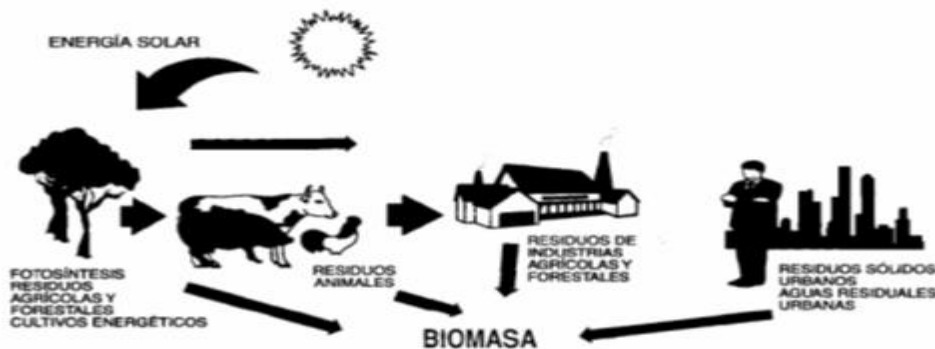


**CAPÍTULO I**  
**MARCO TEÓRICO**

## 1.1 Concepto de Biomasa

El término biomasa, tal y como se define en la Real Academia Española, “comprende la materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía”. La formación de biomasa vegetal está basada en el proceso de fotosíntesis de los vegetales y algas, que a partir de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) atmosférico y de una fuente energética de irradiación (luz), son capaces de realizar un proceso de síntesis que da lugar a moléculas orgánicas con alto contenido en energía química (Martínez y García, 2012). En la figura 1-1 se muestra a continuación la generación de biomasa.

Figura 1-1 Generación de biomasa



Fuente: Abril, 2010

Este proceso de captación de la energía solar y su acumulación en las plantas y árboles como energía química es un proceso conocido. Los carbohidratos, constituyen los productos químicos primarios en el proceso de bioconversión de la energía solar y al formarse aquellos, cada átomo-gramo de carbono (14 g) absorbe 112 kcal de energía solar, que es precisamente la que después se recupera, en parte, con la combustión de la celulosa o de los combustibles obtenidos a partir de ella (gas, alcohol, etc.) (Jiménez, 2011).

Según Oliva, 2003, atendiendo a su origen, la biomasa se puede clasificar en:

- Biomasa natural, producida en los ecosistemas naturales. Aunque es una de las principales fuentes energéticas en los países en vías de desarrollo, no es la más adecuada para un aprovechamiento energético masivo, ya que podría originar una rápida degradación de los ecosistemas.
- Biomasa residual, generada como residuo en los procesos productivos de los sectores agrícola, forestal e industrial. Los residuos agrícolas proceden de los cultivos leñosos y herbáceos, destacando los producidos en los cultivos de cereal. Los de origen forestal proceden de los tratamientos silvícolas, de mejora y mantenimiento de los montes y masas forestales. También se pueden considerar incluidos en este grupo los residuos de la industria papelera y la fracción orgánica de los residuos domésticos e industriales, los cuales no solo no tienen valor económico en el contexto en que se generan, sino que suelen provocar problemas ambientales en su eliminación.
- Cultivos energéticos, son aquellos dedicados a la producción de biomasa para su utilización energética con fines no alimentarios. Se diferencian dos tipos: los orientados a la producción de materiales leñosos con especies de crecimiento rápido como el eucalipto o el chopo, y los orientados a la producción de especies vegetales anuales, como por ejemplo, el cardo cynara.

## **1.2 Biomasa de origen Lignocelulósico**

La biomasa de origen lignocelulósico, está constituida fundamentalmente por celulosa, hemicelulosas, lignina, extractivos (mezcla de diferentes compuestos orgánicos) y algunos componentes inorgánicos, que se transforman en cenizas después de la combustión del material. Sus fuentes son los bosques, cultivos agrícolas, residuos de cosechas y otros residuos industriales como residuos de la industria de la madera y los tableros, residuos de la industria del papel y el papel reciclado. Estos componentes, constituyen también la base de un gran número de aplicaciones y derivados de gran importancia y valor agregado (Abril, 2010).

En el cuadro I-1 se muestran las fuentes, categorías y tipos de biomasa lignocelulósica.

**Cuadro I-1**

**Fuentes, categorías y tipos de biomasa lignocelulósica**

<b>A. Industrias forestales</b>	<b>1. Residuos forestales</b>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tocones</li> <li>• Copas</li> <li>• Ramas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Follaje</li> <li>• Cortezas</li> </ul>
	<b>2. Desechos industriales</b>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aserrín</li> <li>• Bordes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recorterías</li> <li>• Defectos</li> </ul>
<b>B. Industria de Celulosa y Papel y Tableros</b>	<b>1. Pulpas</b>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pulpas Químicas</li> <li>• Pulpas Mecánicas, químicomecánicas y semiquímicas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pulpa para disolver y absorbente</li> </ul>
	<b>2. Tableros</b>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tableros de fibra</li> <li>• Tableros de partículas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tableros prensados</li> <li>• Tableros MDF</li> </ul>
	<b>3. Cartones y moldeados</b>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cajas corrugadas</li> <li>• Cartulinas</li> <li>• Cartones multicapa</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cartones y cartulinas estucadas</li> <li>• Moldeados de celulosa</li> </ul>
	<b>4. Papeles de imprenta y escribir</b>	
	<b>5. Papeles y cartones industriales</b>	
	<b>6. Licores residuales del pulpeo y fabricación de papel</b>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Licores negros y efluentes de blanqueo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fibras de rechazo</li> <li>• Residuales de papel.</li> </ul>
<b>C. Sector Urbano</b>	<b>1. Desechos sólidos locales</b>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cajas, envases de Madera, pallet</li> <li>• Cartones, cajas de cartón y otros envases de papel y cartón</li> <li>• Papeles, libros y otros impresos</li> <li>• Papel de desechos de oficinas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Papeles desechables</li> <li>• Muebles de madera</li> <li>• Envases de alimentos</li> <li>• Desechos de instrumentos de madera</li> </ul>
	<b>2. Escombros</b>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Construcciones de Madera</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Árboles</li> </ul>
<b>D. Derivados de las producciones agrícolas y de alimentos</b>	<b>1. Cultivos no maderables y Fibras naturales</b>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Algodón</li> <li>• Bambú</li> <li>• Henequén</li> <li>• Kenaf</li> <li>• Lino</li> <li>• Crotonaria</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Abacá</li> <li>• Esparto</li> <li>• Cañamo</li> <li>• Miscantus</li> <li>• Caña energética</li> </ul>
	<b>2. Residuos agrícolas de cosechas</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Paja y bagazo de caña de azúcar</li> <li>• Pulpa de café</li> <li>• Residuos de producciones de frutales</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pajas de cosechas de cereales.</li> <li>• Residuos de producción de vinos, aceites y otros productos.</li> </ul>	

Fuente: Abril, 2010

### **1.2.1. Composición de Materiales Lignocelulósicos:**

Los componentes de los materiales lignocelulósicos se clasifican en:

- **Componentes estructurales.**

Los forman tres polímeros, la celulosa, la lignina y la hemicelulosa. Del total de compuestos que forman los materiales lignocelulósicos casi la mitad son celulosa y un 20 % lignina.

La unión entre celulosa y lignina puede producirse directamente o generalmente a través de las hemicelulosas. En paredes no lignocelulósicos aparece otro componente formado por sustancias pécticas (pectina) (Barroso, 2010).

- **Componentes secundarios.**

Son compuestos generalmente de menor proporción, no forman parte de la pared celular, se encuentran representando entre el 4-10% del peso seco, diferentes grasas, terpenos, alcaloides, proteínas, fenoles, pectinas, gomas, resinas, etc., cuyas proporciones y composición dentro de un mismo tipo de material varían en función de la edad, estado de crecimiento u otros factores. Las cenizas presentes en la biomasa contienen principalmente Ca, K y Mg y son compuestos inorgánicos que persisten después de la incineración del material (Tomás, 2009).

A continuación, en la siguiente tabla I-1, se muestra las composiciones en términos de porcentaje de celulosa, hemicelulosa y lignina de materiales lignocelulósicos.

**Tabla I-1 Contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina de residuos agrícolas y desechos**

Material lignocelulósico	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
Madera dura	40-55	24-40	18-25
Madera suave	45-50	25-35	25-35
Cáscara de nuez	25-30	25-30	30-40
Olote de maíz	45	35	15
Desechos de pastos	25-40	35-40	18-30
Papel	85-99	0	0-15
Paja de trigo	30	50	15
Hojas	15-20	80-85	0
Algodón	80-95	0	0
Papel periódico	40-55	25-40	18-30
Desecho de papel de pulpeos químicos	60-70	10-20	5-10
Desechos sólidos de aguas residuales	8-15	ND <sup>b</sup>	24-29
Desechos animales (cerdos)	6	28	ND <sup>b</sup>
Desechos sólidos de ganado	1.6-4.7	1.4-3.3	2.7-5.7
Hierba Bermuda	25	35.7	64
Pastos de crecimiento rápido	45	31.4	12

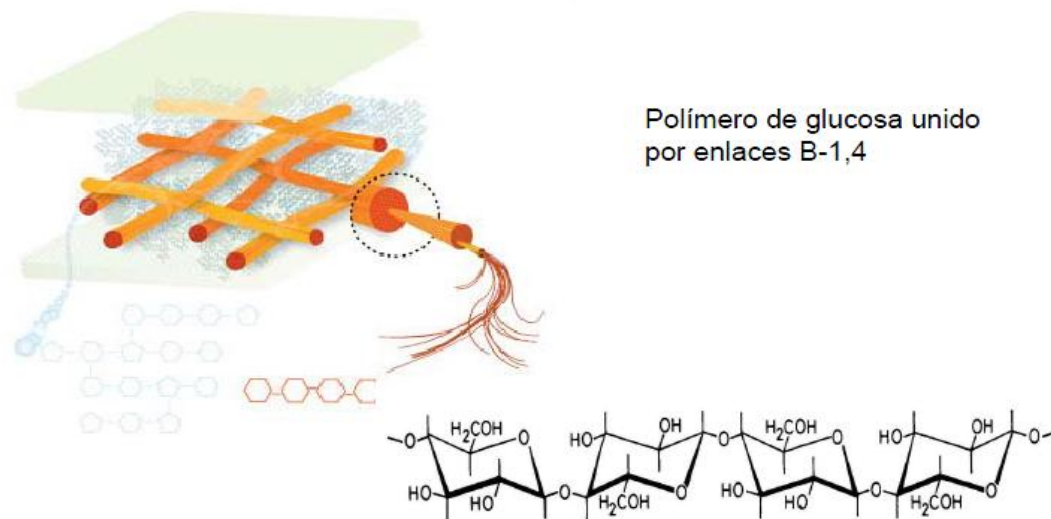
Fuente: Cuervo, et al 2009

### 1.2.1.1 Celulosa

La celulosa es la molécula más abundante en la tierra ya que es el polímero mayoritario de las paredes celulares de las plantas. Es un homopolímero lineal constituido por residuos de  $\beta$ -D-glucosa unidos por enlaces  $\beta$ -(1,4)-glucosídicos que forman la molécula de celobiosa, disacárido que representa la unidad constitutiva de la celulosa y que da lugar a cadenas de glucosa, denominadas glucanos, con un alto peso molecular. Dichas cadenas se unen mediante puentes de hidrógeno y fuerzas de *Van der Waals*, dando lugar a fibrillas que se alinean en paralelo formando microfibrillas, en las que se distinguen zonas cristalinas y amorfas (dependiendo de que los glucanos estén más o menos organizados, respectivamente).

