

Universidad de Matanzas  
"Camilo Cienfuegos"

Facultad de Química-Mecánica



# TRABAJO DE DIPLOMA

**Título:** Diseño preliminar de un reactor para el pretratamiento por hidrólisis ácida del bagazo de caña de guarapera.

**Autor:** Yoenni Zamora Pérez

**Tutores:** Msc. Yoandri Plasencia Ávila.  
**Profesor Adjunto**

Dr. Carlos O. Martín Medina  
**Profesor Asistente**

Matanzas, 2009

# NOTA DE ACEPTACIÓN

---

---

---

---

---

---

---

Presidente del Tribunal

---

Firma

---

Mimbro del Tribunal

---

Firma

---

Miembro del Tribunal

---

Firma

# DECLARATORIA DE AUTORIDAD

---

Declaro que soy el único autor de este Trabajo de Diploma realizado en la Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”, como parte de la culminación de estudios en la especialidad de Ingeniería Química, autorizando que el mismo sea utilizado por la institución con la finalidad que se estime conveniente.

---

Yoenni Zamora Pérez

## AGRADECIMIENTOS

---

- A mis padres porque gracias a ellos hoy soy una persona culta y de principios.
- A mi hermana que me dio todo el apoyo que necesité para la realización de este trabajo.
- A mi familia que confió en mí en todo momento.
- A mis profesores que me brindaron todos los conocimientos necesarios para ser hoy un profesional.
- A los compañeros de los laboratorios por su ayuda en la experimentación de este trabajo.
- A los que por un momento u otro ayudaron en la realización de este trabajo a todos, muchas gracias de corazón.

<u>Índice:</u>	Paginas
Resumen.	
Abstract.	
Introducción.	1
Capítulo I Análisis Bibliográfico.	4
1.1 Las materias biológicas, las biomasas.	4
1.2 Materiales lignocelulósicos.	4
1.3 Bagazo. Características generales y composición química.	6
1.4. Producción de bioproductos a partir de materiales lignocelulósicos.	7
1.5 Pretratamiento.	8
1.6 Pretratamiento por hidrólisis ácida.	10
1.7 Cinética de la hidrólisis ácida.	12
1.8 Reactores para reacciones en serie.	12
1.9 Conclusiones Parciales.	13
Capítulo II Materiales y Métodos.	14
2.1 Técnicas experimentales empleadas.	14
2.1.1 Determinación del por ciento de humedad.	14
2.1.2 Determinación de cenizas.	14
2.1.3 Determinación de extractos.	14
2.1.4 Hidrólisis ácida analítica.	15
2.1.5 Pretratamiento por hidrólisis ácida.	15
2.1.6 Determinación de azúcares reductores.	16
2.2 Análisis estadístico.	16
2.3 Modelo cinético.	17
2.4 Diseño de reactor discontinuo para reacciones en serie de primer orden.	17
Capítulo III Análisis de los Resultados	18
3.1- Caracterización del bagazo de caña de azúcar de guarapera como materia prima.	18
3.2- Determinación de las condiciones para las cuales se obtiene la mayor conversión de holocelulosa a azúcares reductores totales (ART).	19

<b>3.3 Obtención de los parámetros cinéticos del pretratamiento por hidrólisis ácida.</b>	<b>21</b>
<b>3.4 Diseño del Reactor Discontinuo.</b>	<b>22</b>
<b>3.5 Conclusiones parciales.</b>	<b>22</b>
<b>Conclusiones</b>	<b>23</b>
<b>Recomendaciones</b>	<b>24</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>25</b>
<b>Anexos</b>	<b>28</b>

## RESUMEN

---

En el presente trabajo de diploma se realizó la caracterización del bagazo de caña de azúcar de guaraperas del municipio de Matanzas, debido a que es una materia prima rica en carbohidratos. El bagazo de caña de azúcar se pretrató empleando la técnica de hidrólisis ácida con  $H_2SO_4$  a 0.5, 2 y 5%, para ello se realizó diseño experimental del tipo superficie de respuesta con dos factores y tres niveles, con el objetivo de determinar las condiciones de trabajo más favorables de forma que se pudieran obtener las mayores concentraciones de azúcares reductores totales, punto de partida para la obtención de bioproductos. Los resultados mostraron que el tiempo y el porcentaje de ácido empleados tienen influencia significativa en la obtención de azúcares reductores totales, por lo cual las mejores condiciones se obtuvieron para tiempos de 67 min y porcentajes de ácido de un 5%. A partir de los resultados obtenidos experimentalmente se diseñó preliminarmente de un reactor de 76 L que nos garantizará procesar un flujo de bagazo de caña de azúcar igual a  $1.65 \text{ m}^3/\text{d}$ .

## ABSTRACT

---

Presently diploma work was carried out the characterization of the trash of cane of sugar of handmade mill of the municipality of Matanzas, because it is a matter it prevails rich in carbohydrates. The trash of cane of sugar you pretrató using the technique of sour hydrolysis with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 0.5, 2 5%, for he was carried out it experimental design of the type answer surface with two factors and three levels, with the objective of determining the most good work conditions so that the biggest concentrations of sugars total reducers could be obtained, starting point for the bioproductos obtaining. The results showed that the time and the percent of acid employees have significant influence in the obtaining of sugars total reducers, reason why the best conditions were obtained for times of 67 min and percents of acid of 5%. starting from the results obtained experimentally it was designed preliminarily of a reactor of 76 L that will guarantee us to process a flow of trash of cane of sugar similar to 1.65 m<sup>3</sup>/d.

## **INTRODUCCIÓN:**

La biomasa lignocelulósica constituye un importante recurso renovable a escala global para producir energía, reactivos químicos y materias primas para diferentes industrias. Este recurso se caracteriza por su abundancia e ínfimos costos de adquisición, por lo que puede ser considerado como un sustrato atractivo para la obtención de bioproductos.

Hoy, la conversión de los residuales agroindustriales en productos químicos, combustibles y alimento es económicamente llamativa en solo pocos casos. Sin embargo, los residuos sólidos producto de la actividad agraria y agroindustrial, constituyen una importante fuente de materias primas para dicho fin.

La tecnología para obtener bioproductos competitivos económicamente a partir de materias primas lignocelulósicas, la limitan sus altos costos y los bajos rendimientos y productividades durante la bioconversión, provocado fundamentalmente por la generación durante las etapas de pretratamiento de sustancias inhibitoras que impiden un aprovechamiento adecuado de los azúcares por parte de los microorganismos encargados de la producción de las sustancias deseadas. Por lo que existe un gran interés en investigar como a abaratar las etapas más costosas del proceso de conversión de los materiales lignocelulósicos en productos de interés comercial, lo que estimula la búsqueda de vías más apropiadas y el desarrollo de microorganismos con la capacidad de convertir todos los azúcares y que resistan, además, la acción de las sustancias inhibitoras, así como la investigación de métodos de detoxificación que permitan disminuir el efecto de las sustancias tóxicas sobre los microorganismos productores.

En Cuba, existe una gran generación de residuales lignocelulósicos que pueden ser prometedores para producir bioproductos. La provincia de Matanzas no es una excepción, pues en ella se producen apreciables volúmenes de residuales agroindustriales, dentro de los que se encuentran los provenientes de las industrias azucarera, citrícola, maderera y de conservas. Dentro de los residuos de biomasa disponibles en nuestra región también podemos mencionar: las cáscaras y pajas de arroz, los tallos y tucas de maíz, las cáscaras de maní, tallos de la yuca, las cáscaras de coco, los tallos del tabaco y bagazo de caña de azúcar, por solo poner algunos

ejemplos. En la provincia de Matanzas el vagazo de caña de guarapera es desechado para vertederos y no se le da valor a este como materia prima aprovechable en la obtención de bioproductos.

**Problema:**

En Cuba no se encuentra reportes de tecnologías que permitan un pretratamiento adecuado del bagazo de caña de azúcar de guarapera, para su utilización como materia prima en la obtención de bioproductos.

**Hipótesis:**

La propuesta de un diseño preliminar de un reactor que permita el pretratamiento del bagazo de caña de azúcar nos permitirá valorar la conversión de las holocelulosas a azúcares reductores totales y su posterior uso potencial para la obtención de bioproductos.

**Objetivo General:**

Realizar una propuesta de diseño preliminar de un reactor para el pretratamiento del bagazo de caña de azúcar de guarapera como punto de partida para la obtención de bioproductos.

**Tareas a desarrollar:**

1. Realizar un estudio bibliográfico sobre la definición, características, técnicas de pretratamientos, materias primas y usos que se le dan a nivel internacional a los materiales lignocelulósicos.
2. Seleccionar la técnica de pretratamiento del bagazo de caña de azúcar de guarapera más factible para nuestras condiciones.
3. Obtener conversión de las holocelulosas a azúcares reductores totales a escala de laboratorio a partir de la materia prima y la técnica de pretratamiento seleccionadas.
4. Realizar un análisis Estadístico de los resultados obtenidos en la experimentación.
5. Proponer un diseño preliminar de un reactor para el pretratamiento del bagazo de caña de guarapera.

