



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

TEMA:

**“EVALUACIÓN DE RENDIMIENTOS DE PRODUCCIÓN EN PROCESOS DE
BIOREFINACIÓN DE MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

Juan Daniel Cabrera Rodríguez

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Martín Guillermo Hernández Luna



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

Presidente: Martín Guillermo Hernández Luna

Vocal: Luis Cedeño Caero

Secretario: Aída Gutiérrez Alejandre

1er. suplente: Rodolfo Zanella Specia

2do. suplente: Héctor Javier Martínez Grimaldo

Sitio donde se desarrolló el tema:

Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Departamento de Ingeniería Química, Laboratorio de investigación de procesos catalíticos E-223. Circuito de la investigación científica s/n. Ciudad Universitaria, 04510 Ciudad de México, México.

Asesor del tema:

Dr. Martín Guillermo Hernández Luna

Sustentante:

Juan Daniel Cabrera Rodríguez

Reconocimientos institucionales

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), por brindar apoyo económico al proyecto registrado con clave y nombre “CV100119: Desarrollo de nuevas tecnologías de producción de lignosulfonatos, celulosa, ácido láctico, bioetanol y materiales híbridos a partir de residuos agroindustriales” durante la realización de este trabajo.

ÍNDICE

RESUMEN	1
1. PLANTEAMIENTO Y DEFINICIÓN DEL PROBLEMA.	3
1.1 INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO.....	3
1.2 HIPÓTESIS.	4
1.3 OBJETIVOS.	5
1.3.1 <i>Objetivo general.</i>	5
1.3.2 <i>Objetivos particulares.</i>	5
2. ANTECEDENTES.	6
2.1 PERSPECTIVA ACTUAL SOBRE EL USO DE COMBUSTIBLES FÓSILES Y DERIVADOS DEL PETRÓLEO.....	6
2.2 BIOREFINACIÓN: APROVECHAMIENTO DE LA BIOMASA.	8
2.3 PROCESOS DE BIOREFINACIÓN DE PRIMERA, SEGUNDA Y TERCERA GENERACIÓN.	14
2.3.1 <i>Procesos de primera generación.</i>	14
2.3.2 <i>Procesos de segunda generación.</i>	15
2.3.3 <i>Procesos de tercera generación.</i>	16
2.4 COMPOSICIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA.	17
2.4.1 <i>Celulosa.</i>	19
2.4.2 <i>Hemicelulosa.</i>	21
2.4.3 <i>Lignina.</i>	22
2.5 NATURALEZA RECALCITRANTE DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA: IMPORTANCIA DE LOS PROCESOS DE PRETRATAMIENTO.	24
2.5.1 <i>Procesos de pretratamiento de la biomasa.</i>	26
2.5.2 <i>Pretratamiento con ácido diluido.</i>	28
2.6 COMPENDIO DE PROCESOS DE BIOREFINACIÓN.	29
2.6.1 <i>Fraccionamiento catalítico reductivo.</i>	30
2.6.2 <i>Proceso químico-mecánico para generación de nanofibrillas lignocelulósicas.</i>	31
2.6.3 <i>Fraccionamiento de biomasa para obtener azúcares fermentables y lignosulfonatos.</i>	31
2.6.4 <i>Fraccionamiento de biomasa en azúcares fermentables y otras plataformas químicas.</i> 33	
2.6.5 <i>Microalgas para la producción de biocombustibles y otros productos valiosos.</i>	34
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	36
3.1 DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO DE EXPERIMENTACIÓN.....	38
3.2 DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO.	40
3.3 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO, EQUIPO POR EQUIPO.	42
3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS.	45
4. RESULTADOS Y SU ANÁLISIS: ELABORACIÓN DE BALANCES DE MATERIA Y EVALUACIÓN DE RENDIMIENTOS DEL PROCESO.	46
4.1 CONSIDERACIONES PRINCIPALES.	46
4.2 BALANCE DE MATERIA ESTEQUIOMÉTRICO POR BLOQUES.	46
4.3 BALANCE DE MATERIA POR BLOQUES A PARTIR DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.	50
4.4 EVALUACIÓN DE RENDIMIENTOS.	55
4.5 BALANCE DE MATERIA CON DATOS EXPERIMENTALES, CORRESPONDIENTES A TODAS LAS CORRIENTES DEL PROCESO COMPLETO.	58
5. PERSPECTIVAS FUTURAS SOBRE EL USO DE PULPA NO BLANQUEADA.	61
5.1 EJEMPLOS DE USO DE PULPA NO BLANQUEADA.	61

5.2 ELIMINACIÓN DEL PROCESO DE BLANQUEO EN EL PROCESO DE BIOREFINACIÓN ANALIZADO.....	65
CONCLUSIONES.....	70
RECOMENDACIONES.....	72
REFERENCIAS.....	73
APÉNDICE.....	77
APÉNDICE 1. MASAS MOLARES UTILIZADAS EN EL BALANCE DE MATERIA.....	77
APÉNDICE 2. MEMORIA DE CÁLCULO PARA BALANCE DE MATERIA CON DATOS EXPERIMENTALES.....	78
APÉNDICE 3. CORRESPONDENCIA DE CORRIENTES ENTRE BALANCE DE MATERIA POR BLOQUES Y BALANCE COMPLETO.....	86
APÉNDICE 4. MEMORIA DE CÁLCULO DE USO DE AGUA, GENERACIÓN DE EFLUENTES, RENDIMIENTOS Y MEJORAS SIN PROCESO DE BLANQUEO.....	88

Resumen

La dependencia al petróleo y sus derivados representa un gran problema, no solamente por el hecho de que, al ser un recurso no renovable, llegará un punto donde se termine, sino que además es una de las principales fuentes de contaminación ambiental: durante su extracción y procesamiento se generan distintos contaminantes, en su mayoría gases de efecto invernadero, los cuales también se producen durante la combustión de los distintos combustibles obtenidos; aunado a esto, gran parte de los derivados son materiales poliméricos, plásticos principalmente, los cuales cuentan con un tiempo de vida útil muy reducido, provocando la acumulación de altos volúmenes de residuos sólidos.

Durante varias décadas se han buscado soluciones para estas problemáticas, siendo los procesos de biorefinación una de las más prometedoras. Este tipo de procesos busca utilizar residuos y otros materiales como sustitutos del petróleo, de tal forma que también se obtenga una amplia variedad de productos, similar a lo logrado por las refinerías. Además, persigue la eliminación de contaminantes y residuos derivados del procesamiento, considerando a su vez el análisis de ciclo de vida de sus productos y todo lo que implica una economía circular.

Este trabajo se enfoca en el análisis de un proceso de biorefinación, desarrollado en laboratorios de la Facultad de Química de la UNAM, el cual emplea residuos agroindustriales (específicamente madera teca) para su procesamiento, obteniendo diferentes productos de alto valor agregado: celulosa, lignosulfonato de sodio, fosfato de calcio y xilosa.

El análisis se basa en mostrar la factibilidad de obtener los productos propuestos, implicando que ello conlleva altos rendimientos de cada uno de los principales polímeros que componen a la materia prima: celulosa, hemicelulosa y lignina, durante su separación y/o conversión hasta los productos finales. Los rendimientos son comparados con otros procesos de biorefinación. Para este fin, se elaboraron balances de materia del proceso. Además, con base en los

rendimientos conseguidos, se proponen mejoras al proceso, sin disminuir los rendimientos de producción.

Se realizaron corridas experimentales del proceso completo, haciendo un seguimiento, paso a paso, de las entradas y salidas durante los diferentes procesos unitarios que lo componen. Asimismo, se realizaron análisis de la composición de distintas fracciones obtenidas, rastreando así los componentes más relevantes y sus cantidades presentes. Finalmente, se hizo el tratamiento correspondiente de los datos de alimentación y composición de la materia prima, en contraste con las cantidades obtenidas de productos, además de incluir las cantidades empleadas de reactivos necesarios y de agua, líquido que suele ser empleado en cantidades descomunales por este tipo de procesos.

Los resultados muestran que el proceso es altamente efectivo para la obtención de los distintos productos, donde sus altos rendimientos, alrededor del 90%, indican una utilización casi completa de la biomasa, implicando pérdidas mínimas durante el tratamiento. Estos rendimientos son mayores con respecto a algunos procesos con los que se compararon, además de mostrar una significativa reducción en el uso de agua y generación de residuos.

Adicionalmente, se muestra la conveniencia de omitir el proceso de blanqueo al que se somete a la celulosa, aumentando así su rendimiento de producción, reduciendo el consumo de agua y por ende, la generación de residuos. Dejando además abierta la posibilidad de emplearla como pulpa, para generar biomateriales con características útiles para diferentes aplicaciones.

Por último, este análisis del proceso también señala como etapas a mejorar, mediante ajustes de condiciones de operación, el aumento de la pureza del lignosulfonato de sodio producido y una mayor preservación de la xilosa obtenida.

Si bien se demuestra que el proceso es altamente eficiente, se sugiere continuar trabajando e invirtiendo en su desarrollo.

1. Planteamiento y definición del problema.

1.1 Introducción y justificación del proyecto.

En fechas recientes ha habido un aumento notable en el interés de desarrollar procesos que contribuyan a mitigar el impacto ambiental negativo producido por distintos factores antropogénicos. Uno de los principales contribuyentes a este daño ambiental es atribuido a la generación y uso de combustibles derivados del petróleo, ya que no solamente se generan gases de efecto invernadero (nocivos también para la salud) al quemar dichos combustibles, sino que también se producen muchos otros contaminantes durante su obtención. Aunado a esto, también se generan distintos productos, principalmente poliméricos (plásticos), cuyo tiempo de vida es bastante largo, lo cual representa un problema de acumulación excesiva de basura al terminar su tiempo de vida útil (usualmente muy corto).

Por estas y otras razones se han realizado diversas investigaciones en materia de procesos de biorefinación, un tipo de procesos enfocados en la sustitución del petróleo como materia prima para la obtención de combustibles y otros productos, mediante la utilización de desechos que, de no ser empleados de esta manera, terminarían siendo quemados en su mayoría.

La Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), institución de prestigio enfocada en la solución de problemas de interés nacional e internacional, también ha realizado investigaciones y desarrollos en este campo. Un ejemplo de ello es un proceso de biorefinación desarrollado en laboratorios de la Facultad de Química, "Proceso de biorefinación de residuos y materiales lignocelulósicos", el cual se basa en la utilización de biomasa lignocelulósica para la obtención de productos de mayor valor agregado: celulosa, lignosulfonato de sodio, xilosa y fosfato de calcio, empleando un proceso que contribuye a reducir el impacto ambiental negativo del uso de derivados del petróleo, al sustituir una materia prima

no renovable por una que sí lo es. Este proceso cuenta con dos patentes¹ recientes generadas bajo el mismo grupo de investigadores, las cuales dan soporte tecnológico a este desarrollo. En ellas se presentan altos rendimientos de producción, comparado con otros procesos del mismo campo de estudio. En una de ellas se muestra un proceso para la obtención de bioetanol, mientras que en la otra se presenta uno para la generación de ácido lignosulfónico y lignosulfonatos. Por lo tanto, este trabajo se orienta en demostrar que es posible producir un mayor número de productos, sin detrimento de sus rendimientos y generando cantidades menores de efluentes, comparado con otros procesos, a partir de materia lignocelulósica, como la madera teca. Asimismo, con la elaboración de balances de materia del proceso, estos deben permitir encontrar aspectos que lo mejoren, en términos de menor consumo de materias primas y menor generación de efluentes, sin afectar los rendimientos del conjunto de productos. Como consecuencia, se realiza el análisis de los rendimientos del proceso, en cuanto al aprovechamiento efectivo de la materia que utiliza, justificando su importancia y efectividad con la obtención de distintos productos de interés comercial, con pérdidas mínimas, de tal forma que pueda ser llevado a nivel de planta piloto e incluso a nivel industrial.

1.2 Hipótesis.

Dada la versatilidad y flexibilidad que presentan los procesos de biorefinación, mediante el “Proceso de biorefinación de residuos y materiales lignocelulósicos”, será posible producir de forma integrada celulosa, lignosulfonato de sodio, xilosa y fosfato de calcio, con rendimientos superiores a otros procesos del mismo campo de estudio.

¹ Hernández et. al., patente N° WO 2018/004327 A1, Proceso de tratamiento ácido en fase gas de materiales lignocelulósicos, y solicitud de patente MX/a/2018/010702, Proceso de producción de ácido lignosulfónico y lignosulfonatos.

1.3 Objetivos.

1.3.1 Objetivo general.

- Evaluar los rendimientos de producción del conjunto de productos obtenidos del Proceso de biorefinación de residuos y materiales lignocelulósicos desarrollado en la UNAM. Realizar la evaluación, a partir de resultados experimentales, de rendimiento para celulosa, lignosulfonato de sodio, fosfato de calcio y xilosa. Establecer los rendimientos en términos de los tres principales componentes de la biomasa: celulosa, hemicelulosa y lignina, para lo cual es indispensable elaborar los balances de materia por cada polímero natural presente en la madera teca y por cada reactivo adicional necesario.

1.3.2 Objetivos particulares.

- Hacer un análisis comparativo con otros procesos de biorefinación, en términos de rendimientos de producción obtenidos y grado de aprovechamiento de la biomasa lignocelulósica empleada.
- Llevar a cabo un análisis del proceso mencionado, mediante los resultados de los balances de materia elaborados, con la finalidad de encontrar áreas del proceso susceptibles de mejora, así como para disminuir el consumo de agua y la generación de efluentes, y sugerir los cambios pertinentes.

2. Antecedentes.

2.1 Perspectiva actual sobre el uso de combustibles fósiles y derivados del petróleo.

Actualmente se vive en un mundo globalizado, donde día a día la población va en aumento, al igual que la demanda de recursos necesarios para cubrir sus necesidades y tener acceso a una mejor calidad de vida. Para lograr esto, se han desarrollado una gran cantidad de tecnologías a nivel industrial que permiten obtener productos y energía de distintas fuentes. Uno de los sectores más importantes y representativos es el de la industria del petróleo y sus derivados, el cual año con año aumenta la cantidad necesaria de materia prima para cubrir la demanda de productos. Sin embargo, esto se ve amenazado por la limitada disponibilidad de reservas de petróleo: al ser un recurso no renovable, se llegará al punto donde prácticamente ya no quede nada. Aunado a esto, su extracción y procesamiento generan una gran cantidad de daños ambientales, sin mencionar el impacto generado por los productos obtenidos, ya sea por la quema de combustibles (generadores de gases tóxicos y de efecto invernadero) o por la gran cantidad de desechos sólidos generados (plásticos, principalmente). Justamente la generación de residuos sólidos representa uno de los principales problemas a los que se enfrenta el mundo. Usualmente este tipo de residuos tiene dos destinos finales: mantenerlos almacenados en basureros, donde por su naturaleza tardan años en ser degradados, o también son quemados, utilizando recursos energéticos disponibles y al mismo tiempo generando contaminantes que son liberados indiscriminadamente hacia el ambiente.

La preocupación sobre disminuir y revertir el daño ambiental ha tomado gran relevancia a nivel mundial, donde cada vez se generan más políticas y regulaciones encaminadas a estos fines. Sin embargo, parece no ser suficiente, aunque los esfuerzos son cada vez mayores para lograr una concientización e

involucramiento de todos los sectores sociales. Así es cómo, poco a poco, términos como la “sustentabilidad” tienen mayor presencia en todas partes.

Una de las principales estrategias propuestas para lograr disminuir el impacto ambiental es la sustitución del petróleo y sus derivados por materias primas que no sólo sean renovables, sino que además no generen un impacto negativo a lo largo de toda la cadena de producción. Debido a esto, la investigación y el desarrollo tecnológico han dado pasos agigantados para encontrar soluciones adecuadas. Entre ellas, se ha propuesto la utilización de distintos residuos como materias primas, logrando que no sólo se disminuya la cantidad de residuos sólidos, sino que además se obtenga un beneficio a partir de ellos. Esta alternativa es clave para generar un cambio hacia la sustentabilidad; no obstante, el desarrollo de nuevos procesos que cumplan con todas las expectativas aumenta la dificultad. Una de las principales razones es la variabilidad tanto en composición como en cantidades disponibles de cada uno de los tipos de residuos, ya sean residuos agroindustriales, residuos alimenticios, papel, plásticos, resinas, metal, vidrio, aguas residuales, entre muchos otros. Otra pieza clave para estos nuevos procesos es la recuperación, separación, clasificación y acondicionamiento de cada uno de ellos, donde lo ideal sería tener una tecnología que permita su procesamiento, independientemente del tipo de residuo, omitiendo así su separación y clasificación.

Estos procesos son llamados de forma general como procesos de biorefinación, término que se ha ido acuñando a lo largo de los años y se va adaptando de acuerdo con los avances y enfoques que se tienen. La biorefinación toma los elementos clave de la sustentabilidad y la economía circular como base para disminuir el impacto ambiental, donde se combinan aspectos sociales, tecnológicos, económicos e ingenieriles para reducir el daño ambiental producido por las actividades industriales y sus productos, en la mayor medida posible, mediante actividades como:

- Generar cero residuos o la menor cantidad posible, disminuyendo además la emisión de contaminantes.

- Utilizar residuos como materia prima para obtener productos de valor agregado que satisfagan la demanda y necesidades.
- Hacer análisis de ciclo vida de los productos, asegurando el reciclado, reuso y/o reformación de éstos una vez desechados, o en su defecto, asegurar su biodegradación.

La importancia de las biorefinerías reside básicamente en la utilización de residuos para la generación de biomateriales y bioenergía, mediante procesos de vanguardia tecnológica que contribuyan a su vez a disminuir la dependencia del petróleo y sus derivados, aminorando asimismo el daño ambiental causado por los procesos convencionales utilizados en esa industria. Debido a esto, es imprescindible impulsar la investigación en este campo, donde más que una inversión que genere un bien económico, debe considerarse como una inversión para el bien social presente y futuro.

2.2 Biorefinación: aprovechamiento de la biomasa.

Durante los últimos años se ha comenzado a hablar sobre procesos de biorefinación para el aprovechamiento de residuos, los cuales buscan disminuir el uso y la dependencia de los combustibles fósiles para la generación de energía y materiales, generando alternativas sustentables que además ayuden a disminuir, e incluso revertir, el impacto ambiental que se ha producido a raíz del desarrollo tecnológico y la creciente demanda de recursos, principalmente por el aumento desmedido de la población mundial. No obstante, el concepto de biorefinación lleva varias décadas gestándose y se ha ido modificando de acuerdo con el enfoque y las circunstancias de cada época y lugar, estando siempre en constante desarrollo.

Las fábricas de papel pueden considerarse como las primeras biorefinerías establecidas, donde básicamente se utilizaba madera para la obtención de fibras de celulosa mediante la eliminación de los demás componentes. De estos residuos, la lignina era quemada para cubrir los requerimientos energéticos del proceso. Esta industria fue de las pioneras para generar el concepto de

biorefinación. Posteriormente, en la década de 1970, hubo una crisis de combustibles, con lo que se tuvo la necesidad de buscar algún reemplazo para éstos. Comenzó a cobrar interés la búsqueda de alternativas para la obtención de combustibles, de tal forma que el uso del petróleo se redujera considerablemente y a su vez la emisión de gases de efecto invernadero como el CO₂. Esta búsqueda llevó a la investigación e implementación de procesos que utilizaban biomasa comestible de la cual, al ser fraccionada, se obtenían compuestos que podían ser procesados, de tal forma que se generara un sustituto de la gasolina u otros combustibles fósiles. Estados Unidos y Brasil comenzaron a utilizar caña de azúcar como materia prima para producir bioetanol, mientras que países en Europa utilizaron canola para obtener biodiésel y residuos forestales para la producción de metano (Chen, 2015). Esto dio pie a que se profundizara en la investigación y desarrollo de tecnologías multidisciplinarias para el aprovechamiento de biomasa, ya sea comestible o residual.

Si bien esto impulsó el desarrollo de nuevos procesos que utilizan materias primas diferentes a las convencionales, el enfoque aún no era del todo adecuado. La principal característica en común de los enfoques señalados anteriormente es que la producción estaba dirigida a un solo producto, mientras que la materia no aprovechada usualmente era quemada para cubrir demandas energéticas, cerrando la puerta a la oportunidad de obtener un mayor beneficio, con la generación de otros productos de valor agregado, provenientes de la misma materia prima. Las biorefinerías con este esquema de producción son conocidas comúnmente como biorefinerías tradicionales.

Sin embargo, a pesar del éxito potencial de este tipo de plantas procesadoras, había un gran problema en común: la inversión inicial y los costos de operación eran sumamente elevados, mientras que la obtención de un solo producto resultaba muy poco rentable. Además, los biocombustibles producidos no podían reemplazar completamente a los combustibles fósiles, sino que su uso debía ser en mezclas de ambos para obtener un beneficio energético comparable; aunado a lo anterior, la disponibilidad de biomasa variaba bastante y no siempre se tenía

una cantidad suficiente disponible para cubrir los volúmenes de producción deseados. Por estas y otras razones, los procesos de biorefinación comenzaron a tomar un nuevo camino.