La orientación de las microfibrillas, puede variar en los diferentes niveles de la pared secundaria, contribuyendo a darle resistencia (Martínez y García, 2012). En la figura 1-2 se muestra la estructura de la celulosa.

**Figura 1-2 Estructura de la Celulosa**



Fuente: Aroca, 2009

### 1.2.1.2 Hemicelulosa

Las hemicelulosas forman cadenas ramificadas de menor grado de polimerización que la celulosa y no tienen, por tanto, zonas cristalinas. Además, los puentes de hidrógeno son menos eficaces, haciendo de las hemicelulosas polisacáridos más accesibles al ataque de reactivos químicos (Barroso, 2010).

Los monómeros que constituyen las hemicelulosas son principalmente monosacáridos u osas y derivados de las osas como los ácidos urónicos (Barroso, 2010).

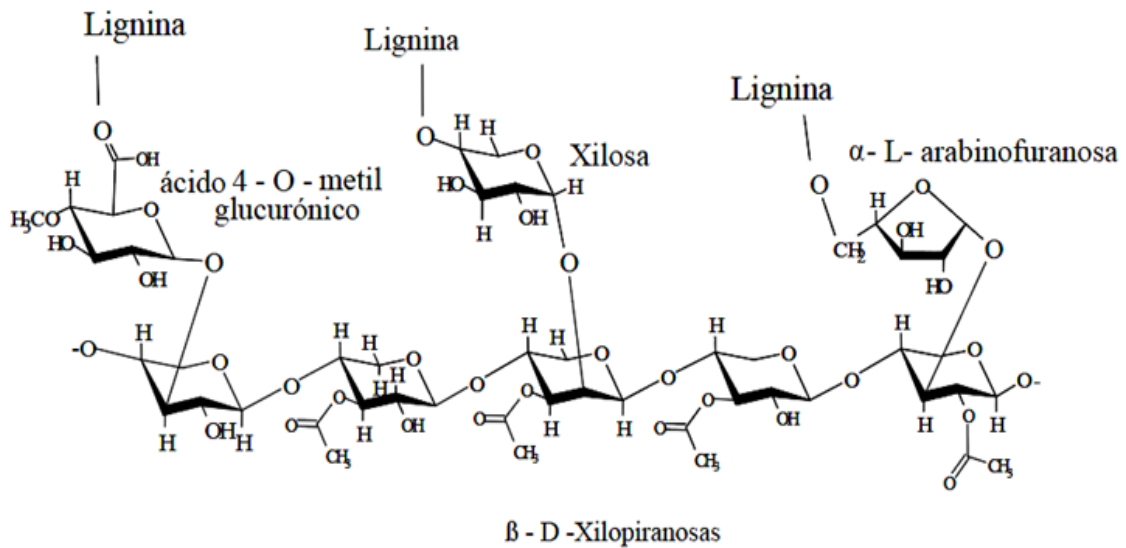
Los monosacáridos principales que encontramos en las hemicelulosas son cinco; tres hexosas: glucosa, manosa y galactosa y dos pentosas: la xilosa y la arabinosa (Barroso, 2010).

En el caso concreto de la paja de trigo, al igual que en la mayoría de materiales herbáceos, los xilanos son cuantitativamente dominantes en la fracción hemicelulósica.

Dichos xilanos contienen una cadena principal formada por residuos de D-xilopiranosos unidos por enlaces  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4). El xilano más abundante es el arabinoxilano caracterizado por la unión mediante un enlace O-glucosídico  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3) de moléculas de  $\alpha$ -L-arabinofuranosas a la cadena de xilano principal (Tomás, 2010).

En la figura 1-3 se muestra la estructura de la hemicelulosa.

**Figura 1-3 Estructura de la Hemicelulosa**



Fuente: Tomás, 2010

Además de arabinosas, dichos xilanos pueden estar sustituidos por unidades de galactosa, ácido glucurónico o ácido 4-O-metil-glucurónico. Es a través de estos intermediarios monoméricos de la hemicelulosa por donde se producen las principales uniones a la lignina.

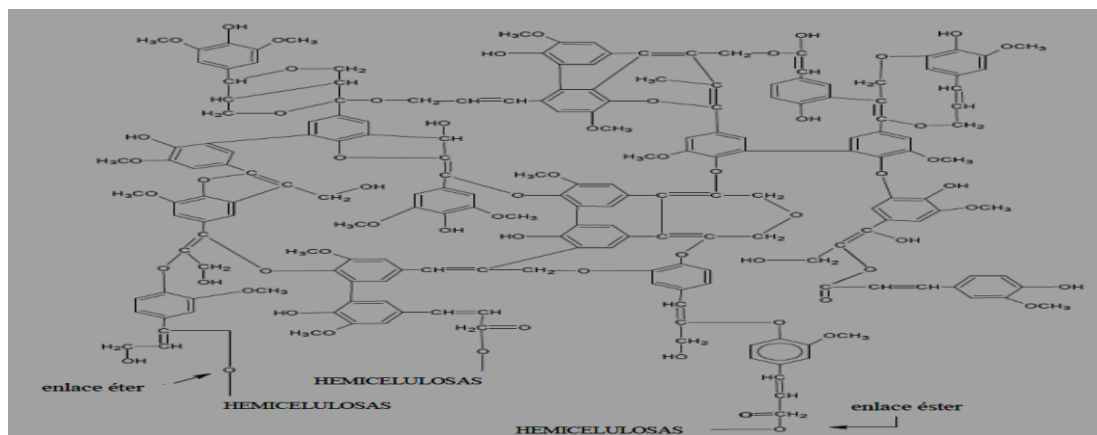
Las diferencias en la composición de azúcares, la presencia de cadenas más cortas y las ramificaciones de las cadenas principales hacen que la estructura hemicelulósica sea mucho más fácil de hidrolizar que la celulosa (Tomás, 2010).

### 1.2.1.3 Lignina

Es la tercera fracción mayoritaria de la biomasa lignocelulósica. Se trata de un polímero tridimensional amorfo formado por la polimerización deshidrogenativa de unidades de fenilpropano ligadas por diferentes tipos de enlaces que se alternan de manera desordenada (Oliva, 2003), sus monómeros básicos, llamados alcoholes cinamílicos, son: el alcohol  $\rho$ -cumarílico, el alcohol coniferílico y el alcohol sinapílico (Tomás, 2010).

El contenido en lignina, al igual que en el caso de las hemicelulosas, difiere entre los diferentes materiales lignocelulósicos. La estructura química de la lignina de las maderas ha sido ampliamente estudiada; sin embargo, en el caso de los materiales herbáceos como la paja, su estructura y las interacciones entre los demás componentes de la pared celular no son todavía bien conocidas (Tomás, 2010). En la figura 1-4 se muestra una aproximación de la estructura de la lignina para la paja de trigo.