La tesis está estructurada de tres capítulos:

En el capítulo I se realizó un análisis de la información existente relacionada con los tipos de pretratamientos. La caracterización del bagazo de caña de azúcar y la cinética involucrada en la hidrólisis ácida.

En el capítulo II se abordara sobre las técnicas experimentales empleadas y las metodologías utilizadas durante el desarrollo de la investigación.

En el capítulo III se realiza una caracterización estadística a los resultados obtenidos en la experimentación utilizando el paquete estadístico STATGRAPHICS Plus Versión 5.0 y la comparación de la materia prima utilizada con respecto a literatura analizada, así como el diseño preliminar de un reactor para llevar a cabo el pretratamiento del bagazo de caña de azúcar.

## **CAPITULO I: ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO.**

### **1.1 Las materias biológicas, las biomásas.**

La biomasa se define como sigue, “El término biomasa se emplea para cualquier materia de origen orgánico que está disponible para ser usada como recurso renovable, como pudieran ser las cosechas y árboles, los productos agrícola o residuos de cosecha, las plantas acuáticas, madera o residuos de madera, residuales de animales, y otros materiales de desechos”. (Barriga, A. 1999)

La mayoría de las materias primas biológicas son provenientes de las producciones agrícolas, forestales y de los sistemas microbianos. Las plantaciones forestales son materia primas excelentes para la producción de papel, cartón, la construcción e industria química, pero también pudieran ser utilizadas para la obtención de combustibles, productos químicos, por solo poner algunos ejemplos. (Claassen, P.A, 1999, J. N. Saddler, 1993 Duff, S., Murray, W., 1996).

La biomasa tiene una composición compleja, similar al petróleo y su separación en los componentes primarios es un proceso ya establecido. Pero una importante diferencia es que el petróleo se obtiene por extracción mientras que las biomásas existen como productos de la conversión de procesos agrícolas. (Martín, C 2004 J.N. Saddler, 1993).

Las biomásas de plantas están compuestas básicamente por carbohidratos, lignina, proteínas y grasas, así como por pequeñas concentraciones de vitaminas, tintes, saborizantes y esencias aromáticas las que se caracterizan por tener estructuras muy complejas y diferentes (J.N. Saddler, 1993)..

### **1.2 Materiales lignocelulósicos.**

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. Se ha considerado que la producción global de los procesos fotosintéticos es de unos 10-50 x 10<sup>12</sup> toneladas de biomasa seca anualmente, lo que corresponde al 50% de toda la biomasa en el mundo (Claassen *et al.*,

1999) y expresado en términos energéticos equivale a 10 veces el consumo global de energía (Galbe, 1994). 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). Estas cifras ilustran la abundancia de los materiales lignocelulósicos y sus ilimitadas potencialidades con vistas a satisfacer las demandas de alcohol combustible sin afectar la alimentación humana.

La celulosa y las hemicelulosas son polisacáridos que pueden ser hidrolizados a azúcares simples, muchos de los cuales a su vez pueden ser fermentados a etanol por las levaduras. Sin embargo, producir azúcares con altos rendimientos y bajo costo a partir de lignocelulosa es más difícil que producir azúcares a partir de materiales azucarados o amiláceos. Por eso, a pesar de que el costo de la biomasa lignocelulósica es mucho más bajo que el costo de otras materias primas, el costo de obtener azúcares a partir de lignocelulosa ha sido históricamente demasiado alto como para atraer el interés para su uso industrial (Tengborg, 2000).

La celulosa es el principal componente de las paredes celulares de las plantas superiores. El contenido de celulosa varía entre 36 y 51% de la masa seca (Olsson, 1994). La celulosa es un homopolisacárido lineal, cuya unidad estructural es la celobiosa, que a su vez está formada por dos unidades de D-glucosa unidas por un enlace glucosídico  $\beta$ -1,4 (Leonovitch y Obolenskaja, 1988; Sjöström, 1993; Katzen *et. al.* 1995). Debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre macromoléculas vecinas de celulosa, estas se encuentran empacadas en unidades mayores llamadas microfibrillas, formando así una configuración muy estable, con un grado de cristalinidad muy alto y una gran resistencia a la hidrólisis. Cada microfibrilla está formada por 30-50 cadenas de celulosa y está rodeada por hemicelulosas y lignina (Leonovitch y Obolenskaja, 1988; Sjöström, 1993).

Las hemicelulosas son un grupo heterogéneo de polisacáridos, cuyo contenido varía entre 15 y 30% de la masa seca de la madera (Sjöström, 1993). Las hemicelulosas son fácilmente hidrolizables por ácidos y sus monómeros componentes son las hexosas D-manosa, D-glucosa y D-galactosa, así como las pentosas D-xilosa y L-arabinosa. Además, las hemicelulosas contienen

ácidos urónicos y grupos acetilo y metoxilo. Las hemicelulosas de las maderas blandas son ricas en mananos y tienen un contenido bajo de xilanos, mientras que las hemicelulosas de las maderas duras son ricas en xilanos y contienen cantidades limitadas de mananos. Además, las hemicelulosas de las maderas duras contienen un mayor número de grupos acetilo que las de las maderas blandas (Sjöström, 1993). Las hemicelulosas de los desechos agrícolas son cercanas por su contenido a las hemicelulosas de las maderas duras (Leonovitch y Obolenskaja, 1987).

### **1.3 Bagazo. Características generales y composición química.**

La caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) es una gramínea prodigiosa con una elevada eficiencia en la fotosíntesis, que le permite obtener hasta 85 t de biomasa seca por hectárea de cultivo (Gálvez y Gálvez, 2000), por lo que constituye una fuente inagotable de alimentos, energía y materias primas para la industria y fue durante muchos años la base de la economía de Cuba y otros muchos países tropicales. Como los precios del azúcar en el mercado mundial han estado deprimidos por largo tiempo, la diversificación de la industria azucarera es un requerimiento urgente de los países exportadores de azúcar (Olguin *et al.*, 1995; Clarke y Edye, 1996; Reyes *et al.*, 1997; Almazán, 1999; Gálvez, 2000).

El bagazo es el residuo separado después de la extracción del jugo de la caña de azúcar y es el principal subproducto de la industria azucarera (Banerjee y Pandey, 2002). Por cada 100 t de caña procesada para la producción de azúcar se obtienen alrededor de 28 t de bagazo y 20 t de residuos agrícolas (Suárez, 1994; Gálvez, 2000). Valdés (1999) plantea que por cada millón de toneladas de azúcar producido se originan 2.5-2.3 millones de toneladas de bagazo y residuos agrícolas.

El bagazo y los residuos de la cosecha de la caña de azúcar contienen alrededor de un 70% de carbohidratos. Los datos de la literatura indican que el bagazo contiene 41-52% de celulosa, 25-30% de pentosanas y 18-25% de lignina, por lo que su composición química es más cercana a la de las maderas duras que a la de las maderas blandas (Martín y Obolenskaja, 1988; Noa *et al.*, 1991; Gastón *et al.*, 2000; Banerjee y Pandey, 2002).

Los xilanos son, después de los glucanos, los carbohidratos más importantes en el bagazo. La xilosa representa casi un tercio del contenido de azúcares en los hidrolizados de bagazo (Puls, 1993). La arabinosa, que se encuentra contenida en las cadenas laterales de los xilanos de las hemicelulosas del bagazo, es otra pentosa que se encuentra en cantidades significativas en los hidrolizados. Para que la obtención de etanol a partir de bagazo sea económicamente viable se requiere una eficiente conversión de todos sus azúcares, incluyendo pentosas como xilosa y arabinosa, en etanol. Sin embargo, las levaduras del género *Saccharomyces*, sólo son capaces de fermentar las hexosas. Por lo tanto se requiere: 1 realizar por separado las fermentaciones de pentosas y hexosas utilizando los microorganismos apropiados en cada caso; o 2 desarrollar por Ingeniería Metabólica microorganismos capaces de fermentar tanto las hexosas como las pentosas.

