



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**PRETRATAMIENTO DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS  
EN EXTRUSORES DE DOBLE HUSILLO CORROTANTES**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

INGENIERÍA QUÍMICA - POLÍMEROS

P R E S E N T A:

**I.Q. JUAN CARLOS MORALES HUERTA**

TUTOR:

**Dr. EDUARDO VIVALDO LIMA**

2011





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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: Dr. HERNÁNDEZ LUNA MARTÍN GUILLERMO

Secretario: Dr. TECANTE CORONEL ALBERTO

Vocal: M.C. URESTI MALDONADO MARCO ANTONIO

1<sup>er</sup>. Suplente: Dr. HERNÁNDEZ MELÉNDEZ OSCAR

2<sup>do</sup>. Suplente: Dr. VIVALDO LIMA EDUARDO

Lugar en donde se realizó la tesis:

Laboratorio 324. Edificio "D"  
Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Ciudad Universitaria  
México D.F.

**TUTOR DE TESIS:**

**Dr. EDUARDO VIVALDO LIMA**

---

**PRETRATAMIENTO DE  
RESIDUOS  
LIGNOCELULÓSICOS EN  
EXTRUSORES DE DOBLE  
HUSILLO CORROTANTES**

## RESUMEN

Se desarrolló un modelo matemático para la extracción de hemicelulosa a partir de residuos lignocelulósicos (pretratamiento) y un modelo matemático para la hidrólisis de hemicelulosa y celulosa, ocurriendo ambos en un extrusor doble-husillo corrotante. El modelo está basado en un modelo previo para polimerización de metacrilato de metilo (MMA) en un extrusor doble husillo corrotante. Las modificaciones principales al modelo de referencia tuvieron que ver con la descripción reológica y cinética del sistema reaccionante estudiado (degradación de un polímero en lugar de síntesis de polímero a partir de monómero), en particular en lo que a pretratamiento e hidrólisis ácida/básica se refiere.

Se reprodujeron los resultados de Zagal et al.<sup>[5]</sup> para polimerización de MMA en un extrusor doble-husillo corrotante. El modelo matemático resultante que se obtuvo para pretratamiento e hidrólisis de residuos lignocelulósicos en un extrusor doble-husillo corrotante permite el cálculo de concentraciones de hemicelulosa y monosacáridos (xilosa y glucosa) extraídos, a diferentes condiciones de operación (presión, temperatura, relación líquido-sólido, concentración inicial de disolución de NaOH y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, así como la rapidez de rotación de los husillos).

Se reportan estudios de análisis de sensibilidad paramétrica de los factores más importantes en el proceso. En el caso del pretratamiento se analizó el efecto en la concentración final de hemicelulosa extraída de la variación de la concentración de NaOH, la relación líquido-sólido y la rapidez de rotación de los husillos. En el caso de la hidrólisis se analizó el efecto en la concentración final de glucosa y xilosa obtenida de la concentración de NaOH, la rapidez de rotación de los husillos, la temperatura en el extrusor.

La concordancia global entre los datos experimentales de distintas fuentes y las predicciones obtenidas con nuestro modelo fue de buena a muy buena, con errores relativos menores al 10%.

## **ABSTRACT**

A mathematical model for the extraction of hemicellulose from lignocellulosic residues, and for the hydrolysis of hemicellulose and cellulose in a twin-screw extruder, has been developed. The model was developed building on a previous model for polymerization of methyl methacrylate (MMA) in a twin-screw extruder. The main changes to the referred model had to do with the rheological and kinetic descriptions of the new reacting system (a situation of polymer degradation instead of a polymerization from monomers), namely, pretreatment and acid/basic hydrolysis in the extruder.

Implementation of the flow portion of the mathematical model was tested by fully reproducing the results reported by Zagal et al.<sup>[5]</sup> for MMA polymerization in a twin-screw extruder. The modified new model for pretreatment and hydrolysis of lignocellulosic residues in a twin-screw extruder allows for calculating the concentrations of extracted hemicellulose and sugar (xylose and glucose), at different operating conditions (pressure, temperature, NaOH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrations, as well as screw rotational speed).

Parameter sensitivity analyses on the effects of process variables on product concentrations are reported. Regarding the pretreatment case, the effects of NaOH concentration, liquid/solid ratio, and screw rotational speed on the final concentrations of the extracted hemicellulose were studied and reported. In the case of hydrolysis, the effects of NaOH concentration, screw rotational speed and barrel temperature on the final concentrations of glucose and xylose were addressed.

The overall agreement between experimental data from different pretreatment/hydrolysis systems and laboratories, and the calculations obtained with our model, was from good to very good.

## **AGRADECIMIENTOS**

El autor agradece la beca recibida de CONACYT para estudios de maestría.

Se agradece el apoyo financiero al grupo de investigación del Dr. Vivaldo a través de los Proyectos PAPIIT IN119510 y CONACYT 101682.

Esta investigación, que forma parte del Proyecto BABETHANOL, también fue financiada con fondos de la Comunidad Europea, Séptimo Programa Marco (FP7/2007-2013), bajo el acuerdo de no. 227498.

El autor agradece a los miembros del jurado:

Dr. Martín Hernández Luna  
Dr. Alberto Tecante Coronel  
M.C. Marco Antonio Uresti Maldonado  
Dr. Oscar Hernández Meléndez  
Dr. Eduardo Vivaldo Lima

Por sus valiosos comentarios que sirvieron sin duda a mejorar este trabajo.

Al Dr. Eduardo Vivaldo Lima y al Dr. Gabriel Jaramillo Soto por su valiosa asesoría durante la realización del presente trabajo.

Dedicada a:

Mi padre Juan de la Cruz Morales Falcón † por otorgarme su ejemplo, dándome fortaleza en los momentos complicados.

Mi madre Josefina Huerta Flores por estar conmigo, apoyándome y ser el pilar de la familia.

Mi hermano Edwin Morales Huerta por su apoyo y cariño incondicional; y estar conmigo en todo momento.