Las nuevas tecnologías comenzaron a enfocarse en el desarrollo de procesos que fueran más flexibles en cuanto al tipo y la cantidad de materia prima procesada, de tal suerte que la producción no se viera limitada por su disponibilidad. Pero el punto más importante a considerar fue el siguiente: la biomasa debía ser aprovechada al máximo, generando la menor cantidad de residuos, o preferiblemente no generar ninguno, y así tener no sólo un producto, sino una gran variedad de ellos: productos de mayor valor agregado, lo cual impactaría directamente en un aumento de la rentabilidad y una mayor disminución del impacto ambiental. Esta perspectiva está basada en la similitud con los procesos convencionales para refinación del petróleo, como se muestra en la figura 2.1, donde cada una de las fracciones es procesada para obtener una gran variedad de productos, ya sea como productos finales o como intermediarios que son utilizados para la obtención de una gama más amplia de productos, siendo este el mismo enfoque que se aplica a las biorefinerías.

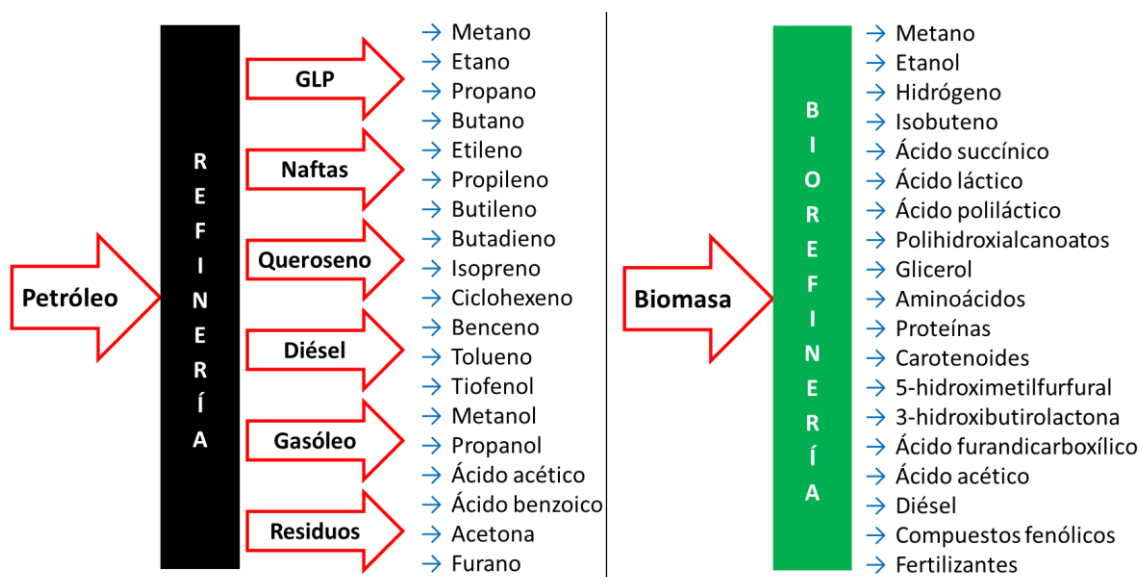


Figura 2.1. Analogía entre una refinería tradicional y una biorefinería (adaptado de Aresta et. al. 2012).

Como consecuencia, las biorefinerías que siguen este rumbo son llamadas biorefinerías integradas. Por lo tanto, en la actualidad se han acuñado conceptos sobre biorefinación más enfocados al contexto de las biorefinerías integradas. En la figura 2.2 se muestra un esquema simple que compara el enfoque de una biorefinería integrada, donde se aprovecha al máximo la biomasa empleada, obteniendo la mayor cantidad de productos, con respecto a las biorefinerías tradicionales.



Figura 2.2. Comparación entre el enfoque de una biorefinería tradicional (izquierda) y una biorefinería integrada (derecha) (adaptado de Aresta et. al. 2012).

Es así como la biorefinación puede definirse como el conjunto multidisciplinario de procesos integrados para la transformación de biomasa de manera eficiente, mediante el uso de diferentes tecnologías, para la obtención de bioproductos de valor agregado que son comerciables, asegurando la sustentabilidad a lo largo de toda la cadena de valor y el ciclo de vida de los productos. Los bioproductos pueden clasificarse en:

- Biomateriales: plataformas químicas y materiales en general, entendiendo plataforma química como el conjunto de sustancias y compuestos que son susceptibles a transformaciones químicas para la generación de otros productos de interés y de mayor valor agregado.
- Bioenergía: biocombustibles que son utilizados para la generación de calor, potencia y energía en general.

Bajo esta definición, la biorefinación busca diseñar procesos altamente eficientes que beneficien a los productores de la biomasa, a la industria procesadora, al

ambiente y al consumidor final. Debido a esto, se han establecido algunas características principales que se espera que toda biorefinería tenga para asegurar que esto se cumpla:

- ✓ Los procesos deben ser eficientes, adaptables y flexibles para las distintas fuentes de biomasa disponibles.
- ✓ Asegurar una logística adecuada para la rotación de cultivos y durante toda la cadena de valor, además de hacer análisis y consideraciones sobre el ciclo de vida de los productos.
- ✓ Mejorar los procesos de pretratamiento existentes o buscar nuevas alternativas, de tal forma que se facilite el posterior procesamiento de la biomasa.
- ✓ Integrar procesos catalíticos, ya sea de forma homogénea, heterogénea y/o enzimática, además de contar con procesos adecuados para la separación y recuperación posterior.
- ✓ Considerar una amplia gama de productos de valor agregado para nichos de mercado específicos y aplicaciones que requieran altos volúmenes de producción, asegurando una demanda continua.
- ✓ No generar ningún tipo de desperdicio, o en su defecto, que la cantidad sea mínima, además de minimizar también las emisiones de gases de efecto invernadero y cualquier otra forma de contaminación derivada de los procesos.
- ✓ Enfocar los procesos a la obtención de productos con características específicas (de calidad), partiendo desde la consideración de la biomasa más adecuada para este fin.

El último punto resalta la importancia de conocer las características y composición de la biomasa de partida. El término “biomasa” es ampliamente utilizado cuando se habla de biorefinación. De forma concisa, la biomasa es toda materia orgánica que hace uso de recursos como aire, agua y tierra para su crecimiento, siendo la fotosíntesis el proceso bioquímico fundamental para esto. La biomasa comprende una extensa variedad de materiales como son: todo tipo de plantas, residuos

agrícolas, residuos forestales, entre otros. Y dadas sus características y diversidad, el interés que ha generado se debe a su versatilidad para su conversión en una amplia variedad de productos y su posibilidad de reciclado, además de que su síntesis, gracias a la fotosíntesis, utiliza dióxido de carbono, el cual será generado una vez sea utilizada y desechada después del procesamiento; de ahí el interés para la disminución de contaminantes y residuos. Y la característica principal es que es un recurso renovable, completamente contrastante con el petróleo, el cual cuenta con reservas limitadas.

Como consecuencia de la diversidad de biomasa disponible y los procesos desarrollados para su conversión, existen distintas clasificaciones para las biorefinerías, basadas en diferentes perspectivas. En la figura 2.3 se muestran algunas clasificaciones que se han sugerido para los diferentes tipos de biorefinerías, dependiendo de aspectos como la biomasa empleada, el tipo de tecnología integrada o el tipo de proceso utilizado, entre otros.

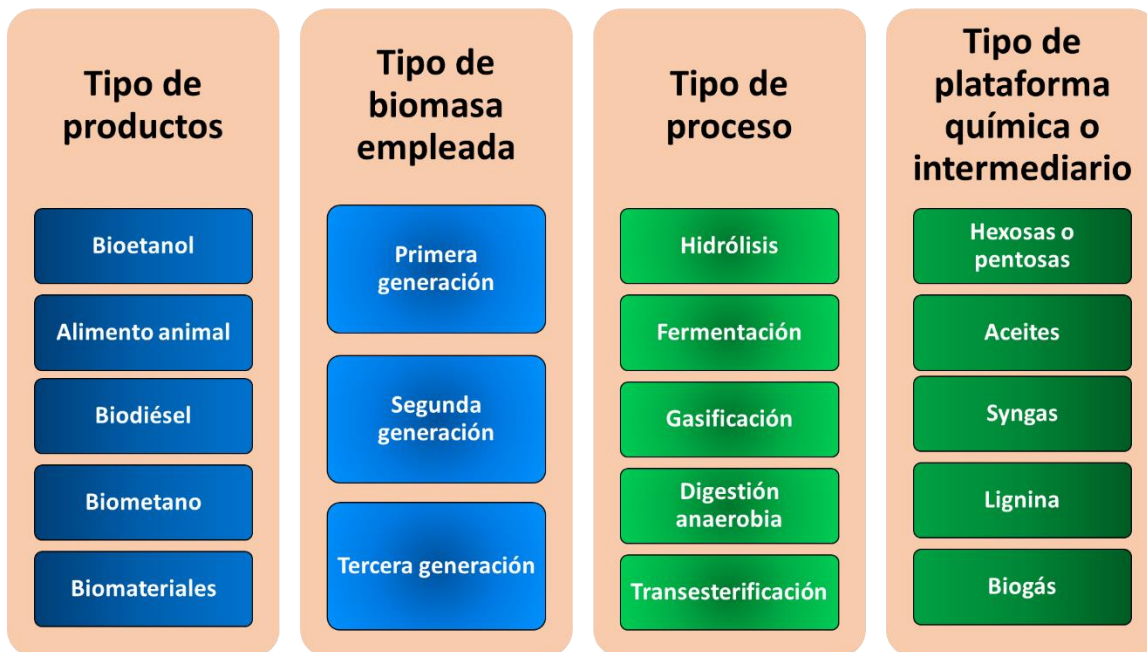


Figura 2.3. Clasificaciones representativas de las biorefinerías.

Estos son sólo algunos ejemplos, aunque las clasificaciones pueden variar e irse modificando o haciéndose más específicas de acuerdo con lo que más convenga, añadiendo el hecho de que la complejidad de estas plantas cada vez es mayor.

2.3 Procesos de biorefinación de primera, segunda y tercera generación.

Existe una clasificación muy importante que es usada ampliamente para los procesos de biorefinación, basada en el tipo de biomasa empleada: procesos de primera, segunda o tercera generación.

2.3.1 Procesos de primera generación.

La tecnología empleada para este tipo de procesos tiene la característica principal de que su materia prima es biomasa comestible. Una de las principales fuentes son cultivos agrícolas que incluyen maíz, caña de azúcar, remolacha azucarera o trigo, por mencionar algunos ejemplos. Sin embargo, existe gran controversia sobre el uso de materia comestible para este tipo de fines, ya que algunas consecuencias de utilizar ampliamente estas tecnologías son:

- ✗ Aumentar los precios de estos alimentos, ya que habría una competencia en la producción de los cultivos para consumo animal y/o humano y el uso para la producción de biocombustibles. Esto afectaría principalmente a regiones menos desarrolladas puesto que, en su mayoría, este tipo de productos son de consumo básico.
- ✗ Daño a tierras de cultivo por erosión y uso de fertilizantes debido el aumento en el volumen de producción y su uso ininterrumpido.
- ✗ Aumento en el abastecimiento de agua para riego, a pesar de las cada vez más escasas fuentes subterráneas de suministro.
- ✗ Destrucción de una mayor cantidad de zonas naturales (como bosques) para acondicionarlas como tierras de cultivo.

Cabe señalar que, a pesar de los inconvenientes que derivan de este tipo de procesos, también existen ventajas de su uso:

- ✓ Las tecnologías para estos procesos son más maduras, debido a que llevan un mayor tiempo siendo desarrolladas.
- ✓ Los procesos de fermentación de este tipo de biomasa se llevan a cabo más fácilmente, con un menor requerimiento de pretratamientos.

- ✓ Los rendimientos de producción son elevados.

Aun así, la controversia continúa y resulta claro que, aunque económica y tecnológicamente son viables, sociopolíticamente no lo son, y esto generó que a través de los años se buscaran nuevas alternativas que sustituyan el uso de esta biomasa como materia prima.

2.3.2 Procesos de segunda generación.

Este enfoque se basa en la utilización de residuos agroindustriales y forestales como materia prima: biomasa lignocelulósica. Entre este tipo de materia se encuentran residuos de madera, de alimentos y/o de plantas y cultivos. Entre las principales ventajas del uso de esta biomasa como alternativa son:

- ✓ No existe competencia con la producción de alimentos.
- ✓ Aprovechamiento de residuos para obtener productos de mayor valor agregado.
- ✓ Disminución en la emisión de dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero, ya que estos residuos suelen ser quemados para la producción de energía.

Claramente el panorama para este tipo de procesos es muy favorable, especialmente porque no existe la controversia que estigmatiza a los procesos de primera generación. Sin embargo, existen inconvenientes que impiden su implementación de forma que sustituya por completo a los combustibles fósiles. Entre ellos se encuentran:

- × Tecnologías menos desarrolladas debido a su relativo corto tiempo de vida y una mayor complejidad de la biomasa empleada.
- × La abundancia de los residuos de este tipo son variables; dependen principalmente de la temporada del año.
- × Su procesamiento es más complicado y suelen requerir uno o varios pretratamientos para un mejor aprovechamiento.

Es por esto por lo que este tipo de tecnologías aún no han sido implementadas tan ampliamente, aunque ya existen plantas establecidas que los utilizan.

Desde hace unos años ha habido un gran auge en los proyectos de investigación enfocados en estos procesos, de tal forma que se cuente con bases sólidas y eficientes para el procesamiento y máximo aprovechamiento de esta biomasa, obteniendo una gran variedad de procesos que además sean flexibles con la cantidad y tipo de materia prima utilizada, logrando que se superen todas las limitaciones planteadas y cualquier otra que se presente.

Y aunque los procesos de segunda generación prometen beneficios más amplios que los de primera generación, no necesariamente deben descartarse estos últimos. Dado que la abundancia de biomasa lignocelulósica es variable, no es completamente favorable depender de ellos. Esto sugiere que podrían crearse procesos y estrategias que integren ambos tipos de procesos, asegurando la disponibilidad de materia prima sin importar la temporada, y a la vez evitar comprometer la disponibilidad y abastecimiento de alimentos, además de asegurar beneficios económicos, sociales y ambientales. No obstante, un enfoque diferente ha llamado la atención de la comunidad científica en cuanto a este respecto, y se han continuado investigando fuentes confiables y eficientes que ayuden a disminuir o sustituir a la biomasa lignocelulósica: biomasa acuática.

2.3.3 Procesos de tercera generación.

Estos procesos se enfocan en la utilización de biomasa acuática, esencialmente algas, para la producción de biocombustibles y otros productos de mayor interés. Tanto las macroalgas como las microalgas son organismos fotosintéticos que no requieren de condiciones complejas para su crecimiento, durante el cual producen compuestos como proteínas, lípidos y carbohidratos en cantidades considerables, los cuales pueden ser aprovechados para la obtención de otro tipo de productos, con el mismo enfoque de las otras dos generaciones de procesos.

Algunas ventajas de esta nueva generación en procesos de biorefinación son:

- ✓ No existe competencia con la producción de alimentos o tierras de cultivo.
- ✓ Los tiempos de producción pueden ser considerablemente más cortos con respecto a las demás biomásas empleadas.

No obstante, estas tecnologías son más recientes que sus predecesoras y requieren aún de bastante investigación antes de poder llevarse a cabo a gran escala de forma económicamente viable. Sin embargo, su potencial es bastante prometedor y ya existe una gran variedad de líneas de investigación enfocadas en estos procesos.

2.4 Composición y características de la biomasa lignocelulósica.

La gran mayoría de procesos de biorefinación que se han desarrollado y que siguen en desarrollo en la actualidad son de segunda generación, por lo que resulta imprescindible conocer la composición y características de la biomasa lignocelulósica.

Una clasificación general pero útil para esta biomasa es la siguiente: madera blanda, madera dura y residuos agrícolas y herbáceos. La madera blanda incluye aquella de árboles como abeto y pino; por otra parte, la madera dura incluye árboles como roble, eucalipto, abedul, álamo y maple; finalmente, entre los residuos agrícolas se tiene paja de trigo, rastrojo y olote de maíz, bagazo de caña de azúcar, entre otros.

De forma simple, se considera que la biomasa lignocelulósica se compone en su mayoría de tres polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina. La cantidad de cada uno de ellos es variable dependiendo de distintos factores. Uno de ellos es el tipo específico de planta o cultivo del que proviene, ya que cada uno de los polímeros se forma en la pared celular, dándole estructura y rigidez, siendo la lignina el principal responsable de esto, además de proveer protección contra las condiciones y agentes externos, lo cual varía de acuerdo con la especie y el entorno. Otro factor importante son las condiciones de crecimiento, donde la cantidad de agua, nutrientes recibidos y condiciones ambientales juegan un papel fundamental.

Sin embargo, se han determinado cantidades relativas generales para cada uno de ellos: celulosa entre 30-50%, hemicelulosa con 15-35% y lignina 10-30%, con lo que se constituye entre 80-85% del total de masa seca. La cantidad restante está distribuida entre compuestos muy diversos (extraíbles) y minerales (no extraíbles), los cuales no suelen ser considerados para la obtención de productos de mayor valor agregado en los procesos de biorefinación.

A continuación, en la tabla 2.1, se muestran algunos ejemplos de composición en base seca para distintos tipos de maderas y residuos agrícolas, comúnmente utilizados para procesos de biorefinación.

Tabla 2.1. Composición de algunos tipos de biomasa utilizada en procesos de biorefinación (Karimi, 2015).

Tipo de biomasa	% base seca		
	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina
Pino	40-46	21-31	27-29
Roble	45	24	24
Eucalipto	45-48	13-19	27-31
Maple	44-46	17-23	23-24
Paja de trigo	33-50	24-36	9-17
Rastrojo de maíz	34-36	22-29	7-20.2
Bagazo de caña de azúcar	40-41	27-38	10-20

Como puede observarse, los distintos tipos de madera contienen una mayor cantidad de lignina con respecto a los residuos agrícolas, lo cual se compensa con una mayor cantidad de hemicelulosa en éstos últimos; justamente este tipo de variaciones son un factor determinante para la elección del tipo de biomasa y proceso que se deseen emplear para su conversión, ya que de ello dependen los productos que puedan obtenerse y el volumen de producción, además de imponer el tipo de tecnología necesaria para este fin.

Algunas de las principales características que se consideran imprescindibles de la biomasa lignocelulósica son las siguientes:

- ✓ Es materia renovable debido a su continua producción a partir de la radiación solar y la fotosíntesis, además puede biodegradarse y reingresar al ciclo.
- ✓ Es ampliamente disponible, con una estimación de 2×10^{11} toneladas producidas por año (Chen, 2015).
- ✓ Al ser una fuente de carbono, actúa como una alternativa adecuada para disminuir la dependencia del petróleo y sus derivados, reduciendo además la emisión de gases como CO_2 , SO_2 y otros contaminantes.
- ✓ La humedad es un factor importante en su desempeño, ya que gracias a los grupos funcionales presentes en su estructura existe una alta afinidad por retener agua mediante puentes de hidrógeno.

Una característica adicional que resulta imprescindible considerar para el procesamiento de la biomasa lignocelulósica es su naturaleza porosa. Durante el procesamiento, por lo general, se tienen tres fases presentes en el sistema: la biomasa (medio poroso), un gas y un líquido. Esto muestra la importancia de considerar el flujo de los fluidos utilizados, dependiendo de las condiciones de operación, a través del medio poroso que compone a la biomasa, así como las características fisicoquímicas de éstos y de la biomasa misma.

A continuación se muestra una descripción de cada uno de los principales polímeros que componen a la biomasa lignocelulósica.

2.4.1 Celulosa.

La celulosa es un homopolímero lineal de cadena larga y estructura cristalina formado por unidades de D-glucosa, unidas entre sí por enlaces β -1,4 glucosídicos, como puede observarse en la figura 2.4. Cada unidad presenta tres grupos hidroxilo que ayudan a formar puentes de hidrógeno inter e intramoleculares, lo cual contribuye a la alta cristalinidad formando estructuras tridimensionales. Estas interacciones tan fuertes tienen gran influencia en las

propiedades de la celulosa: los tres grupos hidroxilos son reactivos, lo cual genera interés para la obtención de otros productos mediante modificación química; su solubilidad es muy baja en una gran variedad de disolventes, excepto en aquellos fuertemente apróticos, así como en ácidos y álcalis fuertes; además es relativamente resistente a agentes oxidantes.

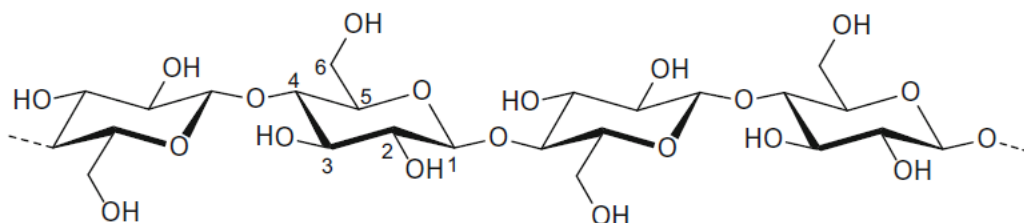


Figura 2.4. Estructura de la celulosa.

Algunos autores consideran más correcto que la unidad repetitiva de la celulosa es la celobiosia, el dímero de la glucosa (Zugenmaier, 2001; Horn et al., 2012; Glasser et al., 2012; citados por Machmudah, 2017). Se ha determinado que las cadenas de celulosa nativa (de origen vegetal) están compuestas de 1,000 a 30,000 unidades, mientras que celulosa obtenida por distintos métodos de aislamiento presentan valores entre 800 a 3,000 unidades. Esto muestra que el polímero es polidisperso, lo cual depende esencialmente de la biomasa de origen.

