

# CINÉTICA DEL PRETRATAMIENTO ÁCIDO DILUIDO DE LA CÁSCARA RESIDUAL DEL FRUTO DEL ÁRBOL *MORINGA OLEIFERA*, PARA EL CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS DE UN REACTOR.

Ing. Michael Yusniel López Infante<sup>1</sup>, MSc. Ariel García Cruz<sup>1</sup>, Dr.C. Mario Yll Lavín<sup>1</sup>

1. Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”, Vía Blanca  
Km.3<sup>1/2</sup>, Matanzas, Cuba.

## Resumen.

El fruto del árbol *Moringa oleifera*, es rico en aceite, el cual puede ser convertido en biodiesel por transesterificación, quedando un residual lignocelulósico rico en carbohidratos, los cuales podrían ser convertidos a bioetanol. Los materiales lignocelulósicos deben ser sometidos a pretratamientos donde la hidrólisis ácida diluida es uno de los más utilizados, a pesar de producirse productos inhibidores de la fermentación. El trabajo estudia la cinética del pretratamiento a: concentración de ácido sulfúrico (2y4 %), desde (0 a 240 min.), relación líquido/sólido 10:1 y una temperatura de 121 °C en autoclave. La concentración máxima obtenida de polisacáridos hidrolizados (0,2380gPH/g muestra), para un tiempo máximo de 65.49 min y una concentración de ácido de 4% reportan conversiones tan altas como un 90% (teniendo en cuenta: 0,2889gPTotales/g de muestra). El estudio cinético permitió calcular las constantes de velocidad  $k_1=0,0204 \text{ min}^{-1}$  y  $k_2=0,00134 \text{ min}^{-1}$ , utilizados en la propuesta del reactor de pretratamiento.

**Palabras claves:** Pretratamiento; Cinética; Material Lignocelulósico Carbohidratos; Constantes de Velocidad; Reactor.

---

## Introducción.

El procesamiento de alimentos es una industria que genera grandes cantidades de residuales. Anteriormente, esos residuales eran generalmente vertidos en el campo o usados directamente como alimento animal o como fertilizante sin que mediase tratamiento alguno. La sociedad moderna se caracteriza por los costos crecientes de los productos, la decreciente disponibilidad de materias primas y la preocupación por la contaminación ambiental. Por eso se incrementa más el interés por el reciclaje, recuperación y mejoramiento de los residuales (Laufenberg *et al.*, 2003).

Uno de los problemas actuales relacionados con el uso de los combustibles de origen fósil es la gran cantidad de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) liberado en la combustión, la cual contribuye al llamado efecto invernadero y al calentamiento global de la Tierra (Yang *et al.*, 1997).

Durante los últimos años, debido a razones económicas y medioambientales han sido introducidos nuevos métodos y políticas de manipulación y tratamiento de residuales del procesamiento de alimentos encaminados a la recuperación, bioconversión y utilización de los constituyentes valiosos que los mismos poseen, pues esos residuales, además de los aspectos dañinos y contaminantes, pueden tener potencial para ser usados como materias primas para la elaboración de productos de alto valor agregado (Laufenberg *et al.*, 2003).

El uso del etanol como combustible automotor puede ayudar a disminuir la emisión del CO<sub>2</sub> a la atmósfera y a su vez utilizado en el proceso de fotosíntesis en las plantas del cual es obtenido. Esto induce a un ciclo donde se reduce la acumulación neta de CO<sub>2</sub> y por lo tanto se atenúa el efecto invernadero (Macedo, 1998). Asimismo el etanol o bioetanol como también es conocido, puede ser una alternativa para sustituir las importaciones de combustibles, en la mayoría de países no petroleros (Martín, 2002). Habitualmente el etanol se ha producido por fermentación de materias primas azucaradas y amiláceas. No obstante, esas materias primas constituyen importantes fuentes de alimentos y su disponibilidad no es suficiente para cubrir la demanda potencial de etanol combustible (Pimentel, 2001). Para producir etanol a bajo costo será posible solamente si se emplean materiales lignocelulósicos, también conocidos como recursos de biomasa, cuya abundancia y bajo costo son reconocidos (Di Pardo, 2000).

Toda tecnología para la producción de etanol a partir de biomasa debe contener una etapa de hidrólisis de los polisacáridos contenidos en su estructura, de manera que se logren azúcares simples que puedan ser convertidos en etanol por fermentación (Cuzens y Miller, 1996). Esta hidrólisis puede ser efectuada por ácidos o por enzimas (Tengborg, 2000). La hidrólisis enzimática no degrada los azúcares pero como desventaja tiene, su lentitud y el alto costo de las enzimas, mientras que la hidrólisis ácida diluida posee un bajo consumo de ácido, aunque provoca corrosión debido a las altas temperaturas (Martín, 2002). Existen diferentes tipos de pretratamiento, entre los cuales se encuentran métodos químicos, físicos, biológicos o combinaciones de estos (Bjerre *et al.*, 1996a).

Durante el proceso de las frutas oleaginosas para la producción de aceite se genera gran cantidad de residuos de cáscaras, una de estas frutas son las del árbol *Moringa oleifera*. Generalmente estos residuos son vertidos, causando severos problemas de contaminación ambiental. Sin embargo, el alto contenido de carbohidratos en estos residuales los hace aptos para ser transformados en combustibles líquidos y otros productos.

Teniendo en cuenta lo anterior el objetivo de este trabajo es calcular los parámetros cinéticos necesarios haciendo uso de los valores de conversión de polisacáridos después del pretratamiento ácido diluido a diferentes tiempos.

## **Desarrollo**

### **Capítulo 1. Análisis Bibliográfico.**

En el siguiente capítulo se realiza un análisis de la información existente relacionada con el tema del trabajo. El análisis bibliográfico está dirigido hacia la revisión del estado actual de la producción de etanol combustible a partir de biomasa. Se hizo énfasis en las características de los residuos de cosecha cuyo contenido de carbohidratos, hace posible su bioconversión a etanol combustible. El material estudiado es el residuo generado después de descascarar las semillas de *Moringa oleifera* (*M. oleifera*) para la obtención de etanol celulósico.

#### **1.1 ¿Que se conoce como Biomasa?**

La biomasa, en sentido estricto, puede definirse como el conjunto de materiales con un origen biológico próximo que son susceptibles de ser utilizados para otros fines distintos a los alimentarios. En el sentido de esta definición, quedan excluidos del término "biomasa" todos los productos agrícolas que sirvan para alimentación del hombre o los animales, así como los combustibles fósiles, estos últimos por derivar de materiales biológicos pero a través de transformaciones que han alterado muy profundamente su naturaleza. (Bridgewater y Grassi, G. 1990).

Según Grassi, 1991, los materiales biomásicos y, por tanto los productos de ellos derivados son de carácter renovable ya que constituyen una fase del ciclo biológico de los elementos que los integran, fundamentalmente carbono, oxígeno, hidrógeno y nitrógeno. Bajo un punto de vista energético, la energía que puede obtenerse de la biomasa no es sino una forma de la energía solar que, mediante el proceso de la fotosíntesis desarrollado por las plantas verdes, ha sido captada y transformada en energía química de enlace y, posteriormente, pasa de animales a plantas a través de las cadenas tróficas de los ecosistemas acumulándose en los compuestos de reserva, poli azúcares y grasas, de los seres vivos.

La ecuación global del proceso de fotosíntesis es la siguiente:



Existen portadores energéticos a partir de la biomasa, que se pueden aprovechar racionalmente y en muchas variantes y estados físicos, ya sean sólidos, líquidos y gaseosos. Entre esos portadores energéticos derivados de la biomasa se encuentran el biogás, el carbón vegetal y etanol (Domínguez et al., 1996).