# TABLA DE CONTENIDO

Símbolos.....	iii
Lista de Esquemas.....	vi
Lista de Tablas.....	vi
Lista de Figuras.....	ix
<b>Capítulo 1: INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1 Motivación.....	1
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Estructura de la tesis.....	4
<b>Capítulo 2: MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>6</b>
2.1. Producción de biocombustibles.....	7
2.2. Producción de bioetanol de primera generación.....	9
2.3. Producción de bioetanol de segunda generación.....	14
2.3.1 Estructura Química de los materiales lignocelulósicos.....	15
2.3.2 Proceso de producción de bioetanol de segunda generación.....	27
2.3.3 Pretratamientos.....	31
2.3.3.1 <i>Organosolv</i> .....	31
2.3.3.2. Explosión con vapor.....	33
2.3.3.3 Pretratamiento químico.....	34
2.3.3.4. Otros pretratamientos.....	35
2.4 Hidrólisis.....	36
2.4.1 Generalidades de la hidrólisis.....	36
2.4.2 Hidrólisis ácida de materiales lignocelulósicos.....	38
2.4.2.1 Hidrólisis de materiales lignocelulósicos en disoluciones de ácido débil.....	39
2.4.2.2 Hidrólisis de materiales lignocelulósicos en disoluciones de ácido fuerte.....	40
2.4.3 Hidrólisis enzimática de materiales lignocelulósicos.....	41
2.5 Extrusión .....	42



2.5.1. Generalidades sobre la extrusión.....	42
2.5.1.1 Extrusor monohusillo.....	46
2.5.1.2 Extrusor de doble husillo.....	50
2.5.2. Extrusión reactiva.....	53
2.5.2.1 Modelos de extrusión reactiva.....	56
2.5.2.2 Reología en extrusores.....	63
2.5.2.3 Diseño de los husillos.....	64
2.5.2.4 Balance de energía en un extrusor.....	67
Capítulo 3: MODELO MATEMÁTICO.....	69
3.1. Geometría del Extrusor.....	70
3.2. Flujo.....	73
3.3. Cinética de degradación.....	81
3.4. Reología.....	90
3.5. Modelo integrado.....	92
Capítulo 4: ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	102
4.1. Modelado de producción de PMMA en extrusor de doble husillo corrotante.....	103
4.2. Modelado de la cinética de hidrólisis no enzimática de celulosa y hemicelulosa.....	114
4.3. Modelado de la extracción de hemicelulosas en medio alcalino.....	124
4.4. Modelado de producción de xilosa a partir de hemicelulosa.....	138
Capítulo 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	147
5.1 Conclusiones.....	148
5.2 Recomendaciones.....	151
Apéndice A: Ejemplo de una corrida en la extracción de hemicelulosa.....	154
Referencias.....	158

## SÍMBOLOS

a	Índice de consistencia
Ab	Área de la sección transversal del barril ( $m^2$ )
As	Área de la sección transversal del husillo ( $m^2$ )
B	Paso (“Pitch”) del husillo (m)
B <sub>e</sub>	Paso (“Pitch”) equivalente del husillo en los discos de mezclado (m)
B <sub>el</sub>	Paso (“Pitch”) equivalente para el canal de fuga de los canales de mezclado (m)
C <sub>L</sub>	Distancia entre los centros de los husillos (m)
C <sub>p</sub>	Capacidad calorífica a presión constante ( $kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}$ )
e	Espesor de las filetas (m)
F <sub>d</sub>	Factor de forma para el término de arrastre
F <sub>p</sub>	Factor de forma para el término de la presión
F <sub>p</sub> *	Factor de forma para la zona de intersección
F <sub>pl</sub>	Factor de forma para el canal de fuga de los discos de mezclado
fr	Factor de llenado
h	Profundidad del canal (m)
H	Concentración de hemicelulosa (g de hemicelulosa / g de material lignocelulósico seco)
h <sub>e</sub>	Profundidad equivalente de los discos de mezclado (m)
h <sub>el</sub>	Profundidad equivalente para los discos de mezclado (m)
H <sub>p</sub>	Entalpía de polimerización ( $KJ\ kmol^{-1}$ )
h <sub>Tb</sub>	Coefficiente de transferencia de calor con el barril ( $W\ m^{-2}\ K^{-1}$ )
h <sub>Ts</sub>	Coefficiente de transferencia de calor con el husillo ( $W\ m^{-2}\ K^{-1}$ )
k	Conductividad térmica ( $W\ m^{-1}\ K^{-1}$ )
L	Longitud en dirección z (m)
L	Concentración de lignina (g de lignina / g de material lignocelulósico seco)
L <sub>e</sub>	Longitud equivalente para los discos de mezclado (m)
m	Número de canales paralelos del husillo
m	Coefficiente de consistencia reológica

N	Rapidez de rotación de los husillos (rpm)
P	Presión (atm)
P*	Presión en la zona de intersección (atm)
P <sub>c</sub>	Presión en la cámara en forma de “C” (atm)
PD	Concentración de los productos de descomposición de la xilosa (g de productos de descomposición / g de material lignocelulósico seco)
P <sub>1</sub>	Presión en el canal de fuga de los discos de mezclado (atm)
Q	Flujo (kg h <sup>-1</sup> )
Q <sub>C</sub>	Flujo de la cámara en “C” (kg h <sup>-1</sup> )
Q <sub>C</sub> *	Flujo neto de avance en los discos de mezclado (kg h <sup>-1</sup> )
Q <sub>L</sub>	Flujo de fuga en los discos de mezclado (kg h <sup>-1</sup> )
r	Radio (m)
Re	Radio externo del husillo (m)
Ri	Radio interno del husillo (m)
S <sub>b</sub>	Superficie de intercambio de calor con el barril
S <sub>s</sub>	Superficie de intercambio de calor con el husillo
t	Tiempo (min)
T	Temperatura (°C)
T <sub>0</sub>	Temperatura de alimentación de la mezcla (°C)
T <sub>b</sub>	Temperatura del barril (°C)
T <sub>i</sub>	Temperatura de la cámara “i” (°C)
T <sub>ref</sub>	Temperatura de referencia (°C)
t <sub>s</sub>	Tiempo de residencia (min)
T <sub>s</sub>	Temperatura del husillo (°C)
v	Velocidad en dirección angular (m s <sup>-1</sup> )
V	Volumen entre el barril y los husillos (m <sup>3</sup> )
V	Velocidad media del barril en dirección del canal (m s <sup>-1</sup> )
V <sub>e</sub>	Velocidad del barril en dirección angular (m s <sup>-1</sup> )
V <sub>f</sub>	Volumen libre fraccional
V <sub>i</sub>	Volumen de la especie “i” (m <sup>3</sup> )
V <sub>t</sub>	Volumen total (m <sup>3</sup> )

w	Velocidad en dirección axial ( $\text{m s}^{-1}$ )
W	Ancho del canal (m)
W*	Ancho de la zona de intersección
W <sub>e</sub>	Velocidad del barril en dirección axial
W <sub>e</sub>	Ancho equivalente para los discos de mezclado (m)
W <sub>el</sub>	Ancho equivalente para el canal de fuga de los discos de mezclado (m)
W <sub>i</sub>	Disipación viscosa en la cámara en “i” (W)
X	Conversión de la celulosa en glucosa
Y1	Rendimiento (%) de celulosa fácilmente hidrolizable
Y2	Rendimiento (%) de celulosa difícilmente hidrolizable
Y3	Rendimiento (%) de glucosa
Y4	Concentración de lignina (g de lignina / g de material lignocelulósico seco )
Y5	Concentración de lignina (g de lignina / g de material lignocelulósico seco )
Y6	Concentración de lignina (g de lignina / g de material lignocelulósico seco )

