos de los alcalinos se convierten en sales irre recuperables o en incorporados en forma sales en la biomasa por las reacciones del pretratamiento [24]. La característica del pretratamiento alcalino es que se puede eliminar la lignina, sin tener grandes efectos en otros componentes [67]. Lo que ocasiona que la biomasa lignocelulósica se hinche con el tratamiento, lo cual lleva a un aumento de la superficie interior, una disminución en el grado de cristalinidad, y la alteración de la estructura de la lignina [68].

Después del tratamiento con el ácido es necesario un tratamiento con un álcali, por ejemplo, tratamiento con cal para detener la actividad de ácido. El pretratamiento con álcali reduce el contenido de lignina y la hemicelulosa de la biomasa, incrementa el área superficial, permitiendo la penetración de moléculas de agua a las capas interiores, y rompiendo los enlaces entre la hemicelulosa y lignina de los carbohidratos. El NaOH diluido se utiliza generalmente para pretratamientos alcalinos [50]. Teniendo en cuenta los aspectos económicos y ambientales, el tratamiento con NaOH diluido sería mucho más adecuado que el pretratamiento con NaOH concentrado. La combinación de pretratamientos con NaOH diluido y otros tratamientos parece más eficiente. Por ejemplo, el pretratamiento de restos de maíz con una solución de NaOH (2%) en combinación con irradiación (500 kGy) produjo en el rendimiento de la glucosa un aumento de un 20% con pretratamiento con NaOH al 43% [68].

2.4.10 Hidrólisis con Ácido Diluido

Esta hidrólisis es de las tecnologías más antiguas para convertir biomasa lignocelulósica en bioetanol [21]. En la hidrólisis ácida diluida, la fracción hemicelulosa es despolimerizada a menor temperatura que la fracción celulósica. El ácido sulfúrico diluido se mezcla con biomasa para hidrolizar la hemicelulosa a xilosa y otros azúcares [29].

El ácido diluido implica una solución de alrededor de 1% la concentración de ácido sulfúrico en un reactor de flujo continuo a alta temperatura (alrededor de 215 °C) [21]. La mayoría de los procesos de ácido diluido se limitan a una eficiencia de recuperación de azúcar de alrededor del 50% [69]. El principal desafío para los procesos de hidrólisis ácida diluida es cómo aumentar la producción de glucosa superior a 70% en un proceso industrial económicamente viable, manteniendo una alta tasa de hidrólisis de celulosa y minimizar la descomposición de la glucosa. Reactores de percolación se han utilizado en la mayoría de los procesos de azúcar de madera [70]. Los ácidos fuertes pueden reducir la región cristalina pero degradan la glucosa [50].

La hidrólisis ácida diluida se produce en dos etapas para tomar ventaja de las diferencias entre la hemicelulosa y celulosa. La primera etapa se realiza a baja temperatura para maximizar el rendimiento de la hemicelulosa y la segunda etapa de mayor temperatura, está optimizada para la hidrólisis de la porción de celulosa de la materia prima [71]. La primera etapa se realiza en las condiciones moderadas del proceso para recuperar los azúcares de 5 carbonos, mientras que la segunda etapa se realiza en condiciones más difíciles para recuperar los azúcares 6 carbonos [72,73].

En la actualidad se han encontrado diversos trabajos acerca del pretratamiento con diferentes tipos de materiales mediante la hidrólisis ácida diluida por lo que la investigación se enfocó en emplear este tipo de pretratamiento, ya que la eliminación de hemicelulosa mediante la adición de ácido, ha sido eficaz; y en particular, el pretratamiento con ácido sulfúrico diluido está entre las opciones más prometedoras comparando con otros pretratamientos [61].

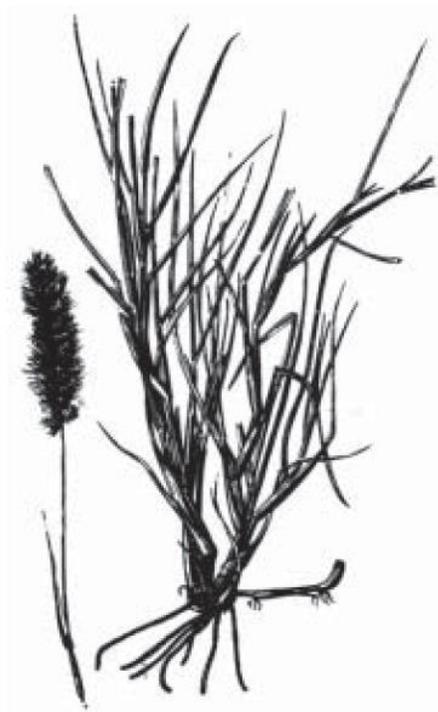
La hidrólisis con ácido sulfúrico diluido ha sido uno de los pretratamientos más usados para diferentes especies de biomasa. Algunos materiales lignocelulósicos en los que se ha utilizado hidrólisis con concentraciones de ácido sulfúrico de 0.025, 0.05 y 0.01 M han sido paja de trigo, residuos de maíz, y en maderas como álamo, roble rojo del sur, álamo temblón, bálsamo, tilo, arce rojo [6].

En esta investigación fue estudiada como materia prima para la obtención de etanol la especie de pasto denominada *Cenchrus ciliaris*, debido a que esta especie se encuentra de forma abundante en el estado de Sonora; estado mexicano donde fue realizada la investigación.

2.5 *Cenchrus ciliaris*

El zacate buffel común (*Cenchrus ciliaris* L) es originario de África y fue introducido a México en los años 50. En el norte su distribución es muy amplia, al grado de considerarlo como una planta nativa de estas regiones, además soporta períodos largos de sequía y ha probado tener una calidad nutricional por encima o comparable al promedio de los zacates de clima cálido. Sin embargo, una de las limitantes del zacate buffel común es que no es muy resistente al frío, lo cual es restrictivo para la producción de forraje de buena calidad nutritiva en los agostaderos del norte de México a finales del otoño e invierno [5]. En la Figura 2.1 se muestra una imagen del zacate *Cenchrus ciliaris*.

En la Tabla 2.3 se observa la composición química del *Cenchrus ciliaris*, el cual está integrado por una 35.3% en materia seca de celulosa, un 31.8% en materia seca de hemicelulosa y un 8% en materia seca de lignina.



Cenchrus ciliaris (L.).

Figura 2.1. Imagen del *Cenchrus ciliaris*

Tabla 2.3. Composición celulosa, lignina y hemicelulosa de forrajes

Composición química (% de la materia seca) del forraje del zacate buffel común y nueve zacates nativos del noroeste de México [5].							
Zacates	MO	PC	FDN	CEL	HEM	LIG	CI
<i>Aristida spp</i>	92.6	5.8	88.2	27.9	40.8	9.1	10.4
<i>B. gracilis</i>	87.6	9.2	89.6	30.3	46.5	8.0	4.9
<i>C. ciliaris</i>	88.4	10.0	74.4	35.3	31.8	5.3	2.1
<i>C. incertus</i>	85.8	9.5	72.8	24.4	34.1	8.3	6.1
<i>Ch. ciliata</i>	89.4	8.3	77.5	23.5	39.4	8.1	6.5
<i>D. californica</i>	89.2	13.2	74.9	25.7	35.5	8.3	5.5
<i>H. belangeri</i>	87.6	6.5	80.7	27.9	37.0	7.1	8.7
<i>P. hallii</i>	89.4	9.3	68.0	25.3	31.3	7.5	3.9
<i>S. macrostachya</i>	89.7	9.4	79.1	30.9	35.1	9.2	3.9
<i>T. muticus</i>	92.3	5.5	79.0	38.7	27.0	10.1	3.3
Media	89.2	8.7	79.1	29.0	36.5	8.1	5.5
Error estándar	0.4	0.2	1.8	1.1	1.7	0.9	0.8
Probabilidad	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
MO= materia orgánica; PC= proteína cruda; FDN= fibra detergente neutro; CEL= celulosa; HEM= hemicelulosa; LIG= lignina detergente ácido; CI= cenizas insolubles en ácido.							

2.6 Modelos Cinéticos de Formación de Xilosa

La formación de xilosa ocurre mediante un pretratamiento como la hidrólisis con ácido sulfúrico diluido a partir de materiales que contienen hemicelulosa como *Cenchrus ciliaris*. En la Figura 2.2 se observa que durante un período de calentamiento en el reactor, la hemicelulosa presente en el buffel, se rompe y forma algunos monosacáridos como xilosa, glucosa y arabinosa; de los cuales el que se encuentra en mayor cantidad es la xilosa.

Según Levenspiel, las reacciones sólido/solución no catalítico (residuos de madera / solución de ácido) deberían ser clasificados como reacciones heterogéneas [74]. La reacción de hidrólisis ácida entre un sólido (biomasa) y un líquido (solución de ácido) puede ser clasificado como una solución heterogénea, por lo que deben realizarse estudios sobre la transferencia de calor y masa por conducción a través de las capas del material y transferencia de calor y masa por convección, lo que complicaría mucho la investigación. Con el fin de simplificar los cálculos del estudio cinético, la reacción de hidrólisis de la biomasa es considerada una reacción irreversible pseudohomogénea de primer orden. Algunos estudios experimentales han utilizando esta reacción y han confirmado su perfecto acuerdo con estas consideraciones [75].

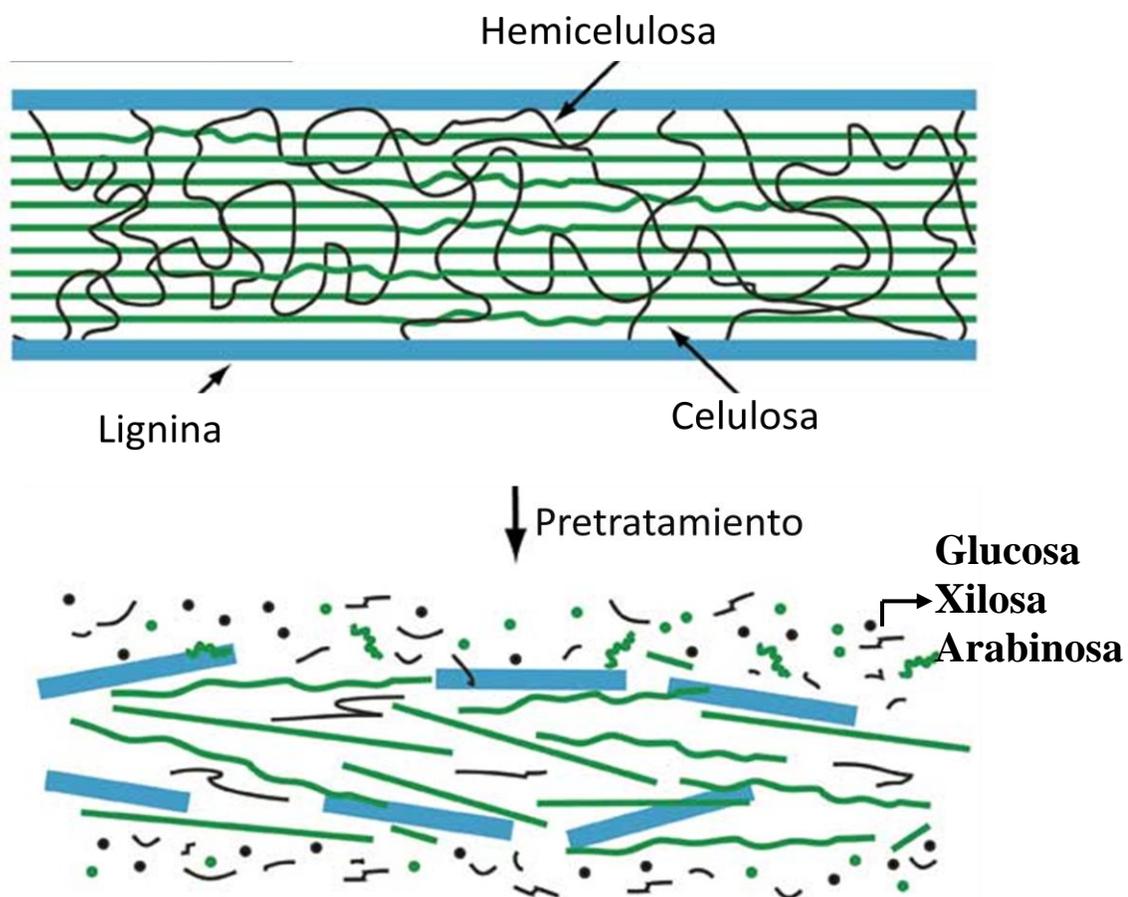
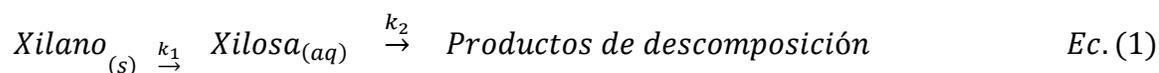
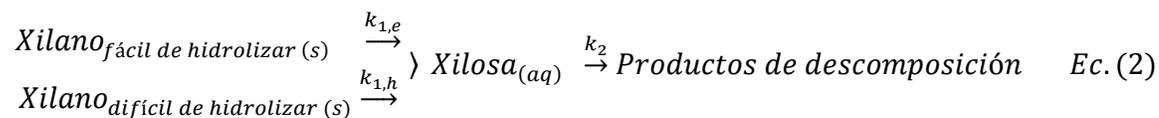


Figura 2.2. Esquema de formación de xilosa.

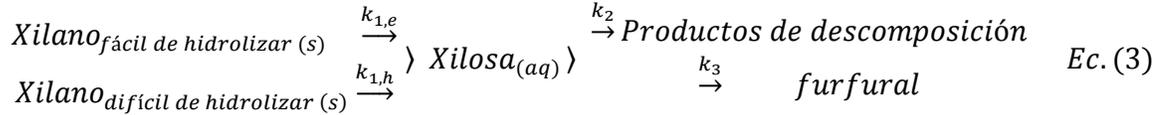
Una variedad de modelos cinéticos para hidrólisis ácida de hemicelulosa en reactores por lotes se postulan en la literatura [76]. El modelo más simple para la hidrólisis del xilano implica una serie de reacciones irreversibles a partir de xilano sólido a xilosa acuosa y después a los productos de descomposición (Ec. 1). Este esquema a menudo ha sido considerado deficiente, puesto que la descomposición de xilano a xilosa no puede considerarse un proceso en una etapa [77]. Por el contrario, la cadena de xilano primero es descompuesta en xilo-oligosacáridos, después en el producto de descomposición para producir el monómero xilosa [78]. La xilosa se descompone en furfural y luego en resinas de furanos y otros productos. Para efectos del cálculo práctico, la descomposición de xilano a menudo ha sido modelada como la suma de dos reacciones en paralelo de primer orden, esto es, una reacción de hidrólisis rápida y una lenta reacción de hidrólisis (Ec. 2).



En consecuencia, el xilano ha sido clasificado en una fracción fácil de hidrolizar y una fracción difícil de hidrolizar [76, 79-80]. Cabe señalar que estas fracciones se han definido para facilitar el cálculo de velocidades y, en trabajos anteriores, no se ha relacionado con alguna característica física o química de la materia prima.



La ecuación 2 se ha perfeccionado aún más para tener en cuenta la posibilidad de múltiples productos de descomposición que se pueden formar a partir de xilosa [81-82]. Por consiguiente, un mecanismo diferente (Ec. 3) ha sido propuesto [76]. En este esquema, el furfural es el producto principal de descomposición con energía de activación conocida para el proceso de descomposición (140.5 kJ mol⁻¹).



En todos los esquemas, la velocidad de reacción se ha supuesto de primer orden con respecto a los reactivos en cada paso de la reacción. En condiciones de reacción isotérmica, las concentraciones de xilosa presente en la solución acuosa para las Ecuaciones 1-3 son, respectivamente:

$$C_x^L = C_{x0}^S \left(\frac{k_1}{\emptyset k_2 - k_1} \right) (e^{-k_1 t} - e^{-\emptyset k_2 t}) \quad \text{Ec. (4)}$$

$$C_x^L = C_{x0}^S \left(\left(\frac{\gamma k_{1,e}}{\emptyset k_2 - k_{1,e}} \right) (e^{-k_{1,e} t} - e^{-\emptyset k_2 t}) + \left(\frac{(1-\gamma) k_{1,h}}{\emptyset k_2 - k_{1,h}} \right) (e^{-k_{1,h} t} - e^{-\emptyset k_2 t}) \right) \quad \text{Ec. (5)}$$

$$\begin{aligned}
 C_x^L = C_{x0}^S \left(\left(\frac{\gamma k_{1,e}}{\emptyset(k_2 + k_3) - k_{1,e}} \right) (e^{-k_{1,e} t} - e^{-\emptyset(k_2 + k_3) t}) \right. \\
 \left. + \left(\frac{(1-\gamma) k_{1,h}}{\emptyset(k_2 + k_3) - k_{1,h}} \right) (e^{-k_{1,h} t} - e^{-\emptyset(k_2 + k_3) t}) \right) \quad \text{Ec. (6)}
 \end{aligned}$$

Donde C_x^L es la concentración de xilosa en forma líquida (g g^{-1} sólido), C_{x0}^S C_s x_0 es la concentración de xilosa equivalente, si todos los xilano se convirtieron a la xilosa (g g^{-1} sólido),

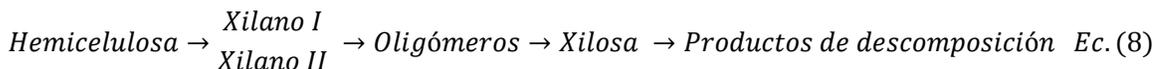
$$k_1 = C_{\text{ácido}}^n A_1 e^{-E_a/RT} \quad \text{Ec. (7)}$$

Es constante de rapidez de la pseudo reacción de primer orden (s^{-1}), donde A_1 es la constante pre-exponencial para la reacción (s^{-1}), $C_{\text{ácido}}$ es la concentración de ácido sulfúrico o clorhídrico (% en peso de líquido), E_1 la energía de activación para la reacción (J mol^{-1}), n el orden de reacción con respecto a la concentración de ácido, T la

temperatura (K), t el tiempo de reacción (s), γ la fracción de xilano de que es “fácil de hidrolizar”, y \emptyset la proporción de material de sólido a líquido (g g^{-1}).

2.6.1 Modelo Cinético Pseudohomogéneo Utilizado

La cinética de hidrólisis de la hemicelulosa se modeló por primera vez por Mehlberg y Tsao [83] en el siguiente mecanismo:



Las concentraciones de xilano I, II y xilano de oligómeros son muy difíciles de determinar y dado que la reacción para producir xilano I y II de xilano es muy rápida a temperaturas altas por encima de 160 °C [84-87], el modelo se puede simplificar a lo siguiente:



Dos modelos fueron desarrollados en este proyecto. El primer modelo incluye el primer paso en la conversión de hemicelulosa a xilosa. El segundo modelo consiste en el proceso de degradación de xilosa.

Las ecuaciones de balance de masa de Hemicelulosa (H) y Xilosa (X) en un reactor batch con buena agitación bajo el supuesto de volumen de líquido constante en el reactor y de una reacción de primer orden para cada especie se muestran a continuación (Ec. 10 y Ec. 11):

$$\frac{dH}{dt} = -k_1 H \quad \text{Ec. (10)}$$

$$\frac{dX}{dt} = Ck_1 H - k_2 X \quad \text{Ec. (11)}$$

Donde k_1 y k_2 son las constantes aparentes de velocidad primer orden de reacción para la formación de xilosa y la degradación de xilosa, respectivamente; C es el coeficiente estequiométrico de xilosa al degradarse un mol de hemicelulosa. La constante aparente de velocidad de reacción, k_1 , se supone que tiene dependencia de la temperatura de tipo Arrhenius:

$$k_1 = A_1 e^{-E_1/RT_1} \quad \text{Ec. (12)}$$

Donde E_1 = energía de activación (kJ/mol), $R = 8.3143 \times 10^{-3}$ (kJ/mol K), T_1 = temperatura (K), A_1 = factor preexponencial (min^{-1}). Los factores preexponenciales de las reacciones de hidrólisis de hemicelulosa se supone que dependen de la concentración de ácido:

$$A_1 = A_{1o} C^{m_1} \quad \text{Ec. (13)}$$

Donde A_{1o} = factor preexponencial para la hidrólisis de hemicelulosa (min^{-1}), C = concentración de ácido (M), m_1 = exponente de concentración de ácido por la constante de velocidad k_1 (min^{-1}).

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Metodología

La metodología seguida en el desarrollo de la investigación de tesis se presenta detalladamente a continuación en el orden en que ocurrieron las etapas en la investigación realizada.

3.1.1 Materiales

Los materiales utilizados en este estudio cinético fueron:

- Zacate buffel seco (*Cenchrus ciliaris*)
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4), marca REPROQUIFIN
- D-Xilosa ($OCH_2(CHOH)_3CHOH$), marca Faga Lab
- Glucosa Anhidra ($CH_2OH(CHOH)_4CHO$), marca Faga Lab
- D-Arabinosa ($CH_2OH(CHOH)_3CHO$), marca Faga Lab
- 2-Furaldehyde, marca SIGMA-ALDRICH
- Agua Marca Fermont H5052 para HPLC
- Agua destilada
- Agua potable

3.2 Preparación de Materia Prima

En esta sección se mostraran los procedimientos realizados para preparar la materia prima para las reacciones de hidrólisis ácida. El buffel fue cortado del pastizal, luego fue secado, después se molió y se realizo un cribado para clasificarlo en diferentes tamaños de partícula.

3.2.1 Recolección de Buffel

El zacate buffel utilizado en esta investigación fue extraído del ejido La Mora, Banamichi, Sonora. La extracción del zacate del pastizal fue realizada con oza. En la Figura 3.1 se muestra el zacate buffel recién cortado del pastizal.



Figura 3.1. *Cenchrus ciliaris* extraído del pastizal.

3.2.2 Secado

La preparación de la materia prima fue realizada mediante un secado a una temperatura de 80°C durante un tiempo de 24 horas para eliminar por completo la humedad.

3.2.3 Reducción de Tamaño

La mayoría de las veces la hidrólisis ácida diluida de materiales lignocelulosos se ayuda con un tratamiento previo de la materia prima, tal fue el caso de la pulverización. La finalidad que tuvo este tratamiento fue facilitar el proceso de hidrólisis, ya que al reducir el tamaño de partícula del zacate buffel se aumenta el área de contacto con el ácido sulfúrico diluido. Al conseguir un contacto uniforme o completo con la partícula, se facilita el ataque del ácido, produciendo mayores producciones de pentosas principalmente xilosa, dejando accesible a la celulosa, que posteriormente puede ser hidrolizada para generar más carbohidratos hasta finalmente producir etanol mediante fermentación.

Dado que el zacate buffel puede llegar a medir 150 cm de alto, fue necesario aplicar diferentes técnicas y equipos para el proceso de reducción de tamaño, el cual fue llevado a cabo en dos etapas. La primera etapa de reducción de tamaño fue llevada a cabo en una desintegradora de granos y forrajes, cortando el zacate buffel en trozos de 5-7 cm de largo aproximadamente cumpliendo con los requerimientos necesarios para pasar a la siguiente etapa de molienda. En la Figura 3.2 se muestra el zacate buffel después de pasar por la desintegradora de granos y forrajes.



Figura 3.2. *Cenchrus ciliaris* preparado para etapa molienda.

La segunda etapa fue realizada en un molino Pulvex 200 en el cual se redujo el zacate buffel hasta obtener un polvo muy fino con diámetros de partícula entre los 0.131 y 0.180 mm de diámetro. En la Figura 3.3 se encuentra el zacate buffel pulverizado una vez que este sale del molino Pulvex 200.



Figura 3.3. *Cenchrus ciliaris* pulverizado.

3.2.4 Tamizado

El tamizado es un método físico para separar una mezcla de partículas de dos o más tamaños de fracciones. Consiste en hacer pasar la mezcla de partículas sólidas de diferentes tamaños por un tamiz o colador. Las partículas de menor tamaño pasan por los poros del tamiz atravesándolo y las grandes quedan retenidas por el mismo.

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 seleccionados para esta investigación son presentados en la Tabla 3.1.

Las reacciones de hidrólisis ácida diluida se realizaron con tamaños de partícula entre 0.147 y 0.173 mm (No. 80 \geq 100) y partículas menores de 0.053 mm (\geq 270).

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. 80	Malla 80	0.173	0.0068
No. 100	Malla 100	0.147	0.0058
No. 270	Malla 270	0.053	0.0021

3.3 Hidrólisis con Ácido Sulfúrico Diluido

Una vez finalizado el proceso de preparación de materia prima, se lleva a cabo el proceso de hidrólisis, para el cual se establecieron las diferentes condiciones de tamaño de partícula, concentración de ácido y temperaturas seleccionadas para realizar los experimentos.

Las reacciones de hidrólisis ácida diluida se realizaron con tamaños de partícula entre 0.147 y 0.173 mm y partículas menores de 0.053 mm. Las condiciones de temperatura seleccionadas para la operación del reactor fueron temperaturas de estudio de 120, 135 y 150 °C. Las concentraciones de estudio de H₂SO₄ fueron 0.5 y 1.5 % en peso. El proceso de hidrólisis ácida fue monitoreado de forma continua tomando muestras del líquido en intervalos de 10 minutos durante una hora. Después se procedió a analizar las muestras obtenidas por medio de HPLC (Cromatografía Líquida de alta resolución).