Debido a que es un polímero que puede describirse como proveniente de un proceso de policondensación, los extremos de cada cadena son diferentes entre sí. Uno de ellos es no reductor: posee un carbono anomérico que está comprometido con la formación del enlace glucosídico, manteniendo una estructura cíclica. El otro extremo es considerado reductor, puesto que la estructura cíclica del hemiacetal se encuentra en equilibrio con la forma abierta que presenta al grupo aldehído.

A pesar de que la celulosa es un homopolímero lineal, se ha encontrado mediante análisis de difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear (RMN) que el polímero tiene polimorfos, es decir, presenta distintas estructuras cristalinas. Los polimorfos de la celulosa se clasifican de la siguiente manera: celulosa I α , I β , II, III $_I$, III $_{II}$, IV $_I$ y IV $_{II}$. La celulosa proveniente de materia vegetal consiste

principalmente de celulosa I α , mientras que la forma I β predomina en aquella producida por organismos primitivos. Sin embargo, la celulosa II es la más estable termodinámicamente; ésta puede obtenerse irreversiblemente a partir de celulosa I mediante procesos de regeneración de celulosa disuelta o de mercerización. Al obtener esta forma no sólo se mejora la estabilidad, sino que además la calidad de las fibras aumenta, por lo que esta es la forma producida comercialmente.

2.4.2 Hemicelulosa.

La hemicelulosa es un heteropolímero complejo, ramificado y de estructura amorfa. Sus unidades monoméricas son azúcares de cinco y seis carbonos como xilosa, manosa, glucosa, arabinosa, fructosa, ramnosa y galactosa; también se encuentran algunos urónidos como ácido glucurónico y ácido galacturónico. Sin embargo, la cantidad de cada unidad varía de acuerdo con la biomasa de origen, aunque usualmente la xilosa es la más abundante de todas. La figura 2.5 muestra un ejemplo de la estructura que puede presentarse en la hemicelulosa, aunque esta varía dependiendo de las unidades que la conformen, como se mencionó anteriormente.

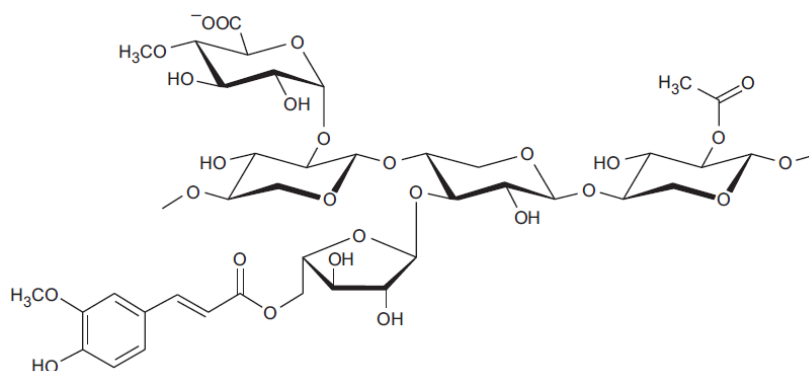


Figura 2.5. Estructura parcial típica de la hemicelulosa (Machmudah, 2017).

Cuando la hemicelulosa es sometida a procesos de hidrólisis se pueden obtener oligómeros, a los cuales se les denomina xilanos de forma general, aunque pueden encontrarse otras clasificaciones de acuerdo con su estructura, esencialmente por el monómero mayoritario.

Las cadenas de hemicelulosa consisten de 50 a 200 unidades monoméricas que se unen por enlaces β -1,4 glicosídicos, un tamaño considerablemente menor que el de la celulosa. Es de estructura lineal que presenta un gran número de ramificaciones, aunque éstas son cortas. Las cadenas del polímero se relacionan entre sí por medio de interacciones covalentes y puentes de hidrógeno.

Debido a la heterogeneidad y relativa aleatoriedad en la distribución de los monómeros que la conforman, existen diferencias estructurales en el polímero que han llevado a clasificar distintos tipos de hemicelulosas de acuerdo con la distribución de las unidades.

2.4.3 Lignina.

La lignina es el polímero más complejo de los tres principales constituyentes de la biomasa lignocelulósica. Es un polímero amorfo que no presenta una unidad repetitiva definida, aunque se ha establecido que está compuesta por unidades fenólicas. Las cadenas de lignina son bastante largas, presentando pesos moleculares muy elevados. Además, a lo largo de las cadenas se presentan entrecruzamientos que dan forma a la estructura macromolecular compleja. Su principal función es brindar fuerza, rigidez y protección a la materia vegetal en su pared celular, además de contribuir al transporte de agua y nutrientes.

De forma simple, se dice que la lignina está constituida por unidades de fenilpropano sustituidas por grupos hidroxilo y metoxilo, unidas entre sí por enlaces éter acilglicerol. No obstante, estudios más a fondo han propuesto que la estructura puede estar constituida por monómeros denominados monolignoles (Karimi, 2015), derivados de alcoholes aromáticos de estructura muy similar, comúnmente denominados por letras: siringil (S), guayacil (G) y p-hidroxifenil (H), provenientes del alcohol sinapílico, alcohol coniferílico y alcohol p-cumarílico, respectivamente, cuyas estructuras pueden apreciarse en la figura 2.6. Gracias a esto, la caracterización de las diferentes ligninas suele hacerse con respecto a la abundancia relativa que hay de cada una de estas unidades, sin lo cual sería muy complicado debido a la gran polidispersidad del polímero. Aun así, también se ha

reportado que existen fragmentos incompletos de cada una de ellas dentro de la estructura.

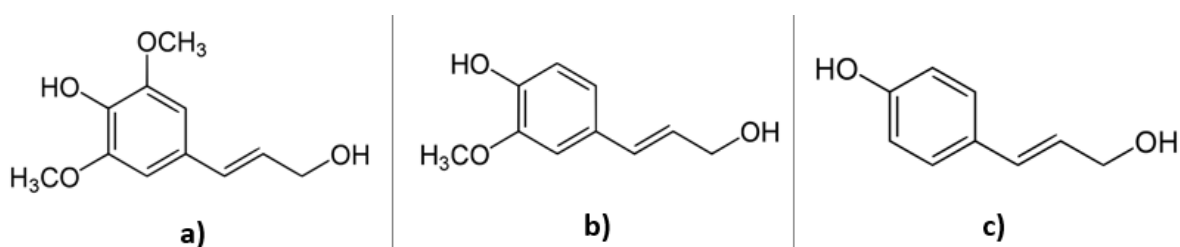


Figura 2.6. Alcoholes originarios de las unidades monolignólicas: a) sinapílico, b) coniferílico y c) p-cumarílico.

Merece la pena señalar que, gracias a la estructura poliaromática presente en la lignina, como se aprecia en el ejemplo de estructura mostrado en la figura 2.7, resulta de gran interés el uso del polímero debido a su semejanza con compuestos como benceno, tolueno y xileno, los cuales podrían obtenerse mediante procesos de ruptura de las cadenas, contrastando con su obtención tradicional a partir del petróleo. También podrían obtenerse otro tipo de hidrocarburos y compuestos aromáticos, con lo cual se lograría disminuir la dependencia a los combustibles fósiles, teniendo a la lignina como alternativa sustentable para su obtención.

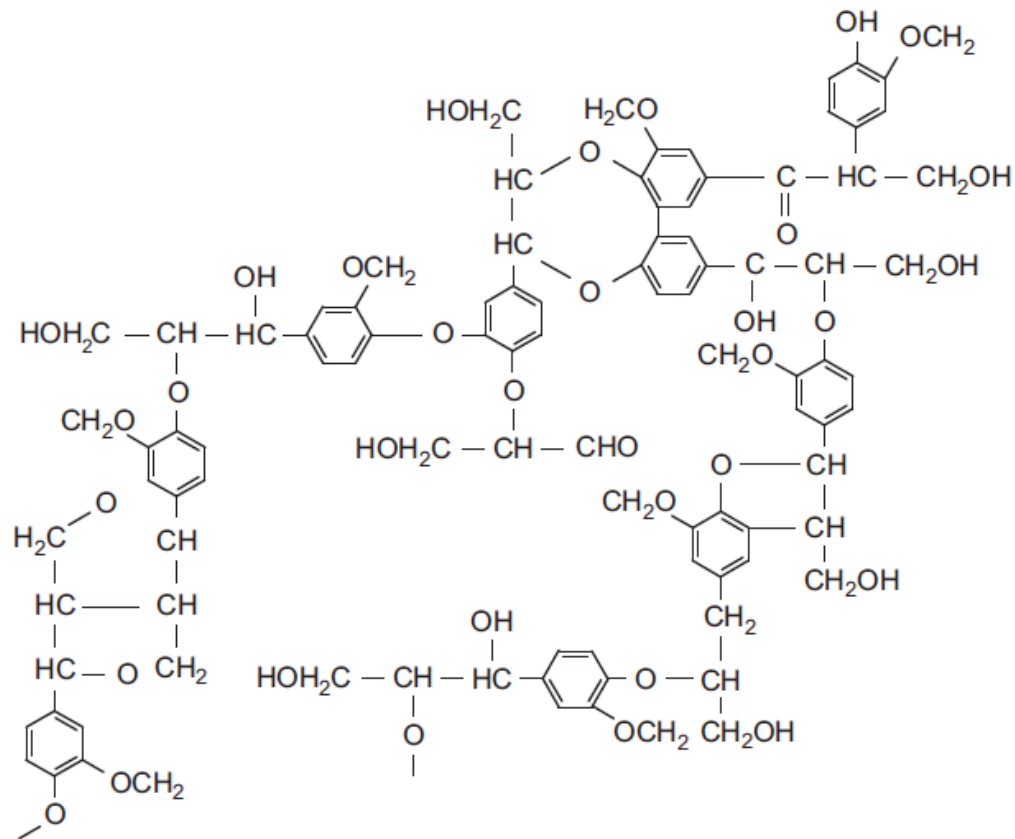


Figura 2.7. Estructura parcial de la lignina (Machmudah, 2017).

2.5 Naturaleza recalcitrante de la biomasa lignocelulósica: importancia de los procesos de pretratamiento.

La complejidad de los procesos de biorefinación de segunda generación con respecto a los de primera generación es considerablemente mayor debido a las características de la biomasa lignocelulósica: su naturaleza es altamente recalcitrante debido a su composición, lo cual genera complicaciones para el fraccionamiento y procesamiento de sus componentes. Esta cualidad es inherente a esta biomasa, ya que justamente son estas características las que le permiten a las plantas y cultivos protegerse de agentes externos y resistir a las condiciones del medio circundante.

Una definición simple dice que la recalcitrancia de la biomasa es “la resistencia colectiva que ponen las plantas y materia vegetal a la deconstrucción por

microbios y enzimas” (Himmel, 2008, p. 1). Sin embargo, de una forma más específica, el término puede hacer referencia a la resistencia de la biomasa durante las diferentes etapas de biorefinación a ser afectada o modificada por agentes externos como microorganismos y enzimas, considerando una perspectiva biológica y anatómica. Esta resistencia se debe a distintos factores que involucran a los polímeros predominantes en la estructura de la pared celular, así como pequeñas cantidades de proteínas, pectinas y minerales, donde la distribución y las interacciones inter e intramoleculares entre ellos influyen fuertemente esta característica.

Análisis estructurales sugieren, de forma simple, que las cadenas de celulosa forman macro y microfibrillas que interactúan fuertemente entre sí mediante puentes de hidrógeno, lo cual brinda alta cristalinidad al arreglo; posteriormente, las fibrillas son rodeadas por una matriz no cristalina formada por las cadenas de hemicelulosa, proteínas y pectinas, las cuales interactúan de igual forma por medio de puentes de hidrógeno entre sí y con la celulosa. En la parte más externa se forma una matriz compleja por interacciones covalentes entre la lignina, la matriz anteriormente mencionada y proteínas, resultando en una matriz hidrofóbica con entrecruzamientos y de poros muy pequeños, alrededor de 5 a 20 nm de diámetro. Además, esta matriz externa presenta una solubilidad muy limitada que sólo puede ser afectada por condiciones severas de procesamiento, lo cual puede generar degradación de los polisacáridos y la formación de productos indeseados que inhiban etapas posteriores del proceso.

Lo anterior puede resumir las causas de la recalcitrancia de esta biomasa en distintos aspectos:

- La composición y el arreglo de la pared celular, lo cual depende a su vez del tipo de biomasa.
- La resistencia desde el exterior que brinda el arreglo de la lignina con los demás constituyentes, previniendo la entrada de agentes externos como enzimas.
- La alta cristalinidad de las macro y microfibrillas de celulosa.

Debido a esto se han desarrollado estrategias para mejorar los procesos de biorefinación, desarrollando una gran variedad de procesos denominados pretratamientos.

2.5.1 Procesos de pretratamiento de la biomasa.

Los procesos de pretratamiento de la biomasa buscan facilitar la separación y posterior procesamiento de cada uno de los componentes para la obtención de intermediarios y/o productos finales de alto valor agregado. Esto se hace mediante la modificación de la estructura de la pared celular para disminuir su recalcitrancia. Sin embargo, no existe un pretratamiento universal que resulte totalmente eficiente para todo tipo de biomasa, debido a la gran diversidad de ésta. Es por esto por lo que a lo largo de los años se han desarrollado diversos pretratamientos con diferentes enfoques, de acuerdo con el tipo de biomasa a utilizar y el posterior uso que se le desee dar. Entre los principales objetivos que persiguen los pretratamientos se encuentran:

- Aumentar el área superficial accesible: esto permite una mejor interacción entre la biomasa y las sustancias y agentes utilizados para el procesamiento, así como una mejora en la transferencia de masa y energía.
- Disminuir la cristalinidad de la celulosa, ya que las fuertes interacciones que la forman complican su procesamiento.
- Disminuir las interacciones entre los polímeros, principalmente las que forman las matrices de hemicelulosa y lignina que protegen a la celulosa, dejándola así disponible para procesar.
- Separar la mayor cantidad de lignina posible, ya que es el componente más resistente a la degradación y modificación.

Aun así, todos los pretratamientos tienen características en común que se espera que cumplan para asegurar un beneficio para el proceso global. Algunas de estas son:

- ✓ Utilizar condiciones lo más suaves posible, pero altamente eficientes, para superar la naturaleza recalcitrante de la biomasa.
- ✓ Evitar la degradación de los componentes.
- ✓ Evitar la formación de subproductos que puedan inhibir procesos posteriores o que resulten tóxicos para el ambiente.
- ✓ Permitir la separación y recuperación de cada uno de los componentes y, de ser el caso, también de las sustancias o agentes auxiliares.
- ✓ Evitar usar sustancias auxiliares, o de ser el caso, que puedan reutilizarse con una cantidad mínima de reposición.
- ✓ Ser económicamente viable.

Dadas las características anteriores, existen clasificaciones generales para los pretratamientos, las cuales pueden hacerse cada vez más específicas dependiendo del enfoque y la complejidad de éstos. La figura 2.8 muestra una clasificación general de los diferentes tipos de pretratamientos, así como algunos ejemplos de los más ampliamente utilizados.

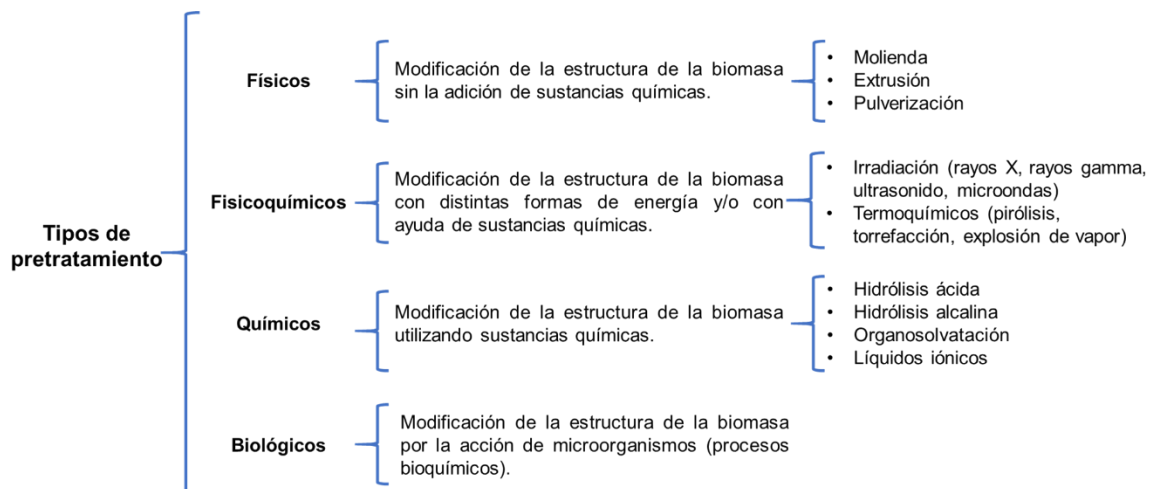


Figura 2.8. Clasificación general de los pretratamientos de biomasa.

Como ya se dijo, los pretratamientos desarrollados y en desarrollo son numerosos y con enfoques y eficiencias variadas, de acuerdo con la materia prima y los productos deseados para cada proceso de biorefinación. Aun así, existen algunos que son más ampliamente utilizados y cuentan con tecnologías más maduras; a continuación se describe de forma general el pretratamiento más utilizado.

2.5.2 Pretratamiento con ácido diluido.

Este pretratamiento se basa en la separación de la hemicelulosa de los otros componentes mediante una hidrólisis catalizada en medio ácido. La hemicelulosa es fácilmente hidrolizada a bajas concentraciones de ácido, contrario a la celulosa que es altamente resistente a este proceso.

El uso de ácido diluido es más favorable económicamente que utilizar ácido concentrado. Una de las principales razones es el alto costo de equipo por cuestiones de corrosión y riesgos inherentes al manejo de este tipo de sustancias. Sin embargo, una de las principales desventajas, independientemente de que se utilice diluido, es la recuperación y reutilización del ácido, ya que una vez realizado el pretratamiento, este se encuentra mezclado homogéneamente en disolución con los monómeros y oligómeros de la hemicelulosa, por lo cual suele realizarse un proceso de neutralización, resultando en una pérdida importante del ácido, además del uso necesario de una base.

De forma simple, el pretratamiento se lleva a cabo mediante el mezclado de la biomasa con la disolución de ácido (comúnmente ácido sulfúrico 0.5-2.0%) y un posterior calentamiento por un periodo de tiempo determinado. Una vez terminada la hidrólisis ácida, se obtienen los siguientes productos: un sólido formado principalmente por celulosa y lignina, y un líquido que contiene a los monómeros y oligómeros de la hemicelulosa. Sin embargo, el proceso no resulta tan selectivo. Durante el proceso a altas temperaturas y con la presencia del ácido, una ligera parte de celulosa puede ser hidrolizada y parte de lignina puede ser solubilizada; también puede ocurrir formación de complejos lignina-carbohidratos o condensación de la misma lignina. Además, dependiendo principalmente de la temperatura, puede proceder la degradación de los azúcares monoméricos y lignina a compuestos inhibitorios como derivados del furano y compuestos fenólicos. Esta degradación se debe al medio ácido y dependiendo de la unidad monomérica será la rapidez con la que este proceso ocurre, donde la xilosa es el compuesto que mayor rapidez presenta para esto (Karimi, 2015).

A pesar de los contratiempos que puede presentar este tipo de pretratamientos, la ventaja recae en la separación de la hemicelulosa, lo que ayuda a aumentar la porosidad y deja disponible a la celulosa. Además, bajo estas condiciones puede ser solubilizada la celulosa amorfa, disminuyendo a su vez la cristalinidad de la restante. No obstante, condiciones severas pueden provocar un aumento indeseado de su cristalinidad.

De forma general, las principales variables que afectan la efectividad de este pretratamiento son las siguientes:

- Tipo de ácido utilizado y concentración.
- Temperatura de operación y perfil de temperatura desde el calentamiento hasta el enfriamiento.
- Tiempo de exposición al ácido.
- Características de la biomasa de partida como composición, tamaño de partícula, humedad, etc.

2.6 Compendio de procesos de biorefinación.

Los procesos de biorefinación han sufrido una gran evolución con el transcurso de los años. Esta evolución se ve reflejada en la vasta variedad de procesos que se han desarrollado con diferentes tecnologías, enfoques, materias primas y productos, mostrando así la factibilidad y gran versatilidad que se consiguen al tratar materiales lignocelulósicos para la obtención de productos de mayor valor agregado, aunado a la disminución del impacto ambiental derivado de los productos generados y del proceso per se.

En la presente sección se muestran algunos ejemplos de procesos de biorefinación, de forma somera pero precisa, dejando de manifiesto el tipo de tecnología y biomasa empleadas, así como el o los productos obtenidos.

2.6.1 Fraccionamiento catalítico reductivo.

Biomasa: aserrín de eucalipto.