#### **1.2 Materiales lignocelulósicos (MLC).**

Los materiales lignocelulósicos son la más abundante fuente renovable en la superficie de la tierra, lo cual lo hace una materia prima atractiva de gran uso para la producción de bioetanol. Sin embargo, la lignocelulosa ofrece una gran resistencia al ataque biológico, debido precisamente a su alta complejidad en su composición química (Schurz, 1997). Los materiales lignocelulósicos están formados por tres componentes principales: celulosa, hemicelulosas y lignina. Entre las principales materias primas lignocelulósicas se encuentran los cultivos energéticos, el papel reciclado, los residuos

forestales y los desechos agrícolas y de la industria alimenticia, así como los residuos sólidos municipales (Martín, 2002). Sin embargo, solamente entre el 3 y el 4 % de esos materiales son utilizados económicamente en el mundo occidental, fundamentalmente como alimentos, en la producción de pulpa y papel, y en la generación de energía (Galbe, 1994).

### **1.3 El bioetanol como combustible automotor**

La historia del uso del etanol como combustible es tan larga como la propia del automóvil (revisado por Martín, 2002). El motor de combustión interna inventado por Nikolaus Otto en 1887 fue diseñado originalmente para ser propulsado con etanol (Tengborg, 2000). Sin embargo, durante la mayor parte del siglo XX el bioetanol solamente resultó atractivo en tiempos de guerra. Hoy todos los carros pueden trabajar con mezclas de 3-22% de etanol con gasolina sin necesidad de hacer modificaciones en el motor (Berg, 1998). También existen motores que pueden utilizar etanol puro, así como los vehículos flexibles que pueden usar mezclas de 0-100% de etanol en gasolina (Bailey, 1996). Las alternativas de mezcla que han sido empleados con diversos nombres como *Mafuco*, (Cuba), *Alcoholina* (Brasil), *Gasohol* (USA) requieren de la utilización de alcohol deshidratado (99,2 %), ya que una mezcla que contenga más de 0,3 % de agua se puede separar en dos fases y causar serias fallas en el motor (ICIDCA, 1987).

### **1.4 Producción de bioetanol a partir de biomasa.**

El proceso de obtención de etanol a partir de biomasa consta de varias etapas. Primeramente la materia prima es sometida a un proceso de pretratamiento con vistas a romper la matriz polimérica en que se hallan los glucanos y xilanos que posteriormente serán convertidos en los azúcares necesarios para la fermentación. Procedente de este proceso se obtiene dos fracciones, una líquida, rica en hemicelulosas, y otra sólida, enriquecida en celulosa y lignina. Posteriormente la fracción líquida es fermentada con organismos fermentadores de pentosas. La fracción sólida es sometida a una hidrólisis enzimática donde se obtienen dos nuevas fracciones, una líquida rica en glucosa procedente de la hidrólisis de la celulosa y la sólida constituida por la lignina residual. Este líquido es fermentado con *Saccharomyces cerevisiae* produciendo etanol y dióxido de carbono. La solución alcohólica obtenida posee de 5-7 %v/v en etanol, el cual es extraído mediante una destilación fraccionada, obteniéndose el azeótropo a 96 %v/v en etanol. El producto obtenido debe ser deshidratado con vista a ser usado como combustible automotor, para ello es destilado nuevamente, pero esta vez con benceno o usando una técnica que ha estado ganando espacio en la obtención de etanol absoluto, los tamices moleculares (Holtzapfle et al., 1992)

### **1.5 Pretratamientos utilizados en los MLC.**

Existen diferentes tipos de pretratamientos, los cuales pueden agruparse dentro de cuatro categorías: físicos, químicos, biológicos y combinados. Los físicos (vapor, radiación, vibración), no incluyen la aplicación de sustancias químicas (Azuma et al., 1985). En los químicos participan sustancias, tales como dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), ácido acético, solventes (Varshney y Patel, 1988), amoníaco (Holtzapfle et al., 1992), álcalis (Playne, 1984) y ácidos. Los biológicos, en los cuales participan microorganismos degradadores de lignina, tienen el inconveniente de ser muy lentos (Lee, 1997). Entre los combinados tenemos la explosión por vapor, en la cual se pueden combinar SO<sub>2</sub> y

vapor (Lambert y Stratford 1999). La oxidación húmeda, en el cual la biomasa es tratada con agua y aire u oxígeno a temperaturas por encima de 100 °C, es otro de los tenidos en cuenta para tratar la biomasa (Mc Ginnis, et al. 1983 a, b). A nivel industrial, solo los pretratamientos ácidos (diluido y concentrado), han sido utilizados.

### **1.6 Pretratamiento ácido diluido.**

El pretratamiento ácido diluido, como su nombre lo indica es el uso de ácidos tanto concentrados como diluidos para destruir la coraza de lignina y hemicelulosa, encontrada en la pared celular en los materiales lignocelulósicos. Los tratamientos con ácidos calientes rompen los enlaces de estos polisacáridos y des polimerizan y solubilizan la hemicelulosa dando Xilosa, manosa, arabinosa, galactosa y glucosa (Grohmann et al., 1995). En el pretratamiento se utilizan ácidos fuertes como, el clorhídrico, sulfúrico y el fluorhídrico a bajas temperaturas, donde el principal inconveniente es el requerimiento de equipos de acero inoxidable, lo cual incrementa considerablemente el costo (Wyman, 1999). Otro inconveniente, es la formación de productos de degradación de varios azúcares y pérdidas de material debido al tiempo en que se mantienen bajo estas condiciones las que no son las adecuadas. Cuando se usa ácido diluido, se aplica altas temperaturas (alrededor de 200 °C) y considerable cantidad de productos de degradación de azúcar y lignina son formados (Bashir y Lee, 1994), lo que, por supuesto, es un factor negativo en estos pretratamientos. Ejemplo de estos puede ser: ácido diluido (4 %) a 100 °C durante 60 min. y otro ácido concentrado (85 %) a 100 °C durante 10 min. (Szengyel, 2000).

### **1.7 Estado actual en el mundo sobre la producción de etanol celulósico a partir de biomasa.**

En los últimos años, el crecimiento del uso del etanol combustible en el mundo y la preocupación por desvincular su producción de materias primas que compitan con la alimentación humana ha elevado considerablemente el interés en la producción de etanol celulósico. Esto ha llevado a la propuesta de diversos procesos tecnológicos, tanto basadas en la hidrólisis ácida como en la enzimática. Las nuevas tecnologías son evaluadas en plantas piloto y demostrativas, entre las cuales las más importantes están en Suecia, EE.UU., España, Canadá, Dinamarca, Japón y China (Bueno, 2008). Varias de esas tecnologías ya se encuentran en estados iniciales de planificación y para el futuro inmediato se percibe una considerable expansión de la producción de etanol a partir de materiales lignocelulósicos. Desde 2006 en Salamanca, España, opera una planta de etanol celulósico a escala semicomercial, la cual fue construida por Abengoa Bioenergy y la misma tiene un volumen de 5 millones de litros de etanol al año a partir de paja de trigo (Abril, 2008).

En los próximos años se espera que en Norteamérica entren en operación varias plantas de etanol celulósico (Taherzadeh y Karimi, 2007b; Bueno, 2008). Entre las compañías involucradas en esos proyectos se encuentran Blue-Fire Ethanol, Alico, Abengoa Bioenergy, Iogen Biorefinery y Range Fuels, las cuales utilizan como materias primas residuos agrícolas y forestales, así como cultivos energéticos (Waltz, 2008).