3.3.1 Diseño de Experimentos

El diseño de experimentos para esta investigación se realizó una vez establecidas las condiciones de tamaño de partícula, concentración de ácido y temperatura, el cual consta de 12 experimentos. En la Tabla 3.2 se muestra una descripción detallada de las condiciones de tamaño de partícula, concentración de ácido y temperatura para cada hidrólisis.

Tabla 3.2. Diseño de Experimentos.

Hidrolisis	Tamaño de Partícula (mm)	Concentración de ácido (M)	Temperatura (°C)
1	0.147 – 0.173	0.05	120
2	<0.053	0.05	120
3	0.147 – 0.173	0.15	120
4	<0.053	0.15	120
5	0.147 – 0.173	0.05	135
6	<0.053	0.05	135
7	0.147 – 0.173	0.15	135
8	<0.053	0.15	135
9	0.147 – 0.173	0.05	150
10	<0.053	0.05	150
11	0.147 – 0.173	0.15	150
12	<0.053	0.15	150

3.3.2 Reacciones de Hidrólisis

Para realizar las reacciones de hidrólisis de *Cenchrus ciliaris* se utilizó un reactor a presión marca Parr modelo 4850 de 2000 mililitros y un controlador marca Parr modelo 4850. Ambos equipos permitieron realizar las reacciones a temperatura constante y a una agitación de 600 RPM. Dada la capacidad del reactor se decidió trabajar con un volumen de 1000 mililitros de solución.

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 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 fue mantener una fase homogénea en el transcurso de la reacción y facilitar el contacto de las partículas de *Cenchrus ciliaris* con el ácido diluido.

La estrategia general que fue seguida para llevar a cabo las reacciones de hidrólisis se describe de la siguiente manera:

1. Se prepararon soluciones con una concentración de ácido sulfúrico de 0.05 ó 0.15 M, según las condiciones de concentración de ácido correspondientes al diseño de experimentos de acuerdo a el número de hidrólisis por realizar.
2. Se pesaron en una balanza granataria Marca Chyo Modelo JK-180, 10 gramos de peso en seco de zacate buffel según las condiciones de tamaño de partícula correspondientes al diseño de experimentos de acuerdo al número de hidrólisis por realizar.
3. La adición de reactivos se llevo a cabo dentro del reactor Parr, teniendo como carga inicial un litro de solución ácida y 10 gramos de zacate buffel.
4. Se aseguraron todas las válvulas y tornillos de seguridad.
5. Una vez montado reactor en la chaqueta de calentamiento, se procedió a conectar las líneas del sistema de enfriamiento, se conectó el motor de agitación a la guía del reactor y se introdujo el termopar en el termopozo.

6. Las condiciones de operación del reactor Parr fueron introducidas en el controlador Parr. Las condiciones de agitación en cada una de las hidrólisis fueron 600 RPM. Las condiciones de temperatura fueron las correspondientes al diseño de experimentos realizado según el número de hidrólisis por realizar.
7. El reactor Parr comienza a incrementar la temperatura hasta llegar a las condiciones de temperatura deseada, para mantener esta temperatura constante durante toda la reacción. La temperatura dentro del reactor fue monitoreada desde el controlador.
8. Una vez alcanzadas las condiciones de temperatura de operación se inició el proceso de muestreo. La primera muestra fue tomada una vez alcanzada la temperatura de operación seleccionada, el volumen de la muestra fue de aproximadamente 10 mililitros, el proceso de muestreo se realizó en intervalos de 10 minutos durante una hora.
9. Una vez terminado el proceso de hidrólisis, el reactor fue enfriado y limpiado.
10. Las muestras obtenidas se enfriaron para prepararlas para el análisis en HPLC (Cromatografía líquida de alta resolución).

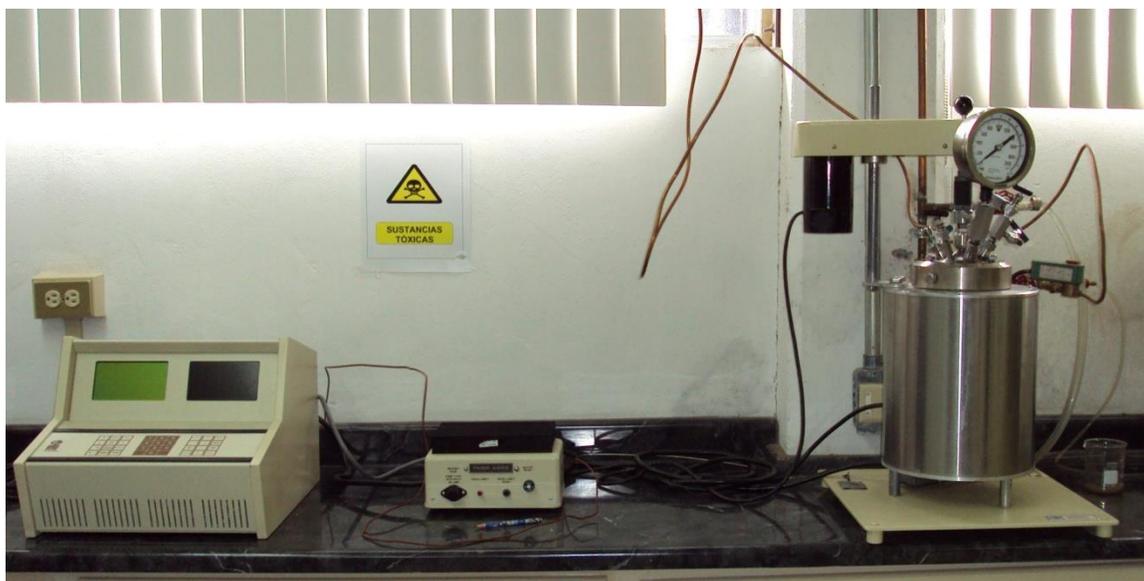


Figura 3.4. Controlador Parr y Reactor Parr de Alta Presión.

3.4 Análisis de Muestras

3.4.1 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 agregó a un vial Eppendorff® de 1 mL aproximadamente 0.2 mL del sobrenadante de la muestra y 0.8 mL de agua Marca Fermont H5052 para HPLC utilizando una micropipeta marca ACURA modelo 821. De esta manera se logro un dilución de las muestras en un factor 1:5.

Una vez realizadas estas diluciones de las muestras de las hidrólisis llevadas a cabo se procedió a centrifugarlas con un equipo Beckman® modelo Microfuge ETM durante 20 minutos. Después de haber sido centrifugadas las diluciones de las muestras se realizo un filtrado con filtros Millipore® de 0.22 μm .

A continuación se muestra el método de análisis de carbohidratos, ya que la técnica de análisis de las fracciones líquidas colectadas durante el pretratamiento utilizada fue Cromatografía líquida de alta eficacia.

3.4.2 HPLC

La Cromatografía líquida de alta eficacia o *High performance liquid chromatography* (HPLC) es un tipo de cromatografía en columna utilizada frecuentemente en bioquímica y química analítica. También se la denomina a veces Cromatografía líquida de alta presión o *High pressure liquid chromatography* (HPLC), aunque esta terminología se considera antigua y está en desuso. El HPLC es una técnica utilizada para separar los componentes de una mezcla basándose en diferentes tipos de interacciones químicas entre las sustancias analizadas y la columna cromatográfica.

En la *HPLC isocrática* el compuesto pasa por la columna cromatográfica a través de la fase estacionaria (normalmente, un cilindro con pequeñas partículas redondeadas con ciertas características químicas en su superficie) mediante el bombeo de líquido (fase móvil) a alta presión a través de la columna. La muestra a analizar es introducida en pequeñas cantidades y sus componentes se retrasan diferencialmente dependiendo de las interacciones químicas o físicas con la fase estacionaria a medida que adelantan por la columna. El grado de retención de los componentes de la muestra depende de la naturaleza del compuesto, de la composición de la fase estacionaria y de la fase móvil. El tiempo que tarda un compuesto en ser eluido de la columna se denomina tiempo de retención y se considera una propiedad identificativa característica de un compuesto en una determinada fase móvil y estacionaria. La utilización de presión en este tipo de cromatografías incrementa la velocidad lineal de los compuestos dentro la columna y reduce así su difusión dentro de la columna mejorando la resolución de la cromatografía. Los disolventes más utilizados son el agua, el metanol y el acetonitrilo. El agua puede contener tampones, sales, o compuestos como el ácido trifluoroacético, que ayudan a la separación de los compuestos.

Este diferencial de salida o elución de los compuestos es la base de separación de HPLC. Lo separado, o parcialmente separado, continúa fluyendo a través de la columna, hasta que sale completamente y llega a una celda del detector. Estas separaciones aparecen en el detector como picos que crecen y disminuyen, cuando la señal es enviada a un registrador o computadora. La información de este pico puede ser usada también para cuantificar, con un estándar de calibración, las cantidades de cada material presente o para controlar la pureza de algún material.

En la Figura 3.5 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 es 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.

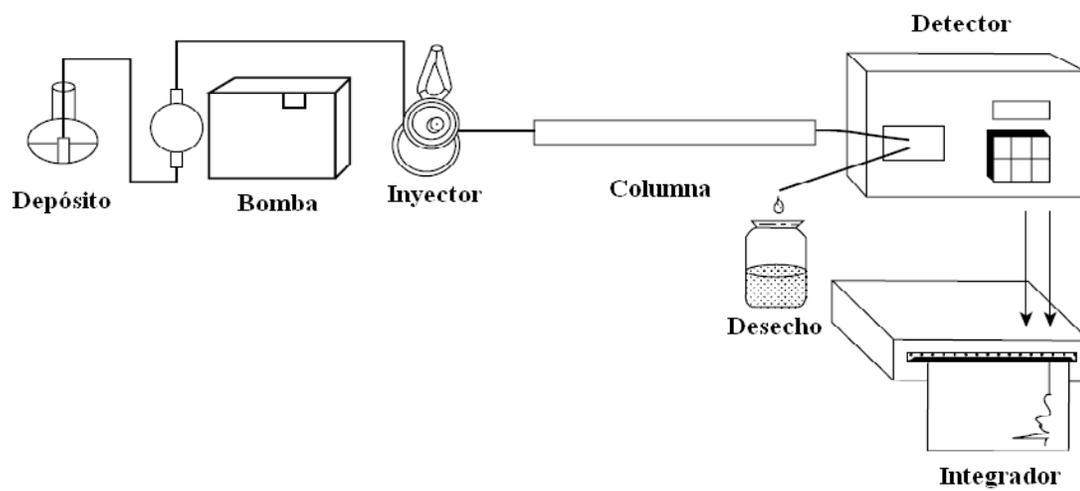


Figura 3.5. Sistema HPLC isocrático.

En la Figura 3.6 se observa el sistema de HPLC Marca Varian ProStar que fue utilizado para los análisis de las muestras, con sistema de bombeo y con los detectores IR y UV-visible. En esta imagen también se puede observar el inyector, así como en la parte inferior derecha se encuentra en el horno calentador Marca Eppendorf® Modelo CH-30. Para la realización de esta investigación el sistema de HPLC utilizado trabajó con una columna Hi-Plex H Marca Varian, que contiene una fuerte resina de intercambio catiónico que consiste de estireno sulfonado entrecruzado con co-polímero de divinilbenceno; el diámetro de partícula de esta columna es de 7-11 μ m, la fase móvil fue agua Marca Fermont H5052 para HPLC.

Después de eluir la muestra inyectada a través de la columna, pasa a los detectores de índice de refracción Varian© modelo Star 9020 y de UV- Visible Varian© ProStar que mandan 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. La columna Hi-Plex H Marca Varian se operaba a 75 °C y utilizaba como fase móvil agua Marca Fermont para HPLC a un flujo de 0.6 ml/min; el detector de índice de refracción fue operado a 35 °C y en un rango: 256×10^{-6} RIU/F.S y el detector UV-Visible trabajó con una longitud de onda de 254 nm, para todas las muestras analizadas, incluyendo las muestras de estándares utilizadas para la obtención de las curvas de calibración.

El cromatograma y el reporte de las áreas bajo la curva generados por el integrador se pueden observar en la Figura 3.8. Cada pico que detecta el integrador es registrado en el reporte con su área correspondiente. El área bajo la curva fue utilizada para conocer la concentración de cada uno de los compuestos registrados en el cromatograma.



Figura 3.6. Sistema HPLC Varian ProStar.

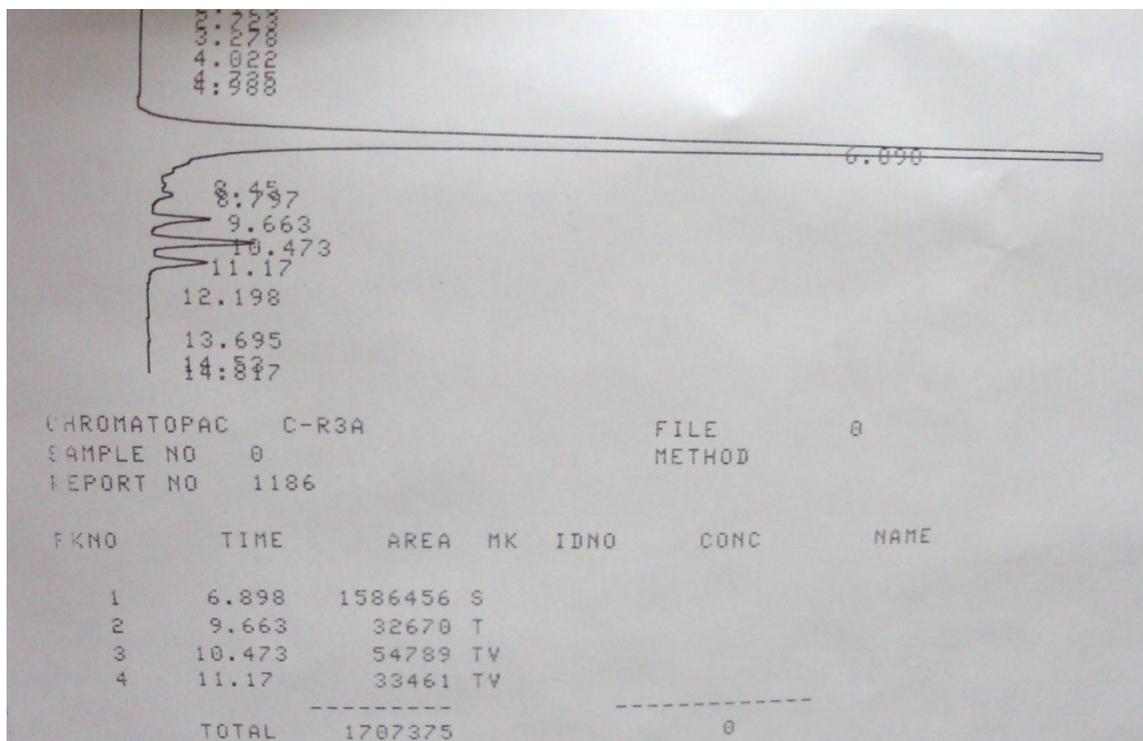


Figura 3.7. Cromatograma y reporte generado por Integrador Shimadzu C-R3A.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de hidrólisis, la estimación de la composición de hemicelulosa de *Cenchrus ciliaris*, los efectos de tamaño de partícula, concentración de ácido y temperatura en la hidrólisis. De la misma manera, se muestra la determinación de parámetros aparentes obtenidos mediante el modelo pseudohomogéneo y el análisis de resultados por medio del modelo heterogéneo.

4.1 Estimación de Composición de Hemicelulosa

La estimación de composición de la unidad repetitiva de hemicelulosa se encuentra basada en el análisis de los resultados de las hidrólisis a 120 °C, utilizando ambas concentraciones de ácido sulfúrico y ambos tamaños de partícula. Dado que a esta temperatura no existe degradación de carbohidratos apreciable, se asume que las concentraciones a las cuales se encuentran presentes en solución a un tiempo dado son proporcionales a sus composiciones en la hemicelulosa. De esta manera los experimentos realizados a la temperatura de estudio permitieron identificar la presencia de glucosa, xilosa y arabinosa. La Tabla 4.1 muestra las concentraciones de los carbohidratos mencionadas a diferentes tiempos a ambas concentraciones de ácido y ambos tamaños de partícula.

Utilizando las concentraciones molares presentadas en la Tabla 4.1; para cada tiempo fue estimado el porcentaje molar de cada carbohidrato y para cada experimento. Dado que el volumen de las hidrólisis fue de un litro y las concentraciones son molares, fue calculado el número total de moles de carbohidratos presentes en solución; y con esto la fracción molar relativa de cada carbohidrato, y finalmente se obtuvo la fracción molar de cada

carbohidrato representativa del experimento. Los resultados de fracciones molares de cada carbohidrato se presentan en la Tabla 4.2.

De los datos presentados en la Tabla 4.2 se obtiene que las fracciones molares promedio de los carbohidratos presentes en la hemicelulosa de *Cenchrus ciliaris* son 0.1968 para glucosa, 0.5203 para xilosa y 0.2829 para arabinosa. Con esta información es posible obtener una fórmula empírica para la composición de hemicelulosa. Las fracciones molares obtenidas se dividen entre la fracción molar menor; obteniéndose una relación de 1 para glucosa, 2.6438 para xilosa y 1.4374 para arabinosa. Multiplicando las cantidades antes mencionadas por 16 se obtiene un coeficiente de 16 para glucosa, 42.3007 para xilosa y 22.9989 para arabinosa; obteniéndose finalmente la fórmula empírica para hemicelulosa al redondear al entero más cercano. De esta manera, la fórmula empírica para hemicelulosa indica que se encuentra compuesta por 16 unidades de glucosa, 42 unidades de xilosa y 23 unidades de arabinosa.

Tabla 4.1. Concentraciones molares de carbohidratos en hidrólisis a 120° C.

Experimento	Carbohidratos (Mol/L)	Tiempo de Hidrólisis (min)						
		0	10	20	30	40	50	60
Hidrólisis 1 (Tabla 3.2)	Glucosa	0.0009	0.0005	0.0006	0.0009	0.0009	0.0010	0.0012
	Xilosa	0.0000	0.0006	0.0018	0.0034	0.0047	0.0057	0.0056
	Arabinosa	0.0000	0.0011	0.0015	0.0018	0.0020	0.0022	0.0012
Hidrólisis 2 (Tabla 3.2)	Glucosa	0.0006	0.0008	0.0011	0.0012	0.0015	0.0018	0.0021
	Xilosa	0.0004	0.0010	0.0023	0.0040	0.0055	0.0064	0.0072
	Arabinosa	0.0008	0.0015	0.0021	0.0023	0.0025	0.0027	0.0027
Hidrólisis 3 (Tabla 3.2)	Glucosa	0.0010	0.0015	0.0047	0.0043	0.0042	0.0103	0.0049
	Xilosa	0.0024	0.0044	0.0095	0.0087	0.0080	0.0143	0.0077
	Arabinosa	0.0013	0.0015	0.0068	0.0043	0.0019	0.0128	0.0019
Hidrólisis 4 (Tabla 3.2)	Glucosa	0.0012	0.0011	0.0018	0.0023	0.0029	0.0040	0.0011
	Xilosa	0.0025	0.0048	0.0075	0.0081	0.0090	0.0088	0.0082
	Arabinosa	0.0027	0.0014	0.0016	0.0015	0.0017	0.0029	0.0060
Repetición de Hidrólisis 1 (Tabla 3.2)	Glucosa	0.0004	0.0007	0.0011	0.0013	0.0011	0.0015	–
	Xilosa	0.0003	0.0014	0.0037	0.0048	0.0034	0.0057	–
	Arabinosa	0.0005	0.0013	0.0022	0.0023	0.0014	0.0021	–

Tabla 4.2. Fracciones molares de carbohidratos detectados a 120°C.

Experimento	Glucosa	Xilosa	Arabinosa
Hidrólisis 1 (Tabla 3.2)	0.1505	0.5429	0.3066
Hidrólisis 2 (Tabla 3.2)	0.2014	0.4656	0.3331
Hidrólisis 3 (Tabla 3.2)	0.1774	0.5959	0.2267
Hidrólisis 4 (Tabla 3.2)	0.2575	0.5072	0.2353
Repetición de Hidrólisis 1 (Tabla 3.2)	0.1505	0.5429	0.3066

Tabla 4.3. Pesos Moleculares de glucosa, xilosa y arabinosa

Peso Molecular	[g/mol]
Glucosa	180.06
Xilosa	150.05
Arabinosa	150.05

Al reaccionar las 81 moléculas de carbohidratos para formar la hemicelulosa se liberan 80 moléculas de agua. Por lo tanto el peso molecular estimado de la unidad repetitiva de hemicelulosa es calculado de la siguiente manera:

$$PM_{Hemicelulosa} = (16)(180.06) + (42)(150.05) + (23)(150.05) - (80)(18)$$

Por lo tanto el peso molecular de la unidad repetitiva de hemicelulosa es:

$$PM_{Hemicelulosa} = 11194.21 \text{ g/mol}$$

La estimación del número de moles de la unidad repetitiva de hemicelulosa presentes en 10 gramos de *Cenchrus ciliaris*, los cuales fueron la masa inicial de buffel en cada hidrólisis, es estimada como sigue:

En la Tabla 2.3 se muestra que la fracción peso de hemicelulosa en *Cenchrus ciliaris* es 0.318, y como la carga inicial en todas las hidrólisis fue de 10 gramos, se pudo determinar los gramos de hemicelulosa en cada hidrólisis de la siguiente forma:

$$Hemicelulosa \text{ en cada hidrólisis} = (0.318)(10 \text{ g}) = 3.18 \text{ g}$$

Por lo tanto, la estimación del número de moles de la unidad repetitiva de hemicelulosa presentes en 10 gramos es calculada mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Estimación del num. de moles} = \frac{\text{Hemicelulosa en cada hidrólisis}}{PM_{Hemicelulosa}}$$

$$\text{Estimación del num. de moles} = \frac{3.18 \text{ g}}{11194.21 \text{ g/mol}} = 2.84075 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

Para nuestro caso, el número de unidades de xilosa en la hemicelulosa fue de 42, aproximada por el análisis de las hidrólisis y el empleo de formulas empíricas, entonces las ecuaciones del modelo pseudohomogéneo toman la siguiente forma:

$$\frac{dH}{dt} = -k_1H \quad \text{Ec. (15)}$$

$$\frac{dX}{dt} = 42k_1H - k_2X \quad \text{Ec. (16)}$$

Una vez alcanzada la temperatura de estudio, al tiempo denominado cero, la cantidad inicial de hemicelulosa en el reactor es H_0 , y la cantidad inicial de xilosa en el reactor es X_0 . Utilizando estas condiciones iniciales y las ecuaciones diferenciales mostradas anteriormente al integrarse dan los siguientes resultados:

$$H = H_0 e^{-k_1t} \quad \text{Ec. (17)}$$

$$X = \frac{42k_1H_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1t} + \left(X_0 - \frac{42k_1H_0}{k_2 - k_1} \right) e^{-k_2t} \quad \text{Ec. (18)}$$

4.2 Efectos de Tamaño de Partícula

Para llevar a cabo este análisis se clasificaron en diversos tamaños de partícula las muestras de zacate buffel pulverizadas. Los tamices utilizados se muestran en la Tabla 3.1

Los resultados de las hidrólisis utilizando ambos tamaños de partículas se ilustran a continuación, mostrando tanto los datos experimentales así como la curva que mejor describe estos, y sus correspondientes parámetros cinéticos (k_1 y k_2). Esta curva fue obtenida al aplicar el software Excel version 2010 y el complemento Solver a los datos experimentales ajustados a la Ec. (18).

Para ambos tamaños de partícula y condiciones de concentración de ácido sulfúrico de 0.05 M a una temperatura de 120 °C, se obtuvo como resultado de la implementación del modelo mediante el complemento Solver de Excel, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 que mejor describen los datos correspondientes al tamaño de partícula 0.147 -0.173 mm fueron 9×10^{-4} y $3 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Para tamaños de partículas menores a 0.053 mm, el valor de la constante aparente de formación de xilosa k_1 correspondiente que mejor describe los datos fue $10 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Como se puede observar la constante aparente de formación de xilosa es mayor para un tamaño de partícula menor, ya que la partícula menor tiene más área superficial de reacción, por lo tanto es de esperarse una constante aparente de formación de xilosa mayor para tamaños de partícula menores a 0.053 mm. En la Figura 4.1 se muestran claramente resultados mayores de concentración de xilosa en mol/L para tamaños de partícula menores a 0.053 mm.