Descripción del proceso:

El proceso desarrollado por Renders et. al. (2018) comienza agregando la materia prima a una mezcla equivolúmetrica de agua y n-butanol, ingresando después a un reactor donde se añade un catalizador sólido de Ru/C e hidrógeno y se somete a calentamiento. Debido a las condiciones de operación (principalmente por la temperatura), la mezcla de agua y n-butanol permanece monofásica. Durante la reacción se lleva a cabo una extracción solvolítica de la lignina y la hemicelulosa; adicionalmente se lleva a cabo una depolimerización de los mismos componentes y finalmente ocurre una reducción de los monómeros y oligómeros generados, para obtener especies más estables. Estas especies quedan disueltas en la fase líquida, mientras que en la fase sólida permanece la celulosa. Una vez terminada la reacción el reactor es enfriado, de tal forma que se genera un sistema líquido bifásico, lo cual promueve la separación de los compuestos fenólicos (fase no polar: n-butanol) de los polioles (fase acuosa). Por otra parte, la pulpa de celulosa y el catalizador pueden separarse fácilmente por medio de una filtración. Así se obtienen 3 fracciones distintas, que pueden ser procesadas posteriormente de acuerdo con los intereses y metas establecidas para el proceso.

Productos obtenidos: monómeros y oligómeros fenólicos; monómeros y oligómeros de pentosas y hexosas (polioles); pulpa de celulosa.

Rendimiento: los autores reportan rendimientos de un 96% para la celulosa, una solubilización de 85% de hemicelulosa y un 48.8% de compuestos fenólicos (lignina).

2.6.2 Proceso químico-mecánico para generación de nanofibrillas lignocelulósicas.

Biomasa: bambú.

Descripción del proceso:

Lu et. al. (2018) describen que, en un primer paso, astillas de bambú son pretratadas con glicerol, causando un hinchamiento y ablandamiento de la biomasa, y a su vez eliminando parte de la lignina presente, además de causar una eliminación parcial de hemicelulosa. Posteriormente, el sólido es llevado a un extrusor de tornillo que combina calor, compresión y esfuerzos cortantes, incrementando el tamaño de poros y el área superficial gracias a la modificación de la estructura fibrosa, dejando más expuestas y separadas las cadenas poliméricas de celulosa. El paso final consiste en una refinación mecánica utilizando un molino y agregando una pequeña cantidad de ácido sulfúrico como catalizador. Este proceso se encarga de desintegrar la estructura del sólido hasta formar nanofibrillas constituidas principalmente por celulosa, con algunos residuos de lignina y hemicelulosa.

El proceso presenta la ventaja de utilizar un disolvente verde como el glicerol, el cual puede ser reciclado; el uso de glicerol ocasiona adicionalmente una disminución en el requerimiento energético de los últimos dos pasos.

Productos obtenidos: nanofibrillas lignocelulósicas.

Rendimiento: está reportado un 77.2% de nanofibrillas obtenidas con respecto al total de biomasa procesada.

2.6.3 Fraccionamiento de biomasa para obtener azúcares fermentables y lignosulfonatos.

Biomasa: pino.

Descripción del proceso:

Retsina et. al. (2011) diseñaron un proceso que procede de la siguiente manera: el primer paso consiste en un tratamiento de la biomasa en una disolución

compuesta por un alcohol alifático (etanol), agua y dióxido de azufre (SO₂). Puede llevarse a cabo en una o varias etapas, en un reactor por lotes o en un reactor continuo, usando temperatura y presión moderadas (dependiendo de la biomasa empleada). Se obtienen principalmente lignosulfonatos y azúcares provenientes de la hemicelulosa (fracción líquida) y celulosa y remanentes de los otros compuestos (fracción sólida). Terminado este paso, se realiza una disminución de presión y los vapores son recolectados en otro recipiente (recuperación de SO₂ sin reaccionar). El sólido de celulosa es filtrado y lavado para recuperar azúcares absorbidos. La celulosa puede utilizarse para producir papel o bioetanol. Por otra parte, el hidrolizado (fracción líquida) es concentrado por evaporación, recuperando a su vez el alcohol y propiciando la precipitación parcial de los lignosulfonatos formados. El resto de los lignosulfonatos y derivados de lignina precipitan al aumentar el pH utilizando óxido de calcio (CaO). Este precipitado puede ser vendido como está o ser quemado para producir energía. El hidrolizado puede concentrarse y ser vendido así o puede someterse a fermentación. En un proceso de fermentación pueden producirse alcoholes (etanol) o ácidos orgánicos que posteriormente son purificados por medio de destilación. En el caso del alcohol, parte de éste puede usarse para el paso inicial del proceso.

Productos obtenidos: pulpa de celulosa; lignosulfonatos de calcio y derivados de lignina; azúcares fermentables; opcionalmente etanol y/o ácidos orgánicos.

Rendimiento: se encuentra reportado un rendimiento de 46.5% de etanol a partir de los azúcares obtenidos. Para la celulosa reportan rendimientos de 37 hasta 46% de pulpa de celulosa con respecto al total de biomasa. No hay datos sobre el rendimiento de los lignosulfonatos o la lignina.

2.6.4 Fraccionamiento de biomasa en azúcares fermentables y otras plataformas químicas.

Biomasa: no especificada; puede variar.

Descripción del proceso:

El trabajo de Howard et. al. (2017) resultó en una patente para un proceso de biorefinación que obedece al siguiente procedimiento: el proceso inicia con un cribado de la biomasa para obtener el tamaño requerido. El siguiente paso consta de una extracción con agua caliente en un recipiente presurizado a altas temperaturas. Al final de este paso se obtiene un sólido de celulosa y un licor que es separado del sólido mediante filtración. El licor es sometido a proceso de floculación, sedimentación y/o centrifugación, obteniendo así por separado compuestos aromáticos de gran masa molecular y oligómeros. El resto (rico en azúcares) es concentrado mediante membranas y/o evaporación, para después llevarse a cabo una hidrólisis. Finalmente esta fracción es sometida a procesos de separación para obtener compuestos de interés, eliminando principalmente residuos de compuestos aromáticos. La fracción rica en azúcares puede ser utilizada para fermentación, obteniendo así distintos tipos de compuestos de interés y alto valor agregado.

Las distintas fracciones obtenidas, en general, pueden ser tratadas de distintas maneras (membranas, centrifugación, extracción con disolventes, destilación, cristalización, etc.) dependiendo del tipo de moléculas que se deseen aislar para comercializarse de forma individual y con altas purezas, o bien ser utilizadas para procesamientos posteriores y obtener productos de mayor valor.

Productos obtenidos: pulpa de celulosa; compuestos aromáticos; azúcares fermentables; plataformas químicas (furfural, ácido acético, ácido fórmico, metanol, etc.).

Rendimiento: el único rendimiento reportado hace referencia a una remoción de 10 a 35% de masa con respecto al total de biomasa tratada durante la extracción con agua caliente, típicamente 23%.

2.6.5 Microalgas para la producción de biocombustibles y otros productos valiosos.

Biomasa: microalgas.

Descripción del proceso:

La invención presentada por Azocar et. al. (2015) dio como resultado una patente para un proceso de biorefinación de tercera generación. El primer paso de su invención consta de la cosecha de las microalgas que serán utilizadas en el proceso, hasta alcanzar la concentración requerida. Posteriormente se utilizan técnicas para la extracción de proteínas de la biomasa empleada: las proteínas son solubilizadas y posteriormente separadas de la biomasa sólida; ya en la fase líquida se modifica el pH para inducir la precipitación de éstas y se separan del residuo líquido, el cual puede usarse para la obtención de más microalgas, o también se puede usar más adelante para producir biogás. La biomasa sólida separada anteriormente es utilizada para llevar a cabo una reacción de transesterificación con metanol, en presencia de un catalizador ácido, obteniendo así biodiésel. Se utiliza hexano para separar el biodiésel de la fase acuosa y del sólido remanente; la mezcla de hexano-biodiésel se destila para recuperar el hexano y reutilizarse. La fase acuosa es destilada para recuperar el metanol sin reaccionar, donde el líquido restante y el sólido se utilizan en pasos posteriores para producir biogás. El sólido y líquidos señalados anteriormente para la producción de biogás, son sometidos a un proceso de digestión para este fin. Finalmente, el biogás puede ser mejorado a biometano en un fotorreactor utilizando un cultivo de microalgas.

Productos obtenidos: proteínas; biodiésel; biogás; biometano.

Rendimiento: no se reportan rendimientos para condiciones de operación y biomasa específicas, ya que éstas pueden variar y, por ende, modificar las cantidades obtenidas de cada producto.

Los procesos presentados anteriormente pertenecen en su mayoría a procesos de segunda generación, a excepción del último, que pertenece a la tercera generación.

Si bien cada uno de ellos emplea tecnologías distintas y persigue distintos tipos de productos, en su mayoría se enfocan principalmente en el fraccionamiento de los principales componentes de la biomasa, sin obtener directamente productos de gran valor agregado. Además, los rendimientos suelen ser aceptables, entre el 40 y el 80% en su mayoría, pero aún pueden mejorarse para tener un mayor aprovechamiento de la biomasa. A pesar de ello, estos desarrollos dejan en claro la versatilidad que puede alcanzarse al trabajar con biomasa lignocelulósica.

En el siguiente capítulo se muestra una descripción detallada del Proceso de biorefinación de residuos y materiales lignocelulósicos, desarrollado en laboratorios de la Facultad de Química de la UNAM, el cual será contrastado de forma general con los ejemplos mostrados con anterioridad.

3. Procedimiento experimental.

El Proceso de biorefinación de residuos y materiales lignocelulósicos analizado en este capítulo ha sido desarrollado en el laboratorio L-223 del edificio E, de la Facultad de Química de la UNAM. Dicho proceso busca aprovechar al máximo el procesamiento de materiales lignocelulósicos para la obtención de productos de alto valor agregado, obteniendo altos rendimientos de la materia prima empleada, teniendo la menor cantidad de desechos no aprovechados, así como de efluentes derivados del procesamiento, y disminuyendo al máximo la cantidad de agua necesaria, detalle que estigmatiza a este tipo de procesos por las cantidades abrumadoras que suelen emplear con respecto a la cantidad de productos obtenidos.

En términos generales, las actividades de experimentación que se han llevado a cabo con anterioridad, para lograr el desarrollo de esta tecnología, se habían dirigido a la obtención de un solo producto. Se inició con bioetanol, a partir de la fermentación de azúcares provenientes de la celulosa y hemicelulosa; después se estudió la producción de lignosulfonato de calcio, aprovechando así también a la lignina, cosa que no se hacía al obtener sólo el bioetanol; se continuó con la producción de lignosulfonato de sodio, derivado del lignosulfonato de calcio obtenido con anterioridad; finalmente se cambió el enfoque del bioetanol hacia la obtención de celulosa y xilosa. Todos estos cambios que se gestaron a través del tiempo dieron pie a desarrollar el proceso actual, donde se obtienen diferentes productos a partir de la misma biomasa.

En el presente trabajo la experimentación abordó, por primera vez, la realización de la secuencia completa de etapas de producción, de todo un conjunto de productos: celulosa blanqueada, lignosulfonato de sodio, xilosa y fosfato de calcio.

Equipo y material empleados:

- Reactor batch, marca Parr, con capacidad de 6 L, flecha de agitación, soporte, termopar, manómetro y motor acoplados.
- Controlador de temperatura y agitación, marca Parr.
- Horno de secado al vacío, marca ECOSHEL.
- Parrilla de calentamiento y agitación magnética, marca Cole-Parmer.
- Flecha de agitación con motor acoplado.
- Matraz Kitasato de 2.5 L ensamblado a bomba de vacío y embudo Büchner, con filtro de celulosa Whatman 540.
- Matraces Erlenmeyer de 250 mL.
- Vasos de precipitado de 50, 100 y 250 mL, y de 1 L.
- Bureta volumétrica de 25 mL.
- Pipeta volumétrica de 10 mL.
- Probeta de 10 y 100 mL.
- Caja Petri de 100x15 mm.
- Matraz aforado de 250 y 500 mL, y de 1 L.
- Mortero.
- Tamizador de distintos tamaños.
- Potenciómetro PH10, marca CONDUCTRONIC.
- Termómetro digital, marca TRACEABLE.
- Balanza analítica, marca OHAUS, con precisión de 0.0001 g.
- Balanza de precisión, marca OHAUS, con precisión de 0.1 g.

Materia prima y reactivos:

- Biomasa (madera teca)
- Dióxido de azufre, SO₂
- Hidróxido de sodio, NaOH
- Óxido de calcio, CaO
- Permanganato de potasio, KMnO₄
- Yoduro de potasio, KI

- Ácido sulfúrico, H_2SO_4
- Tiosulfato de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- Almidón
- Clorito de sodio, NaClO_2
- Peróxido de hidrógeno, H_2O_2
- Agua desmineralizada, H_2O

3.1 Descripción general del proceso de experimentación.

Montaje del sistema de reacción

La materia prima y los demás reactivos son cargados a un reactor batch de 6 L (exceptuando al SO_2) antes de ser cerrado. Posteriormente se utiliza una válvula para alimentar el SO_2 líquido (previamente condensado) y se verifica que no exista fuga o válvula abierta. Luego se cubre el reactor con un aislante térmico, para después proceder a comprobar las conexiones del controlador de temperatura y agitación y se enciende. Se establece la velocidad de agitación y se inicia un calentamiento gradual hasta la temperatura establecida. La reacción procede de forma isotérmica durante algunas horas a agitación constante.

De la reacción se obtiene una pulpa de celulosa, y un licor que contiene xilosa en disolución y ácido lignosulfónico (HLS).

Descarga del reactor y filtración de la suspensión.

Una vez concluido el tiempo de reacción, mediante una conexión a un contenedor previamente llenado con agua, el SO_2 restante es descargado y almacenado. La mezcla de reacción que permanece en el reactor es enfriada y posteriormente descargada hacia un filtro que permite la separación del sólido (pulpa) y el líquido (licor negro) resultantes. Cada fracción es manipulada de forma independiente para las etapas posteriores.

Adicionalmente, la pulpa es agregada a un recipiente con agua donde es lavada por un tiempo con agitación constante, para eliminar los residuos de licor negro

que se mantienen absorbidos. El agua de lavado es concentrada mediante evaporación, para posteriormente ser mezclada con el licor negro.

Blanqueo de pulpa y secado de celulosa.

La pulpa lavada es sometida a tratamiento con agentes oxidantes para eliminar los residuos que no son celulosa (principalmente lignina). Similar al lavado, además de agua, adicionalmente se añaden agentes oxidantes (NaClO_2 en medio ácido con H_2SO_4 , posteriormente H_2O_2 en medio alcalino con NaOH) durante un tiempo, y posteriormente se filtra para obtener el sólido por separado.

El sólido húmedo (celulosa) es sometido a secado utilizando una corriente de aire a temperatura ambiente, hasta eliminar prácticamente toda la humedad absorbida, obteniendo así celulosa altamente pura como producto final.

Obtención de lignosulfonatos.

El licor negro, mezclado con la solución del lavado concentrado de la pulpa, se coloca en un recipiente con agitación donde se adiciona CaO , el cual produce hidróxido de calcio Ca(OH)_2 , que reacciona con el HLS formado, generando y precipitando así lignosulfonato de calcio (CaLS). El sólido es separado mediante filtración y el líquido es almacenado, ya que consiste principalmente de xilosa en disolución. El CaLS sólido es lavado (de igual forma que se hizo con la pulpa) para recuperar la xilosa en disolución absorbida en éste. El lavado es mezclado con la fracción líquida obtenida anteriormente, en la primera filtración. Posteriormente el sólido es resolubilizado utilizando H_3PO_4 , formando HLS y fosfato de calcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) sólido, siendo este último un producto de interés que puede ser aprovechado. El sólido se recupera por filtración y es secado, mientras que el líquido se conserva para la siguiente etapa.

Finalmente, el HLS se hace reaccionar con NaOH para formar lignosulfonato de sodio (NaLS), el cual posteriormente es llevado a sequedad, obteniendo así el producto final sólido.

3.2 Diagrama de flujo de proceso.

A continuación, en la tabla 3.1, se muestra una lista con los equipos mínimos necesarios para el proceso de biorefinación analizado y una breve descripción del servicio que realizan.

Tabla 3.1. Resumen de equipos y sus operaciones unitarias en el Proceso de biorefinación de residuos y materiales lignocelulósicos.

Equipo	Descripción resumida del servicio
T-1	Reacción química principal: deconstrucción ácida de biomasa y sulfonación de lignina
R-1	Recuperación de SO ₂ de la mezcla de reacción
F-1	Filtración de suspensión: separación de pulpa ácida y licor negro
R-2	Precipitación de CaLS: separación de xilosa y lignosulfonatos
T-2	Separación y recuperación de xilosa y HLS: lavado de pulpa ácida
T-3	Evaporación: concentración de xilosa y HLS provenientes del lavado de pulpa ácida
F-2	Filtración: separación de disolución de xilosa y CaLS
R-3	Oxidación: blanqueo de pulpa
F-3	Filtración: separación de efluente de blanqueo y celulosa
S-1	Secado de celulosa
T-4	Separación y recuperación de xilosa: lavado de CaLS
M-1	Mezclado de disoluciones de xilosa
R-4	Solubilización y purificación de lignosulfonatos: formación de HLS y de Ca ₃ (PO ₄) ₂ sólido
F-4	Filtración: separación del Ca ₃ (PO ₄) ₂ sólido y el HLS en disolución
R-5	Reacción química: formación de NaLS
C-1	Eliminación de residuos de NaOH
S-2	Secado de NaLS
S-3	Secado de Ca ₃ (PO ₄) ₂

Adicionalmente, en la figura 3.1 se muestra la configuración de los equipos mencionados en la tabla 3.1, dando así una vista completa del proceso y la interrelación de todos los equipos que lo integran.

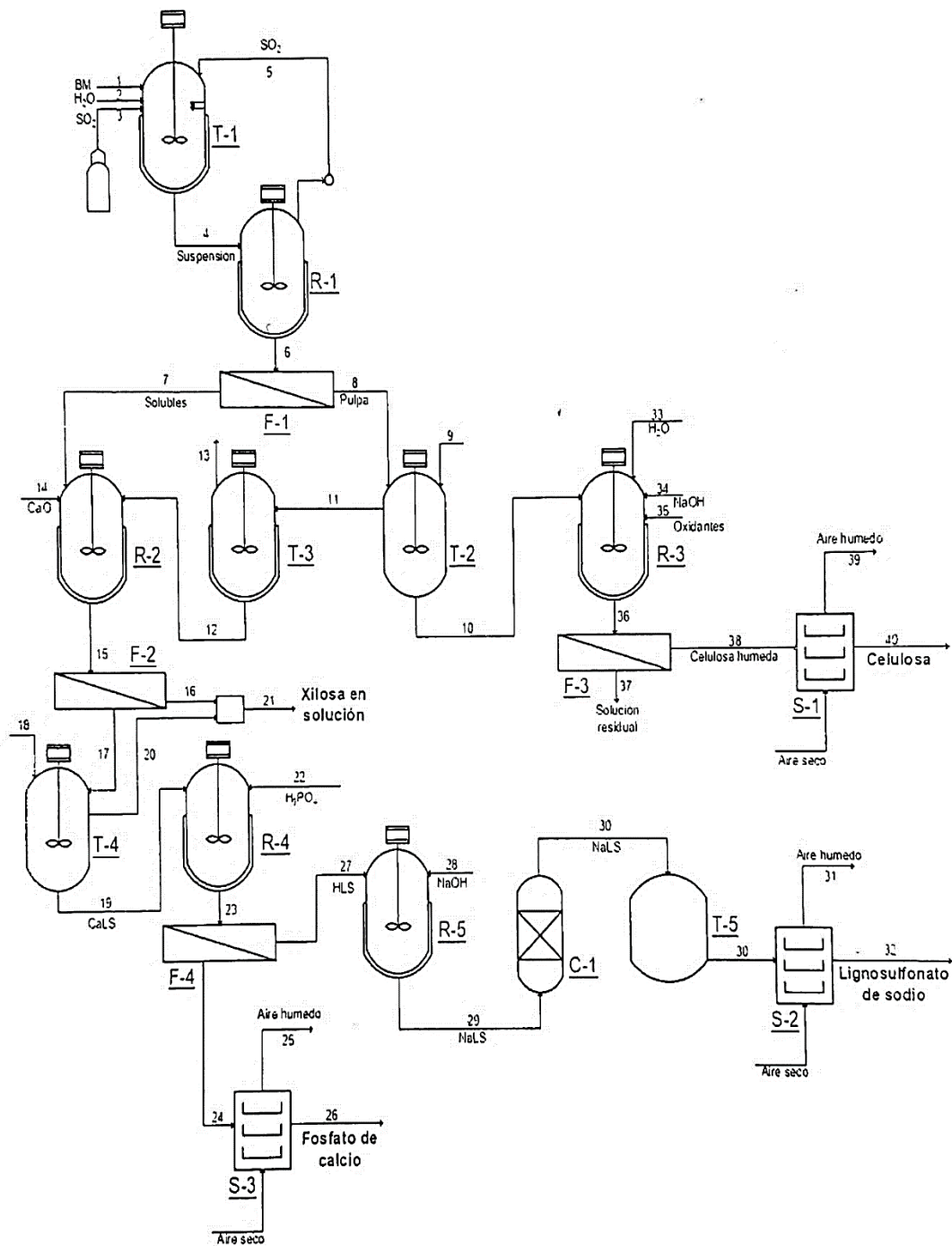


Figura 3.1. Diagrama de flujo de proceso para el Proceso de biorefinación de residuos y materiales lignocelulósicos.

3.3 Descripción del proceso, equipo por equipo.

T-1: Reacción química principal

Reactor principal al cual se carga la biomasa y los demás reactivos empleados: agua, SO₂ y CaO. El sistema se encuentra presurizado y a una temperatura moderada. Opera de forma isotérmica y con agitación constante.