### Letras griegas

$\alpha$	Ángulo de la punta de un disco de mezclado (rad)
$\Delta\theta$	Ángulo que comprenda la zona de intersección (rad)
$\Delta\theta_c$	Ángulo que abarca una cámara en “C” (rad)
$\Delta\theta_t$	Ángulo de desfase entre dos discos sucesivos (rad)
$\phi$	Ángulo de las filetas (rad)
$\phi_e$	Ángulo equivalente para los discos de mezclado (rad)
$\phi_{el}$	Ángulo equivalente para el canal de fuga de los discos de mezclado (rad)
$\gamma$	Rapidez de corte ( $\text{s}^{-1}$ )
$\eta$	Viscosidad newtoniana (Pa s)
$\eta(\gamma)$	Viscosidad no-Newtoniana (Pa s)
$\rho$	Densidad ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$\Omega$	Rapidez de rotación de los husillos ( $\text{rad s}^{-1}$ )

## LISTA DE ESQUEMAS

- Esquema 2.3.1 Estructura química de la celulosa.*
- Esquema 2.3.2 Proyecciones de Fisher de la D-glucosa y la L-glucosa.*
- Esquema: 2.3.3 Reacciones químicas de la degradación de la celulosa bajo condiciones alcalinas.*
- Esquema 2.3.4 Estructura química del xilano.*
- Esquema. 2.3.5 Estructura química del glucomanano.*
- Esquema 2.3.6 Estructuras químicas propuestas de hemicelulosa.*
- Esquema: 2.3.7 Estructura química de las principales pentosas (en proyección Fisher).*
- Esquema 2.3.8 Reacciones químicas de la degradación del xilano bajo condiciones alcalinas.*
- Esquema 2.3.9 Reacciones químicas de la degradación del O-acetil-glucomanano bajo condiciones alcalinas.*
- Esquema 2.3.10 Estructuras químicas del alcohol sinapílico, alcohol p-comarílico y alcohol coniferílico.*
- Esquema 2.3.11 Estructura de la lignina propuesta por Young y Rowell.*
- Esquema 2.3.12 Estructuras químicas de los enlaces alfa-éter.*
- Esquema. 2.3.13 Mecanismo “A” para la degradación de los enlaces éter.*
- Esquema. 2.3.14 Mecanismo “B” para la degradación de los enlaces de los enlaces de éter.*
- Esquema 2.4.1 Reacciones química de beta 1-4 glucosídico utilizando un catalizador ácido.*

## LISTA DE TABLAS

- Tabla 2.2.1 Diferentes materias primas utilizadas para la producción de bioetanol y su uso potencial*
- Tabla. 2.2.2 Principales países productores de bioetanol (millones de galones)*
- Tabla 2.2.3 Composición de las dos principales materias primas de producción de bioetanol de primera generación*

<i>Tabla 2.3.1</i>	<i>Composición química de diferentes materiales lignocelulósicos (en % en peso en base seca)</i>
<i>Tabla 2.3.2</i>	<i>Composiciones de diferentes árboles japoneses reportados por Hon</i>
<i>Tabla 2.3.3</i>	<i>Formulas propuestas por Hon caracterizadas mediante espectroscopía UV</i>
<i>Tabla 2.3.4</i>	<i>Trabajos reportados en la literatura de pretratamiento de residuos lignocelulósicos mediante el proceso Organosolv</i>
<i>Tabla 2.3.5</i>	<i>Trabajos reportados en la literatura de pretratamiento de residuos lignocelulósicos mediante el proceso de explosión de vapor</i>
<i>Tabla 2.3.6.</i>	<i>Algunos trabajos reportados en la literatura de pretratamiento de residuos lignocelulósicos mediante el proceso de explosión de vapor</i>
<i>Tabla 2.5.1</i>	<i>Trabajos reportados de modelos de extrusores</i>
<i>Tabla 2.5.2</i>	<i>Trabajos realizados en extrusión reactiva en procesos con residuos naturales</i>
<i>Tabla 3.3.1-a.</i>	<i>Variables codificadas del diseño de experimentos planteado por Iglesias et al. <math>z_1, z_2, z_3, z_4</math> son las variables naturales y <math>x_1, x_2, x_3</math> y <math>x_4</math> las variables reducidas</i>
<i>Tabla 3.3.1-b</i>	<i>Datos obtenidos experimentalmente y reportados por Iglesias et al.</i>
<i>Tabla. 3.3.2</i>	<i>Datos experimentales obtenidos por Rigal et al.</i>
<i>Tabla 3.4.1</i>	<i>Parámetros <math>m</math> y <math>n</math> de la solución de carboximetilcelulosa. Tomados de Abdelrahim y Ramaswamy</i>
<i>Tabla 3.5.1</i>	<i>Datos experimentales de la extracción de lignina en un reactor por lotes (batch)</i>
<i>Tabla 4.1.1</i>	<i>Código de referencia de los husillos, donde cada una de las opciones representa una configuración del husillo diferente</i>
<i>Tabla 4.1.2</i>	<i>Valores de las variables del programa de acuerdo con los códigos asignados por el extrusor</i>
<i>Tabla 4.1.3</i>	<i>Condiciones de operación del extrusor implementado en el modelo de Zagal et al.</i>
<i>Tabla 4.1.4</i>	<i>Condiciones de operación del extrusor en el modelo implementado por Zagal et al.</i>