### **1.8 La biomasa como materia prima y fuente renovable de energía.**

Teniendo en cuenta la definición dada de biomasa, los materiales biomásicos pueden tener los siguientes orígenes:

- a) Natural: Es la biomasa que se produce en los bosques naturales y, en general, en los ecosistemas naturales.
- b) Residual: Entre las biomásas de origen residual, resultantes de la actividad humana, pueden citarse:
- Residuos forestales y los originados de las industrias de la madera.
  - Residuos agrícolas.
  - Residuos sólidos urbanos (fracciones de papel, cartón y materia orgánica).
  - Aguas residuales urbanas y lodos de depuradoras.
  - Residuos ganaderos.
  - Residuos agroindustriales (industrias lácteas, papeleras, destilerías, almazaras, conserveras, etc.).

Los residuos agrícolas en su mayoría son depositados en los campos causando problemas de contaminación o quemados. Los mismos por su composición química pueden ser utilizados en su bioconversión a etanol. Entre los residuos agrícolas que constituyen un potencial para ser utilizados en la producción de bioetanol, tenemos: el bagazo de caña de azúcar, la paja de arroz, los tallos de yuca, tusas de maíz y las cáscaras de diferentes frutos como la *Jatropha curcas*. Muchas de las cáscaras de frutos poseen una cantidad apreciable de carbohidratos en su composición química que los hace un sustrato promisorio para ser utilizados en la producción de etanol combustible. En el trabajo se estudia el residuo sólido producido por el fruto del árbol *Moringa oleífera* que queda después de haber extraído la almendra para la producción de biodiesel y otros usos. (Martín, 2002)

### **1.9 Características del árbol *Moringa oleífera*.**

*Moringa oleífera* Lam., conocida comúnmente como resedá, árbol de rábano (horseradish tree), árbol de bequeta (drumstick tree), ángela, árbol de los espárragos, árbol de las perlas, árbol “ben” y muchos otros nombres (Morton, 1991), es un árbol siempre verde y crecimiento acelerado que normalmente alcanza de 10 a 12 m de alto. Tiene una copa abierta y esparcida de ramas frágiles e inclinadas, un follaje plumoso de hojas pinadas en tres, y una corteza gruesa, blanquecina y de aspecto corchoso. Se valora principalmente por sus frutas, hojas, flores, raíces, todas comestibles y por el aceite (también comestible) obtenido de las semillas. Se usa extensamente en la medicina tradicional en las áreas en donde es nativo y en donde ha sido introducido (Booth y Wickens, 1988).

### **1.10 Usos de la *Moringa oleífera***

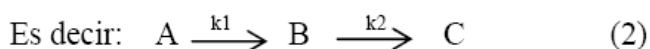
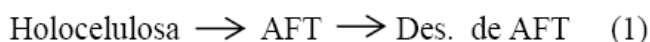
La madera blanda de la *M.O.* en el (Sur de Asia), se utiliza como combustible (Vivien, 1990). En la India, se usa en forma limitada para lanzaderas y otros instrumentos de la industria textil, y es adecuada para la producción de pulpa para hacer papel periódico, papel celofán y textiles (Nautiyal y Venhataraman, 1987). Las vainas tiernas y comestibles con sabor similar al espárrago se comen como vegetales nutritivos, ya sea cocidas o curtidadas. Las vainas verdes se cortan en secciones y se enlatan para exportación a Europa y América. Las hojas tiernas tienen sabor a berro, y se comen junto con las flores ya sea cocida o cruda. Son muy ricas en proteína aproximadamente un 27 %, minerales, beta-caroteno, tiamina, riboflavina y otras vitaminas, particularmente las vitaminas A y C (Gupta et al., 1989), según (Gopalan et al. 1994) el contenido de vitaminas A y C y de proteínas en las hojas del árbol de *M.O.* son más

elevados que los otros alimentos mostrados en la (tabla 1 Anexo 4) puede ver la comparación de estas con otros alimentos en cuanto al contenido nutritivo. Las raíces, que tienen el sabor picante del rábano rústico (*Armoracia rusticana* Gaertn.), se usan como condimento o aderezo después de peladas, secadas y mezcladas con vinagre (Martín y Ruberté, 1979). La corteza de las raíces deberá ser removida totalmente, ya que es rica en alcaloides, especialmente moringina, una sustancia tóxica en el mismo grupo que la efedrina (Morton, 1991). Las semillas de la *M.O.* contienen entre 19 y 47 por ciento de aceite similar al aceite de oliva y es rico en ácidos palmítico, esteárico, bémico y oleico, conocido comercialmente como “aceite de ben”, se usa para consumo humano, iluminación, y en cosméticos y jabones (Nautiyal y Venhataraman, 1987), por relojeros como lubricante (Ramachandran et al., 1980). La costra del aceite se usa como abono (Dastur, 1964). Las semillas, machacadas, se usan como un método efectivo y de bajo costo para tratar el agua y reducir su turbidez y contaminación bacteriana en Sudán, Malawi e Indonesia (Jahn et al., 1986). Se ha demostrado que extractos de las hojas ayudan a incrementar la nodulación de las raíces, (Bandana et al., 1987). La corteza en forma de corcho produce una fibra tosca, que se utiliza para hacer esteras, papel y cordaje. El tallo exuda una goma mucilaginoso que se usa para curtir cuero y para el estampado de calicó o indiana (Nautiyal y Venhataraman, 1987). En muchas partes dentro de su área de distribución, las hojas y ramitas se usan como forraje para cabras, camellos, y ganado vacuno y ovino. (Mahatab y Asaduzzaman, 1987). Las flores son una buena fuente de polen para las abejas (Booth y Wickens, 1988). La *M.O.* tiene muchos usos medicinales que han sido apreciados por varios siglos en muchas partes en donde es nativo o introducido por el hombre (Mossa, 1985), El extracto de las hojas tiene propiedades anti-bacterianas y contra la *n* antibiótico que es muy efectivo en el tratamiento del cólera (Lizzy et al., 1968). Varios compuestos químicos de valor medicinal confirmado han sido aislados en las raíces, la corteza de la raíz, la corteza del tallo y semillas (Booth y Wickens, 1988). El aceite de ben se usa frecuentemente en el tratamiento de la gota y el reumatismo agudo (Singh et al., 1983). Para intercalar con otros cultivos – los árboles son leguminosos y añaden nitrógeno al suelo. Como floculante natural, energético, fuente de materia prima de celulosa y de hormonas reguladoras de crecimiento vegetal (Foild et al., 1995).

### 1.5. Estudio cinético del pretratamiento ácido sulfúrico diluido.

El modelo y los datos cinéticos son claves en el diseño, desarrollo, operación y evaluación de los procesos de conversión de los carbohidratos de los materiales lignocelulósicos a azúcares reductores. El grado de hidrólisis y la velocidad del proceso dependen de muchos factores, entre otros del pH, de la temperatura, de la concentración de biomasa hidrolítica, del tipo de materia orgánica y del tamaño de partícula. Los principales productos de la hidrólisis, en un medio ácido, partiendo de la celulosa son celobiosa y glucosa y xilosa para la hemicelulosas, las reacciones generadas en la hidrólisis ácida son muy complejas; el sustrato está en fase sólida y el catalizador en fase líquida. El modelo utilizado en la tesis queda representado según el (Esquema 1), el mismo considera las reacciones como de pseudo primer orden, irreversibles y homogéneas en el cual la constante de velocidad de la reacción está en función de la concentración de ácido, tiempo de hidrólisis y temperatura. El mismo ha sido utilizado por Aguilar y col. 2002. Estos autores asumen que al pre tratar la materia prima se producen azúcares en su mayoría xilosa proveniente de las hemicelulosas, arabinosa y pequeñas cantidades de glucosa, los mismos a su vez, se descomponen en productos como furfural, hidroximetilfurfural HMF, ácidos orgánicos y otros. Este modelo fue

propuesto originalmente por Saeman (1945) donde la representación de las reacciones de pseudo primer orden para la hidrólisis ácida queda representado por:



Para determinar de qué modo dependen del tiempo las concentraciones de los compuestos generados en un mecanismo de este tipo, es posible utilizar las siguientes ecuaciones:

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 t}$$

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$$

$$C_C = C_{A0} (1 - \exp(-k_2 t))$$

Donde  $C_A$ ,  $C_B$  y  $C_C$  son las concentraciones de azúcares reductores totales expresados en g/L.