#### **1.4 Producción de bioproductos a partir de materiales lignocelulósicos.**

La producción de grandes cantidades de bioproductos a bajo costo será posible solamente si se emplean materiales lignocelulósicos. Por solo poner un ejemplo, los científicos brasileños afirman, que la producción de etanol combustible podrá permanecer como una industria importante y como un sistema agrícola auto-sostenible en el siglo XXI solamente si la utilización de la lignocelulosa se convierte en una realidad comercial. (Wheals AE, 1999)

Los materiales lignocelulósicos, como se mencionó anteriormente, están formados por tres componentes principales: celulosa, hemicelulosas y lignina. Entre las principales materias primas lignocelulósicas se encuentran el papel reciclado, los residuos forestales y los desechos agrícolas y de la industria alimenticia. (Kim SaD, B, 2004)

Dentro de los azúcares que principalmente forman parte de los hidrolizados de materiales lignocelulósicos se encuentra la glucosa y la xilosa, las cuales son el punto de partida para obtener diferentes bioproductos. (Aguilar R, Ramírez, J. A., Garrote, G, Vázquez, M. 2002)

Los xilanos, se encuentran en un alto por ciento, especialmente en los residuales agrícolas y agroindustriales, lo cual llama poderosamente la atención, partiendo de que estos se encuentran disponibles en grandes cantidades y sin uso o manejo adecuado. Pudiera ser esta una forma de

beneficiar económicamente las apreciable áreas afectadas por los subproductos que generan tanto las industrias azucarera, citrícola, de maderera y de conservas, así como cualquier proceso de recolección de cultivos. (Laser Mea 2001, Lufenberg G, Kunz, B. And Nystroem, M. 2003)

Los esfuerzos actuales están centrados en encontrar el método óptimo para lograr las mayores producciones de xilosa y glucosa, luego de finalizadas las etapas de pretratamiento e hidrólisis enzimática, con la menor formación de sustancias inhibitoras de la fermentación, lo cual se traduciría en mayores rendimientos de bioproductos, por lo que el diseño de un proceso que permita la conversión a bajo costo de los residuales agroindustriales lignocelulósicos, incluyendo el bagazo, en bioproductos es hoy un reto. (Martín C 2002, Sedlak MaH, N. 2004) Por ello, definir una estrategia correcta para la hidrólisis y la fermentación de los residuales lignocelulósicos, donde se produzcan bajos niveles de inhibidores y alto contenido de azúcares, rendimientos y productividades de bioproductos aceptables, es de gran importancia, teniendo en cuenta la necesidad de obtener bioproductos que sean competitivos económicamente, para lograr de esta forma, un mercado sustentable. (Kim SaD, B. 2004)

### **1.5 Pretratamiento.**

El pretratamiento de la materia prima es necesario para exponer la celulosa o modificar los poros en el material para permitir la penetración de las enzimas hacia las fibras de modo que la celulosa pueda ser hidrolizada. Los propósitos del pretratamiento son: (1) romper la estructura celular; (2) incrementar la superficie accesible para las enzimas y (3) eliminar la lignina. (Sjöström, E. 1993)

Se han investigado métodos físicos, físico-químicos, químicos y biológicos de pretratamiento. Los métodos físicos son muy costosos porque requieren mucha energía y los métodos biológicos son costosos debido a su lentitud. La explosión con vapor es un método físico-químico que da buenos rendimientos en un corto tiempo y minimiza el uso de reactivos químicos. Este método ha sido empleado en la industria de la pulpa y el papel para la producción de pulpa de viscosa por el proceso Kraft y para la producción de pulpa masonita. En los últimos años, la explosión con vapor ha sido objeto de continua

investigación encaminada al mejoramiento de su eficiencia. Sun, Y., Cheng, J. (2002), Taherzadeh, M., Karimi, K. (2007)

Entre las principales ventajas de la explosión con vapor se encuentran la posibilidad de separar la lignocelulosa en sus tres componentes principales, los altos rendimientos de glucosa que se pueden obtener en la hidrólisis y la posibilidad de utilización de la lignina y las hemicelulosas. Los principales inconvenientes son la formación de inhibidores, las dificultades en el pretratamiento de maderas blandas y la baja densidad del sustrato obtenido. Taherzadeh, M., Karimi, K. (2007)

Los resultados del pretratamiento pueden ser mejorados significativamente si se emplean agentes químicos como  $H_2SO_4$  y  $SO_2$ , lo que permite mejorar el rendimiento de azúcares y la digestibilidad enzimática del sustrato pretratado usando condiciones menos severas. El pretratamiento con  $SO_2$  gaseoso es menos corrosivo que el pretratamiento con  $H_2SO_4$ . Además, es más fácil y rápido introducir  $SO_2$  que introducir  $H_2SO_4$ , el cual, además, resulta en un mayor consumo de vapor. No obstante, el pretratamiento con  $H_2SO_4$  ha sido más investigado, aparentemente por ser más barato.

Otros métodos físico-químicos son la explosión con amoníaco (AFEX-Ammonia Fiber Explosion) y con  $CO_2$ , así como el pretratamiento termoquímico o con agua caliente en estado líquido (LHW-Liquid Hot Water). La explosión con  $CO_2$  y el pretratamiento AFEX operan a bajas temperaturas por lo que se evita la degradación de los azúcares. La explosión con  $CO_2$  es menos costosa que la AFEX. El pretratamiento LHW también ha brindado buenos resultados, llegando a superar a la explosión con vapor en cuanto al rendimiento de azúcares y a la poca formación de inhibidores. Taherzadeh, M., Karimi, K. (2007)

Entre los métodos químicos se encuentran la prehidrólisis ácida, la hidrólisis alcalina, la ozonólisis, la oxidación húmeda y el pulpeo organosolv. La prehidrólisis ácida con  $H_2SO_4$  diluido es un método muy efectivo, una de cuyas ventajas es la posibilidad de recuperar la lignina pura después de la hidrólisis. El pretratamiento alcalino del bagazo usando bases como  $NaOH$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $CaO$  o  $NH_4OH$ , mejora considerablemente la digestibilidad enzimática del bagazo, especialmente cuando el pretratamiento es seguido por la extracción

alcalina de la lignina. La oxidación húmeda en medio alcalino permite alta convertibilidad enzimática de la celulosa y produce hidrolizados con alta fermentabilidad, pero no es apropiado para materiales con alto contenido de lignina. Taherzadeh, M., Karimi, K. (2007)

### **1.6 Pretratamiento por hidrólisis ácida.**

La hidrólisis con ácido sulfúrico concentrado es conocida desde 1819. El proceso Bergius emplea ácido clorhídrico concentrado (40%) y fue usado comercialmente en Alemania durante la Segunda Guerra Mundial. La tecnología de hidrólisis percolativa con ácido sulfúrico diluido fue desarrollada por Scholler en 1926 y también fue empleada en Alemania durante la Segunda Guerra Mundial (Katzen *et al.*, 1995). En la Unión Soviética la producción industrial de etanol por hidrólisis percolativa de la madera basada en una tecnología desarrollada por el Prof. Sharkov en la Academia Forestal de Leningrado se inició en 1935 y continuó ininterrumpidamente hasta el final del período soviético. Esta tecnología consiste en la percolación de ácido sulfúrico diluido caliente a través de un lecho de astillas de madera empacadas en un digestor. Su principal inconveniente es que el colapso del lecho puede restringir severamente la velocidad de flujo del líquido (Khol'kin, 1989). El tránsito a la economía de mercado en la Federación Rusa ha obligado a cerrar o reorientar varias plantas hidrolíticas, aunque las más eficientes continúan produciendo etanol (Katzen *et al.*, 1995; Khol'kin *et al.*, 1999). La hidrólisis percolativa del bagazo con ácido sulfúrico fue estudiada a escala industrial por científicos cubanos en una planta hidrolítica en Bulgaria (Ocampo y Blanco, 1980).

La hidrólisis puede realizarse con ácidos concentrados o diluidos. Los procesos con ácido concentrado se realizan a bajas temperaturas y dan rendimientos altos (hasta 90% del rendimiento teórico de glucosa), pero las altas concentraciones de los ácidos crean problemas con la corrosión del equipamiento, la recuperación de los ácidos es costosa y, si se trabaja con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la neutralización de los hidrolizados, generalmente con cal, forma grandes cantidades de yeso, lo que provoca incrustaciones en tuberías y equipamiento y el vertimiento de un residual sólido de difícil disposición (Tengborg, 2000). Además, se requiere del secado de la materia prima, lo que representa un alto consumo energético (Nguyen, 1993; Galbe, 1994; Olsson,

1994; von Sivers y Zacchi, 1995). No obstante, el proceso ha generado interés a partir de los métodos económicos de recuperación de ácidos propuestos recientemente (Katzen *et al.*, 1995).

La principal ventaja de la hidrólisis con ácido diluido es el bajo consumo de ácido, pero las altas temperaturas requeridas para la conversión de la celulosa provoca la corrosión del equipamiento y la degradación de los azúcares con formación de cantidades significativas de productos colaterales que pueden inhibir la fermentación (Nguyen, 1993; Galbe, 1994; Palmqvist, 1998; Di Pardo, 2000). Los máximos rendimientos de glucosa obtenidos son de apenas entre el 50 y el 60% del teórico (Wyman, 1996). Una alternativa es un proceso con ácido diluido en dos etapas, en la primera de las cuales ocurre la hidrólisis de las hemicelulosas en condiciones relativamente suaves y en la segunda etapa, bajo condiciones más severas, ocurre la hidrólisis de la celulosa. Este método permite rendimientos de xilosa, galactosa, manosa y arabinosa de entre 70 y 98%, pero los rendimientos de glucosa siguen siendo bajos (Nguyen, 1993; Tengborg, 2000). Debido a los inconvenientes de la hidrólisis ácida, durante los últimos años se le ha dedicado especial atención a la hidrólisis enzimática, la cual se lleva a cabo utilizando enzimas celulolíticas obtenidas de hongos del género *Trichoderma*. La actividad celulolítica de estos hongos se descubrió durante la Segunda Guerra Mundial cuando se comprobó que el deterioro de las tiendas de campaña del ejército de los EE.UU. en el Pacífico era resultado de la acción de enzimas secretadas por estos microorganismos (Mandels y Sternberg, 1976). El estudio de las celulasas de *Trichoderma* ha permitido la caracterización de dos grupos de enzimas: las endogluconasas, que cortan las cadenas de celulosa en fragmentos más cortos y las celobiohidrolasas, que separan unidades de celobiosa de los extremos de las cadenas de celulosa. Para la hidrólisis total de la celulosa es necesaria una tercera enzima, la  $\beta$ -glucosidasa, la cual hidroliza la celobiosa formando unidades de glucosa, pero esa enzima no forma parte del complejo celulolítico de *Trichoderma* (Galbe, 1994).