<i>Tabla 4.2.1:</i>	<i>Casos modelados y analizados en esta tesis, en un extrusor de doble husillo corrotante</i>
<i>Tabla 4.2.2</i>	<i>Condiciones de operación del sistema de degradación de celulosa con ácido sulfúrico en un reactor en lotes</i>
<i>Tabla 4.3.1</i>	<i>Condiciones de operación del extrusor utilizadas para el modelo de Young y Rowell</i>
<i>Tabla 4.3.2</i>	<i>Configuración aproximada utilizada para modelar el sistema de Rigal et al.</i>
<i>Tabla 4.3.3.</i>	<i>Características del álamo de Rigal et al.</i>
<i>Tabla 4.3.4</i>	<i>Condiciones de operación del extrusor para la extracción de hemicelulosa</i>
<i>Tabla 4.3.5</i>	<i>Condiciones de operación en el extrusor utilizado por Rigal resultados reportados por Rigal y los resultados obtenidos mediante el modelo implementado en el presente trabajo</i>
<i>Tabla 4.3.6</i>	<i>Experimentos de Rigal et al. y comparación con cálculos basados en nuestro modelo</i>
<i>Tabla 4.3.7</i>	<i>Condiciones de operación del extrusor de Rigal et al. Efecto de temperatura</i>
<i>Tabla 4.3.8-a</i>	<i>Condiciones de operación y resultados de % de hemicelulosa reportadas por Rigal et al. Comparación con predicciones del modelo</i>
<i>Tabla 4.3.8-b</i>	<i>Condiciones de operación reportadas por Rigal et al. para el análisis del efecto del flujo másico de líquido y el flujo másico de sólidos con una rapidez de rotación de los husillos de 175 rpm, una temperatura de operación de 55 °C y 5 % en concentración de NaOH. Comparación con el modelo</i>
<i>Tabla 4.3.8-c</i>	<i>Condiciones de operación reportadas por Rigal et al. para el análisis del efecto del flujo másico de líquido y rapidez de rotación de los husillos con un flujo másico de sólidos de 3 kg h<sup>-1</sup>, temperatura de operación de 55 °C y concentración de NaOH de 5%. Comparación con predicciones del modelo</i>

<i>Tabla 4.4.1</i>	<i>Condiciones de operación del estudio de Kadam et al. para la extracción de xilosa</i>
<i>Tabla 4.4.2.</i>	<i>Condiciones de operación del extrusor para la simulación de hidrólisis ácida diluida de hemicelulosa para producción de xilosa</i>
<i>Tabla A.1.</i>	<i>Condiciones de operación de la simulación</i>
<i>Tabla A.2.</i>	<i>Configuración de los husillos</i>

## **LISTA DE FIGURAS**

<i>Figura 2.1.1</i>	<i>Diagrama de los tipos de biomasa a partir de las cuales se puede obtener el bioetanol y sus correspondientes de proceso.</i>
<i>Figura. 2.2.1-a</i>	<i>Etapas del proceso de producción de etanol a partir de la caña de azúcar.</i>
<i>Figura. 2.2.1-b</i>	<i>Proyección de la producción de bioetanol en Estados Unidos (millones de galones).</i>
<i>Figura 2.2.2.</i>	<i>Diagrama del proceso de obtención de bioetanol a partir de la caña de azúcar.</i>
<i>Figura 2.2.3</i>	<i>Diagrama del proceso de obtención de bioetanol a partir del maíz.</i>
<i>Figura. 2.3.1</i>	<i>Diagrama de las etapas de la conversión de biomasa a bioetanol a partir de un proceso de hidrólisis enzimática y de un proceso de fermentación y sacarificación simultánea.</i>
<i>Figura 2.3.2</i>	<i>Diagrama del proceso de obtención de bioetanol a partir de residuos de la paja de trigo. Tomado de Chen et al.</i>
<i>Figura 2.4.1</i>	<i>Diagrama de los tipos de hidrólisis aplicadas a los materiales lignocelulósicos, sus ventajas y desventajas.</i>
<i>Figura. 2.4.2.</i>	<i>Estructura química del furfural.</i>
<i>Figura. 2.4.3</i>	<i>Diagrama de las etapas para la hidrólisis con ácido diluido, fermentación para posteriormente la separación de pentosas y hexosas.</i>
<i>Figura. 2.5.1</i>	<i>Secciones que componen un extrusor típico (Tomado de Ortiz-Rodríguez).</i>
<i>Figura 2.5.2</i>	<i>Clasificación de los extrusores de acuerdo con su geometría.</i>



- Figura 2.5.3* Diagrama del perfil de canal continuo de un extrusor monohusillo.
- Figura 2.5.4* Geometría de extrusores de doble husillo corrotantes y contrarrotantes. Tomadas de White et al.
- Figura 2.5.5* Diagrama del comportamiento del flujo (flujo en forma de “ocho”) dentro de un extrusor de doble husillo corrotante. Tomado de Erdmenger.
- Figura 2.5.6* Geometría de “desenrollamiento” en extrusores de doble husillo corrotantes. Tomada de Vergnes y Berzin.
- Figura 2.5.7* Geometría de cámaras en “C” en extrusores de doble husillo corrotantes. Tomada de Vergnes y Berzin.
- Figura. 2.5.8* Diferentes modelos que se han desarrollado para extrusión reactiva en extrusores de doble husillo corrotantes. Tomada de Bounie et al.
- Figura. 2.5.9* Modelo de reactores de tanque agitado en serie (CSTR).
- Figura 2.5.10* Modelo de reactores de tanque agitado en serie (CSTR) con reflujo de extrusores de doble husillo corrotantes.
- Figura 2.5.11* Modelo de serie de reactores de tanque agitado con doble celda de reflujo.
- Figura 2.5.12* Zonas principales en las que se divide un husillo típico. Tomada de Rauwendaal et al.
- Figura 2.5.13* Diagrama de los discos de mezclado.
- Figura 3.1.1* Figura de un husillo y sus variables geométricas más importantes.
- Figura 3.1.2* Diagrama de los husillos y los ángulos importantes para las ecuaciones. Tomada de Booy et al.
- Figura. 3.2.1* Diagrama de flujo en los discos de mezclado.
- Figura 3.2.2* Representaciones de los perfiles de velocidades de un elemento de avance y un elemento de retroceso.
- Figura 3.2.3:* Representación como CSTR de los elementos directos, los elementos inversos y el dado.
- Figura. 3.3.1* Cinética de la degradación de la celulosa. Tomado de Young y Rowel.
- Figura 3.3.2* Relación entre hemicelulosa y lignina para el sistema de Rigal et al.
- Figura. 3.5.1* Modelo de un extrusor donde se considera este como una serie de n

CSTRs.