La resolución de estas ecuaciones va encaminada a la búsqueda del valor de las constantes  $k_1$  y  $k_2$ . Entre los métodos utilizados están: 1-El método de las pendientes iniciales., 2-Determinación de las pendientes en otros puntos de la curva de formación de reductores., 3-Determinación del pendiente del gráfico de  $\log C_A$  vs  $t$ ., 4-Métodos utilizando cálculos matemáticos como es la regresión no lineal y otros., 5-Análisis del máximo de concentración del producto intermedio. Este último no es recomendable para el cálculo de las constantes pues se utiliza un solo valor experimental, el correspondiente al máximo de la curva del producto intermedio, además que la forma aplastada de la curva introduce errores de cálculo. En el cuerpo de la tesis este método solo fue usado para calcular la concentración máxima de polisacáridos hidrolizados y el tiempo utilizado para ello. Otros autores, como Carrasco (1992) mencionan que debido a la complejidad en modelar y encontrar un mecanismo estricto para el proceso de hidrólisis de materiales lignocelulósicos es recomendable usar modelos empíricos o simplificados para determinar la cinética. El autor propone que los datos experimentales obtenidos de la hidrólisis ácida se emplean para el desarrollo del modelo cinético de reacción, y de esta forma se calculen las constantes ( $k_1$ ,  $k_2$ ) y la energía de activación ( $E_1$  y  $E_2$ ) mediante el método de mínimos cuadrados. Para determinar el orden de reacción ( $m$  y  $n$ ) se utiliza el método de vida media que implica la medición de la velocidad de una reacción varias veces a la misma temperatura, variando la concentración inicial de los reactivos. Para simplificar el tratamiento matemático todos los reactivos utilizados se preparan inicialmente a la misma concentración a fin de aplicar las leyes de velocidad de reacción. A partir de los resultados experimentales, se traza una gráfica del porcentaje de avance de la reacción en función del tiempo y por interpolación el tiempo necesario para alcanzar el 50% de avance de la reacción vida media o semireacción.

### 1.9.1 Modelos de Formación de Xilosa





3. Reactor backmix (continuo de tanque agitado).
4. Reactor tubular de cama fija y móvil.
5. Reactor diferencial con recirculación.

Los reactores tubulares de cama fija y móvil presentan dificultades de evaluación de las constantes específicas de la reacción, pues las concentraciones son funciones de la longitud del reactor y del tiempo para el de cama fija y funciones del largo para el de cama móvil. En el reactor de cama móvil se presenta, también, la dificultad de mantener fija la relación de sólido – líquido. En el reactor diferencial con recirculación cambia la concentración de celulosa o hemicelulosa del material celulósico colocado entre las dos mallas que lo sujeta dentro del equipo, a través de las cuales pasaría la disolución ácida, lo que hace imposible utilizarlo. Además, habría que utilizar relaciones de reciclo muy altas y una bomba resistente a la temperatura y al ácido. El reactor backmix presenta dificultades prácticas, pues sería necesario bombear una suspensión de material celulósico con ácido, manteniendo el hidromódulo constante, y controlar cuidadosamente el flujo. El reactor semibatch es de más difícil construcción que el batch. En éste el material celulósico se encuentra perfectamente agitado, pero retenido por una malla. La disolución de ácido penetra por la parte superior del equipo, mezclándose con el material celulósico, y sale a través de la malla después de reaccionar. (Nápoles y López, 1984).

Un reactor discontinuo es simplemente un recipiente en el que están contenidas las sustancias mientras reaccionan; lo que hemos de determinar es la extensión de la reacción para diversos tiempos, que puede seguirse por varios caminos, por ejemplo:

1. Siguiendo la marcha de la concentración de un determinado componente.
2. Siguiendo la variación de alguna propiedad física del fluido, tal como la conductividad eléctrica o el índice de refracción.
3. Siguiendo la variación de la presión total, en un sistema a volumen constante.
4. Siguiendo la variación del volumen, en un sistema a presión constante.

Estos reactores suele operar isotérmicamente y a volumen constante, debido a la fácil interpretación de los resultados experimentales, es relativamente sencillo, necesita sólo de pequeños aparatos o instrumentos auxiliares, es el dispositivo preferido en sistemas homogéneos en ecuaciones irreversibles y consecutivas donde casi siempre el producto intermedio el deseado (Levenspiel, 1974).

## **Capítulo 2. Materiales y Métodos.**

El trabajo experimental se desarrolló en el laboratorio de Química, del Departamento de Química e Ingeniería Química de la Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”.

### **2.1 Muestreo, preparación y conservación de la materia prima.**

Primeramente la materia prima expone al sol por varios días, después en el laboratorio se divide principalmente en cuatro capas sucesivas de aproximadamente igual espesor. Cada capa es dividida en ocho porciones iguales sobre una superficie rectangular y de estas se toman dos porciones opuestas entre sí y el resto se desecha, para garantizar que la muestra sea lo más real y representativa posible (Hernández, 1995). Las porciones finales de las muestras preparadas previamente, son secadas a 40 °C en estufa (Estufa - incubadora digital AASET YLD-6000 Alemana, con control térmico, de 0,1 °C de sensibilidad) por espacio de 24 hs. Posteriormente la muestra es tamizada (1mm) donde

se obtienen fracciones útiles para cada experimento a seguir. La misma fue conservada en bolsas de polietileno a temperatura ambiente.

## 2.2 Caracterización química de la materia prima.

Esta etapa de la investigación comprende la caracterización química del residual sólido de las cáscaras de *M.O.*, la misma se realiza siguiendo las técnicas operatorias regidas por los Métodos Standard para el Análisis de Biomasa, perteneciente a los Laboratorios Nacionales de energía renovable (NREL) de Estados Unidos. Los análisis realizados para la determinación de la composición química del material son: Humedad, Cenizas, Hidrólisis ácida analítica, Polisacáridos fácilmente y difícilmente hidrolizables y Extractivos.

### 2.2.1 Humedad.

La determinación de humedad es realizada según “*Standard Method for Determination of Total Solids in Biomass*”. Procedimiento analítico de laboratorio LAP 001. Este Método Standard para el Análisis de Biomasa se basa en el análisis gravimétrico por volatilización y el resultado es aceptado cuando muestra y replicas tengan una desviación estándar igual o inferior a 0,19% y un coeficiente de variación igual o inferior a 0,20%. Las ecuaciones utilizadas son:

$$\% \text{ Sólido totales} = \frac{\text{Peso}_{\text{crisol} + \text{muestra}} - \text{Peso}_{\text{crisol}}}{\text{Peso}_{\text{muestra}}} * 100$$

$$\% \text{ Humedad} = 100 - \% \text{ sólido totales}$$

### 2.2.2 Cenizas.

La determinación de cenizas es realizada según: “*Standard Method for Ash in Biomass*”. Procedimiento analítico de laboratorio LAP 005. El análisis se basa en la gravimetría por volatilización y el cumplimiento de este procedimiento se acepta cuando muestra y replicas cumplan con una desviación estándar igual o inferior a 0,05% y un coeficiente de variación igual o inferior a 3,88%. El cálculo se realiza mediante la ecuación siguiente:

$$\% \text{ Cenizas} = \left( \frac{(\text{Peso}_{\text{crisol} + \text{ceniza}} - \text{Peso}_{\text{crisol}})}{\text{Peso}_{\text{muestra}} * \% \text{ sólido totales}} * 100 \right) * 100$$