### 1.7 Cinética de la hidrólisis ácida.

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 fermentables.

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, 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.

Según Aguilar *y col.* en el 2002 propusieron un modelo cinético basado en reacciones de pseudo primer orden irreversibles homogéneas para la sacarificación o hidrólisis con  $H_2SO_4$  en el cual la constante promedio está en la función de la concentración de ácido, tiempo de hidrólisis y temperatura, asumiendo que a partir de la holocelulosa (carbohidratos) se producen azúcares fermentables (AFT) tales como la glucosa y la xilosa y productos de descomposición de las hemicelulosas como furfural y ácidos orgánicos.

Anteriormente Saeman en 1945 ya hablaba de la representación de las reacciones de pseudo primer orden para la hidrólisis ácida representada según:



### 1.8 Reactores para reacciones en serie.

Para reacciones en serie como la que se muestran en las ecuaciones 1.1 y 1.2, se obtendrán los máximos rendimientos del producto intermedio cuando no hay mezcla de fluidos de composiciones diferentes. Por ello en el caso de los reactores flujo pistón y discontinuos se obtendrán los máximos rendimientos del producto intermedio, debido a que en estos sistemas no hay mezcla de corriente de fluidos de composiciones diferentes. Por el contrario en los reactores mezcla completa no se obtendrán rendimientos elevados del producto intermedio debido a que la corriente del reactante puro se está mezclando continuamente con un fluido que ya reaccionó.

### **1.9 Conclusiones Parciales.**

- El pretatamiento del bagazo y la hidrólisis ácida es una estrategia viable y efectiva para lograr la separación de los azúcares deseados para la formación de bioproductos.

## **CAPITULO II: MATERIALES Y MÉTODOS.**

### **2.1 Técnicas Experimentales Empleadas.**

El bagazo fresco fue donado por la guarapera Reynol García ubicada en el reparto Naranjal Norte en el municipio de Matanzas. Posteriormente fue secado a 105°C en una estufa y conservado en bolsa de nylon serrada herméticamente a temperatura ambiente hasta el momento de su utilización.

#### **2.1.1 Determinación del por ciento de humedad.**

Para la humedad se utilizó una balanza analítica fue pesado 1g de bagazo crudo pasado por la estufa marca ASET YLD- 6000 a 105°C durante 3 horas, después se enfrió en la desecadora alrededor de 30 minutos y luego fue pesado, donde hubo pérdidas de agua en ese bagazo y se determina la humedad por diferencia de peso utilizando el método Gravimétrico.

Para el cálculo de % de sólidos totales y del % de humedad se utilizan las expresiones de cálculo siguiente:

$$\% \text{ sólidos} = \frac{(M \text{ beaker} + M \text{ bagazo} - M \text{ beaker})}{M \text{ bagazo}} \times 100 \quad (2.1)$$

$$\% \text{ Humedad} = (100 - \% \text{ sólidos totales}) \quad (2.2)$$

#### **2.1.2 Determinación de cenizas.**

En cuanto cenizas el bagazo libre ya de humedad es pesado en balanza analítica y es introducido a una mufla a 500°C durante 3 horas, luego es pasado por desecadora 3 horas para enfriar y pesado el por ciento de cenizas es determinado por diferencia de peso utilizando el método Gravimétrico.

En las cenizas se utilizaron para el cálculo del % de cenizas las expresiones de cálculo siguiente:

$$\% \text{ Cenizas} = \left( \frac{M_{\text{crisol}} + \text{cenizas} - M_{\text{crisol}}}{M \text{ bagazo} \times \% \text{ sólidos totales}} \times 100 \right) \times 100 \quad (2.3)$$

#### **2.1.3 Determinación de extractos.**

En extractivos fueron utilizados bolones de 250 ml, etanol a 95%, Baño de María columna de reflujo. Fueron pesados 5 g de bagazo e introducidos en un dedal tres muestras que fueron puestos en balones a los cuales se le añadió 170 ml

de etanol y se colocó en el baño de Maria durante 5 horas, se le midieron las descargas a las 3 muestras y estas arrojaron resultados positivos. El etanol que quedó en el balón conjunto con los extractivos fue retroevaporado en un retroevaporador rotatorio marca IKA quedando solo en el balón los extractivos volátiles. Estos balones fueron puestos en estufa a 105°C durante 24 horas y luego pesados por diferencia de peso se determinaron el por ciento de extractivo.

Para calcular el % de extractivos volátiles y no volátiles se utilizaron las expresiones siguientes:

$$\% \text{ Ext No vol} = \frac{M_{\text{bag}} \times \% \text{ sól tot} - (M_{\text{beaker}} + \text{bag}_{\text{sec}} + \text{dedal} - M_{\text{beaker}} + \text{dedal})}{M \text{ bagazo} \times \% \text{ sólidos totales}} \times 100 \quad (2.4)$$

$$\text{ODW} = \frac{(M_{\text{beaker}} + \text{bagazo}_{\text{seco}} + \text{dedal} - M_{\text{beaker}} + \text{dedal})}{100} \times \% \text{ sólidos totales} \quad (2.5)$$

$$\% \text{ Extractos volátiles} = \frac{(M_{\text{balón}} + \text{extractos volátiles} - M_{\text{balón}})}{\text{ODW}} \times 100 \quad (2.6)$$

#### **2.1.4 Hidrólisis ácida analítica.**

Es la primera etapa de los análisis de los polisacáridos y la lignina contenidos en los materiales lignocelulósicos. Se tomaron 0.5 g de muestra molida y libre de extractos, se depositaron en 2 tubos de ensayo de 2 cm. de diámetro y se añadieron 5 ml de Acido Sulfúrico al 72 %. Se introdujeron los tubos en un baño de agua a 30°C durante 1 hora agitándose esporádicamente. Se le añadió agua destilada a cada tubo para detener la reacción. El contenido se vertió en frascos roscados de 250 ml y se introducen en el autoclave durante 1 hora a 1.02 atm de sobre presión. Al concluir se enfría la disolución y posteriormente se filtra el sólido es lignina se pone a secar en estufa a 105°C y al liquido se le determinan los azúcares reductores totales en un espectrofotómetro.

#### **2.1.5 Pretratamiento por hidrólisis ácida.**

Para realizar el pretratamiento por hidrólisis ácida se partieron de datos de investigaciones anteriores, para llegar a los valores de las variables que se emplearon durante la experimentación, fijándose ácido sulfúrico diluido a

concentraciones de 0,5, 2 y 5% v/v, tiempos de reacción de 30, 60 y 90 minutos, relación sólido - líquido de 10%.

El pretratamiento por hidrólisis ácida se realizó con muestras de bagazo de guarapera, las cuales se vertió en frascos roscados de 250 ml, conjuntamente con los otros reaccionantes y se introdujeron en la autoclave a 1.02 atm de sobre presión. El hidrolizado se filtró al vacío a través de papel de filtro, el líquido se almacenó en tubos Ependof a temperatura de congelación hasta su posterior uso.

### **2.1.6 Determinación de azúcares reductores.**

Las muestras de líquido anteriormente filtradas y debidamente almacenadas se le determinó el contenido de azúcares reductores en los hidrolizados, para ello utilizamos el método de ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) con xilosa como estándar. Para determinar la dilución se tomaron 3 tubos de ensayos de 2 cm de diámetro y se añadieron con una micropipeta de 1000 µL marca Ependof 10 µL de muestra y 490 µL de agua destilada después se tomaron 250 µL de esta disolución y se le agregaron 250 µL mas de agua destilada con 500 µL de ácido 3,5-dinitrosalicílico la solución se introduce en baño de Maria a 100 °C de temperatura durante 10 min obteniendo una dilución 1/100. Posteriormente las muestras son medidas con un espectrofotómetro marca UV-4200 arrojando así valores de absorbancia, donde con estos valores se determina la concentración de azucares reductores totales mediante la expresión siguiente:

$$Y=1,148X-0,0061 \quad (2.7)$$

$$X=\frac{Y+0,0061}{1,148} \quad (2.8)$$

Donde:

Y: absorbancia

X: concentración de azúcares reductores totales en g/mol.