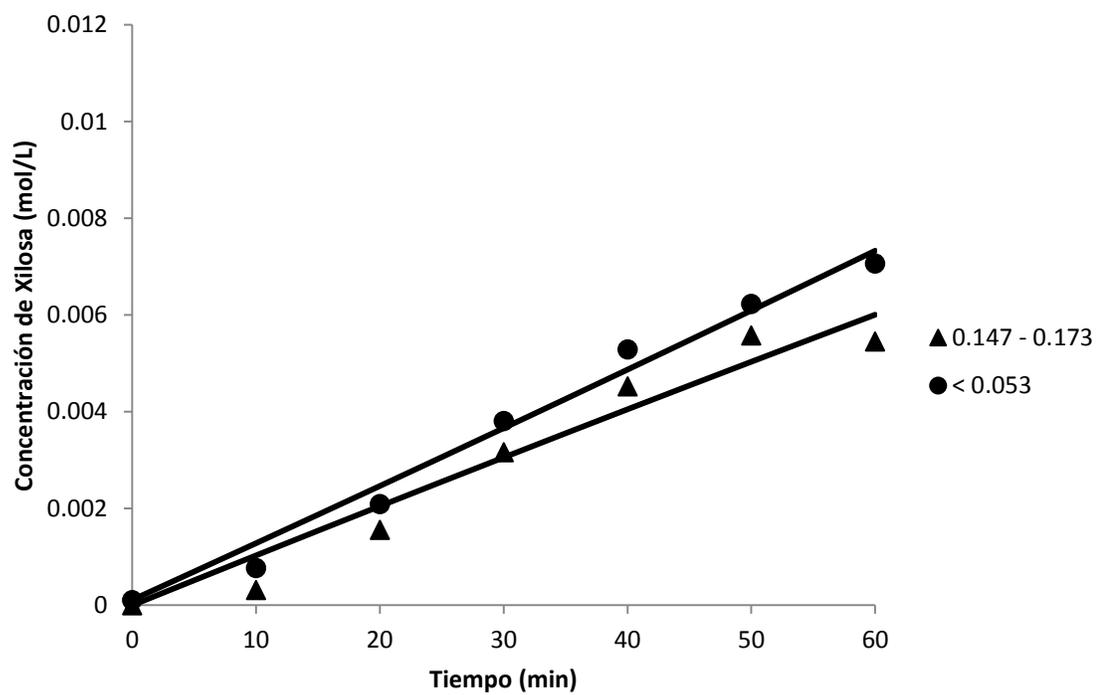


Figura 4-1: Efecto del tamaño de partícula a 120°C y 0.05M H₂SO₄.

Como fue descrito anteriormente, para ambos tamaños de partícula y condiciones de concentración de ácido sulfurico de 0.15 M a una temperatura de 120 °C, los valores de las constantes aparentes k_1 de formación y k_2 de degradación de xilosa que mejor describen los datos correspondientes al tamaño de partícula 0.147 -0.173 mm fueron 43×10^{-4} y $466 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Para tamaños de partículas menores a 0.053 mm, los valor de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 correspondientes fueron 45×10^{-4} y $410 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. La constante aparente de formación de xilosa es ligeramente mayor para un tamaño de partícula menor, ya que la partícula menor tiene mas área superficial de reacción, por lo tanto es de esperarse una constante aparente de formación de xilosa mayor para tamaños de partícula menores a 0.053 mm. En la Figura 4.2 se muestran claramente resultados mayores de concentración de xilosa en mol/L para tamaños de partícula menores a 0.053 mm.

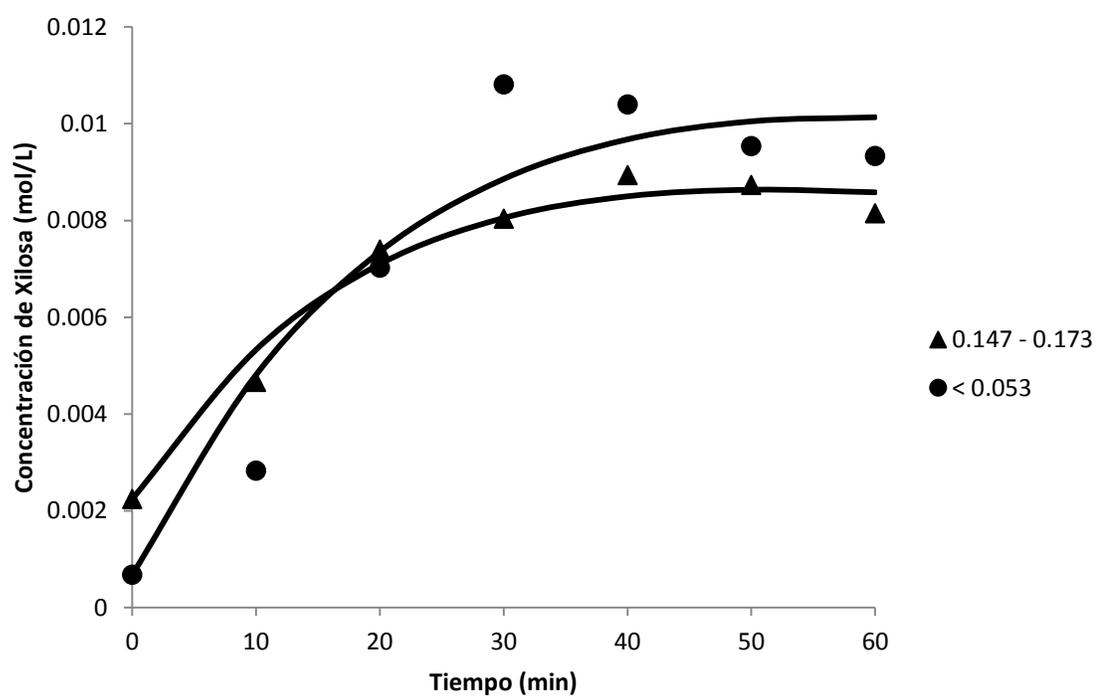


Figura 4-2: Efecto del tamaño de partícula a 120°C y 0.15M H₂SO₄.

Asimismo, para ambos tamaños de partícula y condiciones de concentración de ácido sulfurico de 0.05 M a una temperatura de 135 °C, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 correspondientes al tamaño de partícula 0.147 -0.173 mm fueron 51×10^{-4} y $447 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Para tamaños de partículas menores a 0.053 mm, los valor de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 fueron 73×10^{-4} y $640 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Como se puede observar la constante aparente de formación de xilosa es mayor para un tamaño de partícula menor, ya que la partícula menor tiene mas área superficial de reacción, por lo tanto es de esperarse una constante aparente de formación de xilosa mayor para tamaños de partícula menores a 0.053 mm. En la Figura 4.3 se muestran claramente resultados mayores de concentración de xilosa en mol/L en menores tiempos de reacción para tamaños de partícula menores a 0.053 mm.

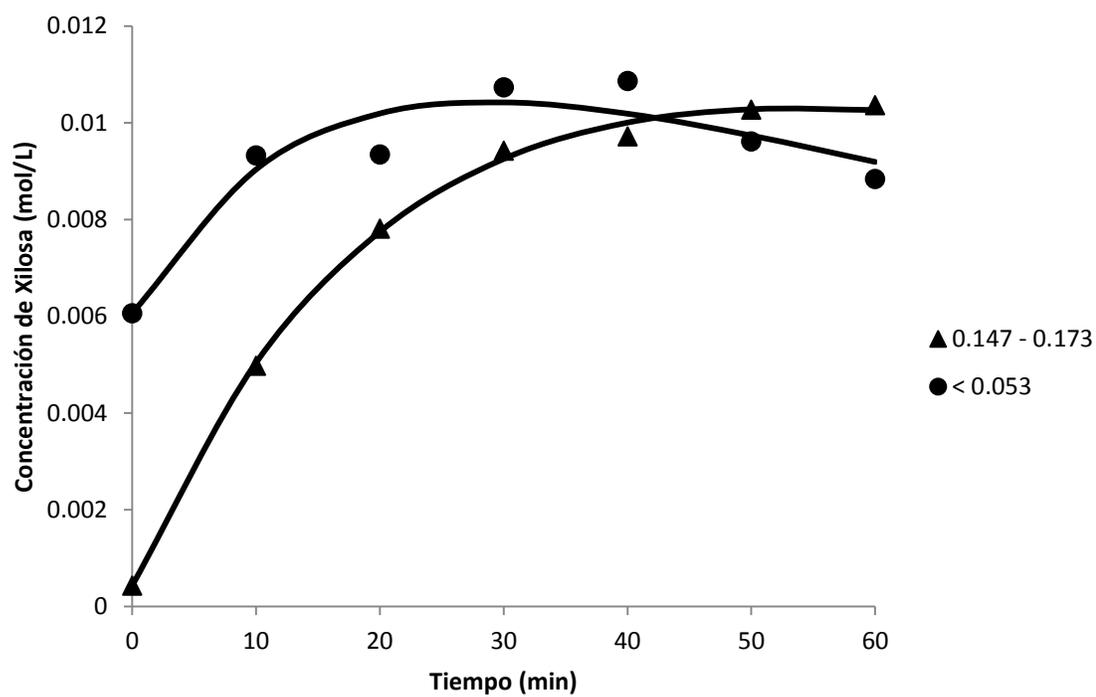


Figura 4-3: Efecto del tamaño de partícula a 135°C y 0.05M H₂SO₄.

Igualmente, para ambos tamaños de partícula y condiciones de concentración de ácido sulfurico de 0.15 M a una temperatura de 135 °C, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 que mejor describieron los datos correspondientes al tamaño de partícula 0.147 -0.173 mm fueron 26×10^{-4} y $196 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Para tamaños de partículas menores a 0.053 mm, los valor de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 fueron 45×10^{-4} y $432 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Como se puede observar la constante aparente de formación de xilosa es mayor para un tamaño de partícula menor, ya que la partícula menor tiene mas área superficial de reacción, por lo tanto es de esperarse una constante aparente de formación de xilosa mayor para tamaños de partícula menores a 0.053 mm. En la Figura 4.4 se muestran claramente resultados mayores de concentración de xilosa en mol/L en menores tiempos de reacción para tamaños de partícula menores a 0.053 mm.

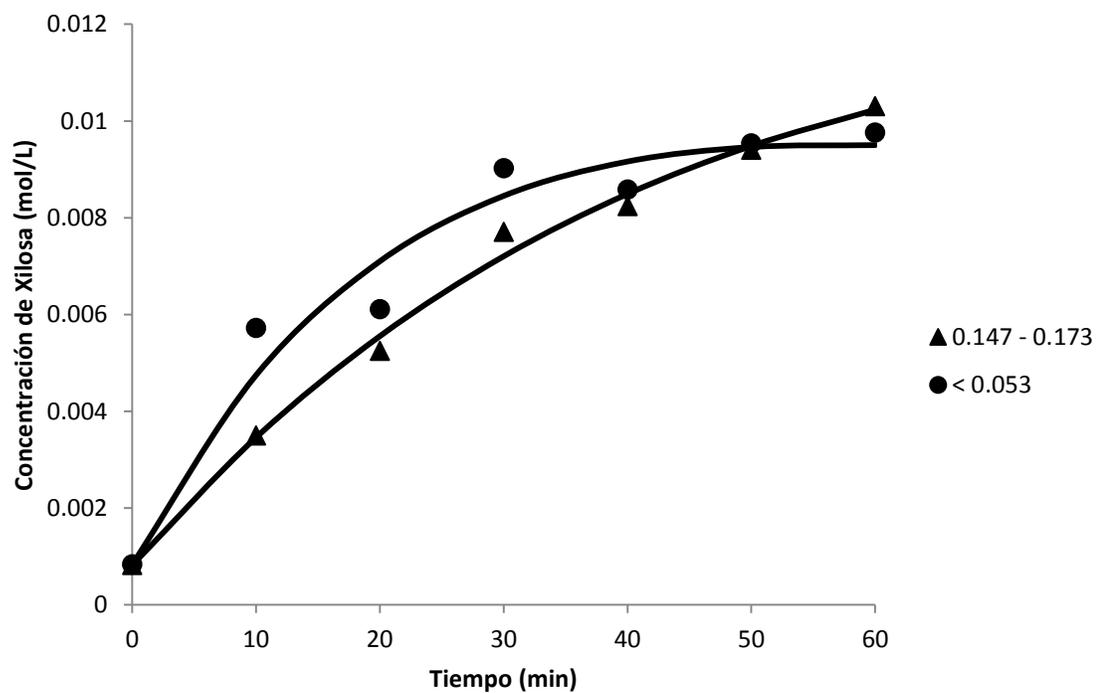


Figura 4-4: Efecto del tamaño de partícula a 135°C y 0.15M H₂SO₄.

De la misma forma, para ambos tamaños de partícula y condiciones de concentración de ácido sulfurico de 0.05 M a una temperatura de 150 °C, se obtuvieron como resultado de la implementación del modelo mediante el complemento Solver de Excel, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 que mejor describen los datos correspondientes al tamaño de partícula 0.147 -0.173 mm son 115×10^{-4} y $860 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Para tamaños de partículas menores a 0.053 mm, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 correspondiente que mejor describe los datos es 79×10^{-4} y $653 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Como se puede observar la constante aparente de formación de xilosa es menor para un tamaño de partícula menor, esto se atribuye a que aunque es de esperarse una constante aparente de formación de xilosa mayor para tamaños de partícula menores a 0.053 mm; al encontrarnos a una temperatura de 150°C el efecto del tamaño de partícula es revasado por el efecto de la temperatura. En la Figura 4.5 se muestran claramente resultados mayores de concentración de xilosa en mol/L en menores tiempos de reacción para tamaños de partícula de 0.147 – 0.173 mm.

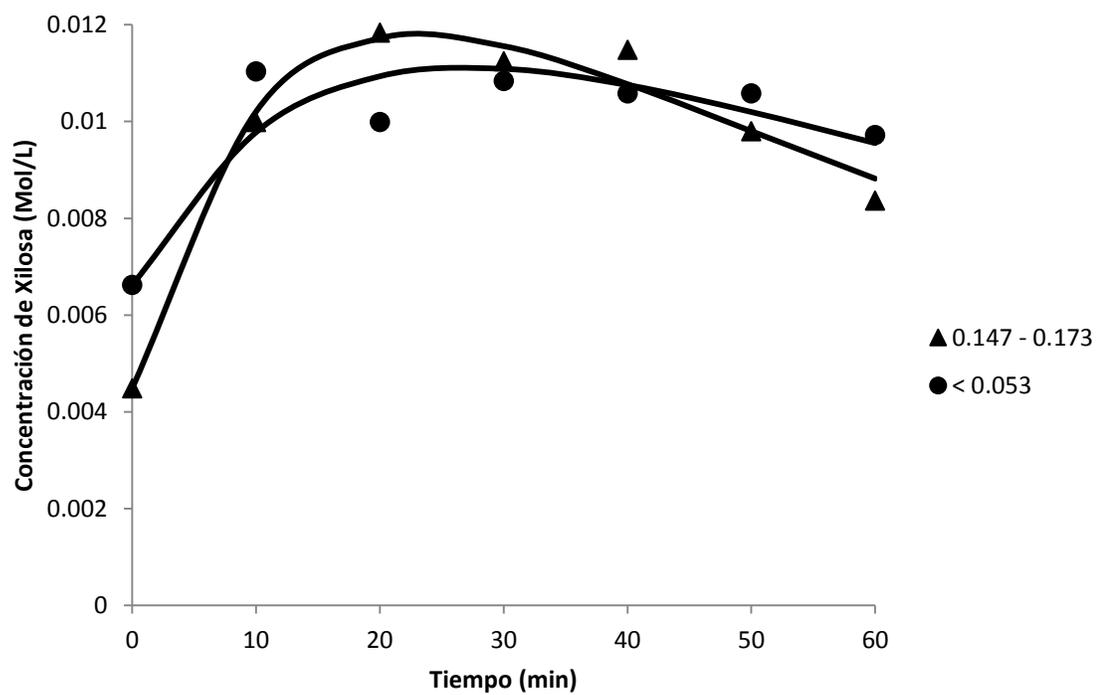


Figura 4-5: Efecto del tamaño de partícula a 150°C y 0.05M H₂SO₄.

Para ambos tamaños de partícula y condiciones de concentración de ácido sulfurico de 0.15 M a una temperatura de 150 °C, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 correspondientes al tamaño de partícula 0.147 -0.173 mm obtenidos fueron 17×10^{-4} y $63 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Para tamaños de partículas menores a 0.053 mm, los valor de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 fueron 79×10^{-4} y $630 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Como se puede observar la constante aparente de formación de xilosa es mayor para un tamaño de partícula menor, ya que la partícula menor tiene mas área superficial de reacción, por lo tanto es de esperarse una constante aparente de formación de xilosa mayor para tamaños de partícula menores a 0.053 mm. En la Figura 4.6 se muestran claramente resultados mayores de concentración de xilosa en mol/L en menores tiempos de reacción para tamaños de partícula menores a 0.053 mm.

Por las razones discutidas anteriormente, podemos concluir que los tamaños de partícula que proporciona mayores concentraciones de xilosa son los tamaños de partícula menores a 0.053 mm, lo cual se le atribuye a que estos tamaños de partícula poseen mayores áreas superficiales de reacción.

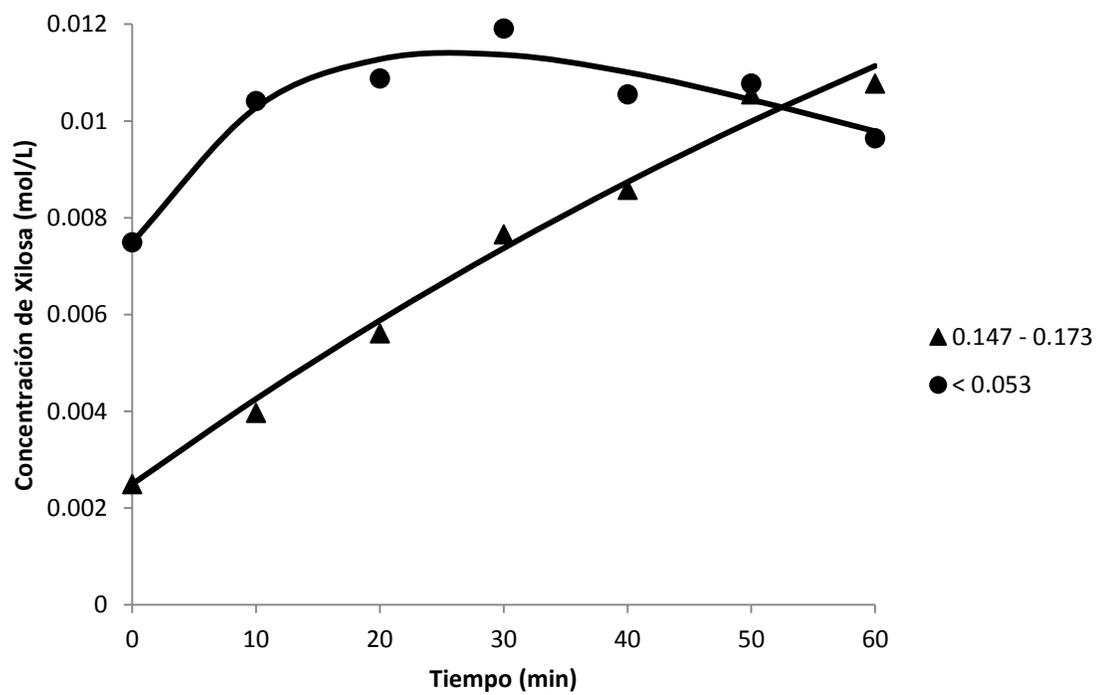


Figura 4-6: Efecto del tamaño de partícula a 150°C y 0.15M H₂SO₄.

4.3 Efectos de Concentraciones de Ácido

Otra variable que afecta el proceso de hidrólisis de hemicelulosa y la formación de xilosa y la degradación de esta última durante el pretratamiento es la concentración de ácido del medio de reacción. Un argumento que representa lo anterior se muestra en la Figura 4.7 sobre el efecto de la carga ácida sobre la concentración de xilosa.

Los resultados de las hidrólisis utilizando ambas concentraciones de ácido sulfúrico diluido se ilustran a continuación, mostrando tanto los datos experimentales así como la curva que mejor describe estos. Esta curva fue obtenida utilizando el procedimiento expuesto en la sección anterior.

Para ambas concentraciones de ácido sulfúrico diluido, y un tamaño de partícula de 0.147 – 0.173 mm a una temperatura de 120 °C, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 que mejor describen los datos correspondientes a una concentración de ácido sulfúrico de 0.05 M fueron 9×10^{-4} y $3 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Para una concentración de ácido sulfúrico de 0.15 M, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 fueron 43×10^{-4} y $466 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Dado que la concentración de ácido aumenta, generalmente existe un aumento en las constantes de velocidad de formación y degradación de xilosa, porque el ácido es el catalizador de ambos procesos. Por ejemplo, en el caso de una concentración de ácido sulfúrico de 0.05 M, la constante de velocidad de formación de xilosa fue relativamente lenta y se necesitaba más tiempo para alcanzar la concentración máxima de xilosa. Mientras que al utilizar la concentración de ácido sulfúrico máxima de 0.15 M, se incrementaron los valores de las constantes de velocidad de formación y degradación. En la Figura 4.7 se muestran claramente resultados mayores de concentración de xilosa en cuando se utiliza una concentración mayor de ácido sulfúrico.

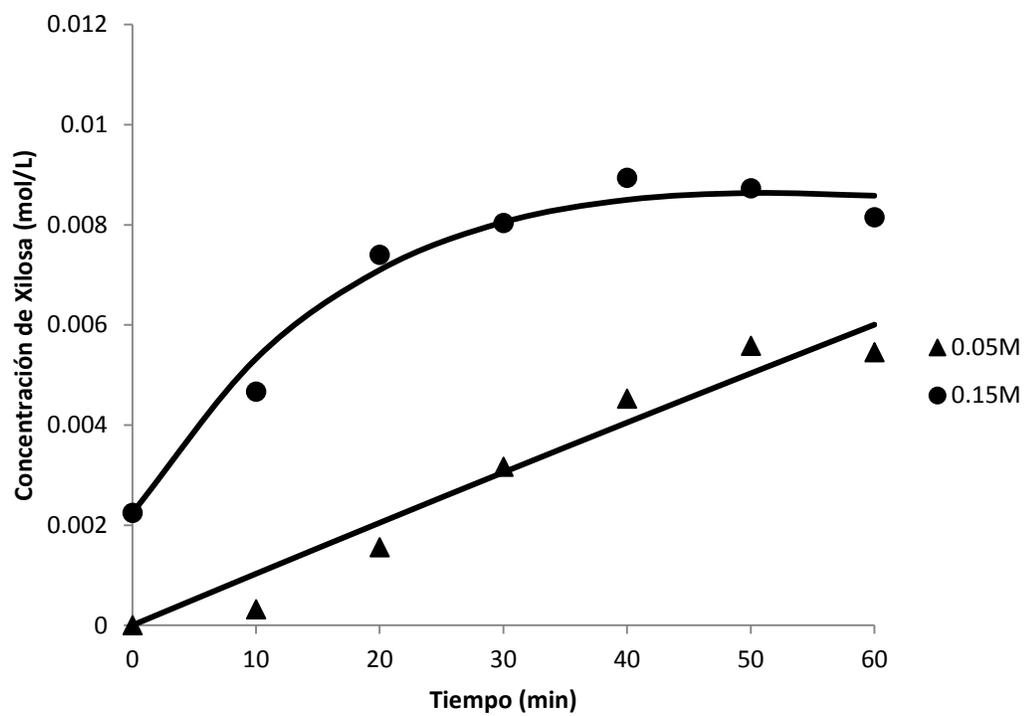


Figura 4-7: Efecto de concentración de ácido (0.147 – 0.173 mm, 120 °C).

Para ambas concentraciones de ácido sulfúrico diluido, y tamaños de partícula menores de 0.053 mm a una temperatura de 120 °C, el valor de la constante aparente de formación de xilosa k_1 fue 0.0010 min^{-1} . Para una concentración de ácido sulfúrico de 0.15 M, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 fueron 45×10^{-4} y $410 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Dado que la concentración de ácido aumenta, generalmente existe un aumento en las constantes de velocidad de formación y degradación de xilosa, porque el ácido es el catalizador de ambos procesos. Como podemos ver en el caso de una concentración de ácido sulfúrico de 0.05 M, la constante de velocidad de formación de xilosa fue relativamente lenta y se necesitaba más tiempo para alcanzar la concentración máxima de xilosa. Mientras que al utilizar la concentración de ácido sulfúrico máxima de 0.15 M, se incrementaron los valores de las constantes de velocidad de formación y degradación. En la Figura 4.8 se muestran claramente resultados mayores de concentración de xilosa en mol/L cuando se utiliza una concentración mayor de ácido sulfúrico.