Durante esta etapa de reacción se llevan a cabo las siguientes transformaciones, las cuales son imprescindibles para el proceso:

- Depolimerización y sulfonación de la lignina, formando así HLS.
- Hidrólisis ácida de la hemicelulosa para obtener xilosa como monómero.
- La celulosa permanece prácticamente intacta como sólido.

R-1: Recuperación de SO₂

Una vez terminada la reacción, la suspensión resultante y el SO₂ remanente son descargados a este equipo donde el SO₂ se puede almacenar para futuros lotes, mientras que la suspensión continúa su camino hacia el siguiente equipo.

F-1: Filtración de suspensión

La suspensión es filtrada para separar el sólido (pulpa, compuesta principalmente por celulosa) y el líquido (licor negro, compuesto por HLS y xilosa, principalmente).

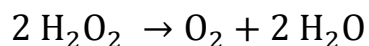
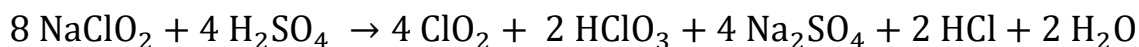
T-2: Lavado de pulpa ácida

La pulpa es lavada con agua para eliminar cualquier residuo de HLS, xilosa, y de compuestos solubles que se encuentren absorbidos en ésta.

R-3: Blanqueo de pulpa

La pulpa lavada es sometida a proceso de blanqueo utilizando compuestos oxidantes, NaClO₂ y H₂O₂, para eliminar la lignina que no reaccionó, obteniendo una celulosa altamente pura.

Los reactivos para blanqueo sufren las siguientes reacciones:



Donde el dióxido de cloro (ClO_2) formado a partir del NaClO_2 y el oxígeno (O_2) formado a partir del H_2O_2 son los agentes oxidantes.

F-3: Filtración de celulosa

Se realiza una filtración para separar el efluente derivado del blanqueo de la pulpa y así obtener sólo la celulosa sólida húmeda.

S-1: Secado de celulosa

La celulosa es secada utilizando una corriente de aire a temperatura ambiente, para eliminar el agua absorbida, obteniendo así la celulosa final altamente pura.

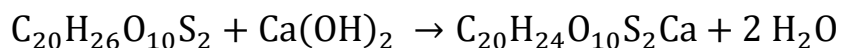
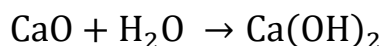
T-3: Concentrado del lavado

El efluente del lavado de la pulpa ácida es concentrado mediante evaporación de agua, a una concentración cercana a la del licor negro para poder ser mezclados.

R-2: Precipitación de CaLS

El concentrado del lavado es mezclado con el licor negro; se le añade CaO para propiciar la formación de CaLS , al reaccionar el HLS con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y aumentar el pH, obteniendo el compuesto precipitado para su posterior separación.

Las reacciones que rigen este proceso son las siguientes:



Lo anterior considerando que toda (o la mayoría) de la lignina está doblemente sulfonada.

F-2: Filtración del CaLS

La mezcla es filtrada para separar el CaLS sólido y mantener la disolución aparte, compuesta principalmente por xilosa.

T-4: Lavado de CaLS

El CaLS es lavado para recuperar los residuos de xilosa que hayan permanecido absorbidos en el sólido.

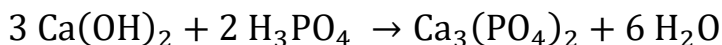
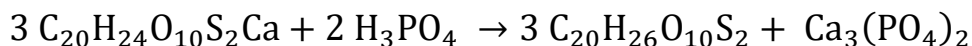
M-1: Mezclado de disoluciones de xilosa

El líquido filtrado después de la precipitación del CaLS, y el lavado de éste, son mezclados para su posterior disposición hacia otro proceso, siendo esta una disolución de xilosa, principalmente.

R-4: Solubilización del CaLS

Se hace reaccionar al CaLS con H_3PO_4 para formar HLS, especie soluble, y a su vez se obtiene un precipitado de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; este último, además, proveniente de la reacción con residuos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presentes en el mismo.

Lo anterior es representado por las siguientes reacciones:



F-4: Filtración del $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

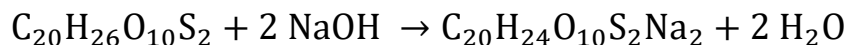
El $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sólido es filtrado para obtener por separado al HLS en disolución y el sólido, producto de interés.

S-3: Secado del $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

El $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ es secado utilizando una corriente de aire caliente, para eliminar el agua absorbida, obteniendo así el sólido seco altamente puro como producto final.

R-5: Formación de NaLS

La disolución de HLS se hace reaccionar con NaOH para formar NaLS. La siguiente reacción representa este proceso:



C-1: Purificación del NaLS

El NaOH residual es eliminado para obtener una disolución altamente pura de NaLS.

S-2: Secado del NaLS

La disolución de NaLS es llevada a sequedad para obtener el compuesto sólido como producto final.

3.4 Métodos analíticos.

Los métodos analíticos utilizados para determinar la composición de algunos compuestos y corrientes fueron los siguientes:

- Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC): se empleó para determinar principalmente la cantidad de xilosa en disolución presente en el licor negro, a la salida del reactor principal.
- Análisis termogravimétrico (TGA): utilizado para determinar la cantidad de minerales y otros componentes en el sólido final de celulosa.
- Espectroscopía de absorción atómica (AAS): se aplicó para determinar la cantidad presente de elementos como Na, Ca y P en distintas muestras sólidas.
- Número de kappa: en el caso particular de la cuantificación de lignina en la pulpa, se determinó el número de kappa mediante el procedimiento descrito por Salas (2019).

4. Resultados y su análisis: elaboración de balances de materia y evaluación de rendimientos del proceso.

4.1 Consideraciones principales.

Para los balances de materia realizados se utilizó madera teca como biomasa, la cual tiene la composición, en base seca, mostrada en la tabla 4.1. Si bien la madera teca no es la de mayor producción en México, como lo es el pino, su elección reside en experimentación anterior, donde la producción de lignosulfonatos fue mucho menor en pino, comparada con la madera teca.

Tabla 4.1. Composición en base seca de la biomasa utilizada (madera teca).

Biomasa	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	Minerales	Solubles
Teca	45.73%	22.97%	21.10%	1.95%	8.25%

La base de cálculo es 1 kg de biomasa seca. Las cantidades mostradas en cada tabla de balance están dadas en gramos. El análisis se basa primordialmente en los polímeros principales que componen a la biomasa, así como en los productos finales.

Las fórmulas y masas molares de las especies involucradas en el balance, consideradas para este fin, se muestran en el Apéndice 1. La mayoría de estas fórmulas y masas molares habían sido determinadas y utilizadas anteriormente por Mercadal (2017), durante el desarrollo del proceso de producción de lignosulfonatos para este proyecto.

4.2 Balance de materia estequiométrico por bloques.

El siguiente balance de materia se hizo considerando que la celulosa no se transforma, que las reacciones de sulfonación de la lignina, hidrólisis de hemicelulosa, formación de CaLS y NaLS y formación de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, se llevan a cabo en forma completa, de tal suerte que pueda ser usado como caso base para comparar con el balance realizado a partir de resultados obtenidos experimentalmente.

El balance se basa en el diagrama de flujo de proceso sintetizado en bloques, que se muestra en la figura 4.1 a continuación, para dar una vista general de las entradas y salidas del proceso, sin involucrar todas las corrientes intermedias.

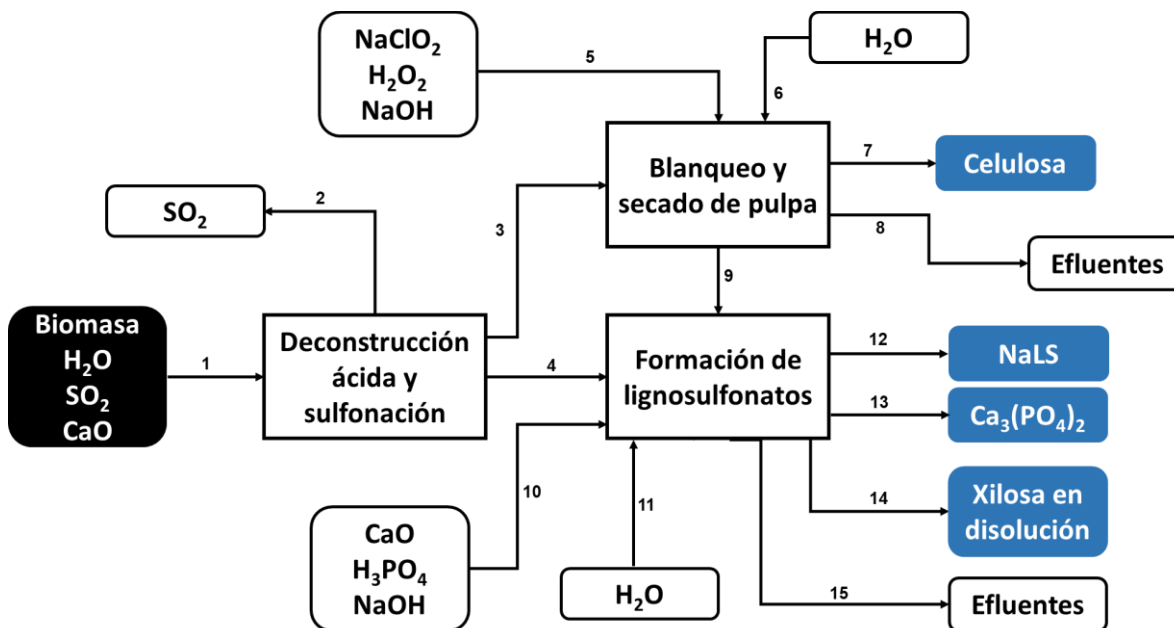


Figura 4.1. Diagrama de flujo de proceso, sintetizado en bloques, del Proceso de biorefinación de residuos y materiales lignocelulósicos.

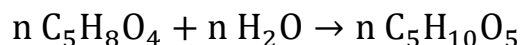
Bloque 1: Deconstrucción ácida y sulfonación

La carga al reactor principal es la mostrada en la tabla 4.2. Estas cantidades son tomadas como punto de partida para la elaboración del balance de materia estequiométrico.

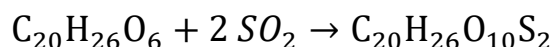
Tabla 4.2. Carga a reactor principal para balance estequiométrico.

Componente	Carga (g)
Celulosa	457.3
Hemicelulosa	229.7
Lignina	211.0
Solubles	82.5
Minerales	19.5
H ₂ O	4571.4
CaO	34.3
SO ₂	450.0

Para simplificar el cálculo de xilosa obtenida, se puede considerar que la hemicelulosa está constituida por “n” unidades repetitivas de xilosa, unidad que consta de la xilosa deshidratada (al formarse el enlace glicosídico entre dos unidades se realiza una condensación, eliminando una molécula de agua). Por lo tanto, durante la hidrólisis se añade agua a la estructura, de acuerdo con la siguiente reacción:



Por otra parte, para conocer la cantidad de HLS formado y de SO₂ consumido, se puede emplear la siguiente reacción (considerando una doble sulfonación del monómero de lignina):



La tabla 4.3 muestra las cantidades calculadas de cada componente, que deben estar presentes en cada corriente del bloque de deconstrucción ácida y sulfonación del proceso.

Tabla 4.3. Tabla de balance del bloque de deconstrucción ácida y sulfonación, del balance estequiométrico.

Componente	1	2	3	4
Celulosa	457.3		457.3	
Hemicelulosa	229.7			
Lignina	211.0			
Solubles	82.5			82.5
Minerales	19.5		19.5	
SO ₂	450.0	375.4		
CaO	34.3			
Xilosa				261.0
HLS				285.6
Ca(OH) ₂				45.3
H ₂ O	4571.4		1430.4	3098.7
TOTAL	6055.7	375.4	1907.2	3773.1

$$Entradas = F_1 = 6055.7 \text{ g}$$

$$Salidas = F_2 + F_3 + F_4 = 375.4 \text{ g} + 1907.2 \text{ g} + 3773.1 \text{ g} = 6055.7 \text{ g}$$

Bloque 2: Blanqueo y secado de pulpa

Este bloque incluye el lavado de la pulpa, el blanqueo y secado del sólido final. La corriente (8) engloba los efluentes derivados del blanqueo y el agua evaporada durante el secado. Además, se incluyen las cantidades de reactivos utilizados para blanqueo, aunque no sea necesario realizarlo debido a la conversión completa de lignina en este caso estequiométrico. La tabla 4.4 resume las cantidades calculadas presentes en cada corriente, del bloque de blanqueo y secado de pulpa.

Tabla 4.4. Tabla de balance del bloque de blanqueo y secado de pulpa, del balance estequiométrico.

Componente	3	5	6	7	8	9
Celulosa	457.3			457.3		
Minerales	19.5			19.5		
NaClO ₂		23.8			23.8	
H ₂ O ₂		47.7			47.7	
NaOH		27.9			27.9	
H ₂ O			14600.0		10000.0	4600.0
TOTAL	476.8	99.4	14600.0	476.8	10099.4	4600.0

$$Entradas = F_3 + F_5 + F_6 = 476.8 \text{ g} + 99.4 \text{ g} + 14600.0 \text{ g} = 15176.2 \text{ g}$$

$$Salidas = F_7 + F_8 + F_9 = 476.8 \text{ g} + 10099.4 \text{ g} + 4600.0 \text{ g} = 15176.2 \text{ g}$$

Bloque 3: Formación de lignosulfonatos

El bloque incluye todos los procesos de reacción, separación y secado de sólidos necesarios para la obtención de los lignosulfonatos, fosfato de calcio y xilosa en disolución. Los efluentes constan prácticamente de agua evaporada. La tabla 4.5 muestra las cantidades calculadas de cada uno de los componentes, del bloque de formación de lignosulfonatos.

Tabla 4.5. Tabla de balance del bloque de formación de lignosulfonatos, del balance estequiométrico.

Componente	4	9	10	11	12	13	14	15
Solubles	82.5						82.5	
Xilosa	261.0						261.0	
HLS	285.6							
H ₂ O	3098.7	4600.0		1886.6			4563.6	5098.6
CaO			105.6					
H ₃ PO ₄			163.0					
NaOH			46.6					
NaLS					311.2			
Ca ₃ (PO ₄) ₂						257.9		
Ca(OH) ₂	45.3							
TOTAL	3773.1	4600.0	315.1	1886.6	311.2	257.9	4907.1	5098.6

$$Entradas = F_4 + F_9 + F_{10} + F_{11} = 3773.1 \text{ g} + 4600.0 \text{ g} + 315.1 \text{ g} + 1886.6 \text{ g}$$

$$Entradas = 10574.8 \text{ g}$$

$$Salidas = F_{12} + F_{13} + F_{14} + F_{15} = 311.2 \text{ g} + 257.9 \text{ g} + 4907.1 \text{ g} + 5098.6 \text{ g}$$

$$Salidas = 10574.8 \text{ g}$$

4.3 Balance de materia por bloques a partir de resultados experimentales.

El siguiente balance se realizó a partir de datos experimentales obtenidos de las corridas 112019TKR5, 020620TKR5 y 021820TKR5, los cuales se muestran en las siguientes tres tablas, donde cada cantidad está expresada en gramos y los porcentajes son en masa.

Tabla 4.6. Datos experimentales durante la carga y descarga del reactor principal, para diferentes corridas.

Corrida	Carga				Descarga				
	Biomasa	SO ₂	H ₂ O	CaO	Pulpa húmeda	% Humedad	Pulpa seca	Licor	Suspensión
112019TKR5	1000.0	441.5	4573.2	34.3	2187.2	76.68%	510.0	3761.7	5948.8
020620TKR5	1000.0	555.5	4621.8	34.2	2451.4	75.90%	590.8	3709.4	6160.9
021820TKR5	1000.0	531.4	4560.7	34.1	1797.6	71.91%	504.9	3862.8	5660.4

Tabla 4.7. Datos experimentales durante el proceso de blanqueo de la pulpa de celulosa, para diferentes corridas.

Corrida	H ₂ O lavado pulpa	% Ca en pulpa	% lignina en pulpa	H ₂ O blanqueo	NaClO ₂	H ₂ O ₂	NaOH	Sólido de celulosa
112019TKR5	4753.5	3.37%	6.47%	8492.3	25.8	30.7	26.5	416.0
020620TKR5	5007.8		5.23%	8358.5	26.9	32.0	27.1	474.3
021820TKR5	4595.5	3.44%	5.08%	8575.5	25.2	30.0	29.3	433.8

Tabla 4.8. Datos experimentales durante la formación de lignosulfonatos, para diferentes corridas.

Corrida	% xilosa en licor	CaO	H ₂ O lavado Ca ₃ (PO ₄) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	Ca ₃ (PO ₄) ₂ sólido	NaLS sólido
112019TKR5		186.0	1880.8	238.2		287.5	
020620TKR5		169.7	1854.7	231.8	45.7	281.9	316.5
021820TKR5	3.89%	177.6	1931.4	239.4	46.3	293.4	328.1

Para el balance mostrado a continuación, se emplearon específicamente los datos de la corrida 021820TKR5.

Bloque 1: Deconstrucción ácida y sulfonación

Los datos reportados experimentalmente de la carga al reactor principal se muestran en la tabla 4.9.

Tabla 4.9. Carga a reactor principal para balance con datos experimentales.

Componente	Carga (g)
Celulosa	457.3
Hemicelulosa	229.7
Lignina	211.0
Solubles	82.5
Minerales	19.5
H ₂ O	4560.7
CaO	34.1
SO ₂	531.4

La tabla 4.10 muestra las cantidades de cada componente obtenidas a partir del balance de materia empleando los datos experimentales, del bloque de deconstrucción ácida y sulfonación.

Tabla 4.10. Tabla de balance del bloque de deconstrucción ácida y sulfonación, del balance con datos experimentales.

Componente	1	2	3	4
Celulosa	457.3		427.6	29.7
Hemicelulosa	229.7			
Lignina	211.0		25.7	
Solubles	82.5			179.9
Minerales	19.5		19.5	
SO ₂	531.4	465.9		
CaO	34.1			
Xilosa				150.3
HLS				250.8
Ca(OH) ₂			32.1	13.0
H ₂ O	4560.7		1292.7	3239.0
TOTAL	6126.2	465.9	1797.6	3862.8

$$\text{Entradas} = F_1 = 6126.2 \text{ g}$$

$$\text{Salidas} = F_2 + F_3 + F_4 = 465.9 \text{ g} + 1797.6 \text{ g} + 3862.8 \text{ g} = 6126.3 \text{ g}$$

Una diferencia, con respecto al caso estequiométrico, se encuentra en la conversión de lignina, donde experimentalmente se muestra que la conversión a HLS no es total, permaneciendo parte de ella en el sólido. Otra diferencia notable está en la cantidad de xilosa obtenida, donde experimentalmente se reporta una cantidad mucho menor con respecto al caso estequiométrico. Esta diferencia no se atribuye a una hidrólisis incompleta de hemicelulosa, ya que los análisis no muestran restos de ésta en el sólido; la razón es atribuible a una degradación del azúcar en otras especies que no son de nuestro interés y que permanecen

solubilizadas². Sin embargo, también es importante resaltar que, implícitamente, se considera que la hemicelulosa está formada únicamente por unidades de xilosa, y como ciertamente esto no sucede así, a pesar de que sí es la unidad predominante, la cantidad real debe ser claramente menor a la estequiométrica, pero no es posible definir qué tanto a partir de estos datos.

Adicionalmente, existe una ligera pérdida de celulosa durante la reacción debido a hidrólisis. Finalmente se encontró que el sólido obtenido contiene un 3.44% de Ca, como se reportó anteriormente en la tabla 4.7, lo cual corresponde a 32.1 g de Ca(OH)₂, que es considerado directamente como una impureza.

Bloque 2: Blanqueo y secado de pulpa

La tabla 4.11 concentra los datos experimentales y los calculados a partir de éstos, para cada uno de los componentes del balance de materia, en el bloque de blanqueo y secado de pulpa.

Tabla 4.11. Tabla de balance del bloque de blanqueo y secado de pulpa, del balance con datos experimentales.

Componente	3	5	6	7	8	9
Celulosa	427.6			414.3	13.3	
Lignina	25.7				25.7	
Minerales	19.5			19.5		
Ca(OH) ₂	32.1				32.1	
NaClO ₂		25.2			25.2	
H ₂ O ₂		30.0			30.0	
NaOH		29.3			29.3	
H ₂ O	1292.7		13171.0		9868.2	4595.5
TOTAL	1797.6	84.5	13171.0	433.8	10023.8	4595.5

$$\text{Entradas} = F_3 + F_5 + F_6 = 1797.6 \text{ g} + 84.5 \text{ g} + 13171.0 \text{ g} = 15053.1 \text{ g}$$

² La cantidad de xilosa degradada (de acuerdo con la masa de hemicelulosa de la cual proviene) fue añadida en la parte de "solubles" de la corriente (4) en la tabla 4.10.

$$\text{Salidas} = F_7 + F_8 + F_9 = 433.8 \text{ g} + 10023.8 \text{ g} + 4595.5 \text{ g} = 15053.1 \text{ g}$$

En el caso de este bloque, se observa nuevamente una pérdida de celulosa, esta vez de un 3.1%, como resultado del proceso de blanqueo, implicando una pérdida total de celulosa de 9.4%.