**Figura 1-4 Estructura probable de la lignina en la paja de trigo**

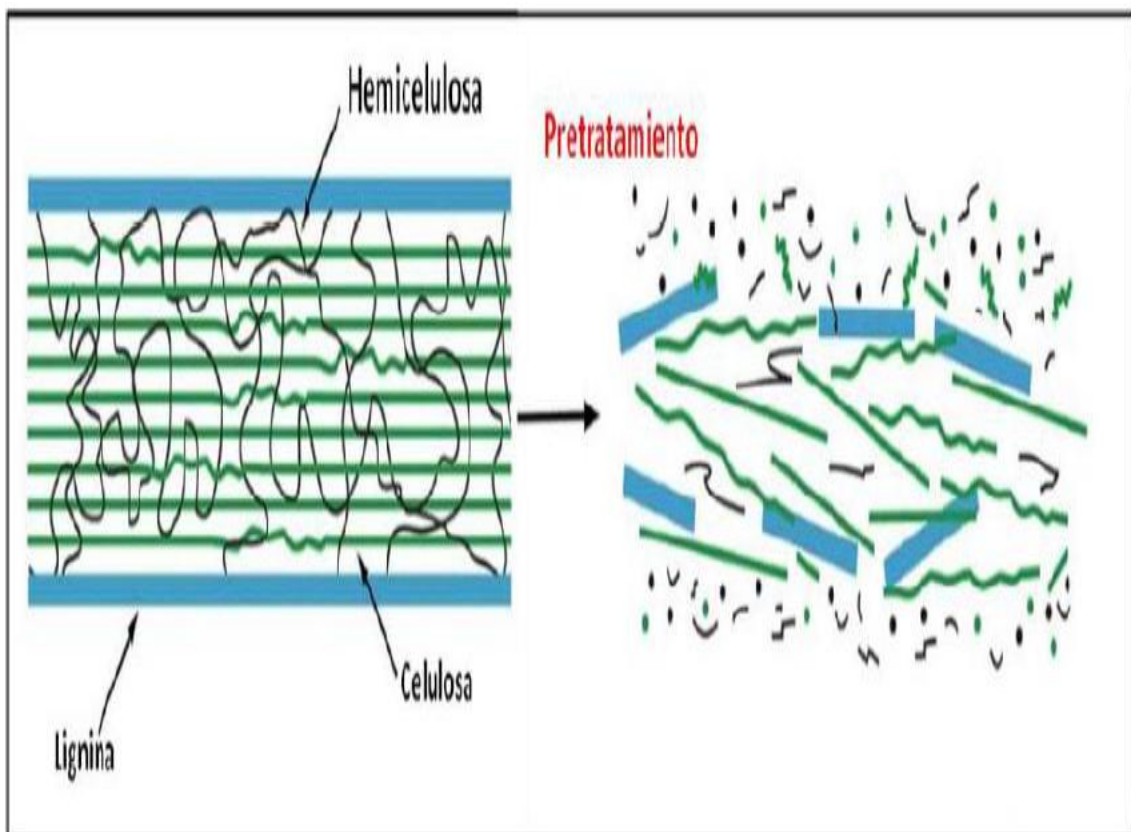


Fuente: Tomás, 2010

### 1.3 Pretratamientos de los materiales Lignocelulósicos

Los pretratamientos permiten aumentar la tasa de producción, debido a que permiten la liberación de una mayor cantidad de azúcares para la etapa de hidrólisis, incluso llegar a rendimientos superiores al 20% comparados a la hidrólisis sin pretratamiento. El mecanismo de los pretratamientos es variado, pero su principal función es la de aumentar el área de contacto entre las enzimas celulolíticas y la celulosa, rompiendo la estructura cristalina de la celulosa, despolimerizándola parcialmente y solubilizando la lignina y/o hemicelulosa (Juri, 2011), como se muestra a continuación, en la figura 1-5.

**Figura 1-5 Pretratamiento de materiales lignocelulósicos**



Fuente: Juri, 2011

Existen diferentes tecnologías de pre tratamiento de la biomasa lignocelulósica, que pueden ser clasificadas según su naturaleza entre tratamientos físicos, químicos, biológicos y físico-químicos según se muestra en los cuadros I-2 y I-3:

**Cuadro I-2 Tecnologías de pretratamiento físicos y fisicoquímicos de la biomasa lignocelulósica**

Métodos	Procedimiento/Agentes	Observaciones	Ejemplos de materiales pretratados	Referencia
<b>Pretratamientos físicos</b>				
Pulverizado mecánico	Reducción a astillas, trituración, molienda.	Molinos: vibratorio de bolas (tamaño final: 0,2-2mm), de cuchillas o martillo (tamaño final: 3-6mm).	Residuos de madera y forestales (paja, madera dura), desechos de maíz, bagazo de caña, timothy, alfalfa.	Sun y Cheng, 2002; Rivers y Emert, 1988; Cadoche y López, 1989; Papatheofanous <i>et al.</i> , 1998; Alvo y Belkacemi, 1997.
Pirólisis	T>300°C	Formación de productos volátiles y carbón. Residuos de la pirólisis pueden someterse a hidrólisis ácida suave (1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , T=97°C, 2,5h ) para producir 80-85% AR (>50% de glucosa). Puede realizarse al vacío: 400°C, p=1mm Hg, 20min (algodón de desecho).	Madera, algodón de desecho.	Sun y Cheng, 2002; Yu y Zhang, 2003.
<b>Pretratamientos físico-químicos</b>				
Explosión a vapor	Vapor saturado a 160-260°C, p=0,69-4,85 MPa por varios segundos o minutos, luego descompresión hasta presión atmosférica.	Altas concentraciones de sólidos. Hidrólisis del 80-100% de la hemicelulosa, destrucción de parte de la xilosa obtenida, formación de inhibidores, se requiere posterior lavado con agua. Al combinarse con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SO <sub>2</sub> o CO <sub>2</sub> mejora la eficiencia de la posterior hidrólisis enzimática, disminuyendo inhibidores. Reducción de tamaño con menor gasto energético comparado con pulverización. Ocurre cierta despolimerización de la celulosa. La lignina no se solubiliza o lo hace muy poco, pero se redistribuye.	Bagazo, madera blanda, paja de arroz, madera de aspen, madera de eucalipto.	Sun y Cheng, 2002; Kaar <i>et al.</i> , 1998; Moniruzzaman, 1996; De Bari <i>et al.</i> , 2002; Heitz <i>et al.</i> , 1987; Soderström <i>et al.</i> , 2003; Lynd <i>et al.</i> , 2002.
Agua líquida caliente (LHW)	Agua caliente presurizada, T=170-230°C, 1-46min.	Concentraciones de sólidos <20%. Ocurre cierta despolimerización de la celulosa. Hidrólisis del 80-100% de la hemicelulosa, >50% oligómeros. Solubilización parcial de la lignina (20-50%). Conversión durante la hidrólisis de celulosa >90%. Baja o nula formación de inhibidores.	Bagazo de caña.	Lynd, 1996; Laser <i>et al.</i> , 2002; Lynd <i>et al.</i> , 2002.
Explosión de fibra con amoníaco (AFEX)	Dosis 1-2kg de amoníaco/kg de biomasa seca, 90°C, 30min.	Se requiere recuperación de amoníaco, no produce inhibidores. Conversión durante la hidrólisis de celulosa >90% (bagazo y hierba de Bermuda). Para biomasa con alto contenido de lignina no es muy eficiente (conversión de celulosa <50%). Ocurre cierta despolimerización de la celulosa. Hidrólisis del 0-60% de la hemicelulosa en dependencia de la humedad, más del 90% oligómeros. Ocurre cierta solubilización de la lignina (~10-20%).	Materiales herbáceos (paja de trigo y cebada, cascari-lla de arroz, desechos de maíz, switchgrass), residuos sólidos urbanos, papel periódico, alfalfa, astillas de aspen y bagazo.	Sun y Cheng, 2002, Dale <i>et al.</i> , 1996, Lynd <i>et al.</i> , 2002.
Explosión con CO <sub>2</sub>	Dosis de 4 kg CO <sub>2</sub> /kg de fibra, p=5,62 MPa.	Conversión a glucosa durante la hidrólisis de celulosa >75% (alfalfa). No forma compuesto inhibitorios.	Alfalfa, mezcla de papel reciclado, bagazo de caña.	Sun y Cheng, 2002.

Fuente: Sánchez y Cardona 2005

**Cuadro I-3 Tecnologías de pretratamiento químico y biológico de la biomasa lignocelulósica**

Métodos	Procedimiento/Agentes	Observaciones	Ejemplos de materiales pretratados	Referencia
<u>Pretratamientos químicos</u>				
Ozonólisis	Ozono, reacción a temperatura y presión ambientales.	Degradación principalmente de lignina. Conversión durante la hidrólisis de celulosa: 57% (aserrín). No se forman inhibidores.	Paja de trigo, bagazo, heno verde, cacahuete, pino, paja de algodón y aserrín de álamo.	Sun y Cheng, 2002.
Hidrólisis con ácido diluido	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl, HNO <sub>3</sub> al 1-5%. Procesos de flujo continuo para baja carga de sólidos (5-10% peso sustrato/peso mezcla) a T=160-200°C; procesos por lotes a alta carga de sólidos (10-40%) a T=120-160°C. Presiones cercanas a 1 MPa.	Hidrólisis del 80-100% de la hemicelulosa, altas conversiones de xilano a xilosa. La alta temperatura es favorable para la hidrólisis de celulosa. Se requiere neutralizar el pH para la posterior hidrólisis enzimática. Ocurre cierta despolimerización de la celulosa. La lignina no se solubiliza o lo hace muy poco, pero se redistribuye.	Desechos de maíz, bagazo de caña, madera de álamo, switchgrass, paja de trigo, astillas de álamo.	Sun y Cheng, 2002; Schell <i>et al.</i> , 2003; Rodríguez-Chong <i>et al.</i> , 2004; Esteghlalian <i>et al.</i> , 1997; Wooley <i>et al.</i> , 1999; Lynd <i>et al.</i> , 2002.
Hidrólisis con ácido concentrado	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 10-30%, 170-190°C, relación 1:1,6 sólido-líquido. Ácido peracético 21-60%, sistema tipo silo.	Se requiere la recuperación del ácido. Tiempos de residencia mayores que en la hidrólisis con ácido diluido.	Bagazo de caña, aserrín de madera dura.	Cuzens y Millar, 1997; Teixeira <i>et al.</i> , 1999.
Hidrólisis alcalina	NaOH diluido, 24 h, 60°C	Remoción de lignina 24-55% para madera dura con contenido inicial de lignina del 20%, difícil remoción para maderas blandas con contenidos de lignina > 26%. Hidrólisis de > 50% de la hemicelulosa. Sustancial hinchamiento de la celulosa. Conversión durante la hidrol. de celulosa: 78,2% (paja de arroz), 67,1% (bagazo). Conversión durante la hidrol. de celulosa: proceso convencional, aprox. 54%; NaOH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , aprox. 65% (hojas de caña de azúcar).	Madera dura, pajas con bajo contenido de lignina (10-18%), desechos de maíz, bagazo de caña, hojas de caña de azúcar.	Sun y Cheng, 2002; Rivers y Emert, 1988; Hari Krishna <i>et al.</i> , 1998; Lynd <i>et al.</i> , 2002.
Deslignificación oxidativa	Peroxidasa y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 2%, 20°C, 8h.	Solubilización del 50% de la lignina y de casi la totalidad de la hemicelulosa. Conversión durante la hidrólisis de celulosa: 95% (aserrín).	Bagazo de caña.	Sun y Cheng, 2002.
Proceso organosolv	Solventes orgánicos (metanol, etanol, acetona, etilenglicol, trietilenglicol, entre otros) o su mezcla con 1% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> o HCl.	Ruptura de la lignina interior y de las uniones de hemicelulosa. Solubilización casi total de la lignina. Hidrólisis casi total de la hemicelulosa. Altos rendimientos de xilosa. Recuperación de solventes y su remoción del sistema para no inhibir los procesos biológicos subsiguientes.	Madera de álamo.	Sun y Cheng, 2002; Rezzoug y Capart, 1996; Lynd <i>et al.</i> , 2002.
<u>Pretratamiento biológico</u>				
Pretratamiento con hongos	Hongos de la pudrición blanca, blanda y parda. Producción de celulazas por fermentación en sustrato sólido.	Los hongos producen celulazas, hemicelulasas y enzimas degradadoras de lignina: ligninasas, lignin-peroxidasas, polifenoloxidasas, lacasas y enzimas reductoras de quinonas. Proceso muy lento: <i>Pleurotus ostreatus</i> convierte el 35% de la paja de trigo en azúcares reductores en cinco semanas. Hongos de la pudrición parda degradan celulosa Hongos de la pudrición blanca y blanda degradan celulosa y lignina.	Paja de trigo, desechos de maíz.	Sun y Cheng, 2002; Tengerdy y Szakacs, 2003.