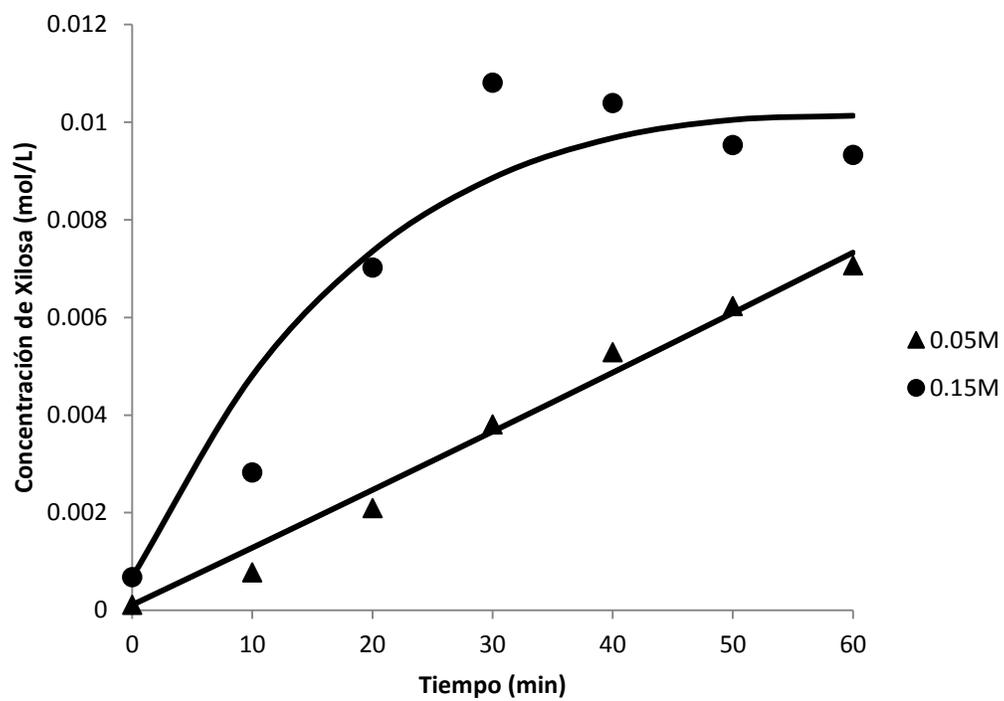


Figura 4-8: Efecto de concentración de ácido (0.053 mm, 120 °C).

Así mismo, para ambas concentraciones de ácido sulfúrico diluido, y un tamaño de partícula de 0.147 – 0.173 mm a una temperatura de 135 °C, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 para los datos correspondientes a una concentración de ácido sulfúrico de 0.05 M fueron 51×10^{-4} y $447 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Para una concentración de ácido sulfúrico de 0.15 M, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 correspondientes que mejor describen los datos fueron 26×10^{-4} y $196 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. El aumento en la temperatura, de 120 a 135 ° C, da lugar a una acción cada vez más severa del ácido sobre la hemicelulosa de *Cenchrus ciliaris* para solubilizarla más rápidamente, y los carbohidratos son más fuertemente atacados por el ácido en el proceso de degradación. Es decir, las pentosas se convierten parcialmente a furfural, ya que la xilosa comienza a degradarse y la concentración de xilosa empieza a disminuir, lo cual indica que se produce una reacción de descomposición. Con lo que se demuestra que la formación de xilosa se produce de forma conjunta a la formación de productos de descomposición, principalmente compuestos furanos –furfural-. Por esta razón, en el caso de una concentración de ácido sulfúrico de 0.05 M, la constante de velocidad de formación de xilosa fue relativamente mayor y se necesitaba menos tiempo para alcanzar la concentración máxima de xilosa. Mientras que al utilizar la concentración de ácido sulfúrico máxima de 0.15 M, se disminuyeron los valores de las constantes de velocidad de formación y degradación. En la Figura 4.9 se muestran claramente resultados mayores de concentración de xilosa en mol/L cuando se utiliza una concentración menor de ácido sulfúrico.

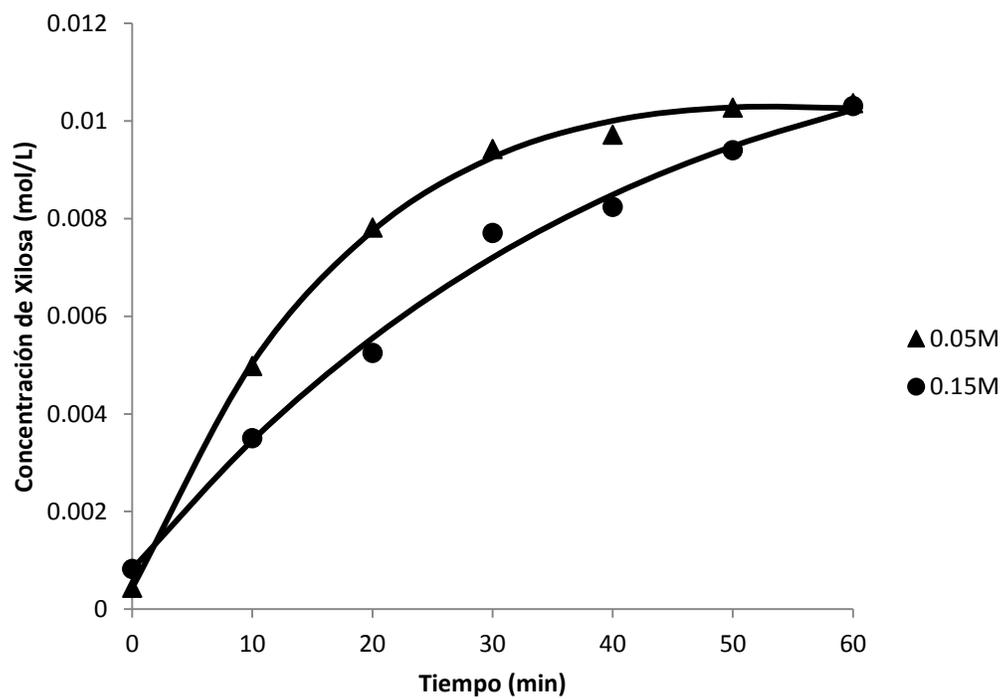


Figura 4-9: Efecto de concentración de ácido (0.147 – 0.173 mm, 135 °C).

Para ambas concentraciones de ácido sulfúrico diluido, y tamaños de partícula de menores de 0.053 mm a una temperatura de 135 °C, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 para los datos correspondientes a una concentración de ácido sulfúrico de 0.05 M fueron 73×10^{-4} y $640 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Para una concentración de ácido sulfúrico de 0.15 M, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 correspondientes que mejor describen los datos fueron 45×10^{-4} y $432 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. El aumento en la temperatura, de 120 a 135 °C, da lugar a una acción cada vez más severa del ácido sobre la hemicelulosa de *Cenchrus ciliaris* para solubilizarla más rápidamente, y los carbohidratos son más fuertemente atacados por el ácido en el proceso de degradación. Es decir, las pentosas se convierten parcialmente a furfural, ya que la xilosa comienza a degradarse y la concentración de xilosa empieza a disminuir, lo cual indica que se produce una reacción de descomposición. Con lo que se demuestra que la formación de xilosa se produce de forma conjunta a la formación de productos de descomposición, principalmente compuestos furanos –furfural-. Por esta razón, en el caso de una concentración de ácido sulfúrico de 0.05 M, la constante de velocidad de formación de xilosa fue relativamente mayor y se necesitaba menos tiempo para alcanzar la concentración máxima de xilosa. Mientras que al utilizar la concentración de ácido sulfúrico máxima de 0.15 M, se disminuyeron los valores de las constantes de velocidad de formación y degradación. En la Figura 4.10 se muestran claramente resultados mayores de concentración de xilosa en mol/L cuando se utiliza una concentración menor de ácido sulfúrico.

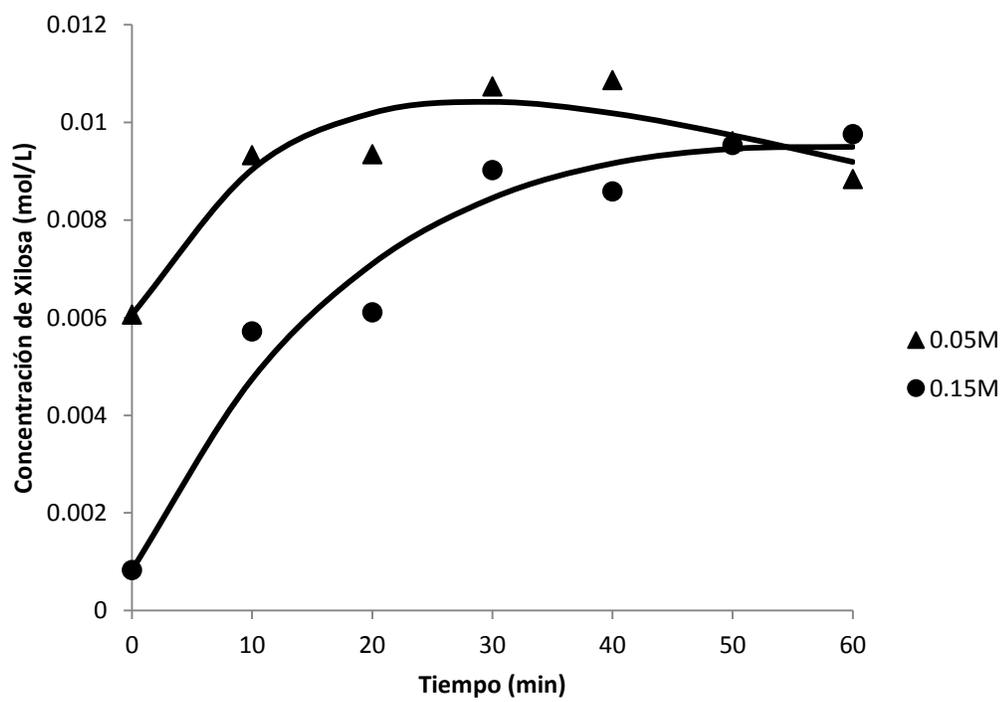


Figura 4-10: Efecto de concentración de ácido (0.053mm, 135 °C).

Para ambas concentraciones de ácido sulfúrico diluido, y un tamaño de partícula de 0.147 – 0.173 mm a una temperatura de 150 °C, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 para los datos correspondientes a una concentración de ácido sulfúrico de 0.05 M fueron 115×10^{-4} y $860 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Para una concentración de ácido sulfúrico de 0.15 M, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 correspondientes fueron 17×10^{-4} y $63 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. El aumento en la temperatura, de 120 a 150 °C, dan lugar a una acción cada vez más severa del ácido sobre la hemicelulosa de *Cenchrus ciliaris* para solubilizarla más rápidamente, y los carbohidratos son más fuertemente atacados por el ácido en el proceso de degradación. Es decir, las pentosas se convierten parcialmente a furfural, ya que la xilosa comienza a degradarse y la concentración de xilosa empieza a disminuir, lo cual indica que se produce una reacción de descomposición. Con lo que se demuestra que la formación de xilosa se produce de forma conjunta a la formación de productos de descomposición, principalmente compuestos furanos –furfural-. Por esta razón, en el caso de una concentración de ácido sulfúrico de 0.05 M, la constante de velocidad de formación de xilosa fue relativamente mayor y se necesitaba menos tiempo para alcanzar la concentración máxima de xilosa. Mientras que al utilizar la concentración de ácido sulfúrico máxima de 0.15 M, se disminuyeron los valores de las constantes de velocidad de formación y degradación. En la Figura 4.11 se muestran claramente resultados mayores de concentración de xilosa en mol/L cuando se utiliza una concentración menor de ácido sulfúrico.

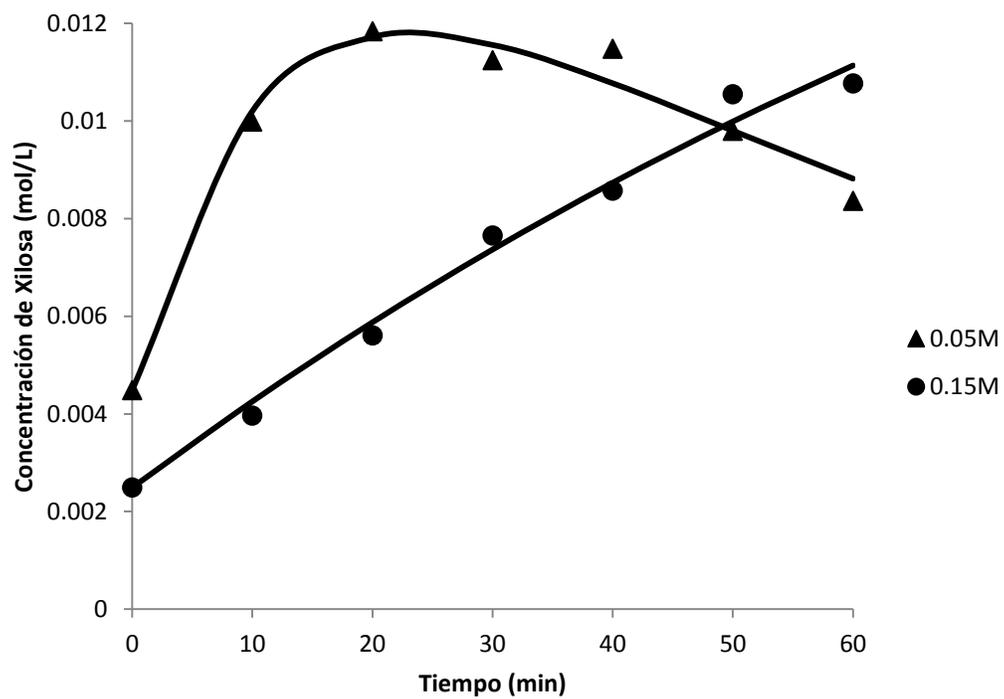


Figura 4-11: Efecto de concentración de ácido (0.147–0.173 mm, 150 °C).

Para ambas concentraciones de ácido sulfúrico diluido, y tamaños de partícula de menores de 0.053 mm a una temperatura de 150 °C, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 para los datos correspondientes a una concentración de ácido sulfúrico de 0.05 M fueron 79×10^{-4} y $653 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Para una concentración de ácido sulfúrico de 0.15 M, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 correspondientes fueron 79×10^{-4} y $630 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Como se observa los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa son muy similares, eso se atribuye a que las hidrólisis fueron realizadas a temperatura de 150 °C, y a esta temperatura ya no se observó un cambio significativo en las constantes aparentes de formación y degradación respecto a la concentración del ácido. En la Figura 4.12 se muestran claramente resultados mayores de concentración de xilosa cuando se utiliza una concentración menor de ácido sulfúrico.

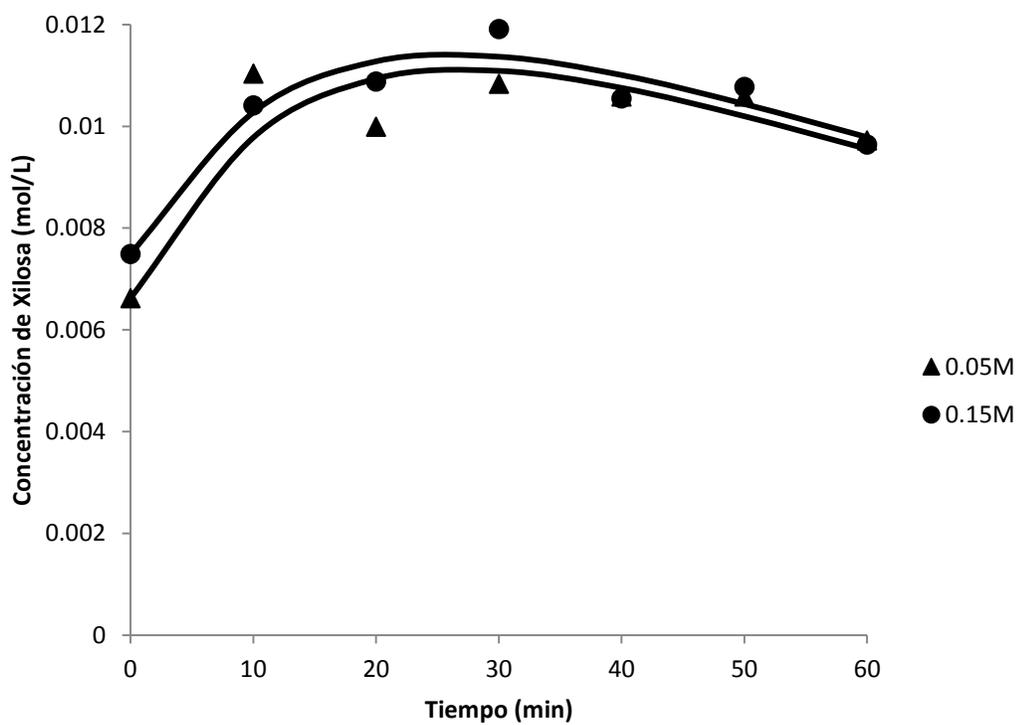


Figura 4-12: Efecto de concentración de ácido (0.053 mm, 150 °C).

4.4 Efectos de Temperatura

Las hidrólisis con ácido sulfúrico diluido se realizaron a condiciones fijas con tres diferentes temperaturas, las cuales fueron 120, 135 y 150 °C. Para las tres temperaturas utilizadas (120, 135 y 150 °C) a un tamaño de partícula de 0.147 – 0.173 mm utilizando una concentración de ácido sulfúrico de 0.05M, fueron calculados los valores de las constantes analizando los datos como fue descrito en la Sección 4.2. Los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 que mejor describen los datos correspondientes a una temperatura de 120 °C fueron 9×10^{-4} y $3 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Para una temperatura de 135 °C, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 correspondientes fueron 51×10^{-4} y $447 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Para una temperatura de 150 °C, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 fueron 115×10^{-4} y $860 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. De esta manera, se observa que los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa incrementan al aumentar la temperatura. En la Figura 4.13 se muestran claramente resultados mayores de concentración de xilosa al utilizar la temperatura mayor de 150 °C, además podemos ver que el máximo de concentración de xilosa 0.0118 mol/L es alcanzado a un tiempo de reacción de 20 minutos, esto resulta importante, ya que para las temperaturas de 135 y 120 °C las máximas concentraciones de xilosa alcanzadas a 60 min fueron 0.0102 y 0.0054 mol/L, respectivamente.

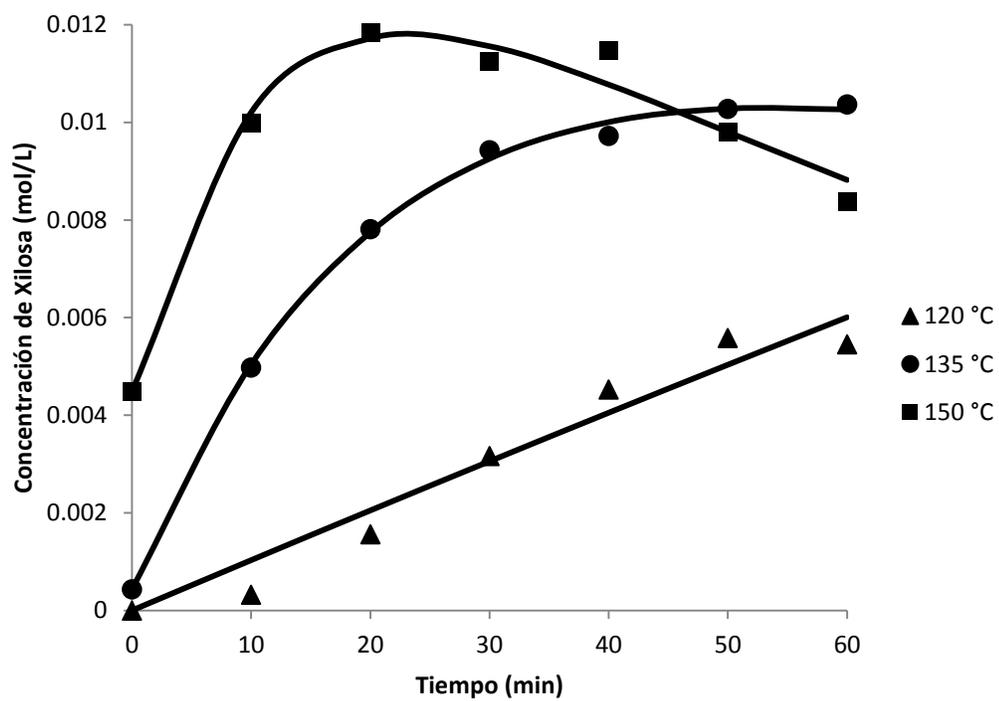


Figura 4-13: Efecto de temperatura (0.147-0.173 mm, 0.05 M H₂SO₄).

Para las tres temperaturas utilizadas (120, 135 y 150 °C) a un tamaño de partícula de 0.147 – 0.173 mm cuando la concentración de ácido sulfúrico fue 0.15M, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 para 120 °C fueron 43×10^{-4} y $466 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Para una temperatura de 135 °C, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 correspondientes que mejor describen los datos fueron 26×10^{-4} y $196 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Para una temperatura de 150 °C, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 correspondientes que mejor describen los datos fueron 17×10^{-4} y $63 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. En la Figura 4.14 se muestran claramente resultados mayores de concentración de xilosa al utilizar la temperatura mayor de 150 °C, además se observa que el máximo de concentración de xilosa 0.0107 mol/L es alcanzado a un tiempo de reacción de 60 minutos, esto resulta importante, ya que para la temperatura de 135 °C la máxima concentración de xilosa alcanzada a 60 min fue 0.0102 mol/L y para la temperatura de 120 °C la máxima concentración de xilosa alcanzada a 40 min fue 0.0089 mol/L, respectivamente.

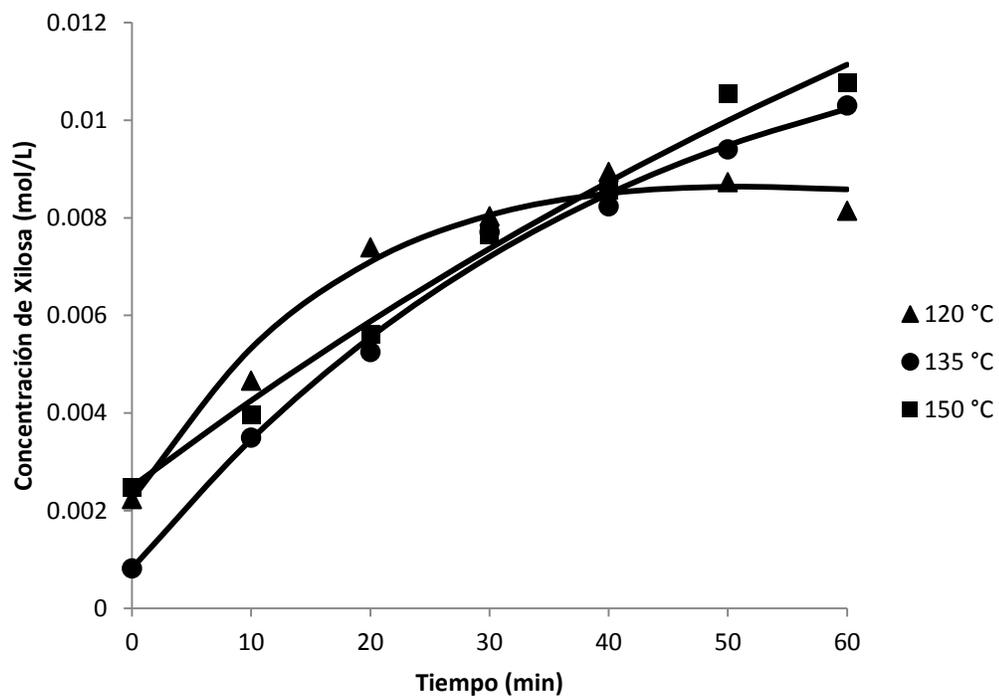


Figura 4-14: Efecto de temperatura (0.147-0.173 mm, 0.15 M H₂SO₄).

Para las tres temperaturas utilizadas (120, 135 y 150 °C) a tamaños de partículas menores a 0.053 mm cuando la concentración de ácido sulfúrico fue 0.05M, el valor de la constante aparente de formación de xilosa k_1 que mejor describe los datos correspondientes a una temperatura de 120 °C es $10 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Para una temperatura de 135 °C, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 correspondientes fueron 73×10^{-4} y $640 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Para una temperatura de 150 °C, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 correspondientes que mejor describen los datos fueron 79×10^{-4} y $653 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. De esta manera, podemos observar que los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa incrementan al aumentar la temperatura. En la Figura 4.15 se muestran claramente resultados mayores de concentración de xilosa en mol/L al utilizar la temperatura mayor de 150 °C, además podemos ver que el máximo de concentración de xilosa 0.011 mol/L es alcanzado a un tiempo de reacción de 10 minutos, esto resulta importante, ya que para la temperatura de 135 °C la máxima concentración de xilosa alcanzada a 40 min fue 0.0108 mol/L y para la temperatura de 120 °C la máxima concentración de xilosa alcanzada a 60 min fue 0.0070 mol/L, respectivamente.