Bloque 3: Formación de lignosulfonatos

La tabla 4.12 muestra los datos del bloque final, formación de lignosulfonatos, para el balance de materia con datos experimentales y los datos calculados a partir de ellos.

Tabla 4.12. Tabla de balance del bloque de formación de lignosulfonatos, del balance con datos experimentales.

Componente	4	9	10	11	12	13	14	15
Celulosa	29.7						29.7	
Solubles	179.9						179.9	
Xilosa	150.3						150.3	
HLS	250.8							
H ₂ O	3239.0	4595.5		1931.4			4291.9	5555.8
CaO			177.6					
H ₃ PO ₄			239.4					21.0
NaOH			46.3		5.4			
NaLS					273.3			
Ca ₃ (PO ₄) ₂					49.4	293.4		2.8
Ca(OH) ₂	13.0							
TOTAL	3862.8	4595.5	463.3	1931.4	328.1	293.4	4651.8	5579.5

$$\text{Entradas} = F_4 + F_9 + F_{10} + F_{11} = 3862.8 \text{ g} + 4595.5 \text{ g} + 463.3 \text{ g} + 1931.4 \text{ g}$$

$$\text{Entradas} = 10853.0 \text{ g}$$

$$\text{Salidas} = F_{12} + F_{13} + F_{14} + F_{15} = 328.1 \text{ g} + 293.4 \text{ g} + 4651.8 \text{ g} + 5579.5 \text{ g}$$

$$\text{Salidas} = 10852.8 \text{ g}$$

Se observa una diferencia de 0.2 g que resulta despreciable y puede atribuirse a los redondeos de cantidades durante los cálculos.

En cuanto a las diferencias con respecto al balance estequiométrico, se encuentra principalmente que el NaLS no se obtiene totalmente puro, sino que tiene residuos de NaOH sin reaccionar y de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ que no fueron separados completamente. Adicionalmente, hay una pequeña fracción de H_3PO_4 que no reacciona debido a que se encuentra en exceso.

4.4 Evaluación de rendimientos.

Utilizando los valores de ambos balances anteriores, a continuación se muestra una comparación del caso estequiométrico con el de los resultados experimentales.

El primer comparativo se enfoca en la cantidad de productos obtenidos a partir del procesamiento de 1 kg de biomasa, el cual es mostrado en la tabla 4.13.

Tabla 4.13. Comparativo de productos obtenidos en caso estequiométrico y corrida experimental del proceso.

Producto	Estequiométrico		Experimental	
	Cantidad (g)	Pureza (%m/m)	Cantidad (g)	Pureza (%m/m)
Celulosa	476.8	95.91%	433.8	95.51%
Xilosa	261.0	5.32%	150.3	3.23%
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	257.9	100.00%	293.4	100.00%
NaLS	311.2	100.00%	328.1	83.29%
TOTAL	1306.9		1205.7	

Las cantidades mostradas en la tabla anterior obedecen a lo siguiente:

- La cantidad obtenida de celulosa se refiere al sólido seco total, es decir, celulosa y minerales. La cantidad sólo de celulosa corresponde a 457.3 g en el caso estequiométrico y a 414.3 g experimentalmente.
- La cantidad de xilosa se refiere a la masa sólo del azúcar. La pureza es la concentración de la disolución que la contiene, donde el resto es prácticamente agua.

- Se obtiene mayor cantidad de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ experimentalmente, con respecto al caso estequiométrico, porque se requiere un exceso de reactivos para tener un rendimiento adecuado durante la producción de lignosulfonatos.
- La cantidad de NaLS es la cantidad total de sólido seco. En el caso experimental, las impurezas son NaOH y $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Experimentalmente se obtienen 273.3 g sólo de NaLS.

Como puede apreciarse, las cantidades experimentales no distan considerablemente de las estequiométricas, lo cual habla de un buen rendimiento del proceso, a excepción de la xilosa que, como ya se mencionó, se debe principalmente a que se degrada, pero de no ser así tendría un rendimiento bastante bueno, puesto que no se muestra evidencia de la presencia de hemicelulosa en el sólido, implicando una hidrólisis completa del polímero.

En seguida, en la tabla 4.14 se muestran los rendimientos experimentales para los polímeros de la materia prima y para los reactivos adicionales involucrados en el proceso.

Tabla 4.14. Rendimiento experimental de materias primas y reactivos en el proceso.

Materia prima/ reactivo	Rendimiento
Celulosa	90.60%
Hemicelulosa	57.60%
Lignina	87.83%
CaO	75.16%
H_3PO_4	77.44%
NaOH	88.30%

El cálculo de cada rendimiento se detalla en el Apéndice 4. Cada rendimiento fue calculado considerando lo siguiente:

- Para la celulosa se comparó la masa final obtenida (sólo celulosa) con la masa cargada en la biomasa utilizada.

- Para la hemicelulosa y lignina se realizó el cálculo en mol. Para la hemicelulosa se compararon mol de xilosa obtenida con respecto a mol de hemicelulosa de la biomasa. Análogamente, para la lignina se compararon mol de NaLS con respecto a mol de lignina en la biomasa.
- Para los reactivos adicionales también se hizo el cálculo en mol y considerando la composición de cada producto, con respecto a un cierto elemento: para el CaO se consideró el calcio (Ca) y para el H₃PO₄ fue el fósforo (P), ambos considerando lo obtenido de Ca₃(PO₄)₂. Para el NaOH se consideró el sodio (Na) obtenido en el NaLS, sin considerar el añadido para el blanqueo.

Los rendimientos de la tabla 4.14 muestran que la biomasa empleada se está aprovechando casi en su totalidad, con rendimientos cercanos o mayores al 90% para la celulosa y la lignina, lo cual es completamente favorable y representa pérdidas mínimas. Esto resulta particularmente cierto si lo comparamos con los ejemplos de procesos de biorefinación mostrados en el capítulo 2, donde la mayoría reporta rendimientos menores, principalmente para la lignina; adicionalmente, este proceso obtiene productos de mayor valor agregado como el NaLS y el Ca₃(PO₄)₂, mientras que los otros procesos suelen obtener solamente los componentes de la biomasa por separado. Para el caso particular de la xilosa, el inconveniente no se encuentra en la reacción de hidrólisis, ya que es completa, sino que las condiciones durante el procesamiento ocasionan su degradación, obteniendo al final una cantidad mucho menor de la debida, además de la cuestión ya mencionada sobre la cantidad real de unidades de xilosa en la hemicelulosa.

Cabe mencionar que, aunque no se menciona en la descripción ni se muestra en el diagrama de flujo de proceso, se planea que la xilosa sea convertida en ácido poliláctico (PLA) mediante procesos biológicos, investigación que se desarrolla paralelamente en el Instituto de Biotecnología de la UNAM, con sede en Cuernavaca, Morelos. Esto brinda una visión más integral al proceso, dado que la xilosa será el insumo para otro proceso que generará el biopolímero mencionado.

En cuanto a los reactivos adicionales necesarios, un rendimiento cercano al 80% para los elementos analizados es bastante aceptable, siendo que las cantidades que permanecen sin incorporarse a los productos es realmente mínima.

Ahora bien, también se realizó un análisis sobre el consumo de agua empleada para el procesamiento de 1 kg de biomasa, cantidades que se resumen en la tabla 4.15 que se muestra a continuación.

Tabla 4.15. Resumen de consumo de agua en el proceso.

Etapa	Carga a reactor	Lavado de pulpa	Blanqueo	Lavado de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	TOTAL
Cantidad (g)	4560.7	4595.5	8575.5	1931.4	19663.1

Estos resultados muestran que el consumo de agua, en promedio, es de 19.7 kg/kg de biomasa tratada. O bien, considerando las cantidades de productos reportadas en la tabla 4.13, se puede afirmar que se utilizan 16.3 kg de agua/kg de productos obtenidos, donde los sólidos son considerados con sus impurezas, mientras que de la xilosa se considera únicamente la masa del carbohidrato.

Ammara, R. (2015) en su análisis al proceso Kraft reporta que éste emplea hasta 96 m³ de agua/ ton de biomasa tratada (p. 143), equivalente a 96 kg de agua/kg de biomasa tratada, es decir, hasta 4.9 veces más agua que la empleada en el proceso aquí analizado. Esto indica que el requerimiento de agua es mínimo comparado con un proceso de amplio uso industrial como lo es el proceso Kraft, ya que se utiliza hasta un 79.5% menos de este líquido.

4.5 Balance de materia con datos experimentales, correspondientes a todas las corrientes del proceso completo.

Una vez comparados ambos balances, ahora corresponde mostrar el balance de materia a partir de datos experimentales considerando el diagrama de flujo de proceso completo, expuesto anteriormente en la figura 3.1. Las únicas consideraciones para el balance son: la corriente (5) no se manejó como recirculación sino sólo como salida, y en el equipo C-1 hay una acumulación de

componentes que son retenidos. Los datos del balance se muestran en la tabla 4.16 para todas las corrientes y componentes.

Tabla 4.16. Tabla de balance con datos experimentales, considerando todas las corrientes.

Componente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Celulosa	457.3			457.3		457.3	29.7	427.6		427.6
Lignina	211.0			25.7		25.7		25.7		25.7
Hemicelulosa	229.7									
CaO	34.1									
SO ₂			531.4	465.9	465.9					
H ₂ O		4560.7		4531.7		4531.7	3239.0	1292.7	4595.5	1292.7
Minerales	19.5			19.5		19.5		19.5		19.5
Solubles	82.5			179.9		179.9	179.9			
Xilosa				150.3		150.3	150.3			
HLS				250.9		250.9	250.9			
Ca(OH) ₂				45.1		45.1	13.0	32.1		32.1
TOTAL	1034.1	4560.7	531.4	6126.2	465.9	5660.3	3862.8	1797.6	4595.5	1797.6

Componente	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Celulosa					29.7	29.7				
CaO				177.6						
SO ₂										
H ₂ O	4595.5	919.1	3676.4		4119.5	2575.1	1544.4	1931.4	1759.0	1716.8
Solubles					179.9	107.9	72.0			72.0
Xilosa					150.3	90.2	60.1			60.1
CaLS					270.3		270.3		270.3	
Ca(OH) ₂					209.7		209.7		209.7	
TOTAL	4595.5	919.1	3676.4	177.6	4959.5	2802.9	2156.6	1931.4	2239.0	1848.9

Componente	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Celulosa	29.7									
H ₂ O	4291.9		1860.9	440.1	440.1		1420.8		1439.2	1439.2
Minerales										
Solubles	179.9									
Xilosa	150.3									
HLS			250.9				250.9			
H ₃ PO ₄		239.4	21.1				21.1		21.1	
Ca ₃ (PO ₄) ₂			345.5	293.4		293.4	52.2		52.2	49.4
NaOH								46.3	5.4	5.4
NaLS									273.3	273.3
TOTAL	4651.8	239.4	2478.4	733.5	440.1	293.4	1744.9	46.3	1791.2	1767.3

Componente	Retenido	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Celulosa							427.6	13.3	414.3		414.3
Lignina							25.7	25.7			
H ₂ O		1439.2		8575.5			9868.2	8855.8	1012.4	1012.4	
Minerales							19.5		19.5		19.5
H ₃ PO ₄	21.1										
Ca ₃ (PO ₄) ₂	2.8		49.4								
NaOH			5.4		29.3		29.3	29.3			
Ca(OH) ₂							32.1	32.1			
NaClO ₂						25.2	25.2	25.2			
H ₂ O ₂						30.0	30.0	30.0			
NaLS			273.3								
TOTAL	23.9	1439.2	328.1	8575.5	29.3	55.2	10457.6	9011.3	1446.2	1012.4	433.8

5. Perspectivas futuras sobre el uso de pulpa no blanqueada.

Los procesos de biorefinación se han vuelto bastante sofisticados y eficientes con el paso de los años, todo gracias a la investigación y desarrollo de nuevas tecnologías. Esto ha impactado directamente en los objetivos planteados por los nuevos procesos que se desarrollan.

Uno de los principales rubros que han sido cuestionados en épocas recientes es si realmente es necesario separar y/o eliminar completamente a la lignina y la hemicelulosa de la celulosa, a fin de obtener derivados de ésta con mejores características y desempeño, además de obtener mayores rendimientos al aprovechar la mayor cantidad posible de materia. Esta interrogante surge principalmente por los aspectos técnicos, económicos y ambientales implicados en la separación y/o eliminación de dichos componentes: los procesos empleados suelen elevar sustancialmente los costos de operación, además de ser necesaria la compra de reactivos adicionales; las tecnologías utilizadas suelen enfocarse en la eliminación más que en la separación, lo cual implica un desaprovechamiento de esos compuestos; y los efluentes derivados de estas operaciones no sólo son cuantiosos, sino que también contienen compuestos altamente dañinos para el ambiente.

El uso de pulpa no blanqueada, es decir, pulpa con residuos de lignina y hemicelulosa (aunque la lignina es la responsable de dar la coloración oscura) ha tomado gran interés para desarrollar tecnologías y procesos que brinden productos útiles y de calidad sin la necesidad de procesos de blanqueo. Dicho lo anterior, a continuación se muestran algunos ejemplos de procesos que emplean pulpa no blanqueada para obtener productos de mayor valor agregado, a fin de definir si esto implicaría una mejora en caso de aplicarlo al proceso analizado.

5.1 Ejemplos de uso de pulpa no blanqueada.

Se ha hablado de fibras de nanocelulosa para diversos fines como la construcción, materiales de empaque, aplicaciones biomédicas, recubrimientos, modificadores

de viscosidad, aerogeles, espumas, materiales electroactivos y el uso como reforzamiento en materiales compuestos o híbridos (compósitos), entre otros, siendo este último uno de los que ha atraído mayor atención. Investigaciones de Correia et. al. (2016) demuestran que utilizar celulosa nanofibrilada como reforzamiento brinda una mayor rigidez y fuerza a la estructura de los materiales, dando así mayores ventajas a los nanomateriales, además de la gran área superficial y bajo peso que los caracteriza. Y en cuestión de nanocelulosa derivada de pulpa no blanqueada, han determinado que además de brindar estas características, también aporta un mayor carácter hidrofóbico, mejora aún más la fuerza y la estabilidad estructurales, brinda propiedades mecánicas más favorables y mayor resistencia a la degradación, sin afectar su carácter biodegradable.

La línea de investigación de Sirviö et. al. (2017) ha trabajado para producir materiales funcionalizados superficialmente, en forma de nanofibras aniónicas (presencia de grupos carboxilato), las cuales proponen que sean usadas como floculantes para la purificación del agua, incluyendo la eliminación de metales pesados, colorantes y otras sustancias orgánicas. Han logrado producir películas delgadas provenientes de pulpa no blanqueada, con menores costos de producción y mayores rendimientos, donde sugieren que la presencia de la lignina mejora la interacción de los contaminantes orgánicos y cationes con la película, logrando así que el proceso de purificación de agua sea más eficiente.

Por otra parte, el equipo de Visanko et. al. (2017) realizó una investigación que se centró en producir nanofibras de pulpa no blanqueada mediante métodos mecánicos (molienda), asegurando que el mayor carácter hidrofóbico que brinda la lignina al material lo hace idóneo para aplicaciones en procesos de flotación, estabilización de mezclas aceite-agua y su integración en compósitos. Su trabajo ha producido nanopapeles redispersables en agua, logrando que se mantengan las propiedades originales al estar secos. Esto brinda ventajas para la preservación de las propiedades (sin una degradación notable), así como mayor facilidad para el transporte al no ser necesaria la presencia del agua.

Adicionalmente, este material no sólo puede ser redispersado en agua, sino también en otros disolventes menos polares, lo cual puede mejorar su compatibilidad con otros polímeros y así ser incorporado en compósitos.

De forma paralela, Oliaei et. al. (2019) sugieren que las fibras de microcelulosa, producidas a partir de pulpa no blanqueada, presentan características interesantes gracias a la lignina, proponiendo que ésta estabiliza la formación de radicales durante el proceso de fibrilación, además de reducir los entrecruzamientos que pueden dar lugar en la matriz de la pared celular, reducir la porosidad e inducir un comportamiento anfotérico (carácter ácido-base y, por lo tanto, presencia de cargas). Adicionalmente, como se ha mencionado antes, también se alude a la mayor hidrofobicidad de las fibras, lo cual puede mejorar la compatibilidad con polímeros hidrofóbicos para la formación de compósitos, además de hacer de éste un material más adecuado para empaques, donde la capacidad para captar agua se ve reducida. También mencionan que la mayor presencia de cargas promete mayor estabilidad en suspensiones de estas fibras, abriendo así la posibilidad a otros usos potenciales.

No obstante, el interés en este tipo de materiales puede verse reflejado desde antes del auge. Una patente aprobada a inicios de este siglo (Luo et. al. 2004) habla sobre la producción de lyocell, un término genérico para los materiales a base de fibras de celulosa producidas por la precipitación de éstas en un medio orgánico, sin requerir la sustitución de los grupos hidroxilo presentes ni la formación de intermediarios. Los procesos convencionales utilizaban celulosa blanqueada para formar después las fibras, lo cual resulta más costoso, como ya se ha mencionado. Sin embargo, este trabajo se enfocó en utilizar pulpa no blanqueada, mediante la reducción de su viscosidad, para aumentar su solubilidad en óxidos de amina, y así posteriormente someter la disolución a un proceso de hilado para producir las fibras, terminando con la regeneración de éstas desde la disolución. Dicho trabajo logró producir lyocell con características similares al obtenido convencionalmente, pero con una reducción considerable en los costos de producción.

Para concluir los ejemplos, finalmente se muestra un desarrollo bastante reciente, en contraste con el anterior.

El uso de membranas para purificación de agua también es un tema de gran interés. Se han utilizado distintos materiales para su fabricación, brindando diferentes características y diversificando así el uso específico que se les puede dar. Una de las principales formas de clasificar estos usos se basa en el tamaño de las partículas a separar, siendo la micro, la ultra y la nanofiltración los tipos principales. Ahora bien, es común el uso de celulosa y sus derivados para generar membranas usadas en micro y ultrafiltración. Sin embargo, su producción requiere un amplio uso de disolventes, lo cual resulta económica y ambientalmente desfavorable. Debido a esto, se ha propuesto el uso de nanofibras y nanocristales para la producción de membranas con la porosidad necesaria para fines de ultra y nanofiltración.

Este enfoque se complementa perfectamente con el uso de nanocelulosa derivada de pulpa no blanqueada, dando como resultado membranas con mejores características que aquellas generadas a partir de celulosa pura. El equipo de Hassan et. al. (2020) afirma que la clave reside en la presencia de la lignina, la cual disminuye la intensidad de los puentes de hidrógeno, obteniendo así membranas con mayor porosidad, contrario a las membranas de celulosa pura, donde los puentes de hidrógeno generan membranas más compactas, disminuyendo su porosidad, y así su capacidad de filtración. Esto resulta altamente favorable, ya que anteriormente se añadían otras partículas o se modificaba químicamente la superficie para contrarrestar dichos inconvenientes, elevando a su vez los costos de producción. Este equipo de investigación asegura que generar membranas a partir de la pulpa no blanqueada contribuye a aumentar el área superficial y el volumen promedio de poros, teniendo como consecuencia un mayor flux de agua, mejorando así la filtración de partículas en ésta.

Los ejemplos anteriores se resumen en la tabla 5.1, con información adicional sobre el contenido de lignina de la pulpa utilizada y la biomasa de donde proviene, mostrados en el orden en que fueron mencionados.

Tabla 5.1. Compendio de ejemplos de uso de pulpa no blanqueada.

Año	Autor	Biomasa	Contenido de lignina (% m/m)	Producto
2016	Correia et. al.	Bambú	14.4%	Nanofibras de celulosa
2017	Sirviö et. al.	Madera	27.4%	Nanofibras aniónicas
2017	Visanko et. al.	Madera	27.4%	Nanofibras de celulosa
2019	Oliaei et. al.	Abeto (madera)	1.8 - 28.5%	Nanofibras de celulosa y películas de nanopapel
2004	Luo et. al.	Madera	2.0%	Lyocell
2020	Hassan et. al.	Paja de arroz	14.15%	Membranas

Lo más importante que debe resaltarse es que, efectivamente, es aconsejable omitir el proceso de blanqueo de pulpa de los procesos de biorefinación, ya que es posible utilizarla así para obtener materiales y otros productos. Claro que esto depende de los objetivos planteados para cada uno, aunque es una opción viable.

5.2 Eliminación del proceso de blanqueo en el proceso de biorefinación analizado.

Considerando los ejemplos anteriores, resulta evidente que eliminar el proceso de blanqueo dentro de los procesos de biorefinación sugiere las siguientes ventajas:

- Disminuye los costos de operación.
- Minimiza o elimina la compra de reactivos adicionales.
- Aumenta el rendimiento del proceso al aprovechar la mayor cantidad de materia de entrada.
- Se pueden obtener productos de mayor valor agregado con características únicas y convenientes.

Y para resaltar adecuadamente los beneficios que podrían resultar de eliminar el proceso de blanqueo en el proceso analizado, a continuación se muestra un balance de materia por bloques modificado (retomando lo descrito en el capítulo 4)

para percibir los cambios más significativos. El diagrama de flujo de proceso por bloques modificado sería el expuesto en la figura 5.1.