### 2.2.3 Extractivos.

La determinación de extractivos es realizada según: “*Standard Method for the Determination of Extractives in Biomass*”. Procedimiento analítico de laboratorio LAP 010. El análisis se basa en la gravimetría por extracción sólido-líquido y el análisis de determinación por extractivo es aceptado cuando muestra y replicas cumplen con una desviación estándar en contenido de extractos igual o inferior a 0,15% y un coeficiente de variación igual o inferior a 7,6%. Las ecuaciones utilizadas para determinar los diferentes por ciento de extractivos son:

$$ODW = \text{Peso}_{\text{muestra}} * \frac{\% \text{ sólidos totales}}{100}$$

$$\% \text{ extracto no volátiles} = \left( \frac{\text{Peso}_{\text{balón+extractos}} - \text{Peso}_{\text{balón}}}{ODW} \right) * 100$$

$$\% \text{ extracto totales} = \left( \frac{(ODW - (\text{Peso}_{\text{dedal+muestra}} - \text{Peso}_{\text{dedal}}))}{ODW} \right) * 100$$

$$\% \text{ extracto volátiles} = \% \text{ extracto totales} - \% \text{ extracto no volátiles}$$

#### 2.2.4 Polisacáridos fácilmente hidrolizables (PFH).

La determinación de los PFH fue realizada según:(Leonovich y Obolenskaia, 1988). Este método se basa en el análisis gravimétrico. Se pesa 2,0000 g de biomasa libre de extractos en (balanza analítica); muestra y replica. La cual se adiciona a un balón esmerilado de 100 ml con fondo redondo. Se añade 20 ml de HCl al 5 % y se agita cuidadosamente esporádicamente por espacio de 30 minutos. Calentar a reflujo durante tres horas en (baño de María a temperatura de 100°C). Transcurrido este tiempo se deja refrescar y se procede a filtrar a vacío. El residuo sólido o torta se seca por un día a temperatura ambiente y luego a (105°C durante 24 h en estufa), pasado este tiempo se coloca en (desecadora hasta alcanzar temperatura ambiente y se pesa hasta lograr peso constante. La determinación de PFH se utiliza la ecuación siguiente:

$$\% \text{ PFH} = \frac{\text{Peso}_{\text{muestra}} - \text{Peso}_{\text{final muestra}}}{\text{Peso}_{\text{muestra}}} * 100$$

#### 2.2.5 Polisacáridos difícilmente hidrolizables (PDH).

La determinación de los PDH fue realizada según:(Leonovich y Obolenskaia, 1988). Este método se basa en el análisis gravimétrico. Se pesan todo el residuo obtenido en la determinación de PFH en un beaker de 100 ml en la (balanza analítica); muestra y replica. La cual se adiciona 15 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 72 % y se agita cada 20 minutos por dos horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se transfieren lo más cuantitativamente posible a un balón esmerilado de 500ml con fondo redondo. Se agrega a la mezcla 135 ml de agua destilada y se calienta a reflujo durante dos horas en

(baños de María a temperatura de 100°C). Posteriormente se deja refrescar y se procede a filtrar a vacío. El residuo sólido o torta es secado por espacio de un día a temperatura ambiente y luego a (105 °C durante veinticuatro horas en estufa), finalizado este tiempo se coloca en (desecadora hasta temperatura ambiente) y pesado hasta peso constante. La ecuación utilizada para determinar los PDH es:

$$\% PDH = \frac{\text{Peso}_{\text{final muestra PFH}} - \text{Peso}_{\text{final muestra}}}{\text{Peso}_{\text{muestra}}} * 100$$

### 2.2.6 Lignina Klason.

La determinación de la HAA fue realizada según: “*Standard Method for the Determination of Carbohydrate in Biomasa by HPLC*”. Procedimiento analítico de laboratorio LAP 002. y haciendo uso de modificaciones técnicas adaptadas a nuestras condiciones de análisis. El mismo se basa en el análisis gravimétrico para la determinación de la lignina y la extracción sólido-líquido para la determinación de los azúcares. Se utiliza para determinar el por ciento de lignina la ecuación:

$$\% Lignina = \frac{\text{Peso}_{\text{final muestra}}}{\text{Peso}_{\text{muestra}}} * 100$$

### 2.3 Pretratamiento con ácido sulfúrico diluido.

Para determinar la máxima conversión de hemicelulosas o carbohidratos del residuo lignocelulósico de la cáscara de *M.O.* hacia azúcares reductores totales (ART), de acuerdo a las variables de la hidrólisis ácida; se realizaron una serie de experimentos en autoclave a 1.02 atm., se peso 10 g de muestra y adicionando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hasta un peso total de muestra de 100 g para una relación sólido líquido igual 10 (RSL=10), se empleó un tiempo de reacción de 0 a 240 minutos y temperatura de hidrólisis de 121 °C. Los extractos líquidos obtenidos de los hidrolizados del residuo de cáscara de *M.O.* se analizaron para determinar la concentración de azúcares simples, de acuerdo a la metodología propuesta por Farore y Cuzens (1998) donde la determinación de ART, reportados como xilosa, se llevó a cabo por el método de ácido 3,5-dinitro-salicílico (3.5-DNS), con xilosa como solución patrón (Ver anexo 3 fig.2 ) y midiendo la absorbancia de ART en espectrofotómetro UV-Visible a 546 nm y se reportaron como porcentaje (%) y como concentración (g/LAFT) de carbohidratos hidrolizados del residuo lignocelulósico original.

### 2.4 Determinación de azúcares reductores totales.

El contenido de azúcares reductores en los hidrolizados se determinó utilizando el método de ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS), mencionado por (Miller, G.L. 1959). Teniendo en cuenta la dilución apropiada para el hidrolizado objeto de análisis, se toman 0,5 mL de la misma y se sitúan en un tubo de ensayo, seguidamente se le adiciona 0,5 mL del reactivo desarrollador de color (ácido 3,5- dinitrosalicílico), y se

pone en baño de María a 100 °C por 10 min. A continuación se deja que la solución alcance la temperatura ambiente y se le adicionan 1,2 ml de agua destilada, para posteriormente leer en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 546 nm. Los valores obtenidos se ajustan por mínimos cuadrados y se obtiene la ecuación mejor ajustada a los valores experimentales mediante la cual obtengo las concentraciones de las muestras problemas.

## 2.5 Cinética del pretratamiento ácido diluido.

Teniendo en cuenta todos los modelos propuestos en el capítulo de análisis bibliográfico, en la tesis es utilizado el modelo primario, que a pesar de presentar inconvenientes como la consideración de la transformación de xilanos a xilosa en un proceso simple (Conner, 1984) y la no consideración de formación de oligosacáridos de xilosa en una primera etapa, bajo nuestras condiciones experimentales es el que mejor se ajusta a los datos obtenidos. Además, se reporta en la literatura que utilizando el presente modelo se obtuvieron valores de energía de activación para la hidrólisis de xilanos a xilosa determinada en muestras de bagazo (82,8-107,2 kJ/mol) en el mismo rango del que ha sido reportado para materiales lignocelulósicos (53-142 kJ/mol) (Conner, 1984a; Szokonya et al., 1989). Por lo antes dicho es de considerar el uso del modelo para nuestro trabajo experimental.

Para la ejecución del mismo se determinan los polisacáridos hidrolizados (PH)/g de muestra en el tiempo haciendo uso del protocolo del 3,5-DNS determinándose los azúcares reductores totales. Se calculan los valores de concentración máxima de PH valor que denotamos como  $C_{Bmax}$  y el tiempo ( $t_{máx.}$ ) correspondiente a este máximo de concentración. Estos valores son obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales a un polinomio de orden 2. Al polinomio se le determina la primera derivada y se iguala al valor de 0, se prueba si el mismo es un punto de máximo mediante la determinación de la segunda derivada comprobando que la misma tenga un valor negativo.