- Figura 3.5.2. Diagrama de flujo de la simulación de un extrusor de doble husillo corrotante.*
- Figura 4.1.1 Significado de cada uno de los datos presentados en el código de los husillos.*
- Figura 4.1.2 Configuración del extrusor utilizado por Zagal et al. para la producción de Poli(metacrilato de metilo).*
- Figura 4.1.3 Comparación de la simulación con el modelo de Zagal con datos experimentales de Balke y Hamielec a 70 °C.*
- Figura 4.1.4 Efecto de a)  $T_b$  sobre  $M_n$  entre  $l_e$ , b)  $T_0$  sobre  $M_n$  entre  $l$ , c)  $T_0$  sobre  $X$  entre  $L_e$ , d)  $X_0$  sobre  $X$  entre  $l_e$ , e) Tipo de iniciador sobre  $[I]$  entre  $l_e$ .*
- Figura 4.1.5 Efecto de la configuración de husillos en a) Conversión contra número de cadenas, (b) tiempo de residencia contra número de cámaras, c) concentración de iniciador contra número de cámaras.*
- Figura 4.1.6 Efecto de la rapidez de rotación de los husillos: a) viscosidad contra longitud equivalente, b) viscosidad contra conversión del monómero.*
- Figura. 4.2.1 Porcentaje de la celulosa con respecto al tiempo de la reacción a diferentes temperaturas de operación bajos las condiciones de la Tabla 4.2.2 en un reactor por lotes (batch). Simulado en Scientist Micromath.*
- Figura. 4.2.2 Porcentaje de glucosa producida con respecto al tiempo de reacción a diferentes temperaturas de operación bajo las condiciones de la Tabla 4.2.2, en un sistema de reactor por lotes (batch) simulado en Scientist Micromath.*
- Figura 4.2.3 Comparación de los resultados obtenidos mediante la simulación en Scientist del modelo, los resultados de la simulación realizada de dicho modelo y los datos experimentales reportados por Young y Rowell bajo las condiciones de operación de la Tabla 4.2.2.*
- Figura 4.2.4 Configuración del husillo utilizado para el modelo de Young y Rowell.*

- Figura 4.2.5* Porcentaje de celulosa con respecto al tiempo de residencia a diferentes temperaturas bajo las condiciones de la Tabla 4.2.3.
- Figura 4.2.6.* Porcentaje de glucosa producida con respecto al tiempo de residencia a diferentes temperaturas de operación, bajo las condiciones de la Tabla 4.2.3.
- Figura 4.2.7.* Porcentaje de celulosa degradada con respecto al tiempo de residencia bajo las condiciones de la Tabla 4.2.3. Comparación del proceso en un reactor por lotes (batch) y el modelo implementado en el presente trabajo.
- Figura 4.2.8* Porcentaje de levoglucosano con respecto al tiempo de residencia bajo las condiciones de la Tabla 4.2.3. Comparación del proceso en un reactor por lotes (batch) y el modelo implementado en el presente trabajo.
- Figura 4.2.9.* Porcentaje de disacáridos con respecto al tiempo de residencia bajo las condiciones de la Tabla 4.2.3. Comparación del proceso en un reactor por lotes (batch) y el modelo implementado en el presente trabajo.
- Figura 4.3.1* Efecto de temperatura y flujo en concentración de hemicelulosa extraída. Comparación entre datos experimentales de Rigal et al.
- Figura 4.3.2* Comparación entre tiempos de residencia reportados por Rigal et al. y los calculados con el modelo bajo las condiciones de operación de la Tabla 4.3.7, variando el flujo másico de sólidos.
- Figura 4.3.3* Comparación del % de extracción de hemicelulosa reportado por Rigal et al. y el obtenido a partir del modelo planteado en el presente trabajo analizando el % en la concentración de disolución de NaOH y la temperatura de operación a 124 rpm y una relación líquido sólido L/S= 20.
- Figura 4.3.4* Superficie de respuesta de extracción de hemicelulosa con el flujo másico de sólidos y el flujo másico de líquidos como respuestas a 55 °C, 175 rpm y concentración de disolución de NaOH = 5%.

- Figura. 4.3.5* Porcentaje de extracción de hemicelulosa analizando el flujo másico de líquidos y la rapidez de rotación de los husillos a 55 °C, flujo másico de sólidos,  $Q_{sol}$ , de 3 kg h<sup>-1</sup> y concentración de disolución de NaOH = 5%.
- Figura 4.4.1* Porcentaje de xilosa recuperada a diferentes temperaturas. Comparación entre predicciones del modelo y datos experimentales de Kadam et al.
- Figura 4.4.2* Cálculo de xilosa producida a dos diferentes concentraciones de ácido.
- Figura 4.4.3* Porcentaje de hemicelulosa hidrolizada, respecto al tiempo de residencia, a diferentes valores de rapidez de rotación de los husillos.
- Figura 4.4.4* Porcentaje de xilosa producida de acuerdo al número de cámaras a diferentes revoluciones por minuto.
- Figura. 4.4.5* Porcentaje de xilosa producida con respecto al número de cámaras a diferentes temperaturas en los husillos.
- Figura 4.4.6* Porcentaje de hemicelulosa remanente con respecto al número de cámaras, a diferentes temperaturas de los husillos.
- Figura A.1.* Gráficas obtenidas a partir de los condiciones de operación de la Tabla A1. a) % de hemicelulosa extraída y lignina hidrolizada contra tiempo de residencia, b) % de hemicelulosa extraída y lignina degradada contra el número de cámaras, c) % de xilosa producida contra número de cámaras

# **CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN**

## 1.1 Motivación

A partir de la década de 1980 el desarrollo de la tecnología para la obtención de combustibles alternos, de aquellos de origen fósil, ha sido muy importante a nivel mundial. Esto se ha debido, en gran medida, a la creciente concientización de la humanidad sobre problemas como la contaminación ambiental, las altas emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera y el calentamiento global; cabe mencionar que la combustión de los combustibles fósiles contribuye con el 73% de la producción de CO<sub>2</sub> en el planeta<sup>[1]</sup>.

Desde mediados del siglo pasado se dio inicio a la investigación acerca de los combustibles de origen biológico. Entre los primeros trabajos al respecto encontramos el de Freudenberg<sup>[2]</sup> y Saeman y Harris<sup>[3]</sup>. Dichas investigaciones se enfocaron en la obtención de bioetanol, pero no fue hasta la década de 1980 cuando se implementó esta tecnología a nivel industrial.

Las primeras tecnologías utilizadas en la producción de bioetanol fueron llamadas “de primera generación”. Estas empleaban caña de azúcar, maíz y trigo como materias primas, siendo Brasil y Estados Unidos los principales productores<sup>[4]</sup>. Sin embargo, la disponibilidad de dichas materias primas depende, en gran medida, de la gran demanda de las mismas por parte de la industria de alimentos.