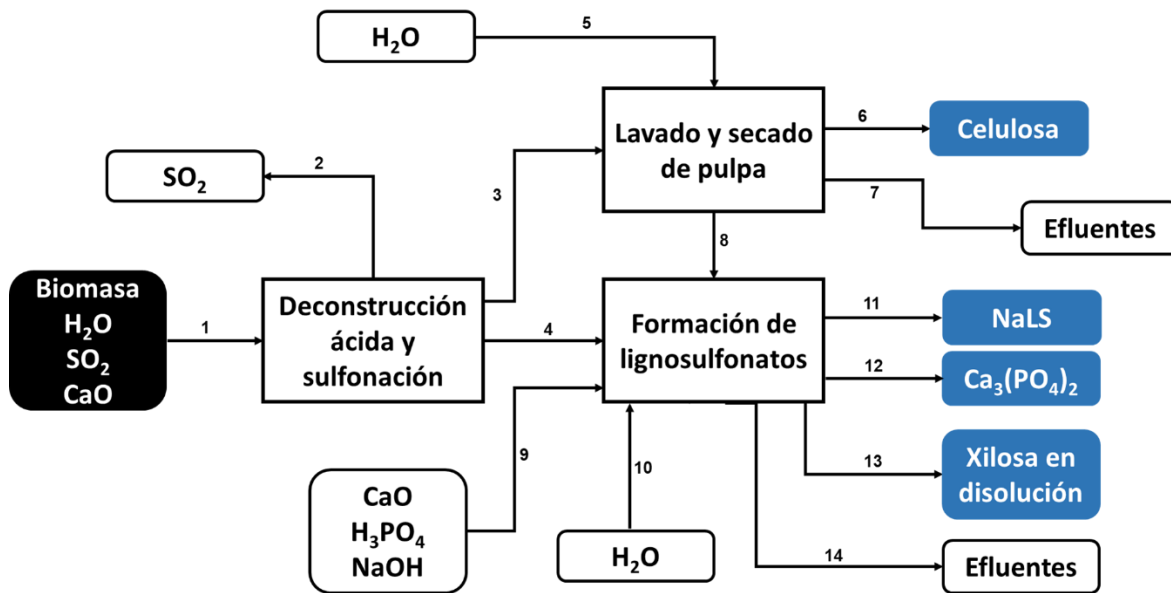


Figura 5.1. Diagrama de flujo de proceso por bloques sin blanqueo, del proceso de biorefinación analizado.

El bloque donde se realizaba el blanqueo ahora sólo sería para lavado y secado de pulpa. Eliminando el agua y los reactivos necesarios para el blanqueo, el balance para este bloque queda como se observa en la tabla 5.2, para cada corriente y sus diferentes componentes.

Tabla 5.2. Tabla de balance del bloque de lavado y secado de pulpa, del balance con datos experimentales, sin blanqueo.

Componente	3	5	6	7	8
Celulosa	427.6		414.3	13.3	
Lignina	25.7		25.7		
Minerales	19.5		19.5		
Ca(OH) ₂	32.1			32.1	
H ₂ O	1292.7	4595.5		1292.7	4595.5
TOTAL	1797.6	4595.5	459.5	1338.1	4595.5

$$\text{Entradas} = F_3 + F_5 = 1797.6 \text{ g} + 4595.5 \text{ g} = 6393.1 \text{ g}$$

$$\text{Salidas} = F_6 + F_7 + F_8 = 459.5 \text{ g} + 1338.1 \text{ g} + 4595.5 \text{ g} = 6393.1 \text{ g}$$

Al eliminar el proceso de blanqueo, el total de materia manejada en este bloque se reduciría en más de la mitad, comparado con el bloque que sí incluye blanqueo, expuesto anteriormente en la tabla 4.11.

Debido a que se mantendría la lignina, se modificaría ligeramente la cantidad de sólido obtenido, donde más que tratarlo como celulosa, será llamada pulpa lignocelulósica, ya que tendría los residuos de lignina, además de los minerales. Estos nuevos valores son reportados en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Productos obtenidos sin el proceso de blanqueo.

Producto	Cantidad (g)	Pureza (% m/m)
Celulosa	459.5	90.17%
Xilosa	150.3	3.23%
Ca ₃ (PO ₄) ₂	293.4	100.00%
NaLS	328.1	83.29%
TOTAL	1231.3	

Como se observa, a pesar de que la pureza de celulosa disminuiría, realmente este aspecto ya no es tan relevante, puesto que este sólido sería empleado para ser procesado a un producto de mayor valor agregado: esta pulpa lignocelulósica contiene 5.59% de lignina, lo cual la hace idónea, al menos, para ser sometida a alguno de los procesos ejemplificados anteriormente en la sección 5.1.

Y el consumo de agua también se modificaría, tomando los valores expuestos en la tabla 5.4, los cuales son considerablemente menores con respecto al proceso que sí emplea el blanqueo.

Tabla 5.4. Consumo de agua al eliminar el proceso de blanqueo.

Etapa	Carga a reactor	Lavado de pulpa	Lavado de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	TOTAL
Cantidad (g)	4560.7	4595.5	1931.4	11087.6

Retomando los datos recabados en el capítulo 4 y comparándolos con los de este balance sin blanqueo, se pueden mencionar los siguientes beneficios si se eliminara:

- No sería necesaria la compra de NaClO_2 ni de H_2O_2 .
- Se ahorrarían, en promedio, 8.6 kg de agua/kg de biomasa procesada, o bien, se disminuirían 7.0 kg de agua/kg de productos obtenidos, lo que equivale a ahorrar 43.6% de agua en el proceso.
- Se evitaría la generación, en promedio, de 8.7 kg de efluentes de blanqueo/kg de biomasa tratada, equivalente a reducir un 55.7% el total de efluentes generados, donde el resto son prácticamente sólo agua.
- Habría menor uso de energía por la eliminación del calentamiento requerido durante el blanqueo.
- La pulpa no blanqueada podría utilizarse para generar productos de mayor valor agregado, no necesariamente papel. Además, el rendimiento de la pulpa lignocelulósica aumentaría, obteniendo un 5.9% más de sólido que con respecto a cuando se realiza el blanqueo.

El último punto mencionado es el que hace posible que se cumplan todos los demás, y donde radica la importancia de desarrollar tecnologías que aprovechen pulpas no blanqueadas: al no ser necesario el blanqueo, se logra una síntesis del proceso, donde se mantiene el enfoque holístico de una biorefinería integrada, ya que no sólo se obtiene la pulpa no blanqueada que puede utilizarse para obtener otros productos de mayor valor agregado, y no sólo papel, como suele hacerse, sino que a su vez se obtienen de forma paralela el lignosulfonato de sodio, el fosfato de calcio y la xilosa en disolución (con perspectiva futura para producir ácido poliláctico), aprovechando al máximo la biomasa empleada y disminuyendo

aún más el impacto ambiental, al reducir los recursos necesarios para llevar a cabo estas transformaciones y la cantidad de efluentes.

Conclusiones.

El Proceso de biorefinación de residuos y materiales lignocelulósicos produce de forma integrada celulosa, lignosulfonato de sodio, xilosa y fosfato de calcio, con rendimientos cercanos o mayores al 90%, mientras que otros procesos del mismo ámbito reportan valores entre 60% y 80%, en general.

Mediante este proceso, los altos rendimientos de producción requieren de menores consumos de agua. En otros procesos suelen emplearse hasta 96 kg de agua/kg de biomasa tratada y este proceso ahorra hasta un 79.5 % de este líquido. Como consecuencia de esto, también se genera proporcionalmente una menor cantidad de efluentes, puesto que la mayoría de ellos son soluciones acuosas.

Gracias al alto rendimiento de pulpa de celulosa obtenida y al bajo contenido de impurezas, es posible omitir la etapa de blanqueo y ser empleada en la obtención de materiales de mayor interés comercial. Además, los beneficios derivados de ello que se proyectan son:

- Se elimina el costo de reactivos adicionales usados para este fin, además de reducir la toxicidad de los efluentes, por la presencia de éstos.
- Se ahorra un 43.6% de agua en todo el proceso, implicando asimismo una disminución del 55.7% de efluentes generados.
- Se abre la posibilidad de mejora del proceso al modificar su configuración, donde puede eliminarse por completo el uso del equipo R-3 mostrado en la figura 3.1 y las corrientes involucradas, sin disminuir el rendimiento.
- Se aumenta el rendimiento de la pulpa lignocelulósica, al obtener 5.9% más masa de sólido.

Por lo tanto, este proceso no se limita solamente a la obtención de un producto, como lo es la celulosa de alta pureza para la producción de papel.

Recomendaciones.

Gracias a los resultados obtenidos y la información derivada de su análisis, se plantean las siguientes recomendaciones:

Una recomendación está enfocada en la producción de lignosulfonatos, donde se sugiere ajustar las condiciones de temperatura y pH, durante la separación y purificación de las diferentes especies involucradas, para aumentar la pureza del NaLS.

La segunda recomendación va encaminada a buscar condiciones adecuadas para la preservación de la xilosa, primordialmente temperatura y pH, sin disminuir el rendimiento de otros componentes, y a su vez obtener una disolución más concentrada, sin la necesidad de evaporar mucha agua, o nada, como es deseable.

La tercera recomendación recae en hacer análisis similares del proceso utilizando biomásas diferentes a la madera teca, de tal suerte que se estudie la flexibilidad al cambiar el tipo de materia prima empleada.

Adicionalmente, dada la cantidad de pulpa de celulosa obtenida y su bajo contenido de lignina, sería de gran interés abrir líneas de investigación para buscar nuevos materiales, mediante el injerto de polímeros sobre este producto específico, obtenido del proceso de biorefinación.

Finalmente, desde el punto de vista del aprovechamiento de la biomasa lignocelulósica, es recomendable continuar invirtiendo en la investigación y el desarrollo de este proceso, para un escalamiento a nivel planta piloto e incluso a nivel industrial.

Referencias.

- Ammara, R. (2015). *Systematic equipment performance analysis of a Kraft process through new and adapted Key Performance Indicators* [Tesis de doctorado, Université de Montréal]. Semantic Scholar.
- Aresta, M., Dibenedetto, A., & Dumeignil, F. (2012). *Biorefinery: from biomass to chemicals and fuels*. Berlín: [Walter] de Gruyter.
- Azocar, L., Ciudad, G., Díaz, H., Navia, R., Meier, L., & Torres, Á. et al. (2015). Microalgae biorefinery for biofuel and valuable products production. Chile.
- Bajpai, P. (2013). *Biorefinery in the pulp and paper industry*. Academic Press.
- Bastidas-Oyanedel, J., & Schmidt, J. (2019). *Biorefinery: integrated sustainable processes for biomass conversion to biomaterials, biofuels, and fertilizers*. Cham: Springer International Publishing.
- Bhaskar, T., Pandey, A., Rene, E., & Tsang, D. (2020). *Waste biorefinery: integrating biorefineries for waste valorisation*. Ámsterdam: Elsevier.
- Chen, H. (2015). *Lignocellulose biorefinery engineering: principles and applications*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd.
- Chen, Y., Wan, J., Huang, M., Ma, Y., Wang, Y., Lv, H., & Yang, J. (2011). Influence of drying temperature and duration on fiber properties of unbleached wheat straw pulp. *Carbohydrate Polymers*, 85(4), 759-764.
- Correia, V., dos Santos, V., Sain, M., Santos, S., Leão, A., & Savastano Junior, H. (2016). Grinding process for the production of nanofibrillated cellulose based on unbleached and bleached bamboo organosolv pulp. *Cellulose*, 23(5), 2971-2987.

- Flores Salas, A. A. (2019). *Caracterización de celulosa obtenida a partir de diferentes materiales lignocelulósicos* [Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México]. Repositorio Institucional – Universidad Nacional Autónoma de México.
- Hassan, M., Fadel, S., Abouzeid, R., Abou Elseoud, W., Hassan, E., Berglund, L., & Oksman, K. (2020). Water purification ultrafiltration membranes using nanofibers from unbleached and bleached rice straw. *Scientific Reports*, 10(1).
- Heinze, T. (2015). Cellulose: Structure and Properties. *Advances In Polymer Science*, 1-52.
- Hernández Luna, M., Vivaldo Lima, E., Alcaraz Cienfuegos, J., & Valdivia López, M. (2018). Proceso de tratamiento ácido en fase gas de materiales lignocelulósicos. México.
- Himmel, M. (2008). *Biomass recalcitrance: deconstructing the plant cell wall for bioenergy*. Oxford: Blackwell Pub.
- Howard, J., Amidon, T., & Wood, C. (2017). Biorefinery process for extraction, separation and recovery of fermentable saccharides, other useful compounds, and yield of improved lignocellulosic material from plant biomass. Estados Unidos.
- Karimi, K. (2015). *Lignocellulose-based bioproducts*. Suiza: Springer International Publishing.
- Koltzenburg, S., Maskos, M., Nuyken, O., & Hughes, K. (2017). *Polymer Chemistry*. Berlín: Springer.
- Lu, H., Zhang, L., Liu, C., He, Z., Zhou, X., & Ni, Y. (2018). A novel method to prepare lignocellulose nanofibrils directly from bamboo chips. *Cellulose*, 25(12), 7043-7051.
- Luo, M., & Neogi, A. (2004). Unbleached pulp for lyocell products. Estados Unidos.

- Machmudah, S., Wahyudiono, Kanda, H., & Goto, M. (2017). Hydrolysis of Biopolymers in Near-Critical and Subcritical Water. *Water Extraction of Bioactive Compounds*, 69-107.
- Mercadal Ramírez, A. (2017). *Producción de lignosulfonatos a partir de desechos agroindustriales* [Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México]. Repositorio Institucional – Universidad Nacional Autónoma de México.
- Mussatto, S. (2016). *Biomass fractionation technologies for a lignocellulosic feedstock based biorefinery*. Ámsterdam: Elsevier.
- Oliaei, E., Lindén, P., Wu, Q., Berthold, F., Berglund, L., & Lindström, T. (2019). Microfibrillated lignocellulose (MFLC) and nanopaper films from unbleached kraft softwood pulp. *Cellulose*, 27(4), 2325-2341.
- Pakshirajan, K., Sarma, S., & Brar, S. (2017). *Platform chemical biorefinery: future green chemistry*. Elsevier.
- Ravve, A. (2012). *Principles of polymer chemistry* (3a. ed.). Nueva York: Springer.
- Renders, T., Cooreman, E., Van den Bosch, S., Schutyser, W., Koelewijn, S., & Vangeel, T. et al. (2018). Catalytic lignocellulose biorefining in n-butanol/water: a one-pot approach toward phenolics, polyols, and cellulose. *Green Chemistry*, 20(20), 4607-4619.
- Retsina, T., & Pylkkanen, V. (2011). Method for the production of fermentable sugars and cellulose from lignocellulosic material. Estados Unidos.
- Sirviö, J., & Visanko, M. (2017). Anionic wood nanofibers produced from unbleached mechanical pulp by highly efficient chemical modification. *J. Mater. Chem. A*, 5(41), 21828-21835.
- Visanko, M., Sirviö, J., Piltonen, P., Sliz, R., Liimatainen, H., & Illikainen, M. (2017). Mechanical fabrication of high-strength and redispersible wood nanofibers from unbleached groundwood pulp. *Cellulose*, 24(10), 4173-4187.

Yang, S., El Enshasy, H., & Thongchul, N. (2013). *Bioprocessing technologies in biorefinery for sustainable production of fuels, chemicals, and polymers*. Hoboken, Nueva Jersey: Wiley.

Apéndice.

Apéndice 1. Masas molares utilizadas en el balance de materia.

Nombre	Fórmula	M (g/mol)
Lignina	$C_{20}H_{26}O_6$	362.42
Ácido lignosulfónico	$C_{20}H_{26}O_{10}S_2$	490.54
Lignosulfonato de calcio	$C_{20}H_{24}O_{10}S_2Ca$	528.61
Lignosulfonato de sodio	$C_{20}H_{24}O_{10}S_2Na_2$	534.51
Agua	H_2O	18.00
Dióxido de azufre	SO_2	64.06
Óxido de calcio	CaO	56.08
Hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2$	74.09
Ácido fosfórico	H_3PO_4	98.00
Fosfato de calcio	$Ca_3(PO_4)_2$	310.18
Hidróxido de sodio	$NaOH$	40.00
Unidad repetitiva de xilosa en la hemicelulosa	$C_5H_8O_4$	132.13
Xilosa	$C_5H_{10}O_5$	150.13

Apéndice 2. Memoria de cálculo para balance de materia con datos experimentales.

La siguiente memoria de cálculo mostrada corresponde al balance de materia por bloques con datos experimentales mostrado anteriormente en la sección 4.3.

Bloque 1: Deconstrucción ácida y sulfonación

Retomando los datos mostrados anteriormente en la tabla 4.9 es con lo que se inician los cálculos.

La descarga del reactor se divide en tres fracciones distintas:

1. Pulpa húmeda

Esta fracción corresponde a la corriente (3). Se determinó la humedad de la pulpa, la cual es de 71.91%, lo cual corresponde a:

$$H_2O = 1292.7 \text{ g} \quad \text{Sólido seco} = 504.9 \text{ g}$$

De ese sólido, se determinó que el contenido de lignina es de 5.09%, es decir:

$$LIG = 25.7 \text{ g}$$

Y los minerales iniciales se mantienen intactos en el sólido:

$$MIN = 19.5 \text{ g}$$

También se determinó un contenido de Ca de 3.44%, el cual proviene de $Ca(OH)_2$, por lo cual en el sólido se tiene:

$$504.9 \text{ g sólido} \times (0.0344 \text{ Ca}) \left(\frac{74.09 \text{ g } Ca(OH)_2}{40.08 \text{ g Ca}} \right) = 32.1 \text{ g } Ca(OH)_2$$

Ahora bien, puesto que el sólido seco está compuesto por celulosa, lignina, $Ca(OH)_2$ y minerales, la cantidad de celulosa es la masa restante:

$$CEL = \text{Sólido seco} - LIG - MIN - Ca(OH)_2$$
$$CEL = 504.9 \text{ g} - 25.7 \text{ g} - 19.5 \text{ g} - 32.1 \text{ g} = 427.6 \text{ g}$$

Como en la biomasa inicial había un total de 457.3 g de celulosa, la diferencia implica que hay una pérdida durante la reacción, la cual se hidroliza y permanece soluble en el licor. Por lo tanto, 29.7 g de celulosa van en el licor negro obtenido al filtrar.

2. Licor

El licor negro es la corriente (4); está compuesto por celulosa, xilosa, solubles, HLS, Ca(OH)_2 y agua. La celulosa corresponde a la pérdida señalada en la fracción anterior. El Ca(OH)_2 corresponde al restante formado que no terminó en el sólido. El total formado es:

$$34.1 \text{ g CaO} \left(\frac{1 \text{ mol CaO}}{56.08 \text{ g CaO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ca(OH)}_2}{1 \text{ mol CaO}} \right) \left(\frac{74.09 \text{ g Ca(OH)}_2}{1 \text{ mol Ca(OH)}_2} \right) = 45.1 \text{ g Ca(OH)}_2$$

Por lo tanto, en el licor se tiene lo siguiente:

$$\text{Ca(OH)}_2 \text{ licor} = \text{Ca(OH)}_2 \text{ total} - \text{Ca(OH)}_2 \text{ pulpa}$$

$$\text{Ca(OH)}_2 \text{ licor} = 45.1 \text{ g} - 32.1 \text{ g} = 13.0 \text{ g}$$

En cuanto a la xilosa, experimentalmente se determinó que el licor tiene una concentración de 3.89% m/m del azúcar, es decir, 150.3 g de xilosa (el total de licor es de 3862.8 g), y usando la simplificación de la reacción de hidrólisis se determina que la cantidad de hemicelulosa que corresponde a esta transformación es:

$$150.3 \text{ g xilosa} \left(\frac{1 \text{ mol xilosa}}{150.13 \text{ g xilosa}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol URX}}{1 \text{ mol xilosa}} \right) \left(\frac{132.13 \text{ g URX}}{1 \text{ mol URX}} \right) = 132.3 \text{ g URX}$$

$$132.3 \text{ g URX (unidad repetitiva de xilosa)} = 132.3 \text{ g HEM}$$

Esta cantidad es la convertida efectivamente a xilosa. Se considera que toda la hemicelulosa se hidroliza, pero sólo ésta se conserva como xilosa, el resto sufre degradación debido a las condiciones del proceso. Por lo tanto, se tiene una conversión de 57.6% de hemicelulosa. El resto de hemicelulosa no considerada es añadida a la parte de solubles (que se mantienen íntegros en el licor), ya que estos productos secundarios permanecen solubilizados:

$$SOL = 82.5 \text{ g} + 97.4 \text{ g} = 179.9 \text{ g}$$

Para el HLS se conoce la cantidad que reaccionó, ya que es la diferencia de la entrada con la que permanece en la pulpa seca:

$$LIG_{rxn} = LIG_{inicial} - LIG_{sólido} = 211.0 \text{ g} - 25.7 \text{ g} = 185.3 \text{ g}$$

Con este valor se puede usar la reacción de sulfonación considerada:

$$185.3 \text{ g lignina} \left(\frac{1 \text{ mol lignina}}{362.42 \text{ g lignina}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HLS}}{1 \text{ mol lignina}} \right) \left(\frac{490.54 \text{ g HLS}}{1 \text{ mol HLS}} \right) = 250.8 \text{ g HLS}$$

El agua es la diferencia de la cargada y la que queda absorbida en la pulpa húmeda. Además se considera la que participa en la reacción con el CaO y la hidrólisis de hemicelulosa:

$$34.1 \text{ g CaO} \left(\frac{1 \text{ mol CaO}}{56.08 \text{ g CaO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CaO}} \right) \left(\frac{18.00 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \right) = 10.9 \text{ g H}_2\text{O}$$

$$132.3 \text{ g URX} \left(\frac{1 \text{ mol URX}}{132.13 \text{ g URX}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol URX}} \right) \left(\frac{18.00 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \right) = 18.0 \text{ g H}_2\text{O}$$

Así, para el agua en el licor tenemos:

$$H_2O_{licor} = H_2O_{inicial} - H_2O_{sólido} - H_2O_{CaO} - H_2O_{XIL}$$

$$H_2O_{licor} = 4560.7 \text{ g} - 1292.7 \text{ g} - 10.9 \text{ g} - 18.0 \text{ g} = 3239.1 \text{ g}$$

3. SO₂

El SO₂ sin reaccionar se obtiene directamente de la cantidad de lignina que reaccionó:

$$185.3 \text{ g lignina} \left(\frac{1 \text{ mol lignina}}{362.42 \text{ g lignina}} \right) \left(\frac{2 \text{ mol SO}_2}{1 \text{ mol lignina}} \right) \left(\frac{64.06 \text{ g SO}_2}{1 \text{ mol SO}_2} \right) = 65.5 \text{ g SO}_2$$

Por lo tanto, la cantidad restante (corriente (2)) es la diferencia de lo cargado con lo consumido:

$$SO_{2 \text{ salida}} = SO_{2 \text{ inicial}} - SO_{2 \text{ rxn}} = 531.4 \text{ g} - 65.5 \text{ g} = 465.9 \text{ g}$$

2) Blanqueo y secado de pulpa

El bloque comienza con la entrada de la corriente (3), a la cual se añaden los reactivos para blanqueo en la corriente (5):

$$\text{Oxidantes} = \text{NaClO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} = 25.2 \text{ g} + 30.0 \text{ g} + 29.3 \text{ g} = 84.5 \text{ g}$$

Y también se añade el agua para el lavado y para llevar a cabo el blanqueo, correspondiente a la corriente (6):

$$\text{H}_2\text{O}_{\text{añadida}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{lavado}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{blanqueo}} = 4595.5 \text{ g} + 8575.5 \text{ g} = 13171.0 \text{ g}$$

La corriente (9) es el lavado hecho a la pulpa donde se debe recuperar parte del licor que queda absorbido en ésta. Para fines de simplificación, desde un inicio se consideró una separación completa del licor, lo que implica que esta corriente sólo es el agua añadida para el lavado.