Fuente: Sánchez y Cardona 2005

## 1.4 Hidrólisis

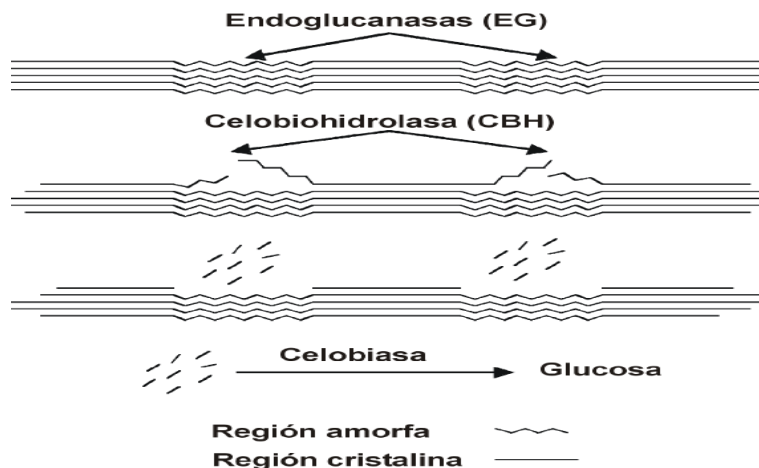
Se denomina hidrólisis a las reacciones de la química orgánica e inorgánica, en donde el agua efectúa una doble descomposición con otro compuesto. (El  $H^+$  va a actuar en un componente mientras que el  $OH^-$  va en el otro). Este término también puede aplicarse a reacciones en donde un ácido se añade al agua, en mayor o en menor cantidad para acelerar la reacción (Angulo, 2010).

### 1.4.1 Hidrólisis Enzimática

Proceso catalizado por enzimas denominadas celulasas, cuyo propósito es la degradación de la celulosa (Sánchez et al, 2010).

Las principales dificultades al realizar la hidrólisis enzimática de la biomasa lignocelulósica están relacionadas con la baja actividad específica de las enzimas actualmente disponibles, lo que conlleva el empleo de altas dosis de celulasas, y con la propia naturaleza de la lignocelulosa, el coste de producción enzimática representa una parte significativa del coste total del proceso. En un proceso de producción de etanol mediante sacarificación y fermentación simultáneas (SFS), la producción enzimática puede llegar a constituir el 50% del coste total (Tomás, 2010).

**Figura 1-6 Efectos de las celulasas en la hidrólisis de la celulosa**

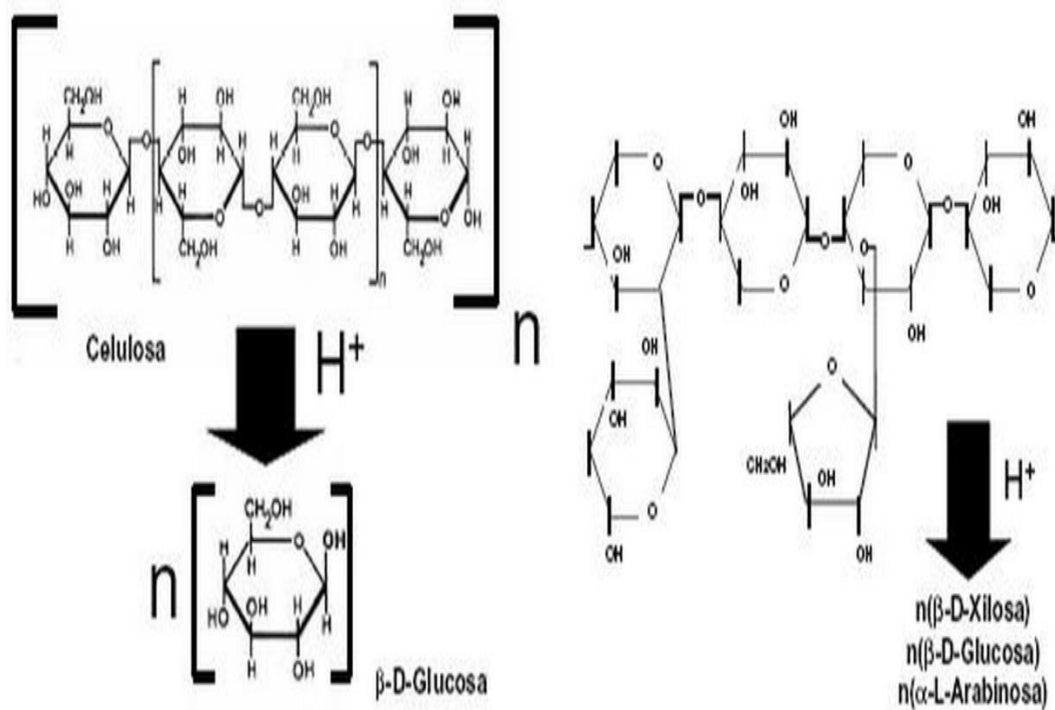


Fuente: Romero, 2003

## 1.4.2 Hidrólisis Química Ácida

La hidrólisis ácida consiste en un proceso químico que, mediante el empleo de catalizadores ácidos, transforma las cadenas de polisacáridos que forman la biomasa (hemicelulosa y celulosa) en sus monómeros elementales (Oliva, 2003)

Figura 1-7 Hidrólisis de biomasa lignocelulósica



Fuente: Aguilar, 2010

### 1.4.2.1 Hidrólisis con ácido concentrado

Los procesos que utilizan ácidos concentrados fueron los primeros en desarrollarse dado que son capaces de romper la estructura cristalina de la celulosa empleando bajas temperaturas y cortos tiempos de contacto.

En la hidrólisis con ácido concentrado se suelen emplear disoluciones de ácidos minerales, tales como el sulfúrico, clorhídrico, etc, de alta concentración a temperaturas inferiores a 100 °C (40-60°C). Con estas condiciones se logra disolver la celulosa junto con la hemicelulosa en forma de sus sacáridos simples. Este método tiene el grave inconveniente de que las disoluciones son muy corrosivas y por ello el material a realizar, de acero inoxidable con alta capacidad anticorrosiva, tiene un precio elevado (Romero, 2003).

Como la hemicelulosa se hidroliza mucho más rápidamente que la celulosa sus monosacáridos están expuestos a la acción del ácido más tiempo y por ello son mayoritariamente degradados. (Romero, 2003).

#### **1.4.2.2 Hidrólisis con ácido diluido**

Los procesos que emplean ácidos diluidos tienen su principal ventaja en el relativamente bajo consumo de ácidos. Sin embargo, se requieren altas temperaturas para alcanzar rendimientos aceptables de conversión de celulosa a glucosa (170-240°C). (Oliva, 2003).

Mientras con ácido concentrado se rompe fácilmente la estructura cristalina de la celulosa aun a bajas temperaturas, cuando el ácido es diluido, la fracción no resulta atacada a no ser a temperaturas elevadas, en las que los azúcares generados se degradan con mucha facilidad. Cuando se emplea ácido diluido se persigue hidrolizar las porciones de biomasa cuya estructura es amorfa, celulosa amorfa y fundamentalmente hemicelulosa (Romero, 2003).

**a) Hay dos tipos principales de hidrólisis con ácido diluido:**

- Temperaturas altas mayores a 160 °C proceso continuo, para sólidos que tiene 5-10% en peso de sustrato/ peso total.
- Temperaturas bajas menores de 160 °C, proceso batch para sólidos de alta carga 10-40%. (Peña, 2008).

- b)** Según Sánchez y Cardona, 2005, la hidrólisis ácida con ácido sulfúrico realizada en desechos de maíz, bagazo de caña, madera de álamo, switchgrass (pasto varilla), paja de trigo y astillas de álamo, se realiza la hidrólisis con concentración de 1-5 % mediante un proceso de flujo continuo para baja carga de sólidos (5-10% peso sustrato/peso mezcla) a T=160-200°C: procesos por lotes de alta carga de sólidos (10-40%) a T=120-160°C.
- c)** La hidrólisis de paja de trigo con disoluciones diluidas con ácido trifluoroacético a la temperatura de 99-100°C (a reflujo), se obtiene una alta conversión de la hemicelulosa, se solubiliza aproximadamente un 10% de la lignina y no se toca la celulosa, de forma apreciable, pero tiene el inconveniente de su alta peligrosidad y toxicidad pues puede producir lesiones o incluso la muerte por inhalación, ingestión o contacto con la piel (Romero, 2003).
- d)** Según Mantilla, 2012, para la hidrólisis ácida diluida de paja de trigo se utilizó concentración de ácido 2% por un tiempo de 3 horas a 75°C con una relación líquido-sólido de 30:1, obteniendo un porcentaje de azúcares reductores de 0.767%.
- e)** En otros residuos lignocelulósicos tales como la cáscara de naranja, la hidrólisis ácida se llevó a cabo a una temperatura de 125°C, en autoclave durante 15 minutos, se evaluaron tres concentraciones de ácido sulfúrico: 3, 5 y 7%, realizando cada prueba por duplicado, dando un resultado 25 mg de azúcares por cada gramo de cáscaras de naranja empleadas usando ácido sulfúrico al 7% (Alvear et al, 2009).