Una nueva propuesta tecnológica para la obtención de bioetanol, llamada “de segunda generación”, es el uso de materias primas derivadas de vegetales y residuos agrícolas. Dichos residuos son llamados residuos lignocelulósicos, los cuales están compuestos principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa y la hemicelulosa dan rigidez a la pared celular de las plantas, mientras que la lignina funciona como coraza externa y protección contra microorganismos y el ambiente.

El proceso para la obtención de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos se compone de cuatro etapas:

- 1) Pretratamiento para degradar la lignina y por lo tanto facilitar la hidrólisis de la celulosa y la hemicelulosa.

- 2) Hidrólisis de los residuos para degradar la celulosa y la hemicelulosa y así obtener azúcares (principalmente hexosas y pentosas).
- 3) Fermentación de las hexosas y pentosas obtenidas en la etapa de hidrólisis.
- 4) Recuperación del etanol, principalmente mediante destilación.

En el presente trabajo se hace énfasis en la primera y segunda etapas del proceso, es decir, en el pretratamiento de los residuos lignocelulósicos y en la hidrólisis de los mismos. El pretratamiento puede llevarse a cabo por medio de procedimientos mecánicos, físicos y químicos, mientras que la hidrólisis puede llevarse a cabo en medios básicos o ácidos, o bien por procesos enzimáticos. En cada una de las etapas pueden combinarse algunas de las técnicas mencionadas con el objetivo de obtener mejores rendimientos.

El objetivo principal del presente trabajo fue desarrollar un modelo cinético-matemático de simulación, modificando un modelo reportado anteriormente en la literatura para el caso de la polimerización de metacrilato de metilo<sup>[5]</sup> para el pretratamiento de residuos lignocelulósicos en un extrusor de doble husillo corrotante (pretratamiento mecánico), combinado con una reacción química con disolución de hidróxido de sodio (pretratamiento químico), logrando así la degradación de la capa de lignina y la posterior hidrólisis de la celulosa y la hemicelulosa. Mediante la implementación del modelo se obtuvieron resultados de simulación que se compararon con resultados experimentales reportados previamente<sup>[6,7]</sup>. Este estudio tiene el propósito de generar una herramienta que permita entender y haga más sencillo el escalamiento de nivel piloto a nivel semi-industrial de un nuevo proceso de pretratamiento e hidrólisis de residuos lignocelulósicos usando extrusión reactiva.

## **1.2 Objetivos**

El objetivo de esta tesis fue desarrollar e implementar modelos matemáticos para el proceso de pretratamiento e hidrólisis de residuos lignocelulósicos en un extrusor de doble husillo corrotante.

Los objetivos específicos de esta tesis fueron:

1. Reproducir los resultados obtenidos por Zagal et al.<sup>[5]</sup> para la polimerización de metacrilato de metilo en un extrusor de doble husillo corrotante y realizar un análisis de sensibilidad paramétrica de los factores que afectan dicha reacción. Esta etapa era importante para nuestro caso de pretratamiento e hidrólisis de residuos lignocelulósicos en un extrusor doble-husillo corrotante, ya que el modelado del flujo en el extrusor en el caso de Zagal et al.<sup>[5]</sup> es muy similar al que nos interesa.
2. Desarrollar un modelo matemático de la extracción de hemicelulosa a partir de residuos lignocelulósicos, combinando dos tipos de pretratamiento: químico con hidróxido de sodio y mecánico por medio de un extrusor de doble husillo corrotante considerando las características, composición química y datos de estudios cinéticos de extracción de hemicelulosa del álamo ("*populus tremuloides*") reportados en la literatura. Estos modelos tienen el fin de estudiar y entender el efecto de las principales variables de operación de un pretratamiento alcalino combinado con un mecánico, en el grado de hidrólisis de los polímeros naturales del residuo estudiado.
3. Desarrollar un modelo matemático de la hidrólisis de hemicelulosa y celulosa para la producción de azúcares, principalmente glucosa y xilosa en un extrusor de doble husillo corrotante considerando las características, composición química y datos cinéticos de hidrólisis del álamo "*populus tremuloides*" reportados en la literatura, todo ello con el fin de desarrollar un modelo del proceso con potencial poder predictivo que pueda ser útil en estudios de diseño, simulación y escalamiento.
4. Desarrollar un modelo integrado entre el modelo de Zagal et al.<sup>[5]</sup> y los modelos cinéticos de extracción de hemicelulosa y de la hidrólisis de la celulosa y la hemicelulosa, modificando el modelo matemático de extrusión reactiva de Zagal et al.<sup>[5]</sup>, con el fin de que el modelo matemático obtenido tenga la capacidad de predecir concentraciones de extracción de hemicelulosa y monosacáridos (xilosa y glucosa) a diferentes condiciones



de operación, presión, temperatura, relación líquido-sólido, concentración inicial de disolución de NaOH y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, así como la rapidez de rotación de los husillos.

5. A partir del modelo matemático desarrollado, realizar un análisis de sensibilidad paramétrica con el fin de examinar los principales factores que afectan tanto al pretratamiento como a la hidrólisis de los materiales lignocelulósicos. De esta manera, para el caso del pretratamiento para la extracción de hemicelulosa, se desea analizar el efecto de la temperatura, la concentración de las disoluciones de hidróxido de sodio, la relación líquido-sólido y la rapidez de los husillos en la concentración final de hemicelulosa extraída. Para el caso de la hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa, se desean conocer los efectos de la concentración de disolución de hidróxido de sodio, la velocidad angular de los husillos, y la temperatura en el extrusor, en las concentraciones finales obtenidas de glucosa y xilosa.

### **1.3 Estructura de la tesis**

Con el fin de presentar y discutir el modelo desarrollado y los resultados obtenidos, este trabajo se divide en cinco partes.

#### Capítulo 1: Introducción

Aquí se presentan la motivación y los objetivos del trabajo, y se explica la estructura de la tesis.

#### Capítulo 2: Marco teórico

En este capítulo se presentan el marco teórico, la descripción de los procesos utilizados para la obtención de bioetanol así como las distintas etapas de cada proceso, y las reacciones químicas involucradas. También se presenta la revisión bibliográfica realizada al inicio y durante el desarrollo del proyecto. Se hace énfasis en las publicaciones referentes a los procesos simulados con el modelo, la importancia de las distintas variables presentes en cada etapa del proceso, así como el análisis de los resultados experimentales reportados en la literatura.