### **2.2 Análisis estadístico.**

Para desarrollar la experimentación del pretratamiento por hidrólisis ácida se desarrollo un diseño de experimento a partir del paquete estadístico "STATGRAPHICS Plus 5.0", obteniéndose como resultado un diseño experimental del tipo superficie de respuesta con un arreglo de tres niveles y

dos factores; la concentración de ácido sulfúrico y el tiempo. Se realizó un análisis de varianza y un análisis al diseño experimental, para determinar que factores tienen influencia e interacciones significativas sobre la variable de respuesta.

### 2.3 Modelo cinético.

Para determinar los diferentes parámetros del modelo cinético propuesto nos apoyamos de los resultados experimentales obtenidos, en los resultados producto del análisis estadístico y en el método planteado por Levenspiel para reacciones sucesivas de primer orden.

$$-dC_A/dt = -r_A = k_1 C_A \quad (2.9)$$

$$dC_B/dt = r_B = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (2.10)$$

$$dC_C/dt = r_C = k_2 C_B \quad (2.11)$$

Donde:

$C_A$ : concentración de holocelulosa en g/mol

$C_B$ : concentraciones de AFT en g/mol

$C_C$ : concentración de sustancias producto de la descomposición de B en g/mol.

$k_1$  y  $k_2$ : constantes cinéticas en  $\text{min}^{-1}$

### 2.4 Diseño de reactor discontinuo para reacciones en serie de primer orden.

Para definir las dimensiones del reactor discontinuo a utilizar se determinaron primeramente los volúmenes de materias primas disponibles una vez que se definan los parámetros cinéticos de la reacción que se lleva a cabo en el proceso.

Definidas las condiciones para las cuales se obtienen la máxima conversión de holocelulosa a ART, dígase tiempo de reacción y  $\%H_2SO_4$  utilizado como catalizador, se procedió al diseño del reactor discontinuo del proceso de pretratamiento.

$$V = q \cdot t \quad (2.12)$$

Donde:

V: Volumen del reactor, L.

q: flujo volumétrico, L/min.

t: tiempo de reacción, min.

### **CAPITULO III: ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.**

#### **3.1- Caracterización del bagazo de caña de azúcar de guarapera como materia prima.**

Para caracterizar el bagazo se emplearon técnicas experimentales que nos permitieron determinar el % de humedad, % de cenizas, % de Extractivos Totales, Lignina de Klason, % de Polisacáridos Fácilmente Hidrolizables y % Polisacáridos Difícilmente Hidrolizables. Realizando un análisis de los resultados se puede apreciar como los contenidos de polisacáridos ocupan el mayor porcentaje, aspecto que es favorable si se tiene en cuenta que estos son la base de la obtención de azúcares durante el pretratamiento de materiales lignocelulósicos.

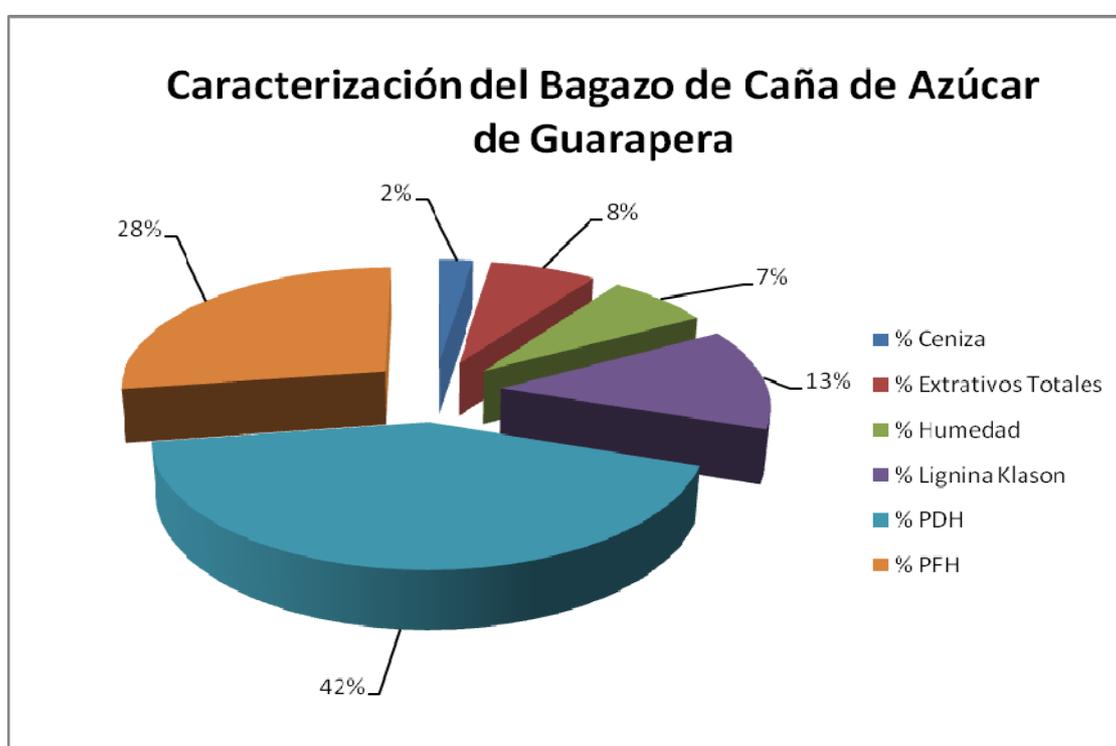


Fig. 3.1 Caracterización del Bagazo de Caña de Azúcar de Guarapera

En la figura 3. 2 que se muestra a continuación se observa como el bagaso de caña de azúcar de guarapera tiene un mayor contenido de carbohidratos totales con respecto a las otras materias primas analizadas por Martín y colaboradores en el 2006, también los extractivos exceden a los reflejados en el gráfico. Esto se debe a que la materia prima es bagazo de caña de azúcar provenientes de trapiches artesanales los cuales no tienen una gran eficiencia para extraer todos los azúcares de esta materia prima.

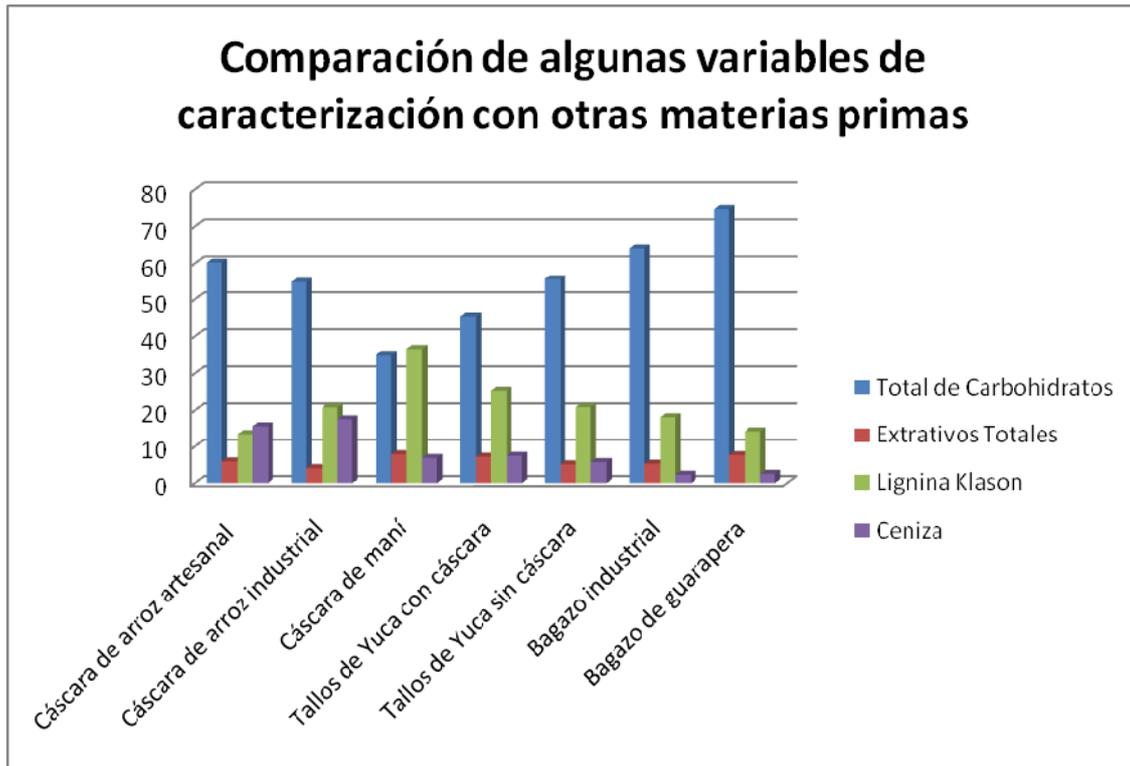


Fig. 3.2 Comparación de algunas variables de caracterización con otras materias primas.