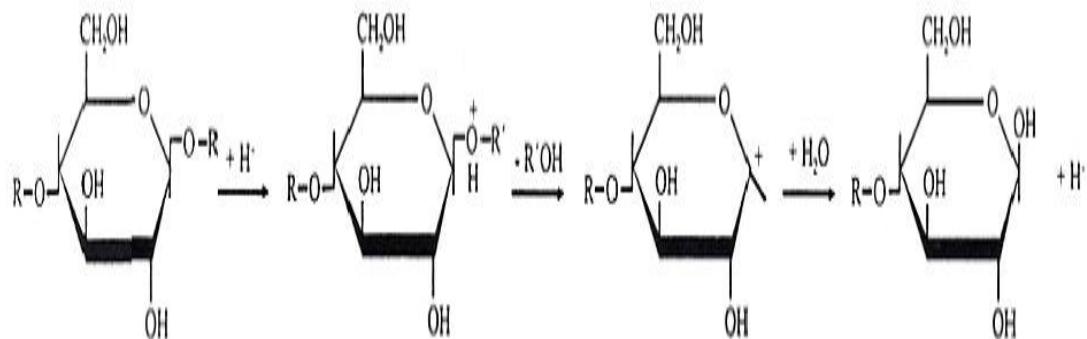
### 1.4.3 Etapas de la hidrólisis Ácida

Según Ruiz, (2004) la ruptura de los enlaces glucosídicos que provoca la liberación de azúcares, implica las siguientes etapas:

1. Difusión de  $H^+$  a través de la fase sólida húmeda.
2. Protonación del oxígeno del enlace glucosídico.
3. Ruptura del enlace glucosídico y formación del ion carbonio y de un polímero menor, de un oligómero o de un azúcar sencillo, dependiendo de la posición del enlace que reacciona.
4. Reacción del ion carbonio con una molécula de agua lo que conduce a la regeneración de  $H^+$  y la formación de un sacárido, cuyo grado de polimerización depende igualmente de la posición del enlace glucosídico.
5. Difusión de los productos en la fase acuosa si su forma y tamaño lo permiten; en caso contrario, las etapas 2, 3 y 4 se repiten en posiciones glucosídicas adyacentes.

En la figura 1-8 se muestra un resumen de las etapas de hidrólisis ácida

**Figura 1-8 Etapas de la Hidrólisis ácida**



Fuente: Barroso, 2010

El proceso de hidrólisis está altamente condicionado por la naturaleza de la fracción del residuo que se desee hidrolizar, es decir, por su estructura. En este sentido, la fracción hemicelulósica, constituida por diversos polímeros de monosacáridos, fundamentalmente, presenta una estructura no cristalina que facilita el acceso a los enlaces de los ácidos, por lo que resulta relativamente fácil de hidrolizar. Los oligómeros, producidos durante el ataque del ácido, son solubles en agua y se hidrolizan con facilidad dando los monómeros correspondientes. Esto explica el hecho de que la hemicelulosa puede solubilizarse a alta temperatura, incluso sin el concurso de los ácidos.

Sin embargo, la fracción celulósica presenta un alto grado de cristalinidad; en realidad, los enlaces glucosídicos  $\beta$  1-4 favorecen la disposición lineal de las moléculas de celulosa y la aparición de enlaces inter e intramoleculares por puentes de hidrógeno. Esta estructura cristalina confiere una gran estabilidad a las cadenas de celulosa y dificulta el acceso a los enlaces del ácido, haciendo que esta fracción sea comparativamente mucho más difícil de hidrolizar.

**CAPÍTULO II**  
**PARTE EXPERIMENTAL**

## 2.1 Parte experimental del Proyecto de Investigación

El presente trabajo de investigación aplicada ha sido desarrollado en las instalaciones del Laboratorio de Operaciones Unitarias (LOU), dependiente del Departamento de Procesos Industriales Biotecnológicos y Ambientales (DPIBA) de la Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad Autónoma Juan Misael Saracho, como también en el Centro de Análisis de Investigación y Desarrollo (CEANID), dependiente de la universidad anteriormente mencionada.

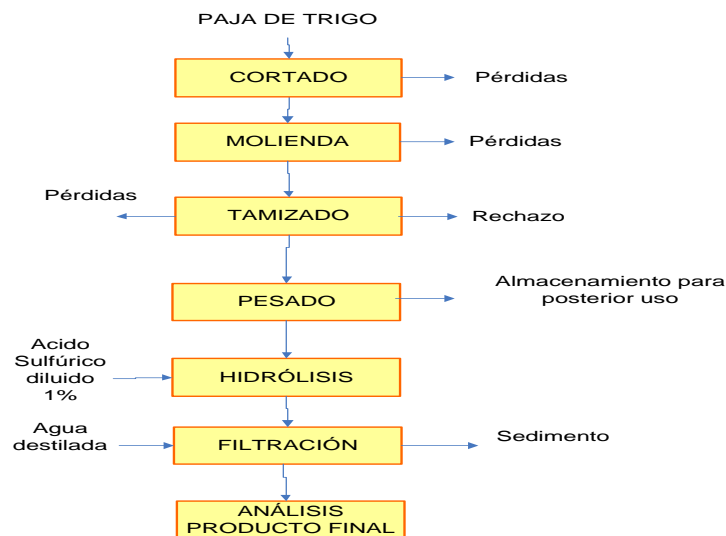
## 2.2 Descripción de la materia prima

En el trabajo se utilizó la paja de trigo variedad BR-18, de alta productividad, se establece muy bien en todas las zonas trigueras del departamento, adquirida de la zona de Yesera Sud de la provincia Cercado del departamento de Tarija.

## 2.3 Diagrama de bloques del proceso

En la figura 2-1 se detalla el proceso mediante diagrama de bloques.

**Figura 2-1 Diagrama de bloques del proceso**

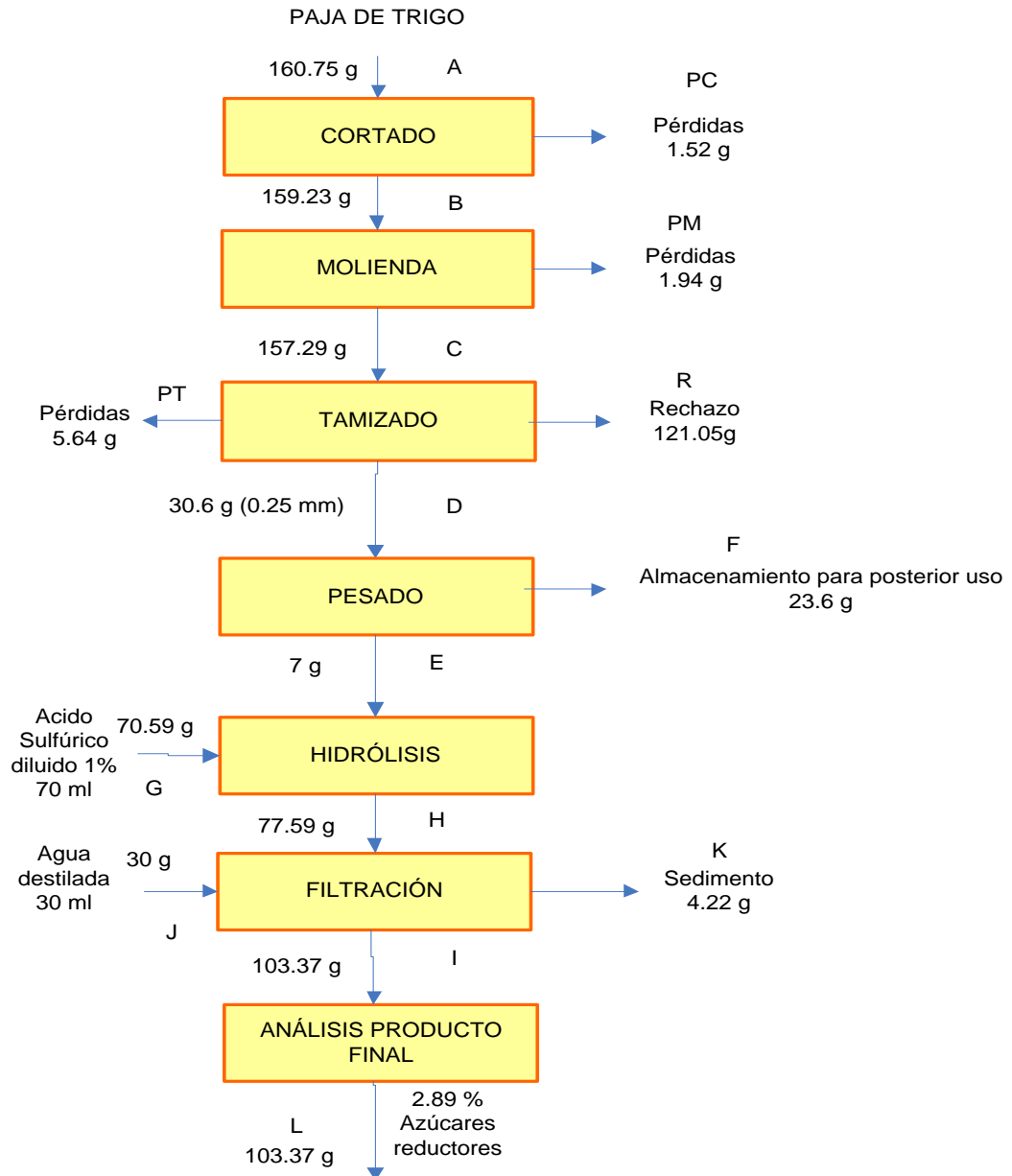


Fuente: Elaboración propia

## 2.4 Balance de materia general

En la figura 2-2 se muestra el balance de materia del proceso (VER ANEXO 3).

**Figura 2-2 Balance de materia general**

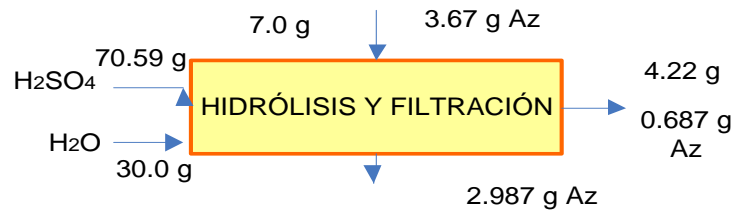


Fuente: Elaboración propia

### 2.4.1 Balance de materia parcial de azúcares

En la figura 2-3 se muestra el balance parcial de azúcares (VER ANEXO 3):

**Figura 2-3 Balance parcial de azúcares**



Fuente: Elaboración propia

## 2.5 Proceso del tratamiento de Hidrólisis ácida de la paja de Trigo

### 2.5.1 Cortado

El cortado se hizo de forma manual de 1 a 3 cm de corte de paja aproximadamente preparando la muestra para su posterior molienda.