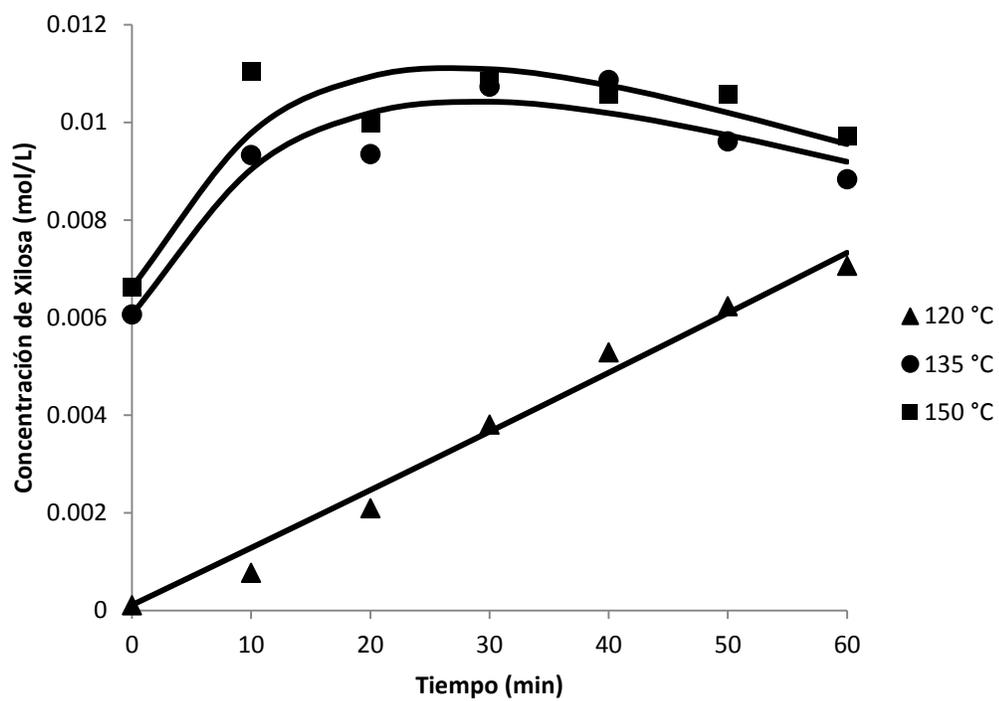


Figura 4-15: Efecto de temperatura (0.053 mm, 0.05 M H₂SO₄).

Para las tres temperaturas utilizadas (120, 135 y 150 °C) a tamaños de partículas menores a 0.053 mm cuando la concentración de ácido sulfúrico fue 0.15M, los valores de las constante aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 correspondientes a una temperatura de 120 °C fueron 45×10^{-4} y $410 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Para una temperatura de 135 °C, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 correspondientes que mejor describen los datos fueron 45×10^{-4} y $432 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Para una temperatura de 150 °C, los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa k_1 y k_2 fueron 79×10^{-4} y $630 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. De esta manera, es posible que los valores de las constantes aparentes de formación y degradación de xilosa se mantienen muy parecidos en las temperaturas de 120 y 135 °C, sin embargo al aumentar la temperatura a 150 °C incrementan los valores de las constantes apartentes de formación y degradación de xilosa. En la Figura 4.16 se muestran claramente resultados mayores de concentración de xilosa en mol/L al utilizar la temperatura mayor de 150 °C, además podemos ver que el máximo de concentración de xilosa 0.0119 mol/L es alcanzado a un tiempo de reacción de 30 minutos, esto resulta importante, ya que para la temperatura de 135 °C la máxima concentración de xilosa alcanzada a 60 min fue 0.0097 mol/L y para la temperatura de 120 °C la máxima concentración de xilosa alcanzada a 30 min fue 0.0108 mol/L, respectivamente.

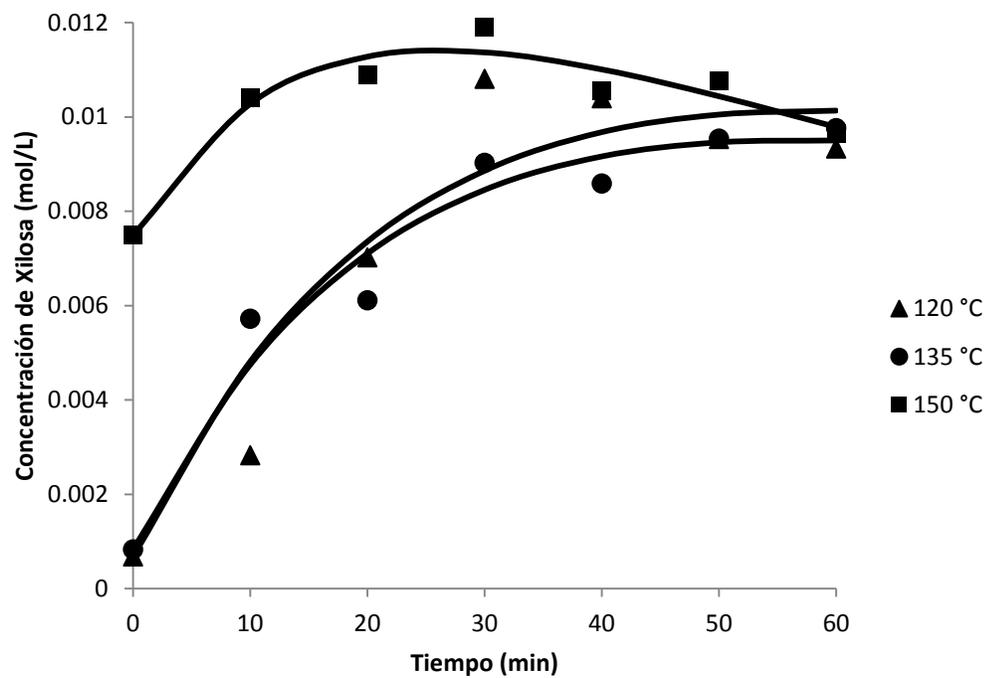


Figura 4-16: Efecto de temperatura (0.053 mm, 0.15 M H₂SO₄).

4.5 Determinación de Parámetros Cinéticos por el Modelo Pseudohomogéneo

La determinación de la energía de activación se llevo a cabo mediante la Ecuación (12), graficando $\ln(k_1)$ contra $1/T$, debido a que k_1 se encuentra en función de la Temperatura absoluta. En cada una de las graficas se observa un comportamiento lineal, cuya inclinación es la energía de activación (Ea/R) que participa en el proceso de hidrólisis. Es bien sabido que la energía de activación (Ea) es la energía mínima necesaria para que los reactivos formen los productos. Por lo tanto, el factor exponencial $e^{-Ea/RT}$ de la Ecuación (12) se puede interpretar como una fracción de colisiones con energía suficiente para promover la reacción [75].

Una vez realizadas las graficas de $\ln(k_1)$ contra de $1/T$, se procedió a calcular las pendientes de la línea de tendencia de mejor ajuste a los datos experimentales obtenidos; las graficas son presentadas de la Figura 4.17-4.20. Después de haber encontrado los valores de las pendientes, se procedió a calcular las energías de activación para diferentes tamaños de partícula y concentración de ácido. Los resultados obtenidos de las constantes aparentes de formación y degradación, así como las energías de activación calculadas se muestran en la Tabla 4.4 y en la Tabla 4.5.

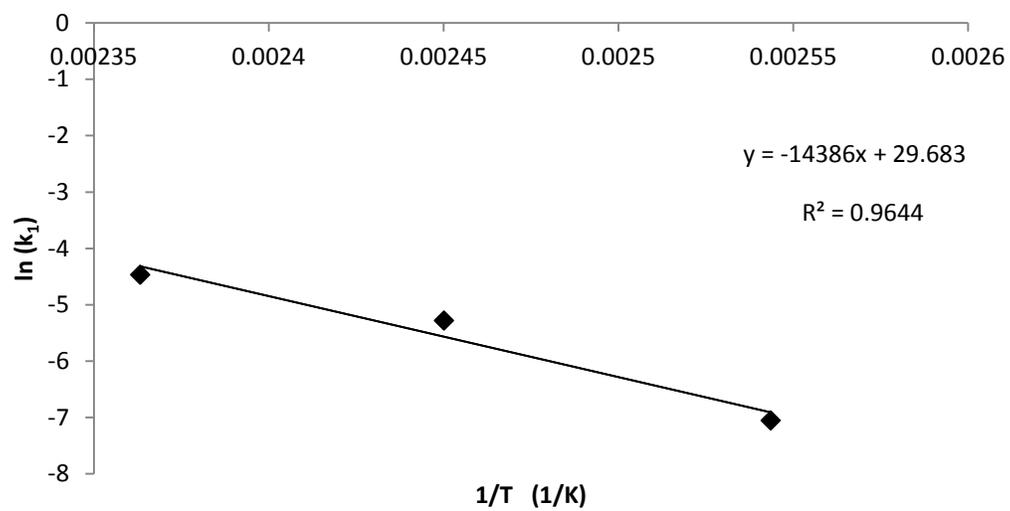


Figura 4-17: Cálculo de Energía de Activación (0.147 – 0.173 mm, 0.05 M H₂SO₄).

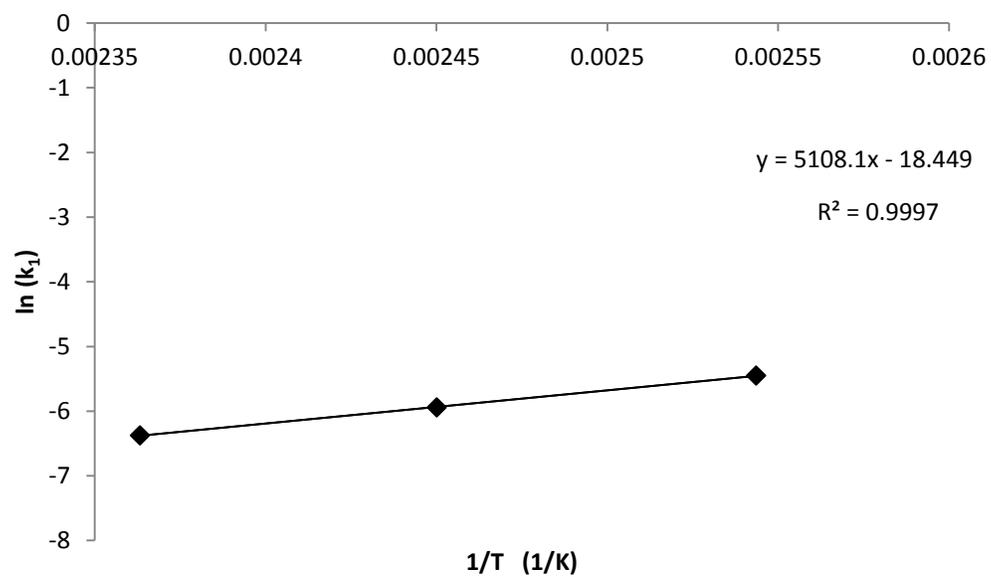


Figura 4-18: Cálculo de Energía de Activación (0.147 – 0.173 mm, 0.15 M H₂SO₄).

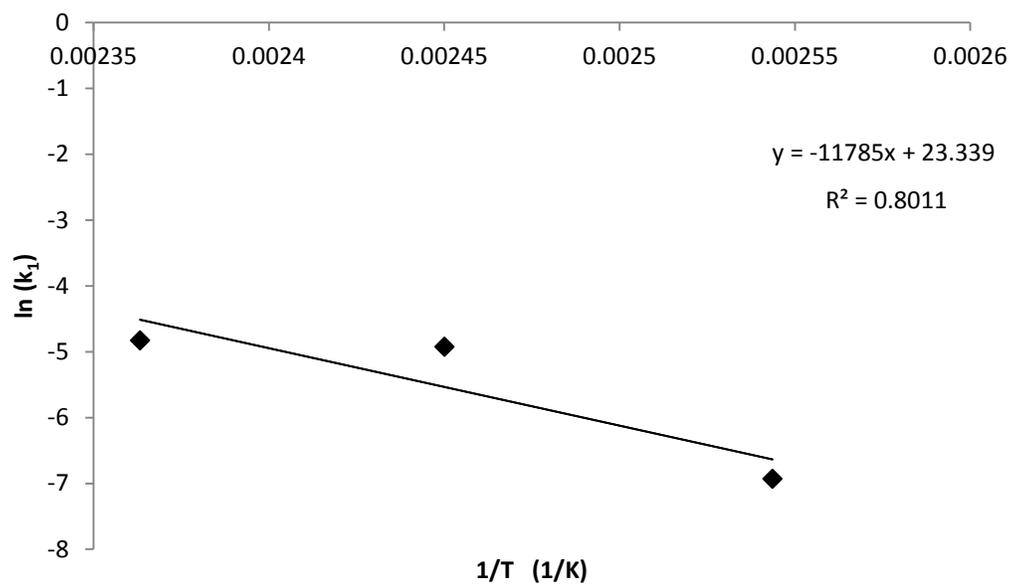


Figura 4-19: Cálculo de Energía de Activación (0.053 mm, 0.05 M H₂SO₄).

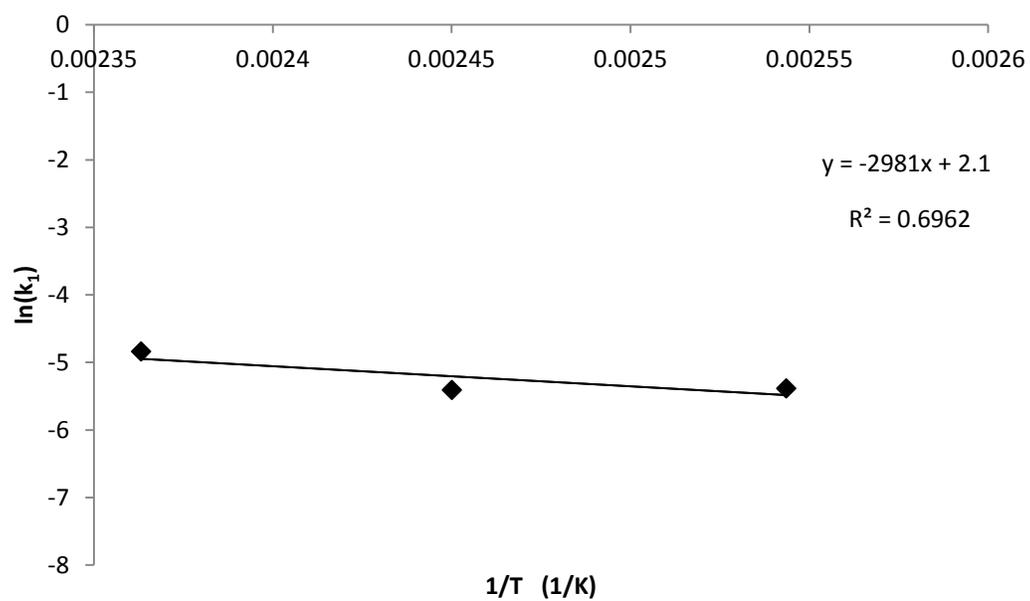


Figura 4-20: Cálculo de Energía de Activación (0.053 mm, 0.15 M H_2SO_4).

Tabla 4.4. Parámetros k_I y E_a de formación de xilosa de un tamaño de 0.147-0.173 mm.

Condiciones	T = 120°C	T = 135°C	T = 150°C	Energía de activación (kJ/mol)
	k_I (min ⁻¹)	k_I (min ⁻¹)	k_I (min ⁻¹)	
Concentración de ácido: 0.05 M	0.0009	0.0051	0.0115	98.17
Concentración de ácido: 0.15 M	0.0043	0.0026	0.0017	42.47

Tabla 4.5. Parámetros k_I y E_a de formación de xilosa de un tamaño de 0.053 mm.

Condiciones	T = 120°C	T = 135°C	T = 150°C	Energía de activación (kJ/mol)
	k_I (min ⁻¹)	k_I (min ⁻¹)	k_I (min ⁻¹)	
Concentración de ácido: 0.05 M	0.0010	0.0073	0.0079	97.98
Concentración de ácido: 0.15 M	0.0045	0.0045	0.0079	24.78

4.6 Efecto de la Concentración del Ácido en el Modelo Heterogéneo

En el Capítulo 2 de revisión de literatura se presenta la siguiente ecuación:

$$k_i = C_{\text{ácido}}^n A_i e^{-E_i/RT} \quad \text{Ec. (7)}$$

La Ecuación (7) describe el efecto de la concentración del ácido en el modelo pseudohomogéneo. De acuerdo a esta ecuación la concentración de ácido elevada al exponente “ n ” multiplica al factor preexponencial A_i . El producto resultante de esta multiplicación es un factor preexponencial aparente A ; por lo tanto la ecuación puede ser reescrita como sigue:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad \text{Ec. (19)}$$

Realizando experimentos a varias temperaturas y manteniendo constante propiedades como el tamaño de partícula, es posible determinar el valor de “ n ”; el exponente de la concentración de ácido. Los resultados del efecto de la concentración de ácido se resumen en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Resultados del efecto de concentración de ácido.

Concentración de ácido (M)	Tamaño de partícula (mm)	Temperatura (°C)	k_I (min⁻¹)
0.05	<0.053	120	0.0010
0.05	<0.053	135	0.0073
0.05	<0.053	150	0.0079
0.05	0.147-0.173	120	0.009
0.05	0.147	135	0.0051
0.05	0.147	150	0.0115
0.15	<0.053	120	0.0045
0.15	<0.053	135	0.0045
0.15	<0.053	150	0.0079
0.15	0.147	120	0.0043
0.15	0.147	135	0.0026
0.15	0.147	150	0.0017

Los valores de k_I presentados en la Tabla 4.6 están dados por la Ec. (7).

$$k_i = C_{\text{ácido}}^n A_i e^{-E_i/RT} \quad \text{Ec. (7)}$$

De esta ecuación se conocen los valores k_I , los valores de R , T y E_i (Tabla 4.4 y Tabla 4.5) y se conoce el valor de la concentración de ácido. De esta expresión es desconocido el valor de “ n ” y de “ A ”, reorganizando la Ec. (7), de la siguiente forma:

$$\frac{k_i}{e^{-E_i/RT}} = C_{\text{ácido}}^n A_i \quad \text{Ec. (20)}$$

Y tomando logaritmo natural se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{k_i}{e^{-E_i/RT}}\right) = n \ln(C_{\text{ácido}}) + \ln(A_i) \quad \text{Ec. (21)}$$

La cual es una línea cuya pendiente es el valor de n y su intersección es el logaritmo natural de A_i .

Para aplicar la ecuación anteriormente descrita, se reagrupa la información de la siguiente forma en la Tabla 4.7.

De las Figuras 4.21-4.22 se concluye que el valor del exponente que evalúa el efecto de la concentración de ácido para hidrólisis de partículas menores a 0.053 es de -19.343 y de -15.963 para partículas de 0.147-0.173 mm. Asimismo se concluye que el valor de A_i correspondiente a tamaños de partícula menores a 0.053 mm fue de 9.38×10^{-16} y el valor de A_i correspondiente a tamaños de partícula de 0.147-0.173 mm fue de 5.18×10^{-11} .

Tabla 4.7. Datos para calcular el efecto de la concentración de ácido.

Tamaño de particular [mm]	C _{ácido} [M]	Temperatura [°C]	k ₁ [min ⁻¹]	Energía de activación (kJ/mol)	Ln(C _{ácido})	Ln $\left(\frac{k_i}{e^{-E_i/RT}}\right)$
<0.053	0.05	120	0.001	97.98	-2.9957	23.0668
<0.053	0.05	135	0.0073	97.98	-2.9957	23.9531
<0.053	0.05	150	0.0079	97.98	-2.9957	23.0086
<0.053	0.15	120	0.0045	24.78	-1.8971	2.1772
<0.053	0.15	135	0.0045	24.78	-1.8971	1.8986
<0.053	0.15	150	0.0079	24.78	-1.8971	2.2025
0.147-0.173	0.05	120	0.009	98.17	-2.9957	25.3222
0.147-0.173	0.05	135	0.0051	98.17	-2.9957	23.6505
0.147-0.173	0.05	150	0.0115	98.17	-2.9957	23.4381
0.147-0.173	0.15	120	0.0043	42.47	-1.8971	7.5435
0.147-0.173	0.15	135	0.0026	42.47	-1.8971	6.5629
0.147-0.173	0.15	150	0.0017	42.47	-1.8971	5.6944

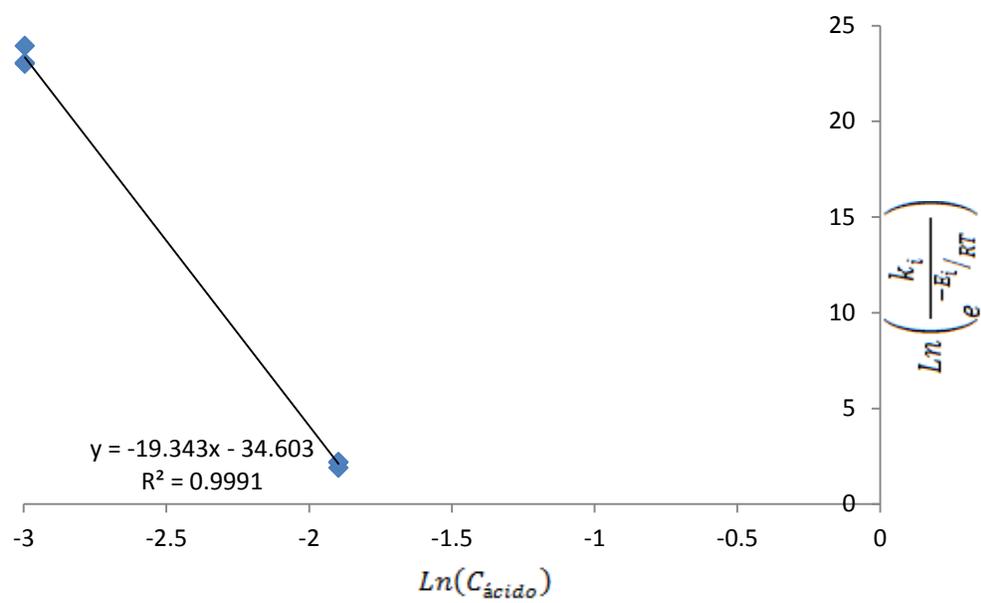


Figura 4-21: Efecto de concentración de ácido en tamaño de partícula de 0.053 mm.

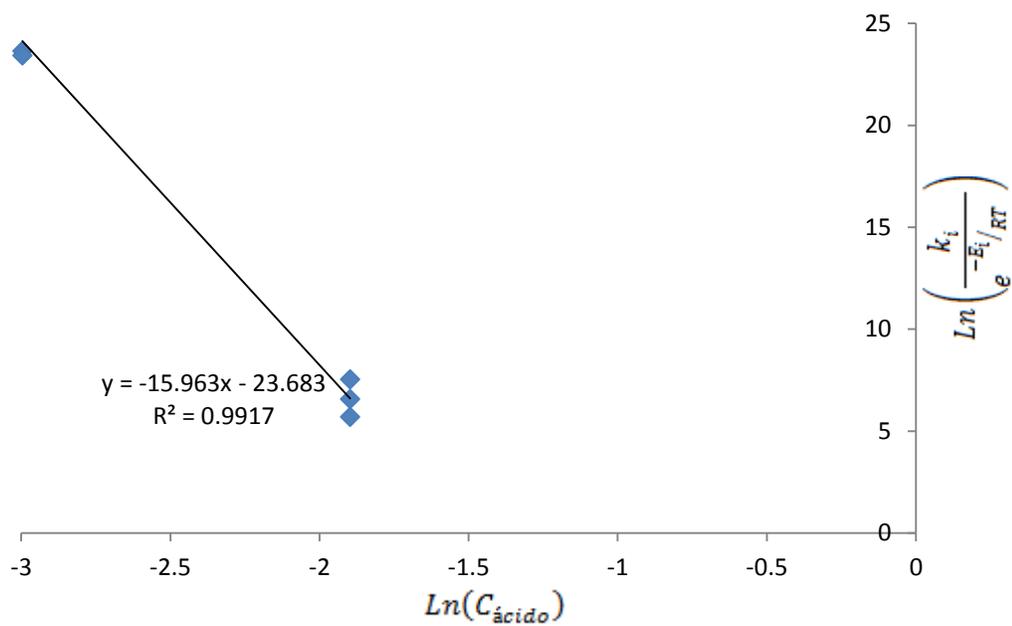


Figura 4-22: Efecto de concentración de ácido en tamaño de partícula de 0.147-0.173 mm.

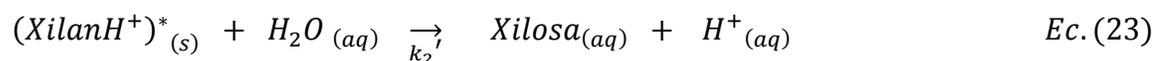
4.7 Análisis de Resultados Mediante el Modelo Heterogéneo

Los resultados obtenidos de pretratamientos a 120 °C fueron analizados en base al modelo que fue obtenido al considerar la reacción heterogénea que realmente ocurre y al suponer la hemicelulosa compuesta por bloques formados de glucosa, xilosa y arabinosa pura que se degradan a diferentes velocidades.