### 2.2.5 Cálculo de las constantes de velocidad.

Para realizar el cálculo de las constantes cinéticas  $k_1$  y  $k_2$  se utiliza el método referenciado por (Nápoles y López, 1984), donde se calcula  $k_1$  dividiendo la pendiente inicial de concentración de PH entre la concentración inicial de PT.

$$k_1 = \frac{(dC_{Ao} / dt)}{C_{Ao}}$$

$C_{Ao}$ , representa los gramos de polisacáridos totales por gramo de muestra. Este valor es obtenido como resultado de una hidrólisis ácida analítica.

El valor de la pendiente ( $dC_{Ao}/dt$ ) es obtenida al graficar gPH/gmuestra vs tiempo, es calculado haciendo uso de la primera derivada del polinomio evaluada en cero.

El valor de  $k_2$  es entonces hallado por iteración haciendo uso de la ecuación:

$$\frac{C_{Bmax}}{C_{Ao}} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{k_2/(k_2-k_1)}$$

### 2.2.6 Metodología para la propuesta del reactor.

Después de obtener los valores de  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $C_{B\text{máx}}$ ,  $t_{\text{máx}}$ , se procede a graficar las siguientes relaciones:

- 1-  $(C_B/C_{A_0})$  vs  $(k_1*t)$
- 2-  $(C_A/C_{A_0})$  vs  $(k_1*t)$ .
- 3-  $(C_B/C_{A_0})$  vs  $X_A$

Donde  $X_A$  es la conversión fraccional para un tiempo  $t$ . La misma puede ser calculada como  $(1 - C_A/C_{A_0})$ . Los gráficos anteriormente mencionados, son hechos con el objetivo de comprobar que los datos experimentales se ajustan a los modelos teóricos de un reactor discontinuo. El volumen del reactor discontinuo donde ocurren reacciones consecutivas e irreversibles es dependiente de las variables tiempo y cantidad de muestra a pre tratar para una conversión del 90%. Teniendo en cuenta los datos anteriormente mencionados, es posible calcular el volumen necesario que pudiera tener el reactor propuesto. Otros parámetros necesarios son: la temperatura, presión y características del material utilizado en la fabricación del reactor.

### **Capítulo 3. Resultados y Discusión**

El pre tratamiento con ácido diluido es un método prometedor para la conversión de los carbohidratos contenidos en la biomasa en azúcares fermentables. En la primera parte de este capítulo se analiza la composición química de la materia prima a utilizar. Posteriormente la fracción líquida es analizada con vistas a determinar los gramos de polisacáridos hidrolizados a diferentes tiempos. Esta cinética es realizada con el objetivo de obtener los datos necesarios para calcular los parámetros cinéticos útiles en la propuesta del reactor de pretratamiento anteriormente mencionado.

Los experimentos fueron realizados en los laboratorios del Departamento de Química e Ingeniería Química de la Universidad de Matanzas.

#### **3.1. Composición de la materia prima.**

La composición de la biomasa es un factor muy importante para la determinación de la factibilidad de su uso, en un proceso determinado. Por eso se realiza un estudio muy cuidadoso de la estructura de la materia prima debido a que su uso dependerá de los resultados que estos arrojen.

#### **3.2 Caracterización química de la cáscara de *M. oleifera*.**

En el análisis de los resultados de la composición química de la cáscara de *M. oleifera* se tuvo un interés especial. Entre los principales constituyentes se destacan la celulosa, la hemicelulosa y la lignina. Durante el presente capítulo se realiza un análisis exhaustivo de la literatura especializada realizándose una comparación con los resultados obtenidos en la tesis. Todos los análisis fueron realizados por duplicado (muestra y réplica). Se reporta junto a los datos experimentales los valores del coeficiente de variación (CV) y desviación estándar. Para realizar el cálculo de los mismos se utiliza el software Statgraphics Plus 5.0.

##### **3.2.1 Humedad:**

La materia prima presenta, según el análisis realizado un 9,27% de humedad, lo cual reporta un 90.73% de sólido totales. Los valores de  $s=0,015$  % y  $CV=0.16$  % correspondientes a los datos experimentales muestran validez de los mismos al encontrarse por debajo de los mínimos permisibles ( $s=0,19$  y  $CV=0,20$ ).

##### **3.2.2 Cenizas:**

El valor promedio de por ciento de cenizas, según muestra y replica, es igual a un 3,08. La desviación estándar y el coeficientes de variación para las muestras analizadas es de 0,04 % y 1.35 % respectivamente, los mismos cumple con lo establecido con el protocolo correspondiente ( $s=0,05$ ,  $CV=3,88$ ), demostrando la validez de los resultados.

##### **3.2.3 Extractivos.**

La determinación de extractivos es definida como aquella fracción de muestra de biomasa soluble en etanol y que es dejada como residuo después de una extracción Soxhlet. Los extractivos incluyen componentes no estructurales de las muestras de biomasa las cuales pudieran interferir en el análisis y deben ser removidos antes del análisis composicional. En la presente tesis se obtuvieron los siguientes resultados: por ciento de extracto no volátil 5.16%, por ciento de extracto volátil 3.55% y por ciento de extractos totales 8.71%.



### 3.2.4 Polisacáridos fácilmente hidrolizables (PFH).

EL resultado obtenido de PFH promedio es de 25.37 % ( $s=0,50\%$ ,  $CV=1,76\%$ ). Este resultado nos dice que por cada gramo de muestra, 0.2537 g de los polisacáridos fácilmente hidrolizados, están presentes en la solución en forma de oligómeros, y en mayor cantidad como monómeros. Este valor está en correspondencia con el total de polisacáridos determinados por la hidrólisis ácida analítica y el método del ácido 3,5-DNS.

### 3.2.5 Polisacáridos difícilmente hidrolizables (PDH).

En la determinación de PDH promedio se obtuvo un 31.02 %. Los valores obtenidos de desviación estándar y coeficientes de variación entre muestra y replicas mediante el software Statgraphics son de 0.73 % y 2.10 %. Mostrando que el valor promedio presenta poca dispersión pues  $C_v < 4$ .

### 3.2.6 Hidrólisis ácida analítica (HAA) y Lignina Klason.

Es posible conocer la cantidad de azúcares presente en la fracción líquida y llevando a peso constante la fracción sólida determinar entonces, su contenido en lignina, la cual es nombrada como lignina de klason. El trabajo experimental sobre este tipo de residuo reporta una lignina promedio de 29.48% ( $s=0.21$ ,  $CV=0,64\%$ ). Otro aspecto importante a tener en cuenta es que el protocolo plantea, que la determinación de los azúcares debe ser realizada haciendo uso de técnicas de determinación analíticas como es el HPLC, la cual permite conocer las cantidades de cada azúcar por separado, debido la no existencia en nuestro laboratorio del equipo en cuestión y la necesidad de obtener el valor inicial de polisacáridos que podrían ser hidrolizados, se determinan los azúcares por el método del ácido 3,5-DNS, el cual cuantifica como se ha mencionado con anterioridad, todos los azúcares reductores que están presentes en la fase líquida. Con este valor y teniendo en cuenta determinadas conversiones, obtenemos entonces el valor de  $C_{A0}$  ( $C_{A0}= 0,2886$  g Polisacáridos Totales/g de muestra), el cual es utilizado en los cálculos.

Tabla 3.1 Composición química de las cáscaras de *M. oleífera*.