### 3.2- Determinación de las condiciones para las cuales se obtiene la mayor conversión de holocelulosa a azúcares reductores totales (ART).

La variación general de las concentraciones (mg/mol) de ART de la totalidad de las muestras analizadas se ubicó entre 37.29 y 51.84 mg/mol con una media general de 45.08 mg/mol, valores que se encuentran en los rangos reportados por otras investigaciones. Por otro lado los valores de conversión de la holocelulosas a ART estuvieron entre 67.88 y un 94.36% con una media general del 82.06%.

Dado que los efectos de los factores principales, según indica el análisis de varianza y corroboran las pruebas de medias y figura 3.3, provocaron interrelaciones afectando significativamente la conversión de las holocelulosas a ART (interacciones cruzadas), se hace necesaria una discusión detallada de los mismos.

La tabla 1 del (anexo 4) muestra los valores de varianza para la conversión. Donde prueba entonces la importancia estadística de cada efecto comparando contra una estimación del error experimental. En este caso, 3 de los efectos tienen P-value menor de 0,05, indicando que ellos son significativamente con

un nivel de confianza del 95,0 %. La  $R^2$  estadísticamente indica que el modelo se encuentra a 97,0232% de la variabilidad en Conversión. El error normal de la estimación muestra la desviación normal de los residuos siendo igual a 2,07209. El Durbin-Watson (DW) son las pruebas estadísticas de los residuos para determinar si hay cualquier correlación significativa basada en el orden donde ocurren. Como la probabilidad es mayor que 0.05, esto indica que no hay auto-correlación de serie en los residuos.

Efecto de la interacción de la conversión con el tiempo de la reacción.

El análisis de varianza detectó que existe una interacción significativa (P-value = 0,0062) del tiempo sobre la conversión de ART y su conversión. Las muestras de bagazo de caña de azúcar de guarapera tuvieron un comportamiento tal que las mayores conversiones se produjeron, a tiempos entre 60 y 90 minutos, encontrándose los peores resultados para 30 minutos. Obteniéndose un tiempo óptimo de 66.1956 minutos. (Ver Anexo 4)

### Digrama de Pareto para la conversión

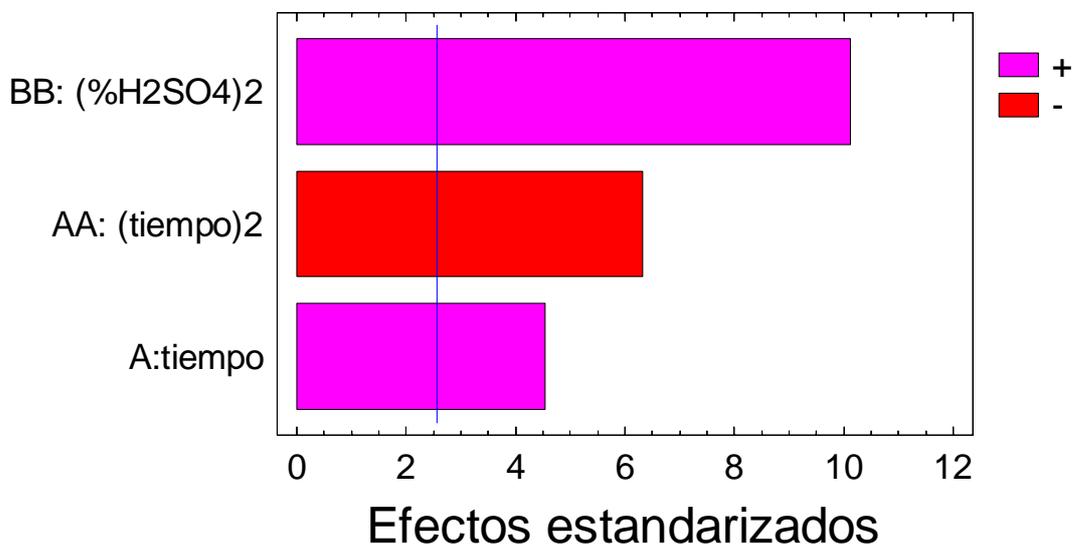


Fig. 3.3 Diagrama de Pareto para la conversión.

Efecto de la interacción de la conversión con el % de ácido sulfúrico.

Del estudio del comportamiento de la hidrólisis para un tiempo determinado y variando las concentraciones del ácido, en general se observa que la conversión alcanzó los máximos valores para % de ácido sulfúricos iguales a 0.5 y 5% con un p-value del 0,0002. No obstante al resultado expuesto anteriormente el %H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> óptimo es el de 5%.

La tabla 2 del (anexo 4) muestra los valores de los coeficientes de regresión para la conversión. Reflejando el modelo matemático de conversión siendo este:

$$\text{Conv.} = 34,32 + 1,36439 \cdot t - 0,0103056 \cdot t^2 + 14,825 \cdot \text{conc.}^2 \quad (3.1)$$

Donde:

Conv: Conversión de holocelulosas a azúcares reductores totales.

t: Tiempo de reacción, min.

Conc: Por ciento de ácido sulfúrico. %

La tabla 3 del (anexo 4) refleja los valores de la estimación de los resultados para la conversión. Esta tabla contiene la información sobre los valores de Conversión generados usando el modelo matemático. La tabla incluye:

- (1) el valor observado de Conversión.
- (2) el valor predicho de Conversión que usa al modelo matemático.
- (3) 95,0% de confianza.

La tabla 4 del (anexo 4) muestra las condiciones óptimas a las cuales se debe realizar la hidrólisis ácida del bagazo de caña de azúcar de guarapera para obtener la mayor conversión de las holocelulosas a azúcares reductores totales, siendo estos el tiempo de 67 min y el porcentaje de ácido 5%.

### 3.3 Obtención de los parámetros cinéticos del pretratamiento por hidrólisis ácida.

Partiendo que la cinética de la reacción que tiene lugar durante el pretratamiento del bagazo de caña de azúcar con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es del tipo:



O sea, una reacción en serie, donde el producto de interés es la sustancia intermedia y partiendo de la expresión de la velocidad (Ver Ecuaciones de la 2.9 a la 2.11) para dicha reacción podemos determinar el valor de las constantes cinéticas partiendo del siguiente criterio matemático, la primera derivada de una función es equivalente a la pendiente de una recta.

$$m = -dC_A/dt = -r_A = k_1 C_A \quad (3.2)$$

Donde:

m: pendiente de la recta que pasa tangente a un punto de  $C_A$  y t.

Para ello graficamos la concentración final para cada instante de tiempo haciendo uso del modelo matemático anteriormente obtenido. (Ec. 3.1) (Ver

anexo 5) y aplicando el método de la tangente al punto (Ver anexo 5) obtuvimos el valor de la constante cinética ( $k_1$ ), para cada punto, no existiendo diferencias significativas entre los valores obtenidos para un nivel de confianza del 95%. (Ver anexo 6)

### **3.4 Diseño del Reactor Discontinuo.**

Definiendo las condiciones de trabajo del reactor como son: temperatura (121 °C), porcentaje de ácido (5%), tiempo de reacción (67 min) y relación sólido-líquido(10) procedemos al cálculo del volumen de este mediante la ecuación 2.12 obteniéndose como resultado un reactor de volumen 76 L. El mismo debe ser construido de acero inoxidable debido a la presencia del ácido sulfúrico como catalizador que pudiera afectar desde el punto de vista corrosivo el equipo.

### **3.5 Conclusiones Parciales**

1. El bagazo de caña de azúcar de guarapera es un desecho agro-industrial con escaso valor para aprovecharlo como combustible o como alimento animal, pero tiene un porcentaje de carbohidratos superior 74.7%.
2. Existe una influencia significativa del tiempo y el porcentaje de ácido sulfúrico sobre la conversión de holocelulosas a azúcares reductores totales.
3. Se determina la constante cinética para la obtención del producto deseado siendo esta igual a  $0,0260638 \text{ min}^{-1}$ .

## CONCLUSIONES

---

1. Se diseñó preliminarmente un reactor discontinuo de volumen 76 L que operará a una temperatura de 121 °C, durante un tiempo de reacción de 67 min y con ácido sulfúrico al 5% que actuará como catalizador.
2. Se obtiene un modelo matemático de conversión de holocelulosas a azúcares reductores totales que responde a la siguiente expresión:  $Conv.=34,32+1,36439*t.-0,0103056*t^2+14,825*conc.^2$ , con un nivel de confianza del 95%.
3. Los resultados obtenidos demostraron que la cinética de la hidrólisis ácida del bagazo de caña de azúcar de guarapera, es un proceso multifactorial, que a escala de planta piloto debe ser cuidadosamente controlado para obtener un alto rendimiento de azúcares reductores totales.

## RECOMENDACIONES

---

1. Realizar en el futuro un diseño más riguroso del reactor propuesto, llegando hasta su validación desde el punto de vista experimental.
2. Continuar con el estudio de las otras etapas del proceso de obtención de bioproductos, dígase proceso fermentación, destilación, etc.