Las consideraciones principales al desarrollar el modelo heterogéneo fueron las siguientes:

- Hemicelulosa formada por bloques de glucosa, xilosa y arabinosa que reaccionan a diferente velocidad, como se muestra en la Figura 4.23.
- Reacción sólido-líquido irreversible
- Sistema isotérmico
- Partículas sólidas no porosas de geometría uniforme
- Volumen constante
- No existe resistencia a la transferencia de masa

Con el objetivo de modelar la hidrólisis de hemicelulosa con un modelo que describe al proceso de acuerdo a su naturaleza heterogénea se propuso un mecanismo de reacción que se lleva a cabo en dos etapas, en la primera el ión H^+ , el cual se encuentra en solución acuosa, ataca a la hemicelulosa formando un complejo sólido $(XilanH^+)^*_{(s)}$ como se observa en la Ec. (22), después este complejo interacciona con una molécula de agua y libera la xilosa al seno del fluido y regenera el ácido H^+ . Este modelo heterogéneo, supone que la hidrólisis se encuentra controlada por el ataque del ácido a la hemicelulosa (Ec. 22).



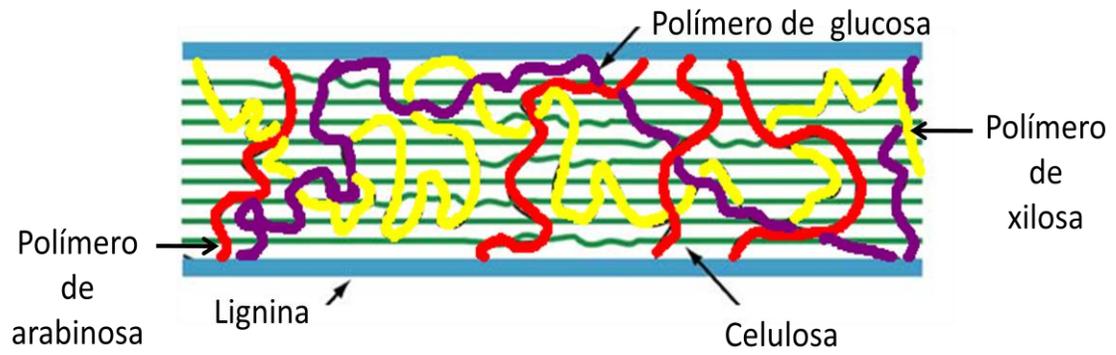


Figura 4-23: Idealización conceptual de la estructura de Hemicelulosa.

El balance de masa para xilosa_(aq) despreciando descomposición homogénea, siguiendo un modelo de núcleo decreciente, el cual es controlado por la reacción química, se muestra a continuación en la Ecuación 24:

$$V \frac{dC_{xilosa}}{dt} = k_1' C_{H^+} A_p \quad Ec. (24)$$

Donde $\frac{dC_{xilosa}}{dt}$ es el cambio en la concentración de xilosa con respecto al tiempo t , V es el volumen en L, k_1' es la constante intrínseca de la reacción en m/min, C_{H^+} es la concentración del ion H⁺ y A_p es el área de reacción en m² que se encuentra dada por la Ecuación 25:

$$A_p = \alpha a w \quad Ec. (25)$$

Donde α es la fracción volumen de la xilosa, a es el área superficial de las partículas obtenida del estudio BET en m²/g y w es la masa del sólido en gramos. Al sustituir la Ecuación 25 en la Ecuación 24 tenemos la Ecuación 26:

$$V \frac{dC_{xilosa}}{dt} = k_1' C_{H^+} \alpha a w \quad Ec. (26)$$

Integrando la Ecuación 26 obtenemos el cambio de la concentración de xilosa a distintos tiempos de reacción t :

$$C_{xilosa} = C_{xilosa0} + \frac{k_1' C_{H^+} \alpha a w}{V} t \quad Ec. (27)$$

Donde m es la pendiente de la recta de los datos experimentales de la concentración de xilosa en (mol/L) contra tiempo (min).

$$m = \frac{k_1' C_{H^+} \alpha a w}{V} \quad Ec. (28)$$

La recta de los datos experimentales se observa con mayor claridad en las hidrólisis realizadas a 120 °C, esto es porque a 120 °C no hay degradación de xilosa, por lo cual se realizaron los cálculos de las constantes intrínsecas de formación de xilosa mediante este modelo heterogéneo solo a las hidrólisis sometidas a la temperatura de 120 °C.

4.7.1 Microscopias de *Cenchrus ciliaris*

En esta investigación fueron realizadas microscopias de *Cenchrus ciliaris* para ambos tamaños de partículas. Previamente a esto, las muestras de *Cenchrus ciliaris* fueron bañadas en oro para obtener una mejor resolución de las muestras. Las microscopias fueron realizadas a ambos tamaños de partículas antes y después del tratamiento. En las muestras antes de realizarse la hidrólisis se observó en las partículas una geometría uniforme, semejante a placas. También se muestra en la Figura 4.24 como la superficie de las partículas es no porosa.

Una vez que las partículas fueron sometidas a tratamiento, se realizó de la misma manera un baño de oro para observar en la microscopia el comportamiento después de la hidrólisis. En la Figura 4.25 se puede ver, que efectivamente *Cenchrus ciliaris* es atacado por el ácido una vez que se somete al pretratamiento.

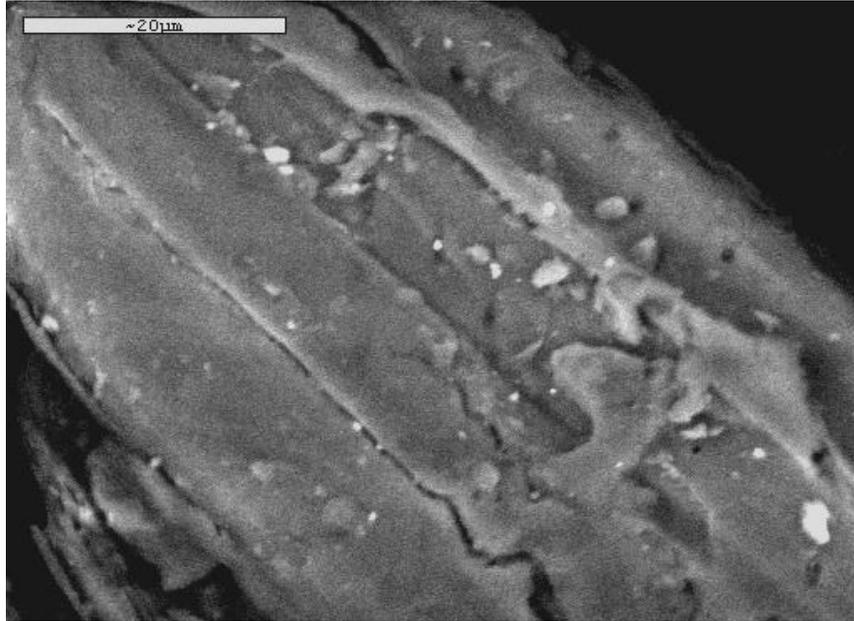


Figura 4-24: Microscopia de *Cenchrus ciliaris* antes del pretratamiento.

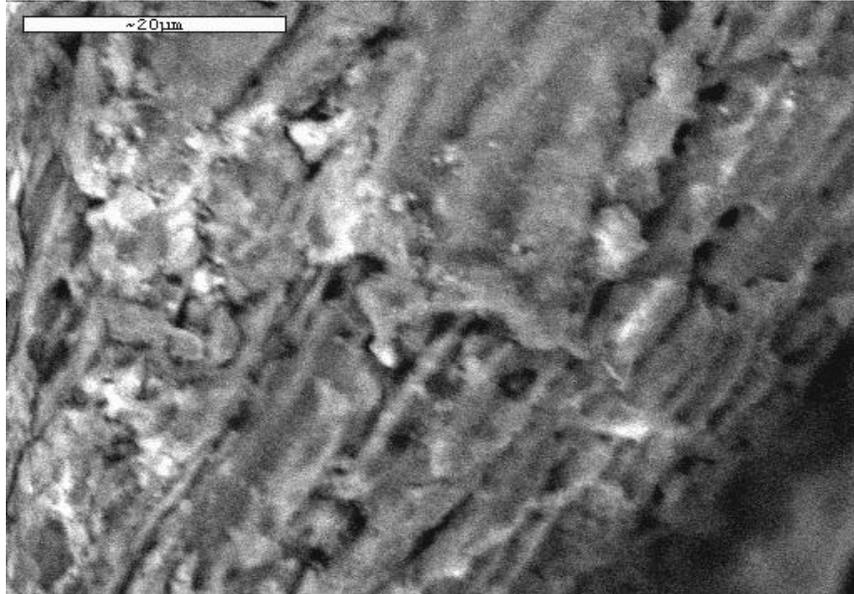


Figura 4-25: Microscopia de *Cenchrus ciliaris* después del pretratamiento.

4.7.2 Área superficial

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química. Las partículas que se obtienen normalmente mediante rotura o trituración pueden producir algunos trozos relativamente grandes y muchos otros minúsculos. Las partículas diminutas exhiben la mayor parte del área superficial y son, por tanto, mucho más reactivas. Estas partículas suelen ser pasadas por alto si sólo se mide el tamaño de partícula, pero su contribución debe ser tomada muy en cuenta cuando se considera el área superficial. La mayoría de las partículas, además, tienen superficies bastante irregulares. Sus áreas pueden ser entonces mucho mayores que la de un cubo o esfera regular de dimensiones lineales comparables. Estas irregularidades pueden ir desde escala atómica hasta grietas, rendijas o poros relativamente grandes.

El método básico de medición de área superficial (Método BET) implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno (N_2 como adsorbato), requerido para formar una capa con un espesor mono molecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica. El área de la muestra se calcula luego utilizando el área conocida (a partir de otras consideraciones) a ser ocupada por cada molécula de nitrógeno en esas condiciones.

Clásicamente, las mediciones necesarias son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido al cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas. Un cálculo directo da luego el área superficial de la muestra. Un aspecto deseable de esta técnica es que solo incluye mediciones fundamentales de fuerza y longitud (volumen). No hace falta calibración con la ayuda de patrones de referencia.

Los estudios de área superficial (BET) de los tamaños de partícula utilizados en esta investigación se realizaron en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN-UNAM) en Ensenada, Baja California con la ayuda del Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8. Análisis de Área Superficial.

Tamaño de Partícula (mm)	Área Superficial (m²/g)
0.147 - 0.173	12
<0.053	18

4.7.3 Régimen Cinético

Para poder demostrar que no existe resistencia a la transferencia de masa en cada una de las hidrólisis realizadas, se procedió a repetir el experimento numero 1, el cual fue realizado bajo las condiciones de tamaños de partículas de 0.147 – 0.173 mm, concentración de ácido sulfúrico de 0.05 M, temperatura de 120 °C; sin embargo, este nuevo experimento fue realizado a 500 RPM a diferencia del anterior experimento 1, el cual fue realizado a 600 RPM.

En la Figura 4.26 podemos observar que los resultados a 500 RPM se encuentran en la misma magnitud de los experimentos realizados a 600 RPM; ambos son descritos por rectas con igual valor de pendiente e intercepto cercano al valor de cero y los valores de concentración de xilosa en el experimento realizado a 500 RPM y a 600 RPM presentan un coeficiente de correlación (R) de 0.9924. Por lo tanto, es posible concluir que los experimentos se realizaron en régimen cinético, ya que no se presentaron resistencias a la transferencia de masa.

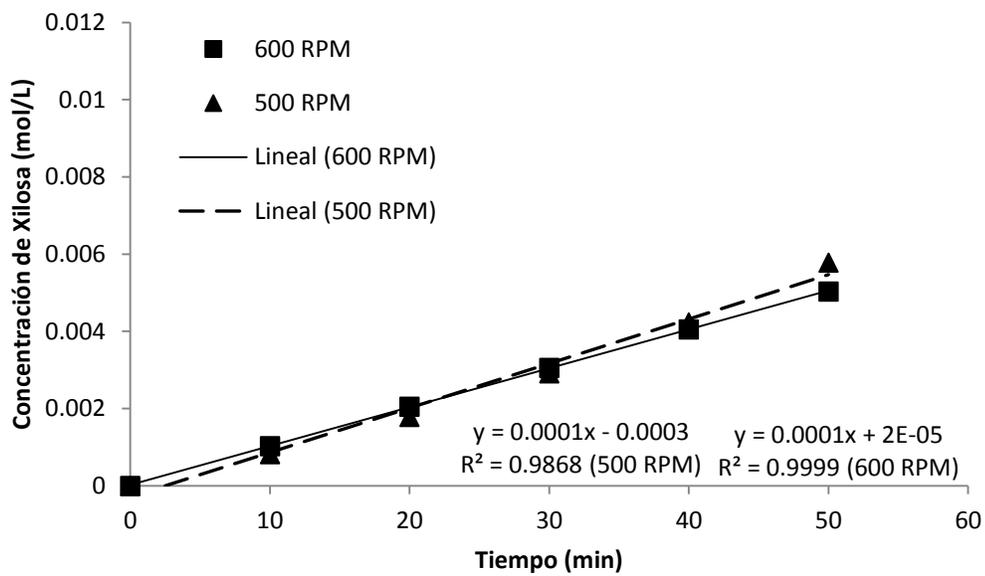


Figura 4-26: Efecto de agitación a 120°C (0.147–0.173mm, 0.05M H₂SO₄).

4.7.4 Cálculo del Coeficiente de correlación

De los datos que se usaron en la figura anterior, se aplica la función de coeficiente de correlación a los datos de las columnas de 500 RPM y 600 RPM.

Tiempo (min)	500 (RPM)	600 (RPM)
0	0	0
10	0.000821868	0.00103033
20	0.001784199	0.00204878
30	0.002911924	0.00305546
40	0.004234392	0.0040505
50	0.005786154	0.00503399

Coef. Correl. Cuadrado = 0.9848095

4.7.5 Determinación de constantes intrínsecas de formación de xilosa

La determinación de las constantes intrínsecas de la reacción de formación de xilosa fue realizada mediante el cálculo de la pendiente m de los datos experimentales, una vez conocido este valor, fue posible calcular las constantes mediante la Ecuación 29:

$$k_1' = \frac{mV}{C_{H^+} \alpha a w} \quad \text{Ec. (29)}$$

Donde V era el volumen de solución ácida en el reactor, el cual fue de 1 L para todas las hidrólisis; C_{H^+} era la concentración de H^+ , la cual era de 0.05 ó 0.15 M dependiendo del número de hidrólisis realizado; α era la fracción volumen de xilosa, cuyo valor fue 0.5047; a es el área superficial, la cual era de 12 ó 18 m^2/g dependiendo del tamaño de partícula utilizado; y w era la masa de *Cenchrus ciliaris* en cada hidrólisis, la cual fue de 10 gramos.

Los resultados obtenidos de los cálculos de las constantes intrínsecas de formación de xilosa se muestran en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Constantes intrínsecas de formación de xilosa.

Tamaño de partícula (mm)	Concentración de ácido (M)	k_I' (m/min)
0.147 - 0.173	0.05	3.976×10^{-08}
	0.15	1.845×10^{-08}
< 0.053	0.05	2.750×10^{-08}
	0.15	2.012×10^{-08}

El valor promedio de la constante cinética intrínseca para la formación de xilosa fue 2.20×10^{-8} m/min con una desviación estándar de 0.48×10^{-8} m/min; representativo de los experimentos realizados a 120°C a ambas concentraciones de ácido y tamaño de partícula.

Una vez encontradas las constantes intrínsecas de formación de xilosa, se procedió a calcular la concentración de xilosa en mol/L mediante el modelo heterogéneo, esto se realizó mediante la Ecuación 27.

Los datos experimentales y las predicciones del modelo heterogéneo de las hidrólisis con ácido sulfúrico diluido realizadas a las temperaturas de 120°C se muestran en las Figuras 4.27-30.

Los coeficientes de correlación entre las concentraciones predichas por el modelo y las concentraciones determinadas experimentalmente se muestran en la Tabla 4.10.

Analizando los coeficientes de correlación se concluye que el modelo heterogéneo desarrollado describe de forma adecuada los resultados experimentales de formación de xilosa a 120°C .

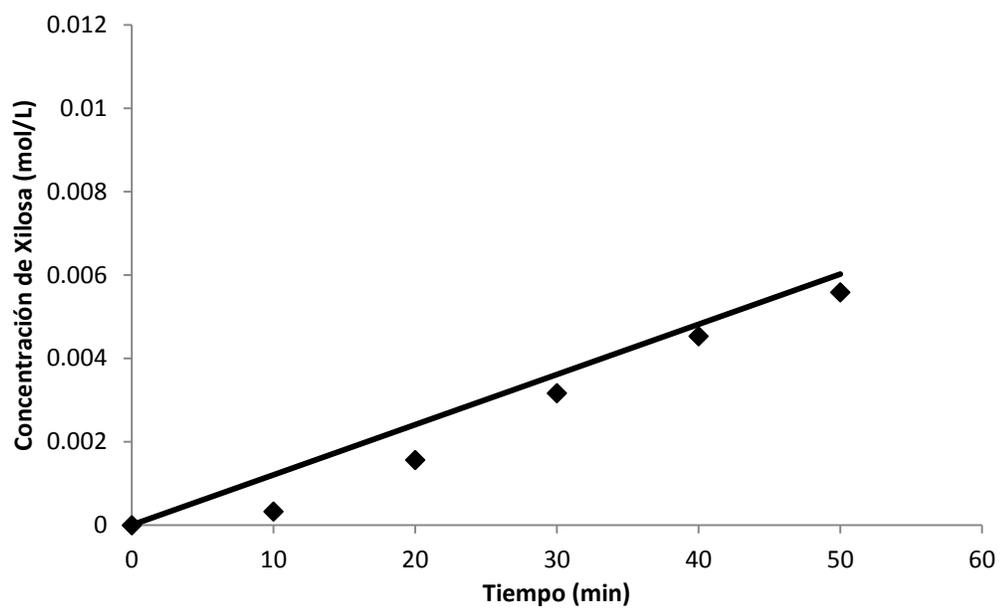


Figura 4-27: Modelo heterogéneo (120°C, 0.147 – 0.173 mm, 0.05M H₂SO₄).

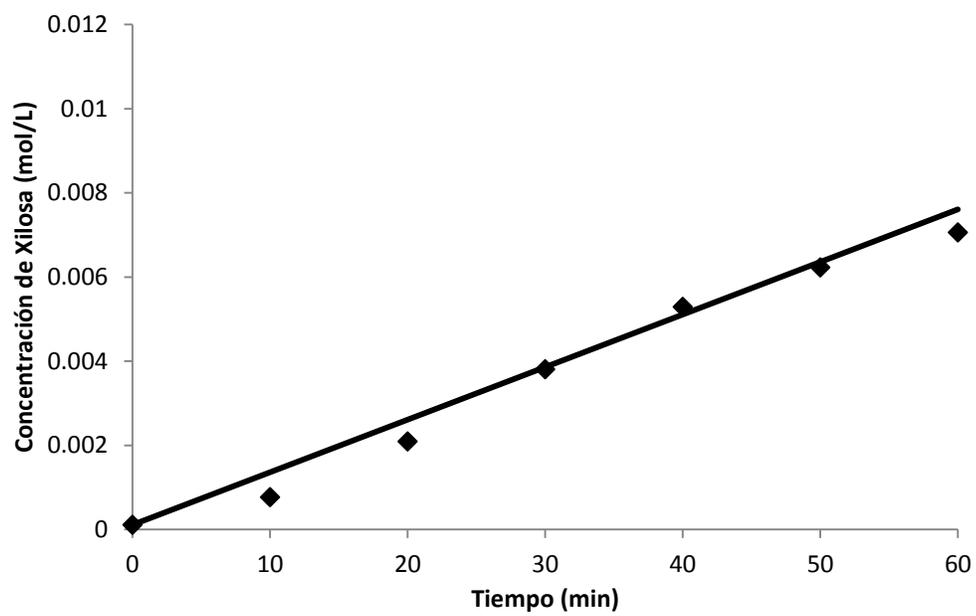


Figura 4-28: Modelo heterogéneo (120°C, 0.053 mm, 0.05M H₂SO₄).

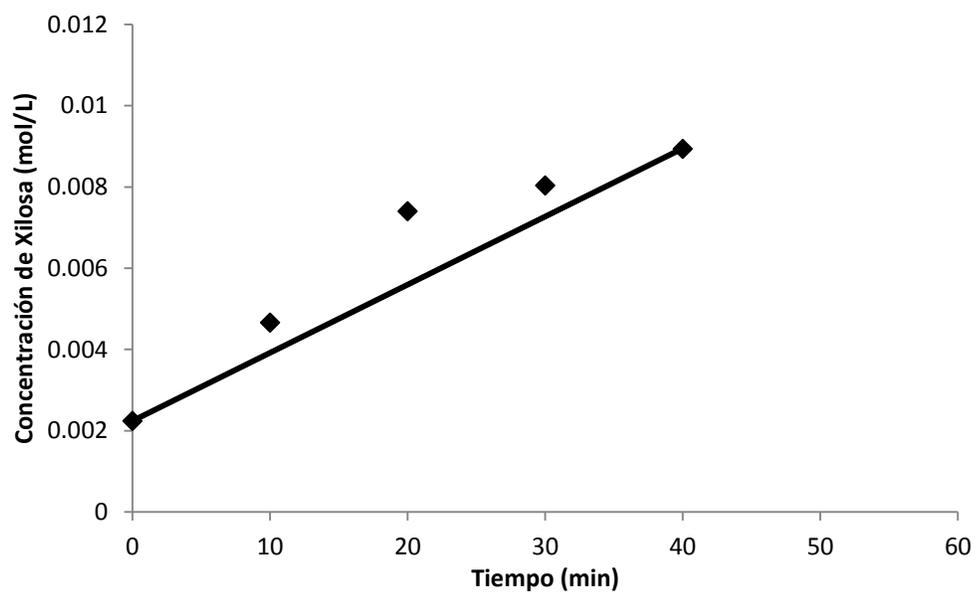


Figura 4-29: Modelo heterogéneo (120°C, 0.147 – 0.173 mm, 0.15M H₂SO₄).

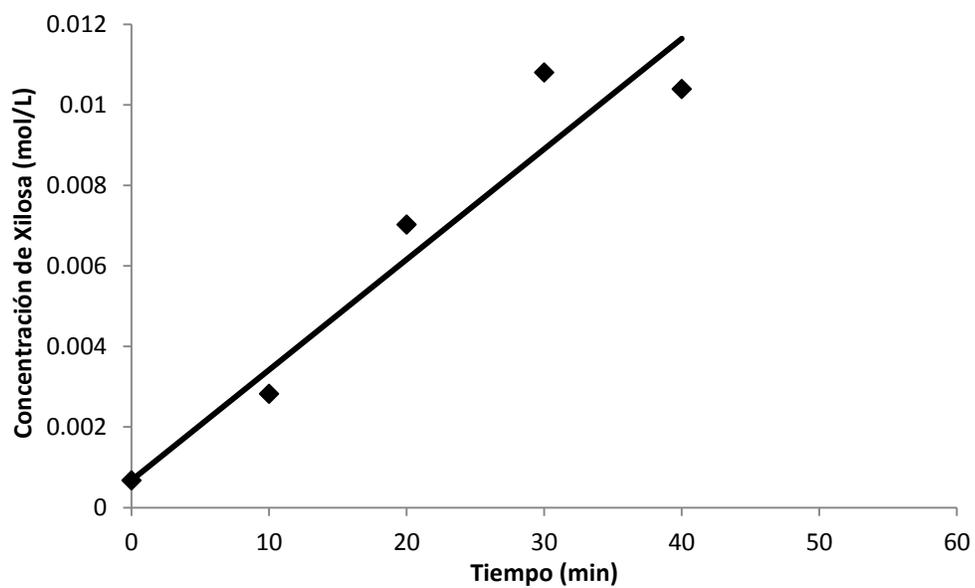


Figura 4-30: Modelo heterogéneo (120°C, 0.053 mm, 0.15M H₂SO₄).

Tabla 4.10. Correlación de xilosa experimental y predicha por el modelo heterogéneo

Experimento	Figura	Coefficiente de correlación (R)	Coefficiente de correlación cuadrado (R²)
120°C, 0.147 – 0.173 mm, 0.05M H ₂ SO ₄	4-27	0.9889	0.9780
120°C, 0.053 mm, 0.05M H ₂ SO ₄	4-28	0.9935	0.9870
120°C, 0.147 – 0.173 mm, 0.15M H ₂ SO ₄	4-29	0.9628	0.9269
120°C, 0.053 mm, 0.15M H ₂ SO ₄	4-30	0.9616	0.9247

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Fue posible lograr el objetivo general de determinar los parámetros cinéticos de formación de xilosa durante el proceso de hidrólisis acida de *Cenchrus ciliaris* con ácido sulfúrico diluido. La evaluación de los parámetros cinéticos mencionados fue realizada en base al modelo pseudohomogéneo; el cual establece que la constante de rapidez de formación de xilosa obedece a una forma de la ecuación de Arrhenius modificada por la multiplicación de la concentración del ácido elevada a un exponente; esto es representado por la siguiente ecuación:

$$k_i = C_{\text{ácido}}^n A_i e^{-E_i/RT} \quad \text{Ec. (7)}$$

Los parámetros involucrados en la ecuación anterior fueron evaluados para cada tamaño de partícula y concentración de ácido utilizado. Obteniéndose los siguientes valores en el rango de 120 a 150°C.