Análisis realizados	%
Humedad	9.27
% de sólidos totales	90.73
Cenizas	3.08
Extractos no volátiles.	5.16
Extractos volátiles.	3.55
Extractos totales	8.71
PFH	25.37
PDH	31.02
Lignina de klason	29.48

g iniciales de PT/g muestra	0.2886 g/g
-----------------------------	------------

### 3.4 Cinética del pretratamiento ácido diluido.

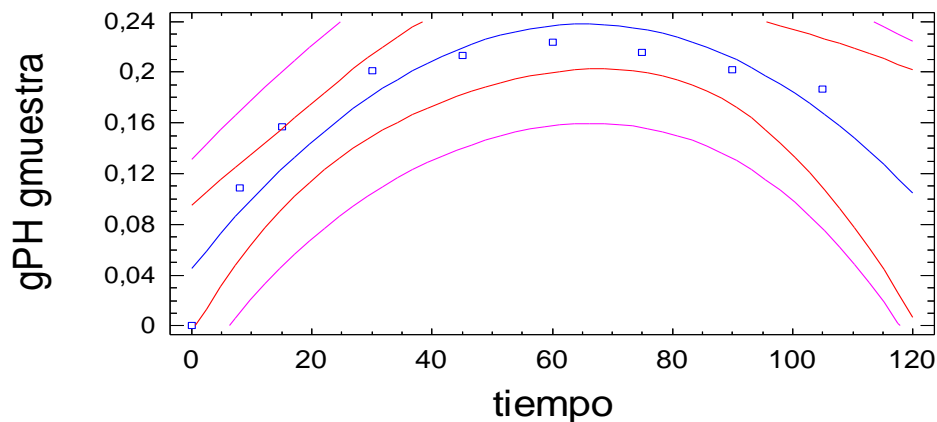
Con vistas a determinar la zona donde es posible encontrar la mayor cantidad de polisacáridos hidrolizados y el tiempo al cual se obtiene este valor se realiza la cinética entre 0 a 240 minutos, determinándose los azúcares reductores totales en el tiempo. Con el objetivo de calcular los valores de las constantes  $k_1$  y  $k_2$ , primeramente es seleccionada la mejor concentración de ácido que en este caso es 4%, la selección se basa en que se obtiene un mayor valor de polisacáridos hidrolizados en un menor tiempo de hidrólisis, además en la curva correspondiente a la concentración de ácido al 2%, la zona donde radica el máximo no está bien definido. Después de seleccionar el ácido, se pasa entonces a ajustar los valores experimentales a un modelo con el objetivo de derivar el mismo con respecto al tiempo e igualar la primera derivada al valor de 0, obteniéndose de esta forma el valor del máximo el cual se corresponde con la mayor cantidad de gramos de polisacáridos hidrolizados por gramo de muestra, y el tiempo al cual se logra esta cantidad. Para la determinación de los polisacáridos hidrolizados se usó el método del ácido 3,5 DNS para el cual se realizó una curva con el patrón estándar (Xilosa).

#### Ajuste del modelo

Los valores experimentales son ajustados a un modelo de orden 2, el cual es mostrado a continuación:

$$\text{gPH/g muestra} = 0.0452 + 0.0059\text{time} - 0.000045\text{time}^2$$

Ya que el p-value del modelo es menor que 0.01 (Ver tabla 3.2) existe relación estadística entre la variable dependiente e independiente para un 99% de confianza. Por su parte la  $R^2$ -estadística muestra que el modelo explica el 88.3 % de la variable gPH/g muestra. Con vista a determinar si el orden de la polinomial es apropiada, es posible observar que el p-value del término de mayor orden es menor que 0.01, por lo que el mismo es estadísticamente significativo por un 99 % de confianza. (Ver tabla 3.3)



**FIGURA 3.1** Curva del modelo orden 2

**TABLA 3.2** Análisis de Regresión Polinomial

Análisis de Regresión Polinomial	
Variable dependiente: gPH * g muestra	
Parámetro	P-Value
Constante	0.07
tiempo	0.0011
tiempo2	0.0033

**Tabla 3.3** Análisis de Varianza.

Análisis de Varianza	
Source	P-Value
Modelo	0.0016

### Determinación de la concentración y el tiempo máximo

Después de haber obtenido el modelo se calculan los valores de concentración máxima de polisacáridos hidrolizables valor que denotamos como  $C_{Bmáx.}$  y el tiempo  $t_{máx.}$  correspondiente a este máximo de concentración determinándole la primera derivada e igualándola a cero, comprobando después si estamos en presencia de un máximo o un mínimo, para esto se obtiene la segunda derivada y se calcula para ver si es mayor, menor o igual a cero, en este ocasión la segunda derivada es menor que cero por lo que estamos en presencia de un máximo.

Posteriormente de haber realizado todos estos pasos se obtuvo los valores de concentración máxima de polisacáridos hidrolizables y el tiempo máximo.

$$C_{Bmáx} = 0.2380 \text{ gPH/g muestra}$$

$$t_{máx.} = 65.49 \text{ min.}$$

### Determinación de las constantes cinéticas (k1 y k2)

Después de haber obtenidos los valores de  $C_{B\text{máx}}$  y  $t_{\text{máx}}$ , se determinan los valores de las constantes cinéticas  $k_1$  y  $k_2$  haciendo uso del método de las pendientes iniciales explicado anteriormente, obteniendo los siguientes valores.

$$k_1=0,0204 \text{ min}^{-1} ; k_2=0,00134 \text{ min}^{-1}$$

### Análisis de los resultados obtenidos en la cinética del pre tratamiento ácido diluido.

La conversión obtenida (90 %) en un tiempo de 65,49 min., en el estudio cinético comparada con el de la cascarilla de cebada a  $120^\circ\text{C}$  y un tiempo semejante, es mayor, esto pudo ser debido a que en el estudio de este trabajo la concentración de ácido es mayor que el utilizado en el propuesto por (Aguilar y Canizales-Leal, 2004). Esta utilización de concentración se debe a que la materia prima utilizada presenta una gran cantidad de lignina por lo que es necesario el pretratamiento a condiciones más rigurosas.

El contenido de g PH./g muestra obtenido está en el rango 192-323 mg/g de muestra encontrado en (Paturau, 1989), este rango fue obtenido para el bagazo de caña de azúcar.

### 3.5 Propuesta del reactor discontinuo para el pretratamiento.

Con los datos y parámetros obtenidos experimentalmente en el pretratamiento ácido diluido se utiliza para la propuesta del reactor discontinuo. Realizando los gráficos propuestos en el capítulo 2 epígrafe 2.2.6 se puede ver el cumplimiento con lo reflejado en la literatura (Levenspiel, 1974), para reactores discontinuos. A continuación se observa los gráficos antes mencionados:

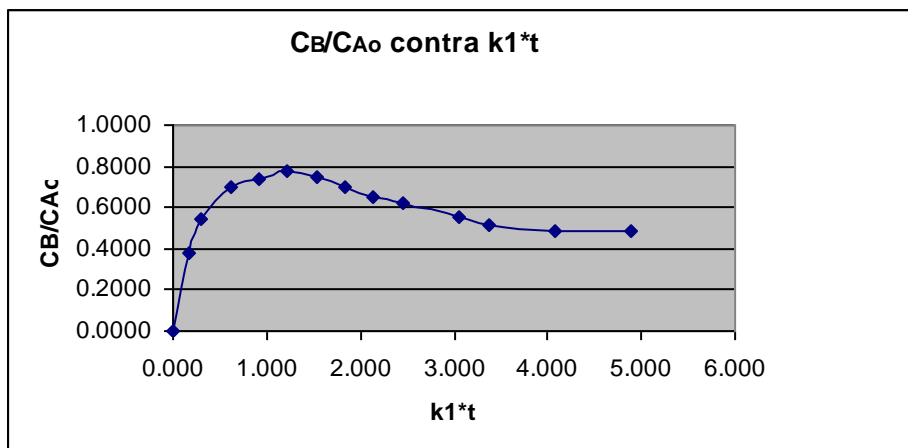
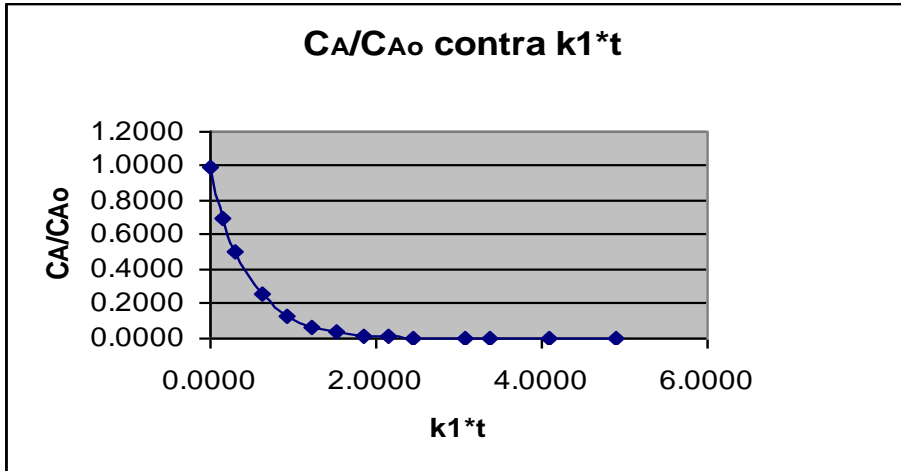
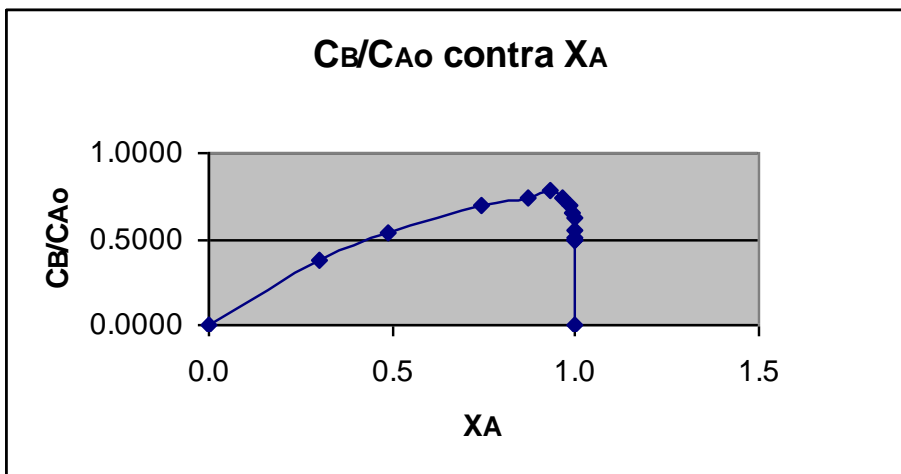


FIGURA 3.5.1 Curva ( $C_B/C_{A_0}$ ) vs ( $k_1 \cdot t$ )



**FIGURA 3.5.2** Curva ( $C_A/C_{A0}$ ) vs ( $k_1 \cdot t$ ).



**FIGURA 3.5.3** Curva ( $C_B/C_{A0}$ ) vs  $X_A$

### Propuesta del reactor

Se propone un reactor discontinuo ya que es poca la masa a pre tratar; donde en este tipo de reactor su parámetro de diseño es el tiempo de residencia, que no es más que el tiempo en que deben permanecer los reactantes dentro del mismo para que se obtenga la conversión deseada; por lo que durante el desarrollo de este trabajo fueron determinados los mismos y para 10 kg. de materia prima se proponen los siguientes parámetros de trabajo:

- Tiempo de pretratamiento : 65.49 min
- Conversión : 90 %
- Masa a pre tratar: 10 kg.
- Material del reactor: Acero Inoxidable
- Capacidad : 100 L
- Temperatura : 121°C
- Presión: 1.5 atm.

## **Conclusiones**

Los residuos de la cáscara del fruto de la *M. oleifera* por tener un alto contenido de carbohidratos constituyen una materia prima con gran potencial para producir bioetanol. Se realizó el pretratamiento ácido diluido, donde se obtuvo la máxima conversión de polisacáridos, a un tiempo de 65.49 min. y una concentración de ácido sulfúrico de 4 %. Mediante el estudio cinético del pretratamiento ácido diluido de la cáscara residual del fruto de la *M. oleifera* se determinó los valores de las constantes de velocidad  $k_1$  y  $k_2$  para así ser utilizadas en la propuesta del reactor. Se realiza los cálculos y gráficos correspondientes con vista a proponer un reactor de pretratamiento.

## **Bibliografía**

1. Bjerre, A.B., Olesen, A.B., Fernqvist, T., Plöger, A., Schmidt, A.S. (1996a) Pretreatment of wheat straw using combined wet oxidation and alkaline hydrolysis resulting in convertible cellulose and hemicellulose. *Biores. Technol.*, **49**, 568-577.

2. Bridgewater, A.V. y Grassi, G. (1990). Biomass for Energy, Industry and the Environment. A Strategy for the Future. Esagono Pub. Publication EUR/2S97EN~ de la Comisión de las Comunidades Europeas. Luxemburgo.
3. Cuzens, J. C., Miller, J. R. (1996). Acid hydrolysis of bagasse for ethanol production. *Renewable Energy*, **10**, 285-290.
4. Di Pardo, J. (2000) Outlook for biomass ethanol production and demand. [Disponible en: <http://www.eia.doe.gov/oiaf/analysispaper/biomass.html>].
5. Domínguez, J.M., Gong, C.S., Tsao, G.T. (1996) Pretreatment of sugarcane bagasse hemicellulose hydrolysate for xylitol production by yeast. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **57/58**, 49-56.
6. Galbe, M. (1994) Ethanol from wood: An experimental study of pretreatment and hydrolysis process simulation. PhD Thesis. Department of Chemical Engineering I, Lund University, Sweden.
7. Laufenberg, G., Kunz, B., Nystroem, M. (2003) Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. *Bioresourse Technol.*, **87**, 167-198.
8. Macedo, I.D. (1998) Greenhouse gas emissions and energy balances in bio-ethanol production and utilization in Brazil. *Biomass and Bioenergy*, **14**, 1, 77-81.
9. Martín, C. (2002) Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química Mecánica, Universidad de Matanzas, Matanzas, Cuba.
10. Pimentel, D. (2001) Ethanol fuels: Energy, economics and environmental impact. *Int. Sugar J.*, **103**, 491-494.
11. Schurz, J. (1997) How to make native lignocellulosic materials accessible to chemical and microbial attack. *Proc. Bioconversion. Symp.IIT Delphi*, 37-58.
12. Tengborg, C. 2000. Ethanol from biomass: optimisation of pretreatment and hydrolysis. PhD Thesis. Department of Chemical Engineering I, Lund University, Sweden.
13. Yang, B., Lu, Y., Gao, K., Deng, Z. (1997). Study on the hydrolysate of sugarcane bagasse to ethanol by fermentation. *Chin. J. Biotechnol.*, **13**, 253-261.

## **Bibliografía.**

Trott A.R.; Welch, T., 2000. *Refrigeration and air-conditioning* (Third edition), Butterworth-Heinemann, Oxford (Reino Unido), 377 P.

Özel, T.; Nadgir, A., 2002. Prediction of flank wear by using back propagation neural network modeling when cutting hardened H-13 steel with chamfered and honed CBN tools, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 42 (3), p. 287 - 297.

Tápanes, R., 2005. *Aplicación de la optimización multiobjetivo del proceso de torneado*, 83 h. Tesis en opción al título de Máster en Ciencias. Universidad de Matanzas, Matanzas (Cuba).

Jack, H., 2003. *Engineer On A Disk - Manufacturing Integration and Automation* [on-line], descargado: marzo 30 de 2006, Grand Valley State University, Allendale, MI (USA), disponible en: <http://claymore.engineer.gvsu.edu/eod/pdf/automate.pdf>.

Puede usar la palabra **descargado** o también **consultado**