## **BIBLIOGRAFÍA:**

1. Aguilar R, Ramírez, J. A., Garrote, G. and Vázquez, M. (2002) Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. *Food Engineering* 55:309 - 318
2. Aguilar-Rivera, N y Canizales-Leal, M. (2004) *Cinetica de la hidrólisis ácida de la casarilla de cebada*. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 3, p 257 – 263.
3. Blanco G, Almazán, O. y Santiesteban, C. (2001) Alcoquímica: su impacto en la diversificación de la industria azucarera. In: Asociación de Técnicos Azucareros de Cuba (ATAC). pp 16 - 20
4. Carrasco, F. y Roy, C. (1992). Kinetic study of dilute acid prehydrolysis of xilan containing biomass. *Wood Science Technology* 26, 183-189.
5. Christophe, R.-D. *The starch based biorefinery: today and tomorrow*. in *Renewable Resources and Biorefineries*. 2005. Ghent. Belgium: September.
6. Duff S, Murray, W. (1996) Bioconversion of forest products industry waste cellulosics fuel ethanol: a review. *Biosesource Technology* 55:1 - 33
7. Duff, S., Murray, W., *Bioconversion of forest products industry waste cellulosics fuel ethanol: a review*. *Biosesource Technology*, 1996. 55: p. 1 - 33.
8. Ferrer, J. R. y col. (2002) *Cinética de la hidrólisis ácida de bagacillo de caña de azúcar*. 19, p 23 -33.
9. Kamm, B. *International Biorefinery-Systems*. in *Renewable Resources and Biorefineries*. 2005. Ghent. Belgium: September.
10. Kim SaD, B. (2004) Global potencial bioethanol producción from wasted crops and crop residues. *Biomass & Bioenergy* 26:361 - 375
11. Laser Mea (2001) Hydrothermal pretreatment of cellulosic biomass fo conversion to ethanol. In: Thayer School of Engineering. Dartmouth College. Dartmouth
12. Levenspiel, O. (1989) *Ingeniería de las reacciones químicas*. Editorial pueblo y educación. La Habana, Cuba. P 191 – 200.

13. Lufenberg G, Kunz, B. And Nystroem, M. (2003) Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. *Bioresource Technol* 87:167-198
14. Martín C (2002) Estudio de la inhibición de la fermentación de hidrolizados de bagazo de caña de azúcar para la producción de etanol. In: Departamento de Química e Ingeniería Química. Universidad de Matanzas, Cuba, pp 136.
15. Martín, C., et al. (2006) *Characterisation of agricultural and agro-industrial residues as raw materials for ethanol production*. *Chem. Biochem. Eng.* 20(4), p 443-447.
16. Martín, C., et al. *Potencial del bagazo y los residuales de cosechas como sustratos para la fermentación alcohólica*. 1997.
17. Nguyen QA (1993) Economic analyses of integrating a biomass-to-ethanol plant into a pulp/saw mill. In: Saddler JN (ed) *Bioconversion of forest and agricultural residues.*, Canada, pp 321 - 340
18. Palmarola B (2004) Hydrolysis of by-products from cereal kernels for improved ethanol production. In: Department of chemical engineering. University of Lund, Sweden, pp 140
19. Palonen H (2004) Role of lignin in the enzymatic hydrolysis of lignocellulose. In: University of Technology, Finland, pp 80
20. Pereira L (2001) The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. *Bioresource Technol*
21. Rodríguez-Chong A, Ramírez, J. A., Garrote, G. and Vázquez, M. (2004) Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment. *Food Engineering* 61:143 - 152
22. Saddler, J.N., *Bioconversion of Forest and agricultural plant residues*. J. N. Saddler ed, ed. C. International. 1993, Canada. 349.
23. Sanders, J. *The Netherlands Biorefinery, the bridge between Agriculture and Chemistry*. in *Renewable Resources and Biorefineries*. 2005. Ghent. Belgium: September.
24. Sanjust E (2004) Note. Xylose Production from Durum Wheat Bran: Enzymic versus Chemical Methods. *Food Science and Technology International* 10:11-14

25. Sedlak MaH, N. (2004) Producción of ethanol from cellulosic biomass hydrolysates using genetically engineered saccharomyces yeast capable of confermenting glucose and xylose. *Appl Biochem Biotechn* 113 - 116:403 - 416
26. Sun, Y.a.C., Jiayang, *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review*. *Bioresource Technol.*, 2002. 83: p. 1 - 11.
27. Taherzadeh, M., Karimi, K. (2007) Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. *Bioresources* 2, p 472-499.
28. Wheals AE, *et al.* (1999) Fuel ethanol after 25 years. *Trends Biotechnol* 17:482 - 487
29. Winkelhausen MaK, S. (1998) Microbial conversion of D-xylose to xylitol. *Fermentation and Bioengineering* 86:1 -14

## Anexo 1: Resultados Experimentales de la Caracterización de Bagazo de Caña de Azúcar de Guarapera

<b>% de humedad Bagazo de caña</b>					
	Peso bek	Peso muestra	Peso b+m	% Sólido Total	% Humedad
<b>1</b>	33,0522	1,0005	33,9745	92,1839%	7,8161%
<b>2</b>	40,5367	1,0015	41,4611	92,3015%	7,6985%
<b>3</b>	32,4703	1,0006	33,3951	92,4245%	7,5755%

<b>% de Extractivos Bagazo de caña</b>									
	Peso d+b	Peso balón	Peso muestra	Peso d+m	Peso b+ex	ODW	% Extractivos Totales	% Extractivo no volatiles	% Extractivos volatiles
<b>1</b>	34,4530	92,6766	4,6295	37,4101	93,7992	2,7295	41,1284%	30,7987%	10,3297%
<b>2</b>	33,5675	95,5952	4,7512	36,8092	96,8292	2,9922	41,2406%	26,0817%	15,1589%
<b>3</b>	45,6230	97,9730	4,5359	48,6088	99,1082	2,7560	41,1902%	28,6852%	12,5051%

<b>% de Cenizas Bagazo de caña</b>				
	Peso crisol	Peso muestra	Peso c+ Ash	% ceniza
<b>1</b>	34,2648	0,9310	34,2866	2,5368%
<b>2</b>	33,6996	0,9436	33,7211	2,4685%
<b>3</b>	33,731	0,9421	33,7532	2,5529%

## Anexo 1: Resultados Experimentales de la Caracterización de Bagazo de Caña de Azúcar de Guarapera

---

### % de polisacáridos fácilmente hidrolizables de bagazo de caña libre de extractos

	Peso muestra	Peso papel. f	Peso placa. p	Peso m+p+pp	PFH
<b>1</b>	2,0000	0,3326	40,5213	42,0575	39,8200%
<b>2</b>	2,0000	0,5156	41,6468	43,3920	38,5200%
<b>3</b>	2,0000	0,3351	41,4512	43,0020	39,2150%

### % de polisacáridos difícilmente hidrolizables y % de Lignina de bagazo de caña libre de extractos

	Peso residuo PFH	Peso papel. f	Peso placa. p	Peso m+p+pp	PDH	Lignina
<b>1</b>	1,2036	0,3338	40,5213	41,1479	45,54%	14,6400%
<b>2</b>	1,1296	0,5120	41,6468	42,3820	45,32%	16,1600%
<b>2</b>	1,1023	0,4421	40,8950	41,5345	45,25%	15,5400%

## Anexo 2: Análisis Estadístico de los Experimentos Realizados Durante la Caracterización del Bagazo de Caña de Azúcar de Guarapera

	% Ceniza	% Extrativos Totales	% Humedad	% Lignina Klason	% PDH	% PFH	% Sólidos totales
<b>Count</b>	3	3	3	3	3	3	3
<b>Average</b>	2,5194	7,6766	7,6967	14,2945	45,3683	29,3517	92,3033
<b>Variance</b>	0,00200791	0,022604	0,0144745	0,012873	0,023508	0,174008	0,0144745
<b>Standard deviation</b>	0,0448097	0,150346	0,12031	0,113461	0,153324	0,417143	0,12031
<b>Minimum</b>	2,4685	7,5463	7,5755	14,2231	45,245	29,02	92,1839
<b>Maximum</b>	2,5529	7,8411	7,8161	14,4253	45,54	29,82	92,4245
<b>Range</b>	0,0844	0,2948	0,2406	0,2022	0,295	0,8	0,2406
<b>Std. skewness</b>	-1,04928	0,686367	-0,047596	1,20961	0,903396	0,930598	0,047596

Nota: Resultado estadístico obtenido por el Software STATGRAPHIC Plus 5.0.