Concentración de ácido [M]	Tamaño de partícula [mm]	n	A_i	E_i [kJ/mol]
0.05	0.147-0.173	-15.963	5.18×10^{-11}	98.17
0.05	<0.053	-19.343	9.38×10^{-16}	97.98
0.15	0.147-0.173	-15.963	5.18×10^{-11}	42.47
0.15	<0.053	-19.343	9.38×10^{-16}	24.78

Donde la disminución de la energía de activación está relacionada con la facilidad en que el ácido llega al sitio de reacción; evento que se favorece cuando se usa la máxima concentración de ácido y el tamaño menor de partícula. El efecto de la concentración de ácido es evaluado por un exponente que tuvo un valor de -19.343 a -15.963 para ambos

tamaños de partícula. De los valores reportados anteriormente, los que pudieran tener mayor aplicación en simulaciones de hidrólisis son los referentes a tamaño de partículas de 0.147-0.173 mm; dado que de los tamaños estudiados, es el que requiere menor energía para llevar la materia prima a esas condiciones. Respecto a la concentración de ácido para el tamaño de partícula de 0.147-0.173 mm se observa que triplicando su concentración la energía de activación se reduce a más del 50% la energía de activación, al compararla con el valor correspondiente para una concentración de 0.05M de ácido sulfúrico. En la practica la rapidez de producción de xilosa al usar 0.15M de ácido es mayor que al usar 0.05M; pero para ajustar el pH para fermentación de la solución resultante al usar 0.15M de ácido; es necesario agregar mayor cantidad de base lo que altera la presión osmótica de la solución y podría inhibir el desarrollo de los microorganismos de fermentación.

Respecto al objetivo particular de *cuantificar e identificar los carbohidratos de 5 y 6 carbonos producidos por hidrólisis de la hemicelulosa de Cenchrus ciliaris*, se determinó que la hemicelulosa está compuesta en su mayoría por glucosa, arabinosa y xilosa. El porcentaje molar aproximado de glucosa en la hemicelulosa de *Cenchrus ciliaris* es 19.75, el de xilosa 51.85 y el de arabinosa 28.40. Utilizando estos datos fue estimado que la formula empírica de hemicelulosa de *Cenchrus ciliaris* está formada por 16 unidades de glucosa, 42 de xilosa y 23 unidades de arabinosa.

Respecto al objetivo particular de *determinar las condiciones de operación que incrementen el porcentaje de hemicelulosa hidrolizada de Cenchrus ciliaris*, es necesario primero recordar la finalidad de dicho proceso: producir carbohidratos para fermentación. Basándose en este requerimiento la temperatura óptima es 120°C, el tamaño de partícula sería de 0.147-0.173 mm y la concentración de ácido 0.05M al considerar microorganismos fermentadores que disminuyen su crecimiento por elevadas presiones osmóticas.

El modelo que describe fenomenológicamente el proceso de hidrólisis ácida de zacate buffel (*Cenchrus ciliaris*) y que presenta una excelente correlación con los resultados experimentales es:

$$C_{xilosa} = C_{xilosa0} + \frac{k_1' C_{H^+} \alpha a w}{V} t \quad \text{Ec. (27)}$$

Donde V es el volumen en L, k_1 es la constante intrínseca de la reacción en m/min, C_{H^+} es la concentración del ion H^+ y A_p es el área de reacción en m^2 .

5.2 Recomendaciones

Se recomienda analizar los datos de concentraciones de glucosa y arabinosa obtenidas como función del tiempo en las hidrólisis realizadas a 120°C utilizando tamaño de partículas menores a 0.053 mm y de 0.147-0.173 mm.

Se recomienda calcular las constantes de velocidad intrínseca de producción de glucosa y arabinosa y compararlas con los valores obtenidos para xilosa.

Se recomienda acoplar/extender el modelo heterogéneo para el caso de existir degradación de xilosa a Furfural, como es el caso de los experimentos realizados a 135 y 150°C .

APENDICE

A. Curvas de Calibración

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

Las curvas de calibración se realizaron con estándares de glucosa, xilosa 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 las soluciones madre para obtener soluciones desde 0.01 hasta 0.7 gramos por litro. Después se procedió a introducirlas en el HPLC para ser analizadas y obtener el área de pico para construir una curva de calibración para cada estándar de glucosa, xilosa y arabinosa.

Las condiciones de operación del análisis en HPLC fueron las siguientes:

- Columna: Varian Hi-Plex H

Flujo: 0.6 mL/min

Temperatura de la Columna: 75 °C

- Detector IR

Temperatura de Detector: 35 °C

Rango: 256×10^{-6} RIU/F.S

- Detector UV-Visible

$\lambda = 254$ nm

Tiempo de Análisis de cada muestra: 45 minutos

Los resultados de los análisis de los estándares de calibración para glucosa, xilosa y arabinosa se presentan en las siguientes graficas.

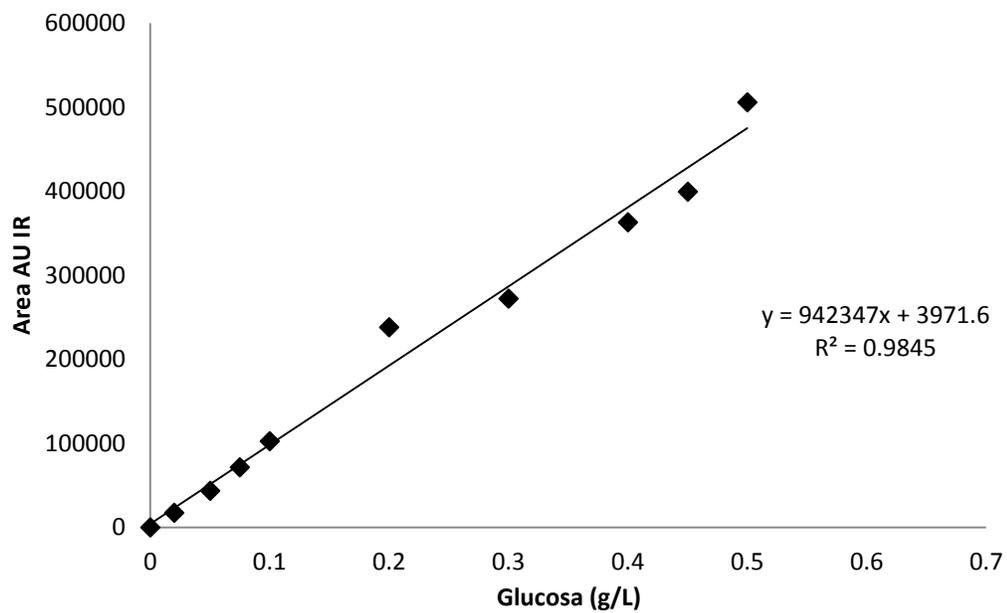


Figura A-1: Grafica de la curva de calibración de Glucosa.

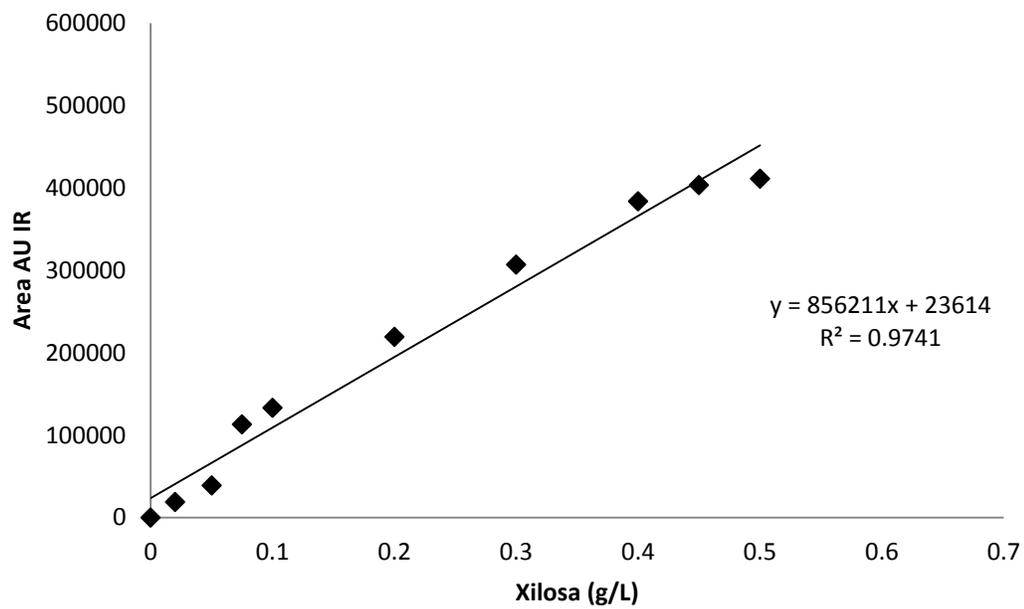


Figura A-2: Grafica de la curva de calibración de Xilosa.

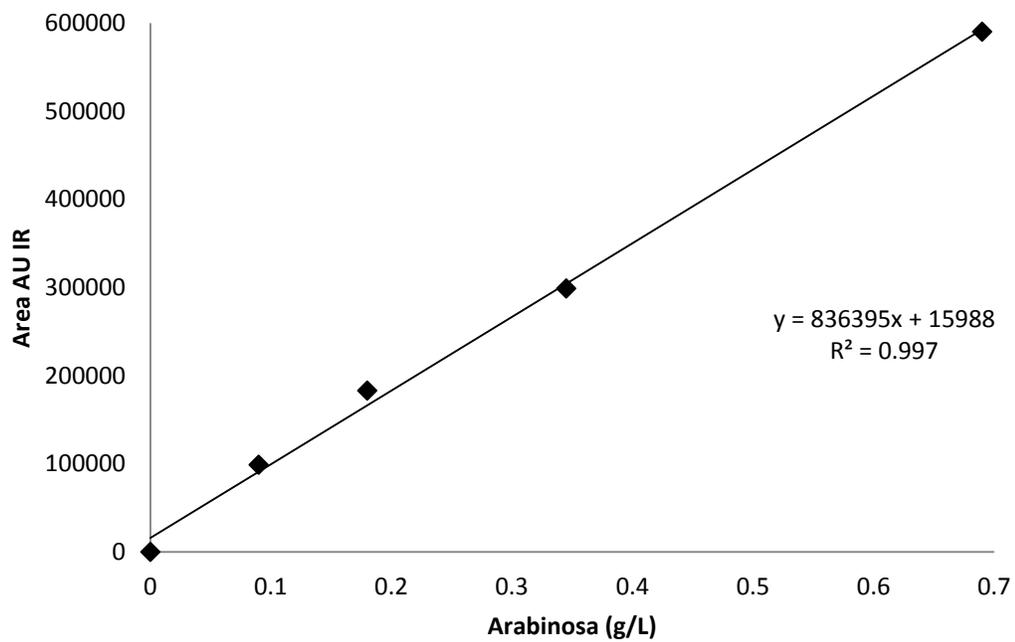


Figura A-3: Grafica de la curva de calibración de Arabinosa.

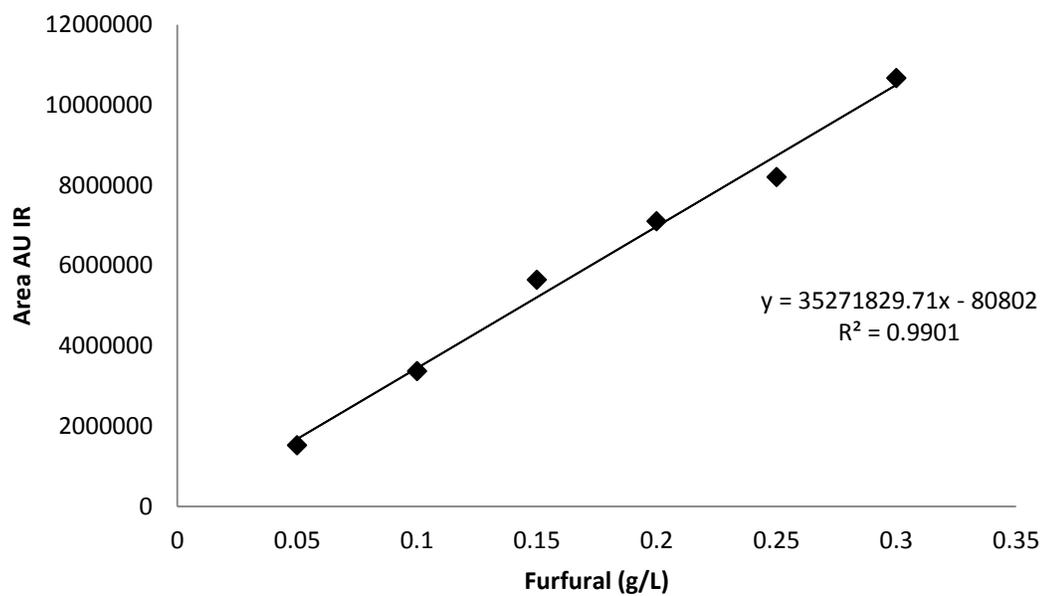


Figura A-4: Grafica de la curva de calibración de Furfural.

Los tiempos de retención para glucosa, xilosa y arabinosa fueron 9.7, 10.5 y 11.3 min, respectivamente. De la misma manera, se procedió a realizar la curva de calibración para nuestro producto de descomposición llamado furfural, esto se logro siguiendo la metodología mencionada anteriormente con las mismas condiciones de análisis en HPLC para las curvas de calibración de carbohidratos. Para fines de ampliar nuestro rango de estudio del furfural se procedió a diluir la solución madre para obtener soluciones desde 0.02 hasta 0.3 gramos por litro.

El tiempo de retención para el producto de descomposición furfural fue de 42 min. Una vez obtenidas las curvas de calibración para glucosa, xilosa, arabinosa y furfural, se procedió a realizar los cálculos correspondientes para convertir la concentración de g/L a una concentración de mol/L, esto se realizo dividiendo entre el peso molecular de glucosa, xilosa y arabinosa, respectivamente. Esta conversión de concentración fue realizada para facilitar futuros cálculos.

B. Datos experimentales

Los resultados los experimentos descritos en la siguiente Tabla correspondiente al diseño de experimentos son mostrados en este apéndice. Son reportados los valores de las concentraciones de xilosa, glucosa, arabinosa y furfural detectado en cada experimento en los intervalos de tiempo especificados.

Tabla B.1. Diseño experimental

Hidrolisis	Tamaño de Partícula (mm)	Concentración de ácido (M)	Temperatura (°C)
1	0.147 – 0.173	0.05	120
2	<0.053	0.05	120
3	0.147 – 0.173	0.15	120
4	<0.053	0.15	120
5	0.147 – 0.173	0.05	135
6	<0.053	0.05	135
7	0.147 – 0.173	0.15	135
8	<0.053	0.15	135
9	0.147 – 0.173	0.05	150
10	<0.053	0.05	150
11	0.147 – 0.173	0.15	150
12	<0.053	0.15	150

DATOS DEL EXPERIMENTO 1							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	1.12E-03	9.98E-04	8.31E-04	8.56E-04	6.03E-04	4.44E-04	8.67E-04
Xilosa (mol/L)	5.46E-03	5.58E-03	4.53E-03	3.17E-03	1.56E-03	3.22E-04	0.00E+00
Arabinosa (mol/L)	7.35E-04	1.76E-03	1.56E-03	1.33E-03	1.10E-03	6.13E-04	0.00E+00
Furfural (mol/L)	2.33E-04	1.84E-04	1.63E-04	1.58E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

DATOS DEL EXPERIMENTO 2							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	2.07E-03	1.74E-03	1.44E-03	1.13E-03	1.03E-03	7.38E-04	5.72E-04
Xilosa (mol/L)	7.07E-03	6.23E-03	5.29E-03	3.81E-03	2.10E-03	7.74E-04	1.11E-04
Arabinosa (mol/L)	2.27E-03	2.27E-03	2.10E-03	1.87E-03	1.65E-03	1.01E-03	3.73E-04
Furfural (mol/L)	2.07E-04	1.94E-04	1.86E-04	1.75E-04	1.66E-04	1.59E-04	1.41E-04

DATOS DEL EXPERIMENTO 3							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	1.09E-03	4.02E-03	2.86E-03	2.30E-03	1.81E-03	1.06E-03	1.17E-03
Xilosa (mol/L)	8.15E-03	8.73E-03	8.94E-03	8.03E-03	7.40E-03	4.66E-03	2.24E-03
Arabinosa (mol/L)	5.69E-03	2.54E-03	1.21E-03	1.04E-03	1.15E-03	9.66E-04	2.28E-03
Furfural (mol/L)	9.63E-04	5.66E-04	3.61E-04	2.42E-04	2.11E-04	1.75E-04	1.43E-04

DATOS DEL EXPERIMENTO 4							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	6.18E-03	5.91E-03	6.02E-03	5.33E-03	2.84E-03	1.10E-03	5.36E-04
Xilosa (mol/L)	9.33E-03	9.53E-03	1.04E-02	1.08E-02	7.03E-03	2.82E-03	6.78E-04
Arabinosa (mol/L)	2.37E-03	2.32E-03	2.55E-03	2.14E-03	1.71E-03	1.45E-03	7.60E-04
Furfural (mol/L)	3.48E-04	3.33E-04	2.93E-04	2.78E-04	1.99E-04	1.56E-04	1.43E-04

DATOS DEL EXPERIMENTO 5							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	4.57E-03	4.31E-03	3.83E-03	3.42E-03	1.67E-03	9.45E-04	4.50E-04
Xilosa (mol/L)	1.04E-02	1.03E-02	9.72E-03	9.43E-03	7.82E-03	4.98E-03	4.37E-04
Arabinosa (mol/L)	2.77E-03	2.63E-03	2.50E-03	2.47E-03	2.36E-03	2.28E-03	3.30E-04
Furfural (mol/L)	5.82E-04	4.11E-04	3.13E-04	2.62E-04	1.95E-04	1.72E-04	1.52E-04

DATOS DEL EXPERIMENTO 6							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	6.79E-03	7.59E-03	8.15E-03	7.80E-03	6.37E-03	4.94E-03	2.30E-03
Xilosa (mol/L)	8.84E-03	9.62E-03	1.09E-02	1.07E-02	9.35E-03	9.33E-03	6.07E-03
Arabinosa (mol/L)	2.18E-03	2.49E-03	2.87E-03	2.74E-03	2.43E-03	2.30E-03	1.60E-03
Furfural (mol/L)	1.68E-03	1.41E-03	1.24E-03	9.86E-04	6.25E-04	3.96E-04	2.29E-04

DATOS DEL EXPERIMENTO 7							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	4.28E-03	4.24E-03	3.22E-03	3.03E-03	1.28E-03	8.54E-04	7.30E-04
Xilosa (mol/L)	1.03E-02	9.40E-03	8.24E-03	7.71E-03	5.25E-03	3.50E-03	8.20E-04
Arabinosa (mol/L)	3.02E-03	3.14E-03	2.60E-03	2.70E-03	2.23E-03	2.11E-03	1.04E-03
Furfural (mol/L)	3.61E-04	2.58E-04	2.44E-04	1.19E-04	1.71E-04	1.40E-04	1.51E-04

DATOS DEL EXPERIMENTO 8							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	5.04E-03	4.60E-03	3.88E-03	3.82E-03	1.66E-03	1.44E-03	7.65E-04
Xilosa (mol/L)	9.76E-03	9.54E-03	8.59E-03	9.02E-03	6.11E-03	5.72E-03	8.32E-04
Arabinosa (mol/L)	2.89E-03	2.87E-03	2.78E-03	3.16E-03	2.76E-03	2.97E-03	8.70E-04
Furfural (mol/L)	2.92E-04	2.69E-04	2.26E-04	1.92E-04	1.65E-04	1.57E-04	1.41E-04

DATOS DEL EXPERIMENTO 9							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	4.40E-03	4.72E-03	5.20E-03	4.69E-03	4.67E-03	3.33E-03	8.98E-04
Xilosa (mol/L)	8.37E-03	9.80E-03	1.15E-02	1.12E-02	1.18E-02	9.99E-03	4.49E-03
Arabinosa (mol/L)	2.11E-03	3.41E-03	3.43E-03	2.85E-03	2.90E-03	2.45E-03	1.64E-03
Furfural (mol/L)	2.62E-03	2.07E-03	1.56E-03	9.09E-04	6.07E-04	3.23E-04	1.50E-04

DATOS DEL EXPERIMENTO 10							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	8.18E-03	8.74E-03	7.90E-03	8.30E-03	6.98E-03	7.07E-03	2.07E-03
Xilosa (mol/L)	9.72E-03	1.06E-02	1.06E-02	1.08E-02	9.99E-03	1.10E-02	6.62E-03
Arabinosa (mol/L)	4.93E-03	4.11E-03	3.81E-03	3.67E-03	2.55E-03	3.45E-03	2.37E-03
Furfural (mol/L)	2.04E-03	1.74E-03	1.25E-03	1.25E-03	8.24E-04	5.54E-04	2.12E-04

DATOS DEL EXPERIMENTO 11							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	4.75E-03	5.25E-03	5.19E-03	5.78E-03	5.95E-03	5.67E-03	5.27E-03
Xilosa (mol/L)	1.08E-02	1.05E-02	8.57E-03	7.65E-03	5.61E-03	3.96E-03	2.49E-03
Arabinosa (mol/L)	1.66E-03	1.88E-03	1.52E-03	1.39E-03	1.47E-03	1.03E-03	1.23E-04
Furfural (mol/L)	7.38E-03	6.99E-03	6.88E-03	5.51E-03	3.66E-03	2.14E-03	1.12E-03

DATOS DEL EXPERIMENTO 12							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	8.31E-03	8.66E-03	7.62E-03	8.77E-03	7.48E-03	6.42E-03	2.30E-03
Xilosa (mol/L)	9.64E-03	1.08E-02	1.05E-02	1.19E-02	1.09E-02	1.04E-02	7.49E-03
Arabinosa (mol/L)	4.40E-03	4.40E-03	3.56E-03	4.07E-03	3.43E-03	3.06E-03	2.54E-03
Furfural (mol/L)	1.91E-03	1.74E-03	1.34E-03	9.99E-04	7.25E-04	4.40E-04	2.06E-04

C. Valores de k_1 , k_2 y Coeficientes de Correlación

En este apéndice son presentados los valores de k_1 y k_2 correspondientes a la formación y degradación de xilosa; los cuales son obtenidos al analizar los datos experimentales utilizando el siguiente modelo:

$$X = \frac{42k_1H_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1t} + \left(X_0 - \frac{42k_1H_0}{k_2 - k_1} \right) e^{-k_2t} \quad \text{Ec. (18)}$$

Así mismo, será presentado el coeficiente de correlación de los datos experimentales y los valores de concentración de xilosa predichos por el modelo anterior al evaluarse en los valores de k_1 , k_2 y los correspondientes valores iniciales de xilosa y hemicelulosa.

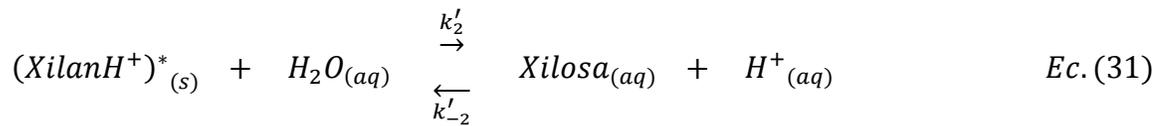
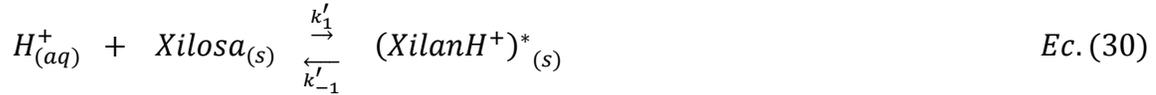
Valores de k_1, k_2 y coeficientes de correlación de cada experimento.

Experimento	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	Coeficiente de correlación
1	0.0013	0.0139	0.9889
2	0.0009	-0.0019	0.9935
3	0.0042	0.0466	0.9883
4	0.0045	0.0410	0.9533
5	0.0051	0.0446	0.9991
6	0.0072	0.0640	0.9498
7	0.0026	0.0196	0.9969
8	0.0044	0.0432	0.9785
9	0.0115	0.0859	0.9891
10	0.0079	0.0652	0.9029
11	0.0019	0.0113	0.9939
12	0.0079	0.0630	0.9638

D. Desarrollo del Modelo Heterogéneo de Formación de Xilosa

Con la finalidad de describir la naturaleza heterogénea de la hidrólisis de hemicelulosa, se propuso un mecanismo, el cual se lleva a cabo en dos etapas.

A continuación se describe el mecanismo propuesto:



La primera etapa de este mecanismo, se muestra en la Ecuación 30, donde el ión H^+ contenido en la solución acuosa ataca a la hemicelulosa formando un complejo sólido ($XilanH^*$). De la misma manera, se muestra la segunda etapa en la Ecuación 31, en la cual el complejo sólido formado en la primera etapa interacciona con una molécula de agua y libera la xilosa al seno del fluido y a su vez regenera el ácido H^+ .