### 2.5.2 Molienda

Se llevó a cabo el pretratamiento mecánico (Sánchez y Cardona, 2005), donde se llevó a molienda la paja cortada en un procesador eléctrico marca International (tensión: 220 V, frecuencia 50 Hz, potencia: 500W (ver figura 2-4), por un tiempo aproximado de 10 min.

**Figura 2-4**

**Procesador eléctrico**



Fuente: Elaboración propia

### 2.5.3 Tamizado

Concluida la molienda se llevó la muestra a tamizar en un tamizador marca Orto-Alresa (ver figura 2-5) (tensión: 220 V y 110 V, frecuencia 50-60Hz, velocidad: 2500 R.P.M, potencia: 100 W) que contiene mallas de acero inoxidable de 5, 4, 2, 1, 0.5, 0.25, 0.063 mm de diámetro y de un plato receptor de muestra; se tamizó por espacio de 15 minutos. Se utilizó para la hidrólisis menor a 1 mm (Fonseca, et al, 2006), optando por el tamaño de 0.25 mm, (ver figura 2-6).

**Figura 2-5 Tamizador**



Fuente: Elaboración propia

**Figura 2-6 Tamaño de partícula 0.25 mm**



Fuente: Elaboración propia

### 2.5.4 Hidrólisis

#### 2.5.4.1 Pruebas Preliminares

Se realizaron pruebas preliminares con el propósito de fijar variables para el diseño factorial del presente proyecto.

Se tomó en cuenta la relación líquido-sólido trabajando con una relación de 30:1 y 10:1, así como también temperaturas de 125°C y 135°C debido que se encuentran dentro del intervalo (120-160°C) (Sánchez y Cardona, 2005), llevando a cabo la hidrólisis en el autoclave que según las especificaciones del equipo tiene un límite de temperatura máxima de 139 °C, lo que explica la selección de las temperaturas de trabajo anteriormente citadas y a concentraciones de 1%, 3% y 6%, y tiempos de reacción de 5, 10, 15, 30, 60 min..

### 2.5.4.2 Diseño Factorial

Realizadas las pruebas preliminares se estableció el diseño factorial para la hidrólisis con ácido sulfúrico diluido a una concentración 1 y 3% de ácido sulfúrico, se fijó dos temperaturas de 125°C y 135°C, que se encuentran dentro del intervalo que está establecido según Sánchez y Cardona (120-160°C). El tiempo se eligió de 5 y 10 min, y se fijó la relación líquido-sólido de 10:1 para llevar a cabo la hidrólisis.

Por tanto, el diseño factorial es de 3 factores, a dos niveles cada uno de los factores y con dos repeticiones; por lo cual se tiene el número de experimentos que se muestran a continuación:

$$2^3 = 8 * 2 \text{ repeticiones} = 16 \text{ experimentos}$$

Las variables son las siguientes: concentración de ácido sulfúrico, temperatura y tiempo; los niveles de dichas variables se muestran a continuación en la tabla II-1.

**Tabla II-1 Niveles de las variables para la hidrólisis de paja de trigo**

Nivel	Concentración (%)	Temperatura (°C)	Tiempo(min)
Inferior (-1)	1	125	5
Superior(+1)	3	135	10

Fuente: Elaboración propia

En la tabla II-2 se muestran las combinaciones de las variables en sus dos niveles a realizar para cada una de las muestras.

**Tabla II-2 Combinaciones de las variables de la hidrólisis ácida**

Nº de muestra	c <sub>ij</sub>	T <sub>ij</sub>	t <sub>ij</sub>	AR <sub>1</sub> (%)	AR <sub>2</sub> (%)
1	-1	-1	-1	c <sub>11</sub> T <sub>11</sub> t <sub>11</sub>	c <sub>12</sub> T <sub>12</sub> t <sub>12</sub>
2	+1	-1	-1	c <sub>21</sub> T <sub>11</sub> t <sub>11</sub>	c <sub>22</sub> T <sub>12</sub> t <sub>12</sub>
3	-1	+1	-1	c <sub>11</sub> T <sub>21</sub> t <sub>11</sub>	c <sub>12</sub> T <sub>22</sub> t <sub>12</sub>
4	-1	-1	+1	c <sub>11</sub> T <sub>11</sub> t <sub>21</sub>	c <sub>12</sub> T <sub>12</sub> t <sub>22</sub>
5	+1	+1	+1	c <sub>21</sub> T <sub>21</sub> t <sub>21</sub>	c <sub>22</sub> T <sub>22</sub> t <sub>22</sub>
6	-1	+1	+1	c <sub>11</sub> T <sub>21</sub> t <sub>21</sub>	c <sub>12</sub> T <sub>22</sub> t <sub>22</sub>
7	+1	-1	+1	c <sub>21</sub> T <sub>11</sub> t <sub>21</sub>	c <sub>22</sub> T <sub>12</sub> t <sub>22</sub>
8	+1	+1	-1	c <sub>21</sub> T <sub>21</sub> t <sub>11</sub>	c <sub>22</sub> T <sub>22</sub> t <sub>12</sub>

Donde:

i- Nivel

j- Repetición

c - concentración de ácido sulfúrico

T- temperatura

t-tiempo

AR-Concentración de azúcares reductores (%), variable respuesta

### **Hipótesis nula**

$$H_0 = c_{11} = c_{21} = c_{12} = c_{22} = 0$$

$$H_0 = T_{11} = T_{21} = T_{12} = T_{22} = 0$$

$$H_0 = t_{11} = t_{21} = t_{12} = t_{22} = 0$$

$$H_0 = c_{11}T_{11}t_{11} = c_{12}T_{12}t_{12} = c_{21}T_{11}t_{21} = c_{22}T_{12}t_{12} = c_{11}T_{21}t_{11} = c_{12}T_{22}t_{12} = c_{11}T_{11}t_{21} = c_{12}T_{12}t_{22} = c_{21}T_{21}t_{21} = c_{22}T_{22}t_{22} = c_{11}T_{21}t_{21} = c_{12}T_{22}t_{22} = c_{21}T_{11}t_{21} = c_{22}T_{12}t_{22} = c_{21}T_{21}t_{11} = c_{22}T_{22}t_{12} = 0.$$

### **Hipótesis Experimental**

$$H_1 : c_{11} \neq c_{21} \neq c_{12} \neq c_{22} ; \text{ no todas las } c_{ij} \text{ son } 0.$$

$$H_1 : T_{11} \neq T_{21} \neq T_{12} \neq T_{22} ; \text{ no todas la } T_{ij} \text{ son } 0.$$

$$H_1 : t_{11} \neq t_{21} \neq t_{12} \neq t_{22} ; \text{ no todas la } t_{ij} \text{ son } 0.$$

$$H_1 : c_{11}T_{11}t_{11} \neq c_{12}T_{12}t_{12} \neq c_{21}T_{11}t_{21} \neq c_{22}T_{12}t_{12} \neq c_{11}T_{21}t_{11} \neq c_{12}T_{22}t_{12} \neq c_{11}T_{11}t_{21} \neq c_{12}T_{12}t_{22} \neq c_{21}T_{21}t_{21} \neq c_{22}T_{22}t_{22} \neq c_{11}T_{21}t_{21} \neq c_{12}T_{22}t_{22} \neq c_{21}T_{11}t_{21} \neq c_{22}T_{12}t_{22} \neq c_{21}T_{21}t_{11} \neq c_{22}T_{22}t_{12} ; \text{ no todas la interacciones } c_{ij}T_{ij}t_{ij} \text{ son } 0.$$

**Hipótesis:** La concentración de ácido sulfúrico, temperatura y tiempo influyen notablemente en la concentración de azúcares reductores.

La hidrólisis se llevó a cabo en un autoclave Raypa (modelo: AES-28, presión máxima: 2.5 bar, temperatura máxima: 139°C, potencia: 2000W, tensión: 220-230V) (ver figura 2-8), tomando en cuenta en el marco teórico que para hidrólisis con ácido diluido se necesitan altas temperaturas, se eligió el autoclave para llevar a cabo dicha reacción puesto que puede alcanzar hasta 139°C según sus especificaciones.

Se pesó la cantidad de 7 g de muestra de paja de trigo (tamaño de partícula: 0.25 mm) en una balanza Gibertini (ver figura 2-7) (Exactitud: 0.01 g, potencia: 220 W, capacidad máxima: 510 g, capacidad mínima: 1 g), con 70 ml del ácido.

**Figura 2-7 Balanza Analítica**



Fuente: Elaboración propia

Se empaqueta los matraces Erlenmeyer de manera correcta antes de llevar a cabo la reacción en el autoclave, rotulando las matraces que contienen las muestras (ver figura 2-8 y figura 2-9), en el interior del autoclave, debe contener agua destilada a temperatura ambiente, cubriendo la resistencia del equipo; una vez colocada las muestras se procede a cerrar la tapa y programar el equipo a la temperatura tiempo fijados en el diseño factorial.

**Figura 2-8 Autoclave**



Fuente: Elaboración propia

**Figura 2-9 Muestras empaquetadas**



Fuente: Elaboración propia

### **2.5.5 Filtrado**

Posteriormente, culminada la fase de hidrólisis, se procede a filtrar con una bomba de vacío modelo 2534C-02 (tensión: 230V, frecuencia: 50 Hz, rango de presión de vacío: 0-100kPa) (ver figura 2-10) a una presión de vacío de 40 kPa por un tiempo aproximado de 20 minutos y el residuo se enjuaga con 30 ml de agua destilada para remover posibles azúcares que se hayan quedado en él.

**Figura 2-10 Filtración**



Fuente: Elaboración propia

Se toma una pequeña muestra del hidrolizado y se procede a medir los °Brix en un refractómetro marca Ivymen (rango de medida de °Brix: 0-95%, lámpara de iluminación de 6,3 V; 0,25 A); posteriormente, a los hidrolizados se les determinará la cantidad de azúcares reductores contenidos en los mismos.