### Capítulo 3: Modelo matemático

En este capítulo se describe de manera detallada el modelo matemático propuesto para la simulación del proceso de extrusión en un equipo de doble husillo corrotante utilizado en el pretratamiento de residuos lignocelulósicos. El modelo puede dividirse en tres secciones, dependiendo de la etapa del proceso que se desee simular. En la primera sección se obtienen las concentraciones de lignina y hemicelulosa, en la segunda sección la concentración de xilosa producidas a partir de la concentración de hemicelulosa y la tercera sección permite calcular las concentraciones de los reactivos y productos de la hidrólisis de la celulosa.

### Capítulo 4: Análisis de resultados

Se presenta la discusión de los resultados obtenidos tras la implementación del modelo presentado en el Capítulo 3. Se comparan simulaciones obtenidas con el modelo, con resultados experimentales reportados en la literatura. Se presentan los resultados obtenidos al modificar distintos parámetros del modelo referentes a la configuración u operación del extrusor, así como los resultados obtenidos a distintas condiciones de reacción y concentración de reactivos.

### Capítulo 5: Conclusiones y recomendaciones

Se presentan las conclusiones a las cuales se llegó a través del desarrollo del proyecto y de la implementación del modelo, el análisis de los resultados obtenidos y algunas recomendaciones para trabajos futuros relacionados con este tema.

# **CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO**

## 2.1 Producción de biocombustibles

Los biocombustibles son todos aquellos combustibles; sólidos, líquidos o gases, que se obtienen a partir de biomasa<sup>[4]</sup>. La importancia de los biocombustibles radica, principalmente, en ser una opción al uso de combustibles fósiles y así disminuir los efectos dañinos al medio ambiente que el uso de estos últimos ocasiona<sup>[1]</sup>. Desde mediados del siglo pasado se han desarrollado distintos procesos para la obtención de biocombustibles, principalmente líquidos como el biodiesel y el bioetanol.

El biodiesel es un combustible alternativo al diesel de origen fósil; consiste en una mezcla de éteres metílicos de ácidos grasos (*FAME: Fatty Acid Methyl Esters*) obtenidos de aceites vegetales y grasa animal<sup>[8]</sup>. Las principales materias primas vegetales para la producción de biodiesel son las plantas de girasol, canola, soja y *jatropha curcas*, mientras que la principal materia prima de origen animal es la grasa de cerdo. Los aceites de las plantas o la grasa animal reaccionan con un alcohol, principalmente metanol, para producir los ésteres metílicos de ácidos grasos por medio de reacciones de trans-esterificación.

Algunas de las ventajas que ofrece el biodiesel, respecto al diesel de origen fósil, son las siguientes:

- La emisión de CO<sub>2</sub> durante la combustión de biodiesel en motores-diesel disminuye hasta en 50%, en comparación con aquella que produce el mismo motor utilizando diesel de origen fósil.
- El CO<sub>2</sub> emitido durante la combustión del biodiesel es totalmente reabsorbido por los vegetales.

La gran desventaja que presenta el biodiesel es que su producción implica mayores costos que aquellos requeridos para la producción del diesel de origen fósil.

En la actualidad el biocombustible con mayores aplicaciones a nivel mundial es el bioetanol<sup>[9]</sup>; la disponibilidad de materias primas para su producción es mayor que en el caso del biodiesel. El compuesto esencial para la obtención del bioetanol es la glucosa que a su vez es la unidad monomérica del polímero llamado celulosa, la cual es el material más abundante en la tierra. La celulosa se encuentra en la pared celular de todas las plantas, en las cuales se la encuentra en todos los casos físicamente acompañada por la hemicelulosa y la lignina formando los llamados “materiales lignocelulósicos”.

El bioetanol se puede producir a partir de tres tipos de materia prima:

1. Materia prima derivada de la caña de azúcar.
2. Materiales derivados del almidón; a partir del trigo y maíz.
3. Materiales lignocelulósicos.

En el primer caso, debido a que la caña de azúcar contiene sacarosa, solo es necesario realizar el proceso de fermentación para obtener el bioetanol. Para los productos derivados del almidón es necesario realizar, además de la fermentación, un proceso de hidrólisis. Los procesos de obtención de bioetanol a partir de estas materias primas ya han sido desarrolladas industrialmente; sin embargo, la disponibilidad de la materia prima limita la producción<sup>[10]</sup>. En la Figura 2.1.1 se presentan los diferentes tipos de biomasa y las etapas necesarias en cada caso para la obtención de bioetanol.