El sólido obtenido en la corriente (7), compuesto de celulosa y minerales, es de 433.8 g, del cual se mantienen intactos los minerales cargados al inicio, indicando que el resto es de celulosa:

$$\text{CEL} = \text{Sólido seco} - \text{MIN} = 433.8 \text{ g} - 19.5 \text{ g} = 414.3 \text{ g}$$

Anteriormente se había determinado que restaban 427.6 g de celulosa, lo que implica que esta nueva diferencia es pérdida de ésta durante el blanqueo. Esta pérdida corresponde a 13.3 g y sale en los efluentes del bloque.

En cuanto a la corriente (8) de efluentes, se considera:

$$\text{Efluentes} = \text{Oxidantes} + \text{LIG} + \text{CEL}_{\text{perdida}} + \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

Donde el agua es:

$$\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_{\text{entrada}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{blanqueo}} = 1292.7 \text{ g} + 8575.5 \text{ g} = 9868.2 \text{ g}$$

Por lo tanto:

$$\text{Efluentes} = 84.5 \text{ g} + 25.7 \text{ g} + 13.3 \text{ g} + 32.1 \text{ g} + 9868.2 \text{ g} = 10023.8 \text{ g}$$

3) Formación de lignosulfonatos

El proceso comienza con la corriente (4). Posteriormente ingresa la corriente (9) proveniente del lavado de la pulpa. A su vez, son añadidos los reactivos necesarios en la corriente (10):

$$\text{Reactivos} = \text{CaO} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} = 177.6 \text{ g} + 239.4 \text{ g} + 46.3 \text{ g} = 463.3 \text{ g}$$

En la corriente (11) se añade agua para el lavado del $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:

$$\text{H}_2\text{O}_{\text{lavado}} = 1931.4 \text{ g}$$

El sólido obtenido en la corriente (13) consta totalmente de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, teniendo una masa de 293.4 g.

En cuanto al NaLS de la corriente (12), en total se obtuvieron 328.1 g, de los cuales, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, de NaLS son:

$$250.8 \text{ g HLS} \left(\frac{1 \text{ mol HLS}}{490.54 \text{ g HLS}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol NaLS}}{1 \text{ mol HLS}} \right) \left(\frac{534.51 \text{ g NaLS}}{1 \text{ mol NaLS}} \right) = 273.3 \text{ g NaLS}$$

Otra parte del sólido es el NaOH en exceso que no reacciona. De la estequiometría de la reacción se sabe que reaccionaron:

$$273.3 \text{ g NaLS} \left(\frac{1 \text{ mol NaLS}}{534.51 \text{ g NaLS}} \right) \left(\frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol NaLS}} \right) \left(\frac{40.00 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} \right) = 40.9 \text{ g NaOH}$$

Entonces, el restante que permanece en el sólido es:

$$\text{NaOH}_{\text{sólido}} = \text{NaOH}_{\text{añadido}} - \text{NaOH}_{\text{rxn}} = 46.3 \text{ g} - 40.9 \text{ g} = 5.4 \text{ g}$$

Con esto, aún permanece parte del sólido sin identificar. Sin embargo, con los análisis realizados, se sabe que el resto corresponde a $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: 49.4 g.

Ahora bien, comparando el $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ de la corriente (12) y el de la (13), existe una ligera diferencia con respecto al total que debería obtenerse. Entre el H_3PO_4 y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se encuentra que éste último debe consumirse por completo, lo que indica una cantidad máxima de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ que puede obtenerse.

Del CaO añadido en este bloque se obtiene más $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

$$177.6 \text{ g CaO} \left(\frac{1 \text{ mol CaO}}{56.08 \text{ g CaO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ca(OH)}_2}{1 \text{ mol CaO}} \right) \left(\frac{74.09 \text{ g Ca(OH)}_2}{1 \text{ mol Ca(OH)}_2} \right) \\ = 234.6 \text{ g Ca(OH)}_2$$

Y con los 13.0 g que ya venían en el licor, se tiene un total de 247.6 g. De este total se determina la cantidad de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ a obtenerse:

$$247.6 \text{ g Ca(OH)}_2 \left(\frac{1 \text{ mol Ca(OH)}_2}{74.09 \text{ g Ca(OH)}_2} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ca}_3(\text{PO}_4)_2}{3 \text{ mol Ca(OH)}_2} \right) \left(\frac{310.18 \text{ g Ca}_3(\text{PO}_4)_2}{1 \text{ mol Ca}_3(\text{PO}_4)_2} \right) \\ = 345.5 \text{ g Ca}_3(\text{PO}_4)_2$$

Considerando lo que queda en el sólido de NaLS y el sólido por separado obtenido, queda una cantidad restante:

$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ restante} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ total} - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ NaLS} - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ sólido}$$

$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ restante} = 345.5 \text{ g} - 49.4 \text{ g} - 293.4 \text{ g} = 2.7 \text{ g}$$

Este remanente se considera que permanece soluble y es eliminado en los efluentes.

Del H_3PO_4 , una parte reacciona con el CaLS:

$$273.3 \text{ g NaLS} \left(\frac{1 \text{ mol NaLS}}{534.51 \text{ g NaLS}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HLS}}{1 \text{ mol NaLS}} \right) \left(\frac{2 \text{ mol H}_3\text{PO}_4}{3 \text{ mol HLS}} \right) \left(\frac{98.00 \text{ g H}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mol H}_3\text{PO}_4} \right) \\ = 33.4 \text{ g H}_3\text{PO}_4$$

Parte de los 247.6 g de Ca(OH)_2 reaccionan para formar el CaLS:

$$250.8 \text{ g HLS} \left(\frac{1 \text{ mol HLS}}{490.54 \text{ g HLS}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ca(OH)}_2}{1 \text{ mol HLS}} \right) \left(\frac{74.09 \text{ g Ca(OH)}_2}{1 \text{ mol Ca(OH)}_2} \right) \\ = 37.9 \text{ g Ca(OH)}_2$$

La cantidad restante de Ca(OH)_2 reacciona con el H_3PO_4 :

$$209.7 \text{ g Ca(OH)}_2 \left(\frac{1 \text{ mol Ca(OH)}_2}{74.09 \text{ g Ca(OH)}_2} \right) \left(\frac{2 \text{ mol H}_3\text{PO}_4}{3 \text{ mol Ca(OH)}_2} \right) \left(\frac{98.00 \text{ g H}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mol H}_3\text{PO}_4} \right) \\ = 184.9 \text{ g H}_3\text{PO}_4$$

La suma de estas cantidades que reaccionaron es 218.3 g de H_3PO_4 , lo que indica que el residuo sin reaccionar es:

$$H_3PO_{4\text{sin rxn}} = H_3PO_{4\text{añadido}} - H_3PO_{4\text{rxn}} = 239.4 \text{ g} - 218.3 \text{ g} = 21.1 \text{ g}$$

En cuestión de la corriente (14), ésta se compone de xilosa, la celulosa perdida en la reacción principal, los solubles y agua, teniendo un total de 4651.8 g, lo que indica que el agua de la disolución es:

$$H_2O_{xilosa} = \text{Disolución xilosa} - XIL - CEL_{perdida} - SOL$$

$$H_2O_{xilosa} = 4651.8 \text{ g} - 150.3 \text{ g} - 29.7 \text{ g} - 179.9 \text{ g} = 4291.9 \text{ g}$$

En cuanto a los efluentes de la corriente (15), se consideran el H_3PO_4 y el $Ca_3(PO_4)_2$ residuales y agua.

Para el agua, debe considerarse la consumida por la reacción con CaO y la formada en otras reacciones:

$$250.8 \text{ g HLS} \left(\frac{1 \text{ mol HLS}}{490.54 \text{ g HLS}} \right) \left(\frac{2 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol HLS}} \right) \left(\frac{18.00 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O} \right) = 18.4 \text{ g } H_2O \text{ generada}$$

$$273.3 \text{ g NaLS} \left(\frac{1 \text{ mol NaLS}}{534.51 \text{ g NaLS}} \right) \left(\frac{2 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol NaLS}} \right) \left(\frac{18.00 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O} \right) = 18.4 \text{ g } H_2O \text{ generada}$$

$$209.7 \text{ g } Ca(OH)_2 \left(\frac{1 \text{ mol } Ca(OH)_2}{74.09 \text{ g } Ca(OH)_2} \right) \left(\frac{6 \text{ mol } H_2O}{3 \text{ mol } Ca(OH)_2} \right) \left(\frac{18.00 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O} \right) \\ = 101.9 \text{ g } H_2O \text{ generada}$$

$$177.6 \text{ g } CaO \left(\frac{1 \text{ mol } CaO}{56.08 \text{ g } CaO} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } CaO} \right) \left(\frac{18.00 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O} \right) = 57.0 \text{ g } H_2O \text{ consumida}$$

$$H_2O_{rxn} = H_2O_{generada} - H_2O_{consumida} = 138.7 \text{ g} - 57.0 \text{ g} = 81.7 \text{ g}$$

El agua total para considerar consta de:

$$H_2O = H_2O_{licor} + H_2O_{lavado\ pulpa} + H_2O_{lavado} + H_2O_{rxn} - H_2O_{xilosa}$$

$$H_2O = 3239.1 \text{ g} + 4595.5 \text{ g} + 1931.4 \text{ g} + 81.7 \text{ g} - 4291.9 \text{ g} = 5555.8 \text{ g}$$

Finalmente, la cantidad de efluentes de este bloque es:

$$\begin{aligned} \text{Efluentes} &= H_3PO_4_{\text{residual}} + Ca_3(PO_4)_2_{\text{residual}} + H_2O = 21.1 \text{ g} + 2.7 \text{ g} + 5555.8 \text{ g} \\ &= 5579.6 \text{ g} \end{aligned}$$

Apéndice 3. Correspondencia de corrientes entre balance de materia por bloques y balance completo.

A continuación se muestra la correspondencia de las corrientes del balance por bloques con las corrientes del balance completo de la tabla 4.16. Se utiliza un superíndice “B” para hacer referencia al balance por bloques, mientras que el superíndice “C” es para el balance completo.

- Carga a reactor principal

$$F_1^B = F_1^C + F_2^C + F_3^C$$

- Salida de SO₂ sin reaccionar

$$F_2^B = F_5^C$$

- Pulpa húmeda

$$F_3^B = F_8^C$$

- Licor

$$F_4^B = F_7^C$$

- Reactivos para blanqueo

$$F_5^B = F_{34}^C + F_{35}^C$$

- Agua para lavado de pulpa y blanqueo

$$F_6^B = F_9^C + F_{33}^C$$

- Pulpa de celulosa seca

$$F_7^B = F_{40}^C$$

- Efluentes del bloque de blanqueo y secado de pulpa

$$F_8^B = F_{37}^C + F_{39}^C$$

- Lavado de pulpa

$$F_9^B = F_{11}^C$$

- Reactivos para bloque de formación de lignosulfonatos

$$F_{10}^B = F_{14}^C + F_{22}^C + F_{28}^C$$

- Agua para lavado de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

$$F_{11}^B = F_{18}^C$$

- NaLS sólido

$$F_{12}^B = F_{32}^C$$

- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sólido

$$F_{13}^B = F_{26}^C$$

- Disolución de xilosa

$$F_{14}^B = F_{21}^C$$

- Efluentes del bloque de formación de lignosulfonatos

$$F_{15}^B = F_{13}^C + F_{25}^C + \text{Retenido} + F_{31}^C$$

Apéndice 4. Memoria de cálculo de uso de agua, generación de efluentes, rendimientos y mejoras sin proceso de blanqueo.

Los rendimientos mostrados en la sección 4.4 se calcularon a partir de los siguientes datos:

- 1 kg de biomasa tratada
- Total de productos obtenidos: 1205.7g
- Total de agua utilizada: 19663.1 g
- Total de efluentes generados: 15603.3 g
- Celulosa inicial: 457.3 g, celulosa final: 414.3 g
- Hemicelulosa inicial: 229.7 g, xilosa obtenida: 150.3 g
- Lignina inicial: 211.0 g, NaLS obtenido: 273.3 g
- CaO añadido: 211.7 g, Ca₃(PO₄)₂ obtenido: 293.4 g
- H₃PO₄ añadido: 239.4 g, Ca₃(PO₄)₂ obtenido: 293.4 g
- NaOH añadido para lignosulfonatos: 46.3 g, NaLS obtenido: 273.3 g

La cantidad de efluentes se calculó a partir de las corrientes (8) y (15) del diagrama de flujo por bloques con blanqueo (figura 4.1), con datos experimentales:

$$Total\ efluentes_{c/blanqueo} = F_8 + F_{15} = 10023.8\ g + 5579.5\ g = 15603.3\ g$$

Con todos estos datos se calculó el uso de agua, la generación de efluentes y los rendimientos:

- Uso de agua:

$$\frac{kg\ H_2O}{kg\ biomasa} = \frac{19.66331\ kg}{1\ kg} = 19.7\ \frac{kg\ H_2O}{kg\ biomasa}$$

$$\frac{kg\ H_2O}{kg\ productos} = \frac{19.66331\ kg}{1.2057\ kg} = 16.3\ \frac{kg\ H_2O}{kg\ productos}$$

- Generación de efluentes:

$$\frac{kg\ efluentes}{kg\ biomasa} = \frac{15.6033\ kg}{1\ kg} = 15.6\ \frac{kg\ efluentes}{kg\ biomasa}$$

$$\frac{kg\ efluentes}{kg\ productos} = \frac{15.6033\ kg}{1.2057\ kg} = 12.9\ \frac{kg\ efluentes}{kg\ biomasa}$$

En la cuestión del rendimiento de los otros reactivos utilizados en el proceso, cada masa de las especies se expresó en mol (a excepción de la celulosa) y se realizaron las siguientes comparaciones:

- Celulosa:

$$\frac{\text{masa salida}}{\text{masa entrada}} = \frac{414.3 \text{ g}}{457.3 \text{ g}} \times 100 = 90.60\%$$

- Hemicelulosa:

$$\frac{\text{mol xilosa}}{\text{mol HEM}} = \frac{1.0011 \text{ mol}}{1.7384 \text{ mol}} \times 100 = 57.60\%$$

- Lignina:

$$\frac{\text{mol NaLS}}{\text{mol LIG}} = \frac{0.5113 \text{ mol}}{0.5822 \text{ mol}} \times 100 = 87.83\%$$

- Ca (CaO):

$$\frac{3 \times \text{mol } Ca_3(PO_4)_2}{\text{mol CaO}} = \frac{3 \times 0.9459 \text{ mol}}{3.7750 \text{ mol}} = 75.16\%$$

- P (H₃PO₄):

$$\frac{2 \times \text{mol } Ca_3(PO_4)_2}{\text{mol H}_3\text{PO}_4} = \frac{2 \times 0.9459 \text{ mol}}{2.4428 \text{ mol}} = 77.44\%$$

- Na (NaOH):

$$\frac{2 \times \text{mol NaLS}}{\text{mol NaOH}} = \frac{2 \times 0.5113 \text{ mol}}{1.1575 \text{ mol}} \times 100 = 88.30\%$$

Ahora bien, las mejoras proyectadas por la eliminación del proceso de blanqueo mostradas en la sección 5.2 se basan en los siguientes datos:

- 1 kg de biomasa tratada
- Total de productos obtenidos: 1231.3 g
- Total de agua utilizada: 11087.6 g
- Total de efluentes generados: 6917.6 g
- Se obtienen 433.8 g de celulosa sin blanqueo y 459.5 g de pulpa lignocelulósica sin blanqueo

La cantidad de efluentes se calcularon a partir de la corriente (7) del balance mostrado en la sección 5.2 (sin blanqueo) y la corriente (15) de la sección 4.3 (con blanqueo), ya que el bloque de esa corriente no se ve afectado:

$$\begin{aligned} \text{Total efluentes}_{S/\text{blanqueo}} &= F_7^{s/\text{blanqueo}} + F_{15}^{c/\text{blanqueo}} = 1338.1 \text{ g} + 5579.5 \text{ g} \\ &= 6917.6 \text{ g} \end{aligned}$$

Por lo tanto, las mejoras proyectadas sin el blanqueo son:

- Ahorro de agua:

$$\Delta W_{H_2O} = H_2O_{c/blanqueo} - H_2O_{s/blanqueo} = 19663.1 \text{ g} - 11087.6 \text{ g} = 8575.5 \text{ g}$$

$$\frac{\Delta W_{H_2O}}{H_2O_{c/blanqueo}} = \frac{8.5755 \text{ kg}}{19.6631 \text{ kg}} \times 100 = 43.6\%$$

$$\frac{\Delta W_{H_2O}}{\text{kg biomasa}} = \frac{8.5755 \text{ kg}}{1 \text{ kg}} = 8.6 \frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg biomasa}}$$

$$\frac{\Delta W_{H_2O}}{\text{kg productos}} = \frac{8.5755 \text{ kg}}{1.2313 \text{ kg}} = 7.0 \frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg productos}}$$

- Disminución de efluentes:

$$\begin{aligned} \Delta W_{efluentes} &= Efluente_{s/blanqueo} - Efluente_{c/blanqueo} \\ &= 15603.3 \text{ g} - 6917.6 \text{ g} = 8685.7 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta W_{efluentes}}{Efluente_{c/blanqueo}} = \frac{8685.7 \text{ g}}{15603.3 \text{ g}} \times 100 = 55.7\%$$

$$\frac{\Delta W_{efluentes}}{\text{kg biomasa}} = \frac{8.6857 \text{ kg}}{1 \text{ kg}} = 8.7 \frac{\text{kg efluentes}}{\text{kg biomasa}}$$

- Aumento de rendimiento de pulpa lignocelulósica:

$$\Delta W_{sólido} = Sólido_{s/blanqueo} - Sólido_{c/blanqueo} = 459.5 \text{ g} - 433.8 \text{ g} = 25.7 \text{ g}$$

$$\frac{\Delta W_{sólido}}{Sólido_{c/blanqueo}} = \frac{25.7 \text{ g}}{433.8 \text{ g}} \times 100 = 5.9\%$$

En cuanto al consumo de agua con respecto al proceso Kraft, se tienen los siguientes datos:

- Proceso UNAM: 19.7 kg de agua/kg de biomasa
- Proceso Kraft: 96 kg de agua/kg de biomasa

Entonces, el ahorro de agua en comparación es de:

$$\begin{aligned} \Delta H_2O &= H_2O_{Kraft} - H_2O_{UNAM} = 96 \frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg biomasa}} - 19.7 \frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg biomasa}} \\ &= 76.3 \frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg biomasa}} \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta H_2O}{H_2O_{Kraft}} = \frac{76.3 \text{ kg } H_2O / \text{kg biomasa}}{96 \text{ kg } H_2O / \text{kg biomasa}} \times 100 = 79.5\%$$