## **2.5.6 Determinación de azúcares reductores**

### **2.5.6.1 Preparación de la solución madre**

La determinación de azúcares reductores se hizo mediante el método de Fehling-Causse-Bonnans, o método de reducción del cobre; dicho método es aplicado en la determinación de azúcares reductores en el Centro de Análisis de Investigación y Desarrollo (CEANID).

Para la solución madre se tuvo que medir un volumen de muestra (50 ml de hidrolizado), se anota el pH del hidrolizado y se procede a neutralizar con hidróxido de sodio 6N ( ver figura 2-11), con pH metro portable marca Thermo (Escala de pH: 0-14), previamente calibrado; posteriormente, se añadió 5 ml de hexaciano ferroso 10% y 5 ml de sulfato de zinc 20% con el propósito de precipitar sustancias indeseables o interferencias; para una mejor determinación de los azúcares, se enrasó a 200 ml con agua destilada en un matraz Erlenmeyer de 200 ml y se filtró usando embudo y papel de filtración lenta; el contenido líquido es la solución madre que se preparó ( ver figura 2-12)

**Figura 2-11 Neutralización**



Fuente: Elaboración propia

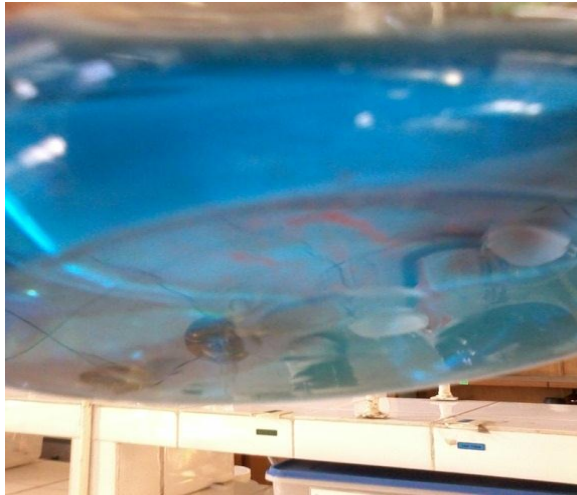
**Figura 2-12 Solución madre**



Fuente: Elaboración propia



**Figura 2-13 Precipitado en forma de óxido cuproso**



Fuente: Elaboración propia

Se procede a filtrar utilizando embudo y papel de filtración lenta, se enjuaga con agua destilada el matraz Erlenmeyer hasta que no haya resto de óxido cuproso en las paredes del mismo.

### **2.5.6.3 Titulación**

El papel filtro que contiene el óxido cuproso se dobla con cuidado y se coloca en una matraz Erlenmeyer, con el embudo usado en la filtración para disolver todo el óxido cuproso presente en el papel; para ello se añade 30 ml de sulfato de amonio y hierro 10% utilizando una pipeta y se procede a desmenuzar el papel utilizando varillas de vidrio para que todo el óxido se disuelva en la solución del sulfato, enjuagando el embudo con el objeto de disolver los restos de óxido cuproso que posiblemente se hayan quedado en las paredes de dicho embudo (ver figura 2-14).

**Figura 2-14 Disolución de óxido cuproso en sulfato de amonio férrico**



Fuente: Elaboración propia

Luego de disolver todo el contenido de óxido cuproso presente en el papel filtro se le añade 10 ml de ácido sulfúrico 4 N, para dar acidez al medio, enjuagando las varillas de vidrio utilizadas anteriormente para despedazar el papel filtro; se observa que el líquido torna un color verde; una vez realizado este paso previo a la titulación, se procede a titular utilizando permanganato de potasio 0.1 N (ver figura 2-15).

Se titula hasta que se torne un color rosa (ver figura 2-16), se anota el factor del permanganato de potasio y se anota el volumen gastado con fines de cálculos.

**Figura 2-15 Titulación con Permanganato de Potasio**

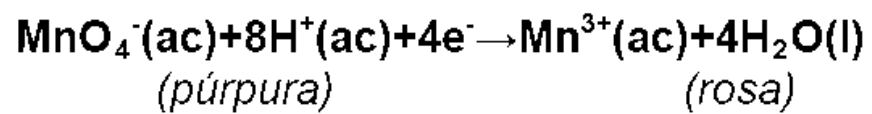


Fuente: Elaboración propia

**Figura 2-16 Fin de la titulación**



Fuente: Elaboración propia



**CAPÍTULO III**  
**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### 3.1 Resultados Pruebas Preliminares

En la tabla III-1 se muestra los resultados de las pruebas preliminares para establecer variables para el diseño factorial.

**Tabla III-1 Resultados pruebas preliminares**

<b>c</b> (%)	<b>t</b> (min)	<b>T</b> (°C)	<b>Relación</b> <b>liquido-sólido</b>	<b>Azúcares</b> <b>reductores</b> (%)	<b>Azúcares</b> <b>reductores</b> (g/l)
1	5	125	10:1	2,24	22.68
1	10	135	10:1	2,77	28.12
3	5	125	30:1	0.41	4.23
3	5	125	10:1	1.89	16.89
3	10	125	30:1	1.01	10.51
3	10	125	10:1	2.76	28.61
3	15	125	30:1	0.45	4.73
3	15	125	10:1	0.9	9.28
3	30	125	30:1	0.5050	5.266
3	30	135	30:1	0,3989	4,162
3	60	135	30:1	0,3374	3,5104
3	60	125	30:1	0,4690	4,876
6	30	135	30:1	0,3187	3,424
6	60	135	30:1	0.2799	3.004
6	30	125	30:1	0,5116	5,334
6	60	125	30:1	0,4091	4,424

Fuente: Elaboración propia

Como puede verse en la tabla III-1 se estableció la relación de 10:1 por tener un mejor porcentaje de azúcares reductores que con 30:1, así como también el tiempo de 5 y 10 min de reacción en el autoclave dieron mejores resultados y se tomaron en cuenta las concentraciones de 1% y 3%, descartando así el uso de ácido sulfúrico 6%.

### **3.2 Análisis proximal de la paja de Trigo**

El análisis proximal en uso por más de 100 años, se atribuye su desarrollo en Alemania a Henneberg y Stohmann, y es conocido como el método Weende, donde se determina cenizas, fibra, materia grasa o extracto etéreo, humedad, proteína, carbohidratos el total menos la composición de los componentes anteriormente mencionados; en la tabla III-2 se muestra los resultados del análisis proximal de la materia prima, realizada en el CEANID, extraída del informe de los resultados de análisis de dicha muestra (VER ANEXO 1).

**Tabla III-2 Análisis Proximal**

<b>COMPONENTE</b>	<b>COMPOSICIÓN (%)</b>
<b>Cenizas</b>	<b>5.87</b>
<b>Fibra</b>	<b>34.84</b>
<b>Materia Grasa</b>	<b>0.47</b>
<b>Hidratos de carbono</b>	<b>51.68</b>
<b>Humedad</b>	<b>5.70</b>
<b>Proteína total (Nx6.25)</b>	<b>1.44</b>

Fuente: Elaboración propia

Se puede apreciar que la fibra y los hidratos de carbono son de mayor porcentaje, 34.84 % y 51.68% respectivamente, tomando en cuenta que la fibra, es fibra insoluble que principalmente está compuesta de cantidades de celulosa, lignina y hemicelulosa, y los hidratos de carbono representan los que sí se solubilizaron, que en su mayor parte y considerando la estructura de los componentes (celulosa, hemicelulosa y lignina) se solubilizó mucho más la hemicelulosa en sus hidratos de carbono correspondientes, como también una parte de la celulosa desdoblada a glucosa.

### 3.3 Análisis Granulométrico

En la tabla III-3 se muestra los resultados del análisis granulométrico de la paja de trigo:

**Tabla III-3 Análisis Granulométrico**

MALLA	MASA (g)	PORCENTAJE (%)
Rechazo 0,063mm	1,7	1,12
Rechazo 0,25mm	30,6	20,18
Rechazo 0,5mm	23,9	15,76
Rechazo 1 mm	19,52	12,87
Rechazo 2 mm	73,9	48,73
Rechazo 4 mm	0,35	0,23
Rechazo 5 mm	1,68	1,11
TOTAL	151,65	100,00

Fuente: Elaboración propia

Según Fonseca et al, 2006, el tamaño de muestra para residuos lignocelulósicos a usar en la hidrólisis debe ser menor a 1mm; se puede observar una mínima cantidad del último tamiz (1,12%) y que el de 0.5 mm (15.76%) es menor en porcentaje comparando con el tamaño de 0.25 mm (20.18%), existe una mayor superficie de contacto utilizando el tamaño de muestra de 0.25 mm, favoreciendo al ataque químico del ácido sulfúrico diluido, lo cual se optó por usar dicho tamaño.

### 3.4 Análisis de los hidrolizados de paja de Trigo

En la tabla III-4 se tienen los datos de la medición de los grados Brix y pH de las hidrolizados.

**Tabla III-4**  
**pH y °Brix de los Hidrolizados de paja de trigo**

Muestra	c(%)	T(°C)	t(min)	°Brix	pH
1	1	125	5	4,3	1,05
2	3	125	5	7,5	0,53
3	1	135	5	4,4	0,86
4	1	125	10	4,4	0,9
5	3	135	10	6,4	0,55
6	1	135	10	4,5	1,01
7	3	125	10	6,6	0,69
8	3	135	5	6,1	0,47
9	1	125	5	4,3	1,01
10	3	125	5	7,2	0,54
11	1	135	5	4,2	0,85
12	1	125	10	4,4	0,93
13	3	135	10	6,4	0,58
14	1	135	10	4,7	1,06
15	3	125	10	6,5	0,72
16	3	135	5	6,3	0,48

Fuente: Elaboración propia

Se observa que las muestras 2 y 10 tienen el valor más alto de °Brix lo que significa que contiene más presencia de azúcares reductores que las otras muestras.

### 3.5 Análisis de azúcares reductores

Las muestras de hidrolizado de la paja de trigo fueron analizadas personalmente en instalaciones del CEANID, cuyos resultados se reflejan en la tabla III-5 sustraídos de los datos, cálculos y resultados de azúcares reductores (VER ANEXO 2).