Para reacciones elementales:

$$r_1 = k'_1 C_{H^+} - k'_{-1} C_{(Xilosah^+)^*} \quad Ec. (32)$$

$$r_1 = k'_1 \left[C_{H^+} - \frac{C_{(Xilosah^+)^*}}{K_1} \right] \quad Ec. (33)$$

$$r_2 = k'_2 C_{(Xilosah^+)^*} C_{H_2O} - k'_{-2} C_{Xilosa} C_{H^+} \quad Ec. (34)$$

$$r_2 = k'_2 \left[C_{(Xilosah^+)^*} C_{H_2O} - \frac{C_{Xilosa} C_{H^+}}{K_2} \right] \quad Ec. (35)$$

$$\text{En régimen estacionario, tenemos: } r_1 = r_2 = r \quad Ec. (36)$$

Por esta razón, las ecuaciones 33 y 35 se igualan, obteniendo:

$$r = k_1' \left[C_{H^+} - \frac{C_{(XilosaH^+)^*}}{K_1} \right] = k_2' \left[C_{(XilosaH^+)^*} C_{H_2O} - \frac{C_{Xilosa} C_{H^+}}{K_2} \right] \quad Ec. (37)$$

I. Caso I. El ataque ácido controla.

$$k_1' \ll k_2' \\ C_{(XilosaH^+)^*} C_{H_2O} - \frac{C_{Xilosa} C_{H^+}}{K_2} \approx 0 \quad Ec. (38)$$

$$C_{(XilosaH^+)^*} = \frac{C_{Xilosa} C_{H^+}}{K_2 C_{H_2O}} \quad Ec. (39)$$

Como sabemos,

$$r = k_1' \left[C_{H^+} - \frac{C_{(XilosaH^+)^*}}{K_1} \right] \quad Ec. (40)$$

Por lo tanto, sustituyendo la Ecuación 39 en la ecuación anterior, tenemos:

$$r = k_1' \left[C_{H^+} - \frac{C_{Xilosa} C_{H^+}}{K_1 K_2 C_{H_2O}} \right] \quad Ec. (41)$$

Reagrupando términos,

$$r = k_1' C_{H^+} \left[1 - \frac{C_{Xilosa}}{K_1 K_2 C_{H_2O}} \right] \quad Ec. (42)$$

Considerando, la hidrólisis irreversible:

$$K_2 \rightarrow \infty$$

Entonces, en el caso en el que el ataque del ácido controla, dentro de un régimen estacionario y presentando una hidrólisis irreversible, tenemos:

$$r = k_1' C_{H^+} \quad Ec. (43)$$

II. Caso II. Liberación de azúcares controla.

$$C_{H^+} - \frac{C_{(XilosaH^+)^*}}{K_1} \approx 0 \quad k_1' \gg k_2' \quad Ec. (44)$$

$$C_{(XilosaH^+)^*} = K_1 C_{H^+} \quad Ec. (45)$$

Recordando,

$$r = k_2' \left[C_{(XilosaH^+)^*} C_{H_2O} - \frac{C_{Xilosa} C_{H^+}}{K_2} \right] \quad Ec. (46)$$

Sustituyendo la Ecuación 45 en la ecuación anterior, tenemos:

$$r = k_2' \left[K_1 C_{H^+} C_{H_2O} - \frac{C_{Xilosa} C_{H^+}}{K_2} \right] \quad Ec. (47)$$

Reagrupando,

$$r = k_2' C_{H^+} \left[K_1 C_{H_2O} - \frac{C_{Xilosa}}{K_2} \right] \quad Ec. (48)$$

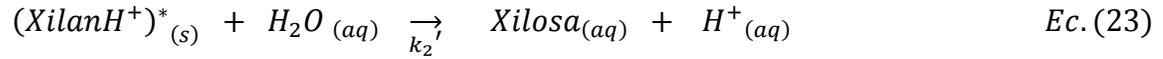
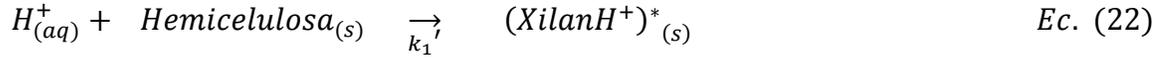
Considerando, la hidrólisis irreversible:

$$K_2 \rightarrow \infty$$

Entonces, en el caso en el que la liberación de azúcares controla, dentro de un régimen estacionario y presentando una hidrólisis irreversible, tenemos:

$$r = (k_2' K_1 C_{H_2O}) C_{H^+} \quad Ec. (49)$$

En la investigación realizada, el modelo supone que la hidrólisis de xilosa modelada en dos etapas se encuentra controlada por el ataque del ácido a la hemicelulosa, es decir la etapa que controlante es la mostrada en la Ec. (22).



El balance de masa para Xilosa_(aq) despreciando descomposición homogénea, siguiendo un modelo de núcleo decreciente, el cual es controlado por la reacción química, se muestra a continuación en la Ecuación 24:

$$V \frac{dC_{xilosa}}{dt} = k_1' C_{H^+} A_p \quad \text{Ec. (24)}$$

Donde $\frac{dC_{xilosa}}{dt}$ es el cambio en la concentración de xilosa con respecto al tiempo t , V es el volumen en L, k_1' es la constante intrínseca de la reacción en m/min, C_{H^+} es la concentración del ion H⁺ y A_p es el área de reacción en m² que se encuentra dada por la Ecuación 25:

$$A_p = \alpha a w \quad \text{Ec. (25)}$$

Donde α es la fracción volumen de la xilosa, a es el área superficial de las partículas obtenida del estudio BET en m²/g y w es la masa del sólido en gramos. Al sustituir la Ecuación 25 en la Ecuación 24 tenemos la Ecuación 26:

$$V \frac{dC_{xilosa}}{dt} = k_1' C_{H^+} \alpha a w \quad \text{Ec. (26)}$$

Integrando la Ecuación 26 obtenemos el cambio de la concentración de xilosa a distintos tiempos de reacción t :

$$C_{xilosa} = C_{xilosa0} + \frac{k_1' C_{H^+} \alpha a w}{V} t \quad \text{Ec. (27)}$$

Donde m es la pendiente de la recta de los datos experimentales de la concentración de xilosa en (mol/L) contra tiempo (min).

$$m = \frac{k_1' C_{H^+} \alpha a w}{V} \quad \text{Ec. (28)}$$

Una vez, obteniendo m fue posible calcular las constantes intrínsecas de la formación de xilosa en m/min, mediante la siguiente ecuación.

$$k_1' = \frac{mV}{C_{H^+} \alpha a w} \quad \text{Ec. (29)}$$

BIBLIOGRAFIA

- [1] *Effects of Fuel Ethanol Use on Fuel-Cycle Energy and Greenhouse Gas Emissions*. M. Wang, C. Saricks, and D. Santini. Center for Transportation Research, Energy Systems Division, Argonne National Laboratory. ANL/ESD-38. January 1999.
- [2] *Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis for Corn Stover*. A. Aden, M. Ruth, K. Ibsen, J. Jechura, K. Neeves, J. Sheehan, and B. Wallace. National Renewable Energy Laboratory. NREL/TP-510-32438, June 2002.
- [3] *Bioetanol de caña de azúcar una energía para el desarrollo sostenible*. BNDES, CGEE, FAO y CEPAL, 2008.
- [4] *Tendencias Actuales en la Producción de Bioetanol*. Dra. María Teresa Hernández Nodarse, Facultad de Ingeniería Universidad Rafael Landívar. Vol. 1. Boletín Electrónico No. 08.
- [5] *Valor nutricional y degradabilidad ruminal del zacate buffel y nueve zacates nativos del NE de México*. Roque Gonzalo Ramírez Lozano, Alfredo Enríquez Martell, Fernando Lozano González. CIENCIA UANL / Vol. IV, No. 3, 2001.
- [6] *Kinetic characterization for dilute sulfuric acid hydrolysis of timber varieties and switchgrass*. Shu Chiang Yat, Alan Berger, David R. Shonnard. Bioresource Technology, Volume 99, Issue 9, June 2008, Pages 3855-3863.
- [7] *Progress in bioethanol processing*. Mustafa Balat, Havva Balat, Cahide Oz. Progress in Energy and Combustion Science, Volume 34, January 2008, Pages 551-573.
- [8] *Ethanol-diesel fuels blends- a review*. Hansen AC, Zhang Q, Lyne PWL. Bioresource Technology, Volume 96, 2005, Pages 277-285.

- [9] *Ethanol fuels: energy balance, economics, and environmental impacts are negative.* Pimentel D. *Natural Resources Res* 2003, Volume 12, Pages 127-134.
- [10] *Global bio-fuel processing and production trends.* Balat M.. *Energy Explor Exploit*, 2007, Volume 25, Pages 195- 218.
- [11] *Ethanol as fuel: energy, carbon dioxide balances, and ecological footprint.* De Oliveria MED, Vaughan BE, Rykiel Jr EJ. *BioScience* 2005, Volume 55, Pages 593-602.
- [12] *Industry Statistics: Annual World Ethanol Production by Country.* Renewable Fuels Association.
- [13] *Renewability and life-cycle energy efficiency of bioethanol and bio-ethyl tertiary butyl ether (bioETBE): assessing the implications of allocation.* Malca J, Freire F. *Energy*, 2006, Volume 31, Pages 3362-3380.
- [14] *Estimating of structural composition of wood and non-wood biomass samples.* Demirbas A. *Energy Sources*, 2005, Volume 27, Pages 761-767.
- [15] *Mathematical modeling the relations of pyrolytic products from lignocellulosic materials.* Arm G, Demirbas A. *Energy Sources*, 2004, Volume 26, Pages 1023- 1032.
- [16] *Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review.* Mohan D, Pittman CU, Steele PH. *Energy Fuels*, 2006, Volume 20, Pages 848-889.
- [17] *Wood chemistry: fundamentals and applications.* Sjöström E. Second ed. USA: Academic Press Inc, 1993.
- [18] *Hemicelluloses for fuel ethanol: a review.* F. M. Gírio, C. Fonseca, F. Carvalheiro, L. C. Duarte, S. Marques. *Bioresource Technology*, January 2010, Volume 101, Pages 4775-4800.

- [19] *Cofefermentation of glucose, xylose, and arabinose by genomic DNA-integrated xylose/arabinose fermenting strain of zymomonas mobilis AX101.* Mohagheghi A. *Biochem. Biotechnology*, 2002, Volume 98-100, Pages 885-898.
- [20] *Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks.* Yaman S. *Energy Convers Manage*, 2004, Volume 45, Pages 651-671.
- [21] *Oregon cellulose-ethanol study: an evaluation of the potential for ethanol production in Oregon using cellulose based feedstocks.* Graf A, Koehler T. Salem, Oregon, USA: Oregon Dept of Energy, June 2000.
- [22] *Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass.* Mosier N, Wyman C, Dale B, Elander R, Holtzapple YYLM, Ladisch M. *Bioresource Technology*, 2005, Volume 96, Pages 673–686.
- [23] *Funkal pretreatment studies on rice husk and bagasse for ethanol production.* Patel SJ, Onkarappa R, Ks S. *Electron J Environ Agric Food Chem* 2007, Volume 6, Pages 1921–1926.
- [24] *A Comparison of chemical pretreatment methods for converting cotton stalks to ethanol.* Silverstein RA. Master's Thesis (adv:R. Sharma), Biological and Agricultural Engineering, North Carolina State University, 2004.
- [25] *Renewable-based fuels for transport.* Mabee WE, Saddler JN, Nielsen C, Nielsen LH, Jensen ES. *Renewable energy for power and transport*. November, 2006, Pages 47–50.
- [26] *Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term.* Hamelinck CN, van Hooijdonk G, Faaij APC. *Biomass Bioenergy* 2005, Volume 28, Pages 384–410.

- [27] *Process and economic analysis of pretreatment technologies*. Eggeman T, Elander RT. *Bioresource Technology* 2005, Volume 96, Pages 2019–2025.
- [28] *Ensiling agricultural residues for bioethanol production*. Chen Y, Sharma-Shivappa RR, Chen C. *Biochem. Biotechnology* 2007, Volume 143, Pages 80–92.
- [29] *Economics and environmental impact of bioethanol production technologies: an appraisal*. Chandel AK, Es C, Rudravaram R, Narasu ML, Rao LV, Ravindra P. *Biotechnol Molec Biol Rev* 2007, Volume 2, Pages 14–32.
- [30] *Lignocellulose pretreatment: a comparison of wet and dry ball attrition*. Rivers DB, Emert GH. *Biotechnol Lett* 1987, Volume 9, Pages 365–368.
- [31] *Steam pretreatment of lignocellulosic material for enhanced enzymatic hydrolysis*. Brownell HH, Saddler JN. *Biotechnol Bioeng* 1987, Volume 29, Pages 228–235.
- [32] *Effect of steam-explosion on biodegradation of lignin in wheat straw*. Zhang L, Wang T, Jiao S, Hao C, Mao Z. 2007. ASAE Annual Meeting, Paper number 077076, Minneapolis, Minnesota, June 2007.
- [33] *Pretreatment of switchgrass by ammonia fiber explosion (AFEX)*. Alizadeh H, Teymouri F, Gilbert TI, Dale BE. *Biochem. Biotechnology* 2005, Volume 124, Pages 1133-1141.
- [34] *Ammonia fiber explosion treatment of corn stover*. Teymouri F, Laureano-Perez L, Alizadeh H, Dale BE. *Biochem. Biotechnology* 2004, Volume 115, Pages 951–963.
- [35] *Optimization of the ammonia fiber explosion (AFEX) treatment parameters for enzymatic hydrolysis of corn stover*. Teymouri F, Laureano-Perez L, Alizadeh H, Dale BE. *Bioresource Technology* 2005, Volume 96, Pages 2014–2018.

- [36] *Pretreatment processes of lignocellulosic material for bioethanol conversion: ozonolysis*. Indacochea I, Bolado S, Garcí'a-Cubero MT, Diez R. 17th International congress of chemical and process engineering, Chisa, Prague, 2006.
- [37] *Supercritical CO₂ pretreatment of lignocelluloses enhances enzymatic cellulose hydrolysis*. Kim KH, Hong J. *Bioresource Technology* 2001, Volume 77, Pages 139–144.
- [38] *A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks*. Silverstein RA, Chen Y, Sharma-Shivappa RR, Boyette MD, Osborne J. *Bioresource Technology* 2007, Volume 98, Pages 3000–3011.
- [39] *Dilute sulfuric acid pretreatment of agricultural and agro-industrial residues for ethanol production*. Martin C, Alriksson B, Sjö de A, Nilvebrant NO, Jonsson LJ. *Biochem. Biotechnology* 2007, Volume 137–140, Pages 339–352.
- [40] *Feasibility of producing bio-ethanol from waste residues: a Canadian perspective, resources*. Champagne P. *Conserv Recycl* 2007, Volume 50, Pages 211–230.
- [41] *Prospects for ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance as development progresses, Scientific report- NWS-E-2003-55*. Hamelinck CN, van Hooijdonk G, Faaij APC. Utrecht University, Utrecht, The Netherlands: Copernicus Institute, Department of Science, Technology and Society, 2003.
- [42] *Partial flow of compressed-hot water through corn stover to enhance hemicellulose sugar recovery and enzymatic digestibility of cellulose*. Liu, C., Wyman, C.E. *Bioresource Technology*, 2005, Volume 96, Pages 1978–1985.
- [43] *Pretreatment of corn fiber by pressure cooking in water*. Weil, J.R., Sarikaya, A., Rau, S.-L., Goetz, J., Ladisch, C.M., Brewer, M., Hendrickson, R., Ladisch, L.R.. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1998, Volume 73, Pages 1–17.

- [44] *Water: a traditional solvent pregnant with new applications*. Antal, M.J. Jr.. In: White H.J. Jr. (Ed.), *Proceedings of the 12th International Conference on the Properties of Water and Steam*, Begell House, New York, 1996, Pages 24–32.
- [45] *Process considerations in enzymatic hydrolysis of biomass*. Ladisch, M.R., Lin, K.W., Voloch, M., Tsao, G.T.. *Enzyme and Microbial Technology*. 1983, Volume 5, Pages 82–102.
- [46] *Fuel ethanol from cellulosic biomass*. Lynd, L.R., Cushman, J.H., Nichols, R.J., Wyman, C.E.. *Science* 1991, Volume 251, Pages 1318–1323.
- [47] *Chapters cellulose, hemicelluloses, and lignin*. Holtzapple, M.T.. In: Macrae, R., Robinson, R.K., Sadler, M.J. (Eds.), *Encyclopedia of Food Science, Food Technology, and Nutrition*. Academic Press, London, 1993, Pages 758–767, 2324–2334, 2731–2738.
- [48] *Reaction kinetics, molecular action, and mechanisms of cellulolytic proteins*. Mosier, N.S., Hall, P., Ladisch, C.M., Ladisch, M.R.. *Advances in Biochemical Engineering*, 1999, Volume 65, Pages 24–40.
- [49] *Enzymatic simultaneous saccharification and fermentation (SSF) of biomass to ethanol in a pilot 130l Multistage continuous reactor separator*. Dale MC, Moelhman M. Ninth Biennial bioenergy conference, Buffalo, New York, October 15–19, 2000.
- [50] *Oxidation of sugarcane Bagasse using a combination of hypochlorite and peroxide*. Lee YJ. Master's Thesis, Department of Food Science, Graduate Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, 2005.
- [51] *Pretreatment of corn stover by aqueous ammonia*. Kim, T.H., Kim, J.S., Sunwoo, C., Lee, Y.Y. *Bioresource Technology*, 2003, Volume 90, Pages 39–47.

[52] *Ammonia recycled percolation process for pretreatment of herbaceous biomass.* Iyer, P.V., Wu, Z., Kim, S.B., Lee, Y.Y. *Biochemistry and Biotechnology*, 1996, Volume 57/58, Pages 121–132.

[53] *Fractionation of herbaceous biomass by ammonia–hydrogen peroxide percolation treatment.* Kim, S.B., Lee, Y.Y. *Biochemistry and Biotechnology*, 1996, Volume 57/58, Pages 147–156.

[54] *Pretreatment of wastepaper and pulp mill sludge by aqueous ammonia and hydrogen peroxide.* Kim, J.S., Lee, Y.Y., Park, S.C. *Biochemistry and Biotechnology*, 2000, Volume 84/86, Pages 129–139.

[55] *Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity.* Chang, V.S., Holtzapfle, M.T. *Biochemistry and Biotechnology*, 2000, Volume 84/86, Pages 5–37.

[56] *Properties of cellulose and lignocellulosic materials as substrates for enzymatic conversion processes.* Cowling, E.B., Kirk, T.K. *Biotechnology and Bioengineering Symposium*, 1976, Volume 6, Pages 95–123.

[57] *Treatment processes to increase cellulose microbial digestibility.* Dunlap, C.E., Thomson, J., Chiang, L.C. *AIChE Symposium*, 1976, Pages 58–62.

[58] *Ammonia recycled percolation process for pretreatment of biomass feedstock.* Yoon, H.H., Wu, Z., Lee, Y.Y. *Biochemistry and Biotechnology*, 1995, Volume 51/52, Pages 5–19.

[59] *The effect of initial pore volume and lignin content on the enzymatic hydrolysis of softwood.* Mooney, C.A., Mansfield, S.D., Touhy, M.G., Saddler, J.N. *Bioresource Technology*, 1998, Volume 64, Pages 113–119.

[60] *Enzymatic hydrolysis of steam treated aspenwood: influence of partial hemicellulose and lignin removal prior to pretreatment.* Schwald, W., Brownell, H.H., Saddler, J. J. Wood Chem. Technol. 1988, Pages 543–560.

[61] *Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies.* Charles E. Wyman, Bruce E. Dale, Richard T. Elander, Mark Holtzapple, Michael R. Ladisch, Y.Y. Lee. Bioresource Technology, February 2005, Volume, Pages 1959–1966.

[62] *Lime pretreatment of crop residues: bagasse and wheat straw.* Chang, V.S., Nagwani, M., Holtzapple, M.T. Biochemistry and Biotechnology, 1998, Volume 74, Pages 135–159.

[63] *Lime pretreatment of switchgrass.* Chang, V.S., Burr, B., Holtzapple, M.T. Biochemistry and Biotechnology, 1997, Volume 63–65, Pages 3–19.

[64] *Lime treatment of agricultural residues to improve Rumen digestibility.* Gandi, J., Holtzapple, M.T., Ferrer, A., Byers, F.M., Turner, N.D., Nagwani, M., Chang, S. Animal Feed Science Journal, 1997, Volume 68, Pages 195–211.

[65] *Using lime pretreatment to facilitate the enzymic hydrolysis of corn stover.* Kaar, W.E., Holtzapple, M.T. Biomass and Bioenergy, 2000, Volume 18, Pages 189–199.

[66] *Oxidative lime pretreatment of high-lignin biomass.* Chang, V.S., Nagwani, M., Kim, C.-H., Holtzapple, M.T. Biochemistry and Biotechnology, 2001, Volume 94, Pages 1–28.

[67] *Bioethanol production: status and prospects.* McMillan JD. Renew Energy, 1997, Volume 10, Pages 295–302.

[68] *Enzymatic hydrolysis of corn Stover pretreated by combined dilute alkaline treatment and homogenization*. Li Y, Ruan R, Chen PL, Liu Z, Pan X, Lin X. Trans ASAE 2004, Volume 47, Pages 821–825.

[69] *Ethanol from cellulose: a general review*. Badger PC. In: Janick J, Whipkey A, editors. Trends in new crops and new uses. Alexandria, VA: ASHS Press; 2002, Pages 17–21.

[70] *Kinetics of glucose decomposition during dilute-acid hydrolysis of lignocellulosic biomass*. Xiang Q, Lee YY, Torget RW. Biochem. Biotechnol 2004, Volume 113–116, Pages 1127–1138.

[71] *Ethanol as a transportation fuel*. Farooqi R, Sam AG. Centre for Applied Business Research in Energy and the Environment (CABREE) Climate Change Initiative. University of Alberta, Canada, 2004. [cited; available from: /www.business.ualberta.ca/cabreeS].

[72] *Global biofuel strategies*. Demirbas A. Energy Edu Sci Technol, 2006, Volume 17, Pages 32–63.

[73] *Progress and recent trends in biofuels*. Demirbas A. Prog Energy Combust Sci 2007, Volume 33, Pages 1–18.

[74] *Engenharia das reações Químicas*. Levenspiel, O. Cinética Química Aplicada, Vol. 1, 3rd ed., Edgard Blücher, São Paulo, 1988, Page 211.

[75] *Evaluation of the Kinetics of Xylose Formation from Dilute Sulfuric Acid Hydrolysis of Forest Residues of Eucalyptus grandis*. Eliana V. Canettieri, George J. M. Rocha, João A. Carvalho Jr., and João B. A. Silva. Ind. Eng. Chem. Res. 2007, Volume 46, Pages 1938-1944.

- [76] *Principles of biomass refining*. Marton G, Dencs J, Szokonya L. In: Handbook of heat and mass transfer. Houston: Gulf Publishing, 1989, Pages 609–652.
- [77] *Kinetic modelling of hardwood prehydrolysis. Part I xylan removal by water prehydrolysis*. Conner A. Wood and Fibre Science, 1984, Pages 268–277.
- [78] *Rate of hydrolysis of xylo-oligosaccharides in dilute sulphuric acid*. Kamiyama Y, Sakai Y. Carbohydrate Research, 1979, Volume 73, Pages 151–158.
- [79] *Utilisation of bagasse for the production of C5- and C6-sugar*. Trickett R. Master's thesis, University of Natal, Durban, 1984.
- [80] *The role of pre-hydrolysis in refining lignocellulosic biomass*. Koukios E, Sidiaras D. Cellulose Chemistry and Technology 1995, Volume 29, Pages 435–450.
- [81] *Furfurology XartXo Reaktorok OptimXalis Kinetikai TervezXese (Optimal Kinetic Design of Furfural- Reactors)*. Marton G. D.Sc. thesis, University of VeszprXem, VeszprXem. 1987.
- [82] *The furans*. Dunlop A, Peters F. New York: Rheinhold, 1953.
- [83] *Low Liquid Hemicellulose Hydrolysis of Hydrochloric Acid*. Mehlberg, R., Tsao, G.T. presented at 178th ACS National Meeting, Washington, DC, September, 1979.
- [84] *Kinetics of wood saccharification: hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature*. Saeman, J.F. Ind. Eng. Chem., 1945, Pages 43–52.
- [85] *Dilute acid pretreatment of biomass at high solids concentrations*. Grohmann, K., Torget, R., Himmel, M. Biotech. Bioeng. Symp., 1986, Volume 17, Pages 135–151.

[86] *Acid hydrolysis of pretreated lignicellulose from corn residue*. Bienkowski, P.R., Ladisch, M.R., Voloch, M., Tsao, G.T. *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, 1984, Volume 14, Pages 511–523.

[87] *Hydrolysis*. Ladisch, M. In: Kitani, O., Hall, C.W. (Eds.), *Biomass Handbook*. Gordon and Breach Science Publishers, New York, NY USA, 1989, Pages 434–451.