### Anexo 3: Resultado experimental de la hidrólisis ácida

Corridas	tiempo (min)	Relación Sol - Líq	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Absorvancia	conc AR (mg/ml)	masa xilanos (g)	g PS hidroliz./g muestra	g PS hidroliza/g PS totales	conversión
1	90	10	-1	0,553	48,70	43,29	0,48	0,89	88,65
2	30	10	1	0,513	45,22	40,19	0,44	0,82	82,31
3	60	10	-1	0,552	48,61	43,21	0,48	0,88	88,49
4	90	10	0	0,456	40,25	35,78	0,39	0,73	73,27
5	60	10	0	0,483	42,60	37,87	0,42	0,78	77,55
6	60	10	1	0,589	51,84	46,08	0,51	0,94	94,36
7	30	10	0	0,422	37,29	33,15	0,37	0,68	67,88
8	90	10	1	0,553	48,70	43,29	0,48	0,89	88,65
9	30	10	-1	0,482	42,52	37,79	0,42	0,77	77,39

Nota: Los % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se tuvieron que codificar para poder diseñar el experimento, el valor -1 corresponde a 0.5 %, el 0 a 2% y el 1 a 5% v/v.

## Anexo 4

---

**Table 1: Analysis of Variance for Conversión**

---

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:tiempo	88,09	1	88,09	20,52	0,0062
AA	172,051	1	172,051	40,07	0,0015
BB	439,561	1	439,561	102,38	0,0002
Total error	21,4677	5	4,29354		

---

Total (corr.)            721,17    8

R-squared = 97,0232 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 95,2371 percent

Standard Error of Est. = 2,07209

Mean absolute error = 1,18111

Durbin-Watson statistic = 1,27308 (P=0,1745)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,0915677

**Table 2: Regression coeffs. for Conversión**

---

constant	= 34,32
A: tiempo	= 1,36439
AA: tiempo*tiempo	= -0,0103056
BB: concentración*concentración	= 14,825

---

## Anexo 4

---

**Table 3: Estimation Results for Conversión**

---

Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean
1	88,65	88,465	85,1434	91,7866
2	82,31	80,8017	77,48	84,1233
3	94,99	93,9083	90,5867	97,23
4	73,27	73,64	69,6699	77,6101
5	77,55	79,0833	75,1132	83,0535
6	94,36	93,9083	90,5867	97,23
7	67,88	65,9767	62,0065	69,9468
8	88,65	88,465	85,1434	91,7866
9	77,39	80,8017	77,48	84,1233

---

**Table 4: Optimize Response**

Goal: maximize Conversión

Optimum value = 94,3041

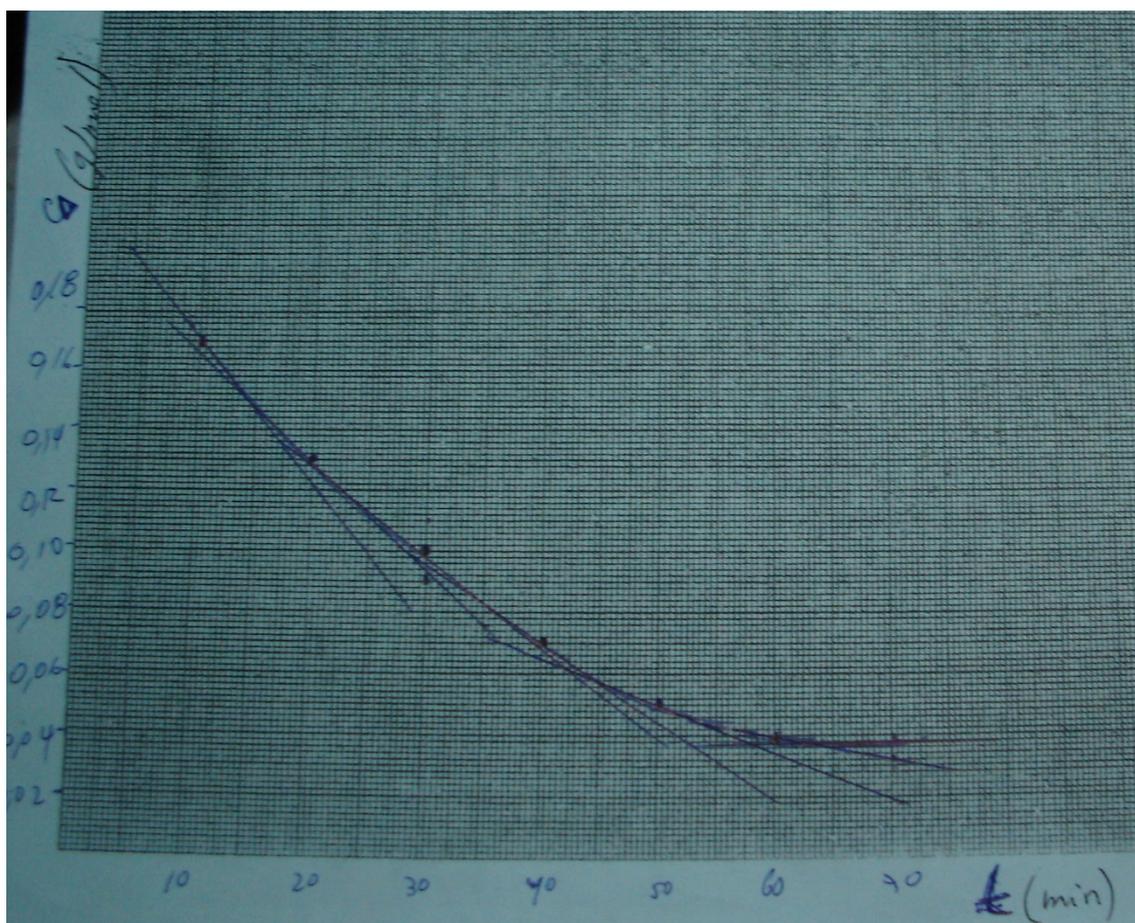
Factor	Low	High	Optimum
tiempo	30,0	90,0	66,1956
concentracion	-1,0	1,0	-1,0

## Anexo 5

Tabla1: Determinación de la constante cinética.

t (min)	Xa	Ca (g/mol)	Cb (g/mol)	m	k1 (min <sup>-1</sup> )
10,00	61,76	0,191208	0,308792	0,0045	0,023535
20,00	72,31	0,138447	0,361553	0,0036	0,026003
30,00	80,80	0,095992	0,404008	0,0027	0,027780
40,00	87,23	0,063842	0,436158	0,0017	0,026628
50,00	91,60	0,041998	0,458003	0,0012	0,027383
60,00	93,91	0,030459	0,469541	0,0009	0,029548
66,20	94,30	0,028480	0,471520	0,0007	0,026246
70,00	94,15	0,029226	0,470774	0,0007	0,023952
80,00	92,34	0,038298	0,461702	0,0009	0,023500

Gráfico de comportamiento de la concentración del componente A en el tiempo.



## Anexo 6

---

### Hypothesis Tests for k1

Sample mean = 0,0260638

Sample median = 0,0262462

#### **t-test**

Null hypothesis: mean = 0,0

Alternative: not equal

Computed t statistic = 37,5903

P-Value = 2,75284E-10

Reject the null hypothesis for alpha = 0,05.

#### **Sign test**

Null hypothesis: median = 0,0

Alternative: not equal

Number of values below hypothesized median: 0

Number of values above hypothesized median: 9

Large sample test statistic = 2,66667 (continuity correction applied)

P-Value = 0,00766083

Reject the null hypothesis for alpha = 0,05.

#### **Signed rank test**

Null hypothesis: median = 0,0

Alternative: not equal

Average rank of values below hypothesized median: 0,0

Average rank of values above hypothesized median: 5,0

Large sample test statistic = 2,60634 (continuity correction applied)

P-Value = 0,00915173

Reject the null hypothesis for alpha = 0,05.

## Anexo 7

---

Tabla 1: Resultados del cálculo del reactor discontinuo.

<b>W</b>	<b>0,33576156</b>	<b>kg/min</b>
<b>m</b>	3384,47653	kg
<b>V</b>	11,52	m <sup>3</sup>
<b>q</b>	0,00114286	m <sup>3</sup> /min
<b>q</b>	1,64571429	m <sup>3</sup> /d
<b>t</b>	67	min
<b>Vr</b>	0,07565211	m <sup>3</sup>
<b>Vr</b>	75,6521143	L
<b>Fao</b>	0,00067152	mol/min
<b>Xa</b>	94.30	%
<b>FB</b>	FaoXa	
	0,06332728	mol/min

Nota:

W: Flujo másico de bagazo generado por guaraperas del municipio de matanzas, kg/min

V: Volumen del transporte en que se traslada el bagazo de caña de las guaraperas hacia el vertedero.

m: Masa promedio de bagazo que se traslada al vertedero,kg.

q: flujo volumétrico de bagazo generado por guaraperas del municipio de matanzas, m<sup>3</sup>/min.

t: Tiempo que dura la reacción.

Vr: volumen del reactor discontinuo.

Fao: Flujo molar inicial de la sustancia limitante, mol/min

Xa: Conversión de la reacción para las condiciones óptimas de trabajo.

FB: Flujo molar del producto deseado, considerando que no existe descomposición de este, mol/min.