**Tabla III-5 Resultados de Azúcares Reductores**

Muestra	c (%)	T (°C)	t (min)	Azúcares reductores (%)
1	1	125	5	2,24
2	3	125	5	2,89
3	1	135	5	2,36
4	1	125	10	2,77
5	3	135	10	2,85
6	1	135	10	2,77
7	3	125	10	2,69
8	3	135	5	2,87
9	1	125	5	2,4
10	3	125	5	2,87
11	1	135	5	2,35
12	1	125	10	2,76
13	3	135	10	2,82
14	1	135	10	2,77
15	3	125	10	2,65
16	3	135	5	2,84

Fuente: Elaboración propia

Se puede notar que el porcentaje de azúcares reductores oscila entre 2.24% y 2.89 %, conteniendo muy poco azúcar el hidrolizado lo que confirma al comparar con los valores de °Brix señalados anteriormente.

### 3.6 Análisis Estadístico del diseño factorial

El análisis estadístico se realiza mediante SPSS 18.0 (Statistical Package for the Social Sciences), el mismo que permite un tratamiento integrado de todas las fases del análisis de datos, obteniendo resultados más representativos y confiables.

Con el análisis de varianza ANOVA se determina la influencia de los factores concentración, temperatura y tiempo y sus interacciones sobre la variable respuesta (%azúcares reductores).

En la tabla III-6 se muestran los datos introducidos al programa SPSS 18.0, de acuerdo al diseño factorial planteado; cada factor tiene un nivel superior (1) y un nivel inferior (-1).

**Tabla III-6 Datos para el Análisis de Varianza**

Nº ensayo	Factores			Variable respuesta
	Concentración (%)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Azúcares reductores (%)
1	-1	-1	-1	2,24
2	1	-1	-1	2,89
3	-1	1	-1	2,77
4	1	1	-1	2,69
5	-1	-1	1	2,36
6	1	-1	1	2,79
7	-1	1	1	2,77
8	1	1	1	2,75
9	-1	-1	-1	2,4
10	1	-1	-1	2,87
11	-1	1	-1	2,76
12	1	1	-1	2,65
13	-1	-1	1	2,35
14	1	-1	1	2,84
15	-1	1	1	2,77
16	1	1	1	2,82

Fuente: SPSS 18.0

En la tabla III-7 se muestran las variables del diseño factorial y el número de experiencias para cada variable que están registradas mediante el programa y realizadas en la parte experimental para un diseño de  $2^3$  con dos repeticiones y un total de 16 experimentos, con la variable respuesta.

**Tabla III-7 Factores inter-sujetos**

		N
Concentración	-1,00	8
	1,00	8
Tiempo	-1,00	8
	1,00	8
Temperatura	-1,00	8
	1,00	8

Fuente: SPSS 18.0

### **3.6.1 Variable respuesta porcentaje de Azúcares Reductores**

En la tabla III-8 se puede observar el análisis de varianza para la variable dependiente o variable respuesta porcentaje de azúcares reductores, tomando en cuenta los factores concentración, temperatura y tiempo, así como sus interacciones.

**Tabla III-8 Análisis de Varianza ANOVA (Porcentaje de azúcares reductores)**

<b>Origen</b>	<b>Suma de cuadrados tipo III</b>	<b>gl</b>	<b>Media cuadrática</b>	<b>F</b>	<b>Sig.</b>
Modelo corregido	,627 <sup>a</sup>	6	,105	32,865	,000
Intersección	114,062	1	114,062	35862,414	,000
Concentración	,221	1	,221	69,453	,000
Tiempo	,096	1	,096	30,215	,000
Temperatura	,002	1	,002	,637	,445
Concentración * Tiempo	,303	1	,303	95,109	,000
Concentración * Temperatura	2,500E-5	1	2,500E-5	,008	,931
Tiempo * Temperatura	,006	1	,006	1,769	,216
Error	,029	9	,003		
Total	114,718	16			
Total corregida	,656	15			

a. R cuadrado = ,956 (R cuadrado corregida = ,927)

Fuente: SPSS 18.0

Es posible señalar a las variables más significativas con un nivel de confianza del 95%, es decir, variables que poseen una significancia menor al 5% (0,05). La variable temperatura tiene un nivel de significancia mayor al 5% (0.445); por tanto, queda descartada, así como sus interacciones, lo cual se realiza nuevamente el análisis de varianza con los factores concentración y tiempo (ver tabla III-9).

**Tabla III-9 Factores inter-sujetos**

		N
Concentración	-1,00	8
	1,00	8
Tiempo	-1,00	8
	1,00	8

Fuente: SPSS 18.0

En la tabla III-10 se puede observar el análisis de varianza para la variable dependiente o variable respuesta porcentaje de azúcares reductores.

**TABLA III-10 Análisis de Varianza ANOVA**

Variable dependiente:Azpc

Origen	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Modelo corregido	,619 <sup>a</sup>	3	,206	68,264	,000
Intersección	114,062	1	114,062	37706,579	,000
Concentración	,221	1	,221	73,025	,000
Tiempo	,096	1	,096	31,769	,000
Concentración * Tiempo	,303	1	,303	100,000	,000
Error	,036	12	,003		
Total	114,718	16			
Total corregida	,656	15			

a. R cuadrado = ,945 (R cuadrado corregida = ,931)

Fuente: SPSS 18.0

Se puede verificar que al 95% del nivel de confianza, las variables tiempo y concentración, así como sus interacciones sí son significativas.

### 3.6.2 Análisis de regresión lineal múltiple

El modelo de regresión establece el modelo matemático que relaciona las variables más significativas con la variable respuesta. Para el análisis de regresión, se introdujo al SPSS las variables concentración y tiempo.

**Tabla III-11 Variables introducidas/eliminadas<sup>b</sup>**

Modelo	Variables introducidas	Variables eliminadas	Método
1	Conctiempo, Tiempo, Concentración <sup>a</sup>	.	Introducir

a. Todas las variables solicitadas introducidas.

b. Variable dependiente: Azpc

Fuente: SPSS 18.0

**Tabla III-12 Resumen del modelo<sup>b</sup>**

Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	,972 <sup>a</sup>	,945	,931	,05500

a. Variables predictoras: (Constante), Conctiempo, Tiempo, Concentración

b. Variable dependiente: Azpc

Fuente: SPSS 18.0

**Tabla III-13 ANOVA<sup>b</sup>**

Modelo	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1 Regresión	,619	3	,207	68,264	,000 <sup>a</sup>
Residual	,036	12	,003		
Total	,656	15			

a. Variables predictoras: (Constante), Conctiempo, Tiempo, Concentración

b. Variable dependiente: Azpc

Fuente: SPSS 18.0

**Tabla III-14 Coeficientes<sup>a</sup>**

Modelo	Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
	B	Error típ.	Beta		
1 (Constante)	2,670	,014		194,182	,000
Concentración	,117	,014	,580	8,545	,000
Tiempo	,077	,014	,383	5,636	,000
Conctiempo	-,137	,014	-,679	-10,000	,000

a. Variable dependiente: Azpc

Fuente: SPSS 18.0

Por lo tanto, a partir de los coeficientes proporcionados en la Tabla III-14, la ecuación matemática es la siguiente:

$$\% \text{ Azúcares reductores} = 2,670 + 0,117 * c + 0.077 * t - 0.137 * c * t$$

Donde *c* es la concentración y *t* es el tiempo; a partir de esta ecuación se puede enunciar que a mayor concentración mayor es el porcentaje de azúcares reductores y de la misma manera a medida que aumenta el tiempo también aumenta el porcentaje de azúcares reductores; no sucede lo mismo con su interacción pues posee un coeficiente negativo.

**CAPÍTULO IV**  
**CONCLUSIONES Y**  
**RECOMENDACIONES**

## 4.1 Conclusiones

- Como resultado de los ensayos realizados, se obtuvo que la mayor concentración de azúcares reductores expresado en porcentaje fue de 2.89 % (30.04g/l) a una concentración de ácido sulfúrico 3% en un tiempo de 5 min a una temperatura de 125°C, siendo éstas las mejores condiciones del proceso.
- Mediante el análisis estadístico con el programa SPSS 18.0 la variable temperatura se descarta al no influir en gran manera en el proceso; puede explicarse debido a que se trabajó con intervalos de temperatura cercanos entre sí (125 y 135 °C), pero no fue posible trabajar a mayor temperatura por la limitación del equipo donde se llevó a cabo la hidrólisis.
- El porcentaje de azúcares reductores en el hidrolizado tuvo un buen rendimiento, tomando en cuenta que se trabajó con intervalos de temperatura más cercanos al límite inferior permitido (120°C) , posiblemente se podrá obtener rendimientos más altos de azúcares reductores utilizando mayores temperaturas pero esto no fue posible debido a las limitaciones del autoclave.
- Durante la hidrólisis es probable que se haya podido degradar una parte de los azúcares reductores en otros compuestos, principalmente los monosacáridos de la hemicelulosa.
- De manera más efectiva hubiera sido conveniente realizar un tercer ensayo en la hidrólisis química ácida, pero por motivos económicos y adquisición de los reactivos se trabajó solamente con dos por muestra.

## 4.2 Recomendaciones

- Llevar a cabo un análisis del hidrolizado si contiene otros compuestos ajenos a los azúcares reductores, compuestos que pueden estar presentes debido a la posible degradación de los azúcares durante la hidrólisis química ácida.
- Realizar ensayos de la hidrólisis ácida manteniendo la cantidad de ácido sulfúrico diluido, aumentando la cantidad de paja de trigo.
- Extender el estudio concerniente a hidrólisis química ácida en autoclave con otros residuos lignocelulósicos de la región, tales como la paja de cebada o de sorgo, para que se pueda hacer una comparación en cuanto a obtención de azúcares reductores, con la finalidad de llevar a cabo una fermentación y, en consecuencia, una destilación para la obtención de bioetanol a partir de estos residuos con el mejor rendimiento.
- Complementar el presente estudio aprovechando el hidrolizado para la fermentación alcohólica con el propósito de obtener bioetanol.
- Realizar un análisis cuantitativo y cualitativo del sedimento (residuo) para conocer los compuestos que pueden estar inmersos en dicho residuo con el propósito de evaluar si es viable su aprovechamiento para investigaciones posteriores.
- Dar a conocer a la región la importancia del aprovechamiento de los desechos agrícolas, tal es el caso de la paja de trigo con el fin de producir alcohol, dándole así un valor agregado a estos residuos lignocelulósicos.