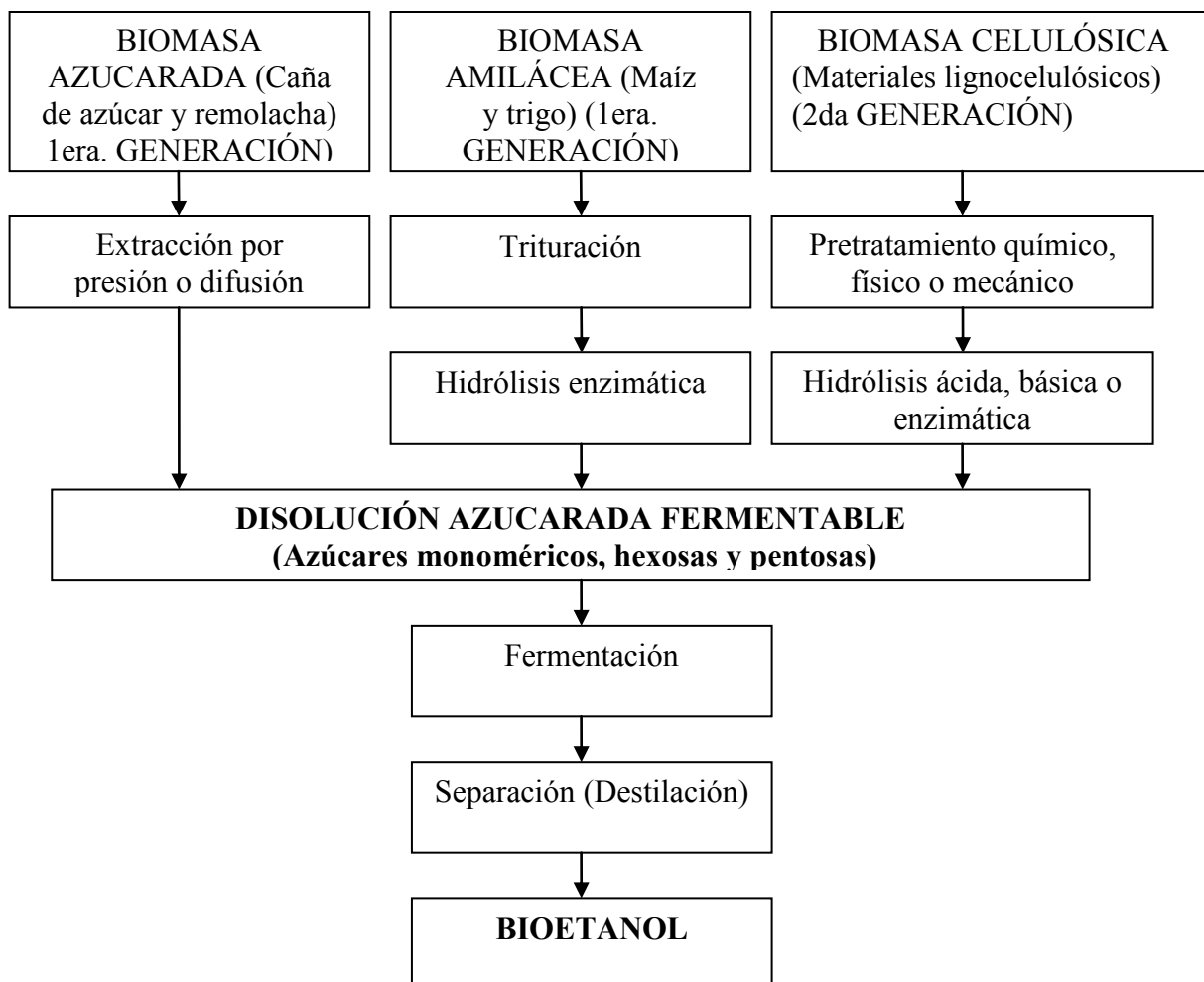


Figura 2.1.1 Diagrama de los tipos de biomasa a partir de las cuales se puede obtener bioetanol y sus correspondientes etapas de proceso.

## 2.2 Producción de bioetanol de primera generación

La producción industrial de bioetanol a partir de la caña de azúcar y de los derivados del almidón se conoce como *producción de primera generación*; esta tecnología se empezó a desarrollar desde la década de 1950<sup>[1]</sup>. En la Tabla 2.2.2 se reportan los principales productores de bioetanol en el mundo.

En la Figura 2.2.1-a, se presenta, de manera general, el proceso para la obtención de bioetanol a partir de la caña de azúcar y en la Figura 2.2.1-b, la productividad promedio de bioetanol por área para diferentes cultivos. En la Tabla 2.2.2 se listan los principales países productores de bioetanol.

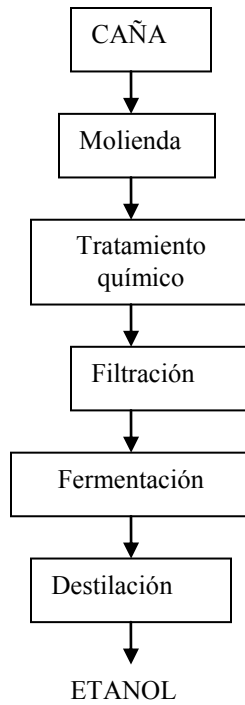


Figura. 2.2.1-a: Etapas del proceso de producción de etanol a partir de caña de azúcar.



Figura. 2.2.1-b Proyección de la producción de bioetanol en Estados Unidos (millones de galones). ■ Etanol basado en el maíz. ■ Etanol de materiales celulósicos.<sup>[11]</sup>

Tabla 2.2.1. Diferentes materias primas utilizadas para la producción de bioetanol y su uso potencial<sup>[12]</sup>

Material	Potencial de la producción de bioetanol (l ton <sup>-1</sup> )
Caña de azúcar	70
Remolacha de azúcar	110
Papa dulce	125
Papa	110
Yuca	180
Maíz	360
Arroz	430
Cebada	250
Sorgo dulce	340
Bagazo y otros residuos celulósicos	280

Tabla. 2.2.2 Principales países productores de bioetanol (millones de galones)<sup>[1]</sup>

País	2004	2005	2006
Estados Unidos	3.54	4.26	4.85
Brasil	3.99	4.23	4.49
China	0.96	1.00	1.02
India	0.46	0.45	0.50
Francia	0.22	0.24	0.25
Alemania	0.07	0.11	0.20
Rusia	0.20	0.20	0.17
Canadá	0.06	0.06	0.15
Sudáfrica	0.11	0.10	0.10
Tailandia	0.07	0.08	0.09

Lo que define el proceso para la obtención de bioetanol como de “primera generación” es el tipo de materia prima (caña de azúcar, maíz). En la Tabla 2.2.3 se presentan las composiciones de la caña de azúcar y maíz. En este proceso se distinguen dos etapas:

1. *Sacarificación y fermentación*: La sacarificación se refiere al proceso de degradación de un polisacárido para formar unidades monoméricas de azúcar y la fermentación al proceso de formación de alcoholes a partir de azúcares monoméricos. Cada proceso puede llevarse a cabo de manera conjunta o por



separado. Al ser utilizada como materia prima la caña de azúcar, sólo es necesario realizar la fermentación (sin la necesidad de pasar por la sacarificación), precedido, de una hidrólisis con bajas concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.1 a 1%) para hidrolizar la sacarosa y convertirla en glucosa. Si la materia prima utilizada es el maíz o el trigo, es necesario realizar primero la sacarificación y después la fermentación, o bien realizar el proceso de sacarificación y fermentación simultánea, el cual se lleva a cabo en un mismo reactor.

2. *Separación*: La separación se realiza principalmente por medio de una etapa de destilación para recuperar el bioetanol que se haya producido.

*Tabla 2.2.3. Composición de las dos principales materias primas de producción de bioetanol de primera generación*

<b>Composición química de la caña de azúcar<sup>[1]</sup></b>	
Agua	73-76%
Sacarosa	8-15%
Fibra	11-16%
Glucosa	0.2-0.6%
Fructosa	0.2-0.6%
Otros	0.3-0.8%
<b>Composición química del maíz<sup>[1]</sup></b>	
Almidón	70%
Proteínas	9%
Grasas y aceite	4%
Fibra seca	9%

Algunos ejemplos de la obtención de bioetanol de primera generación se presentan a continuación en las Figuras 2.2.2 y 2.2.3. Los procesos que se ejemplifican utilizan caña de azúcar y maíz como materia prima respectivamente. En ambos casos se observa que se ha llevado a cabo una etapa de acondicionamiento, la cual implica reducir el tamaño de partícula u obtener el compuesto de donde se obtendrán los azúcares, seguida de la etapa de fermentación por medio de una levadura (en ambos casos por la levadura

*Saccharomyces cerevisiae*), para finalmente realizar la separación en un proceso de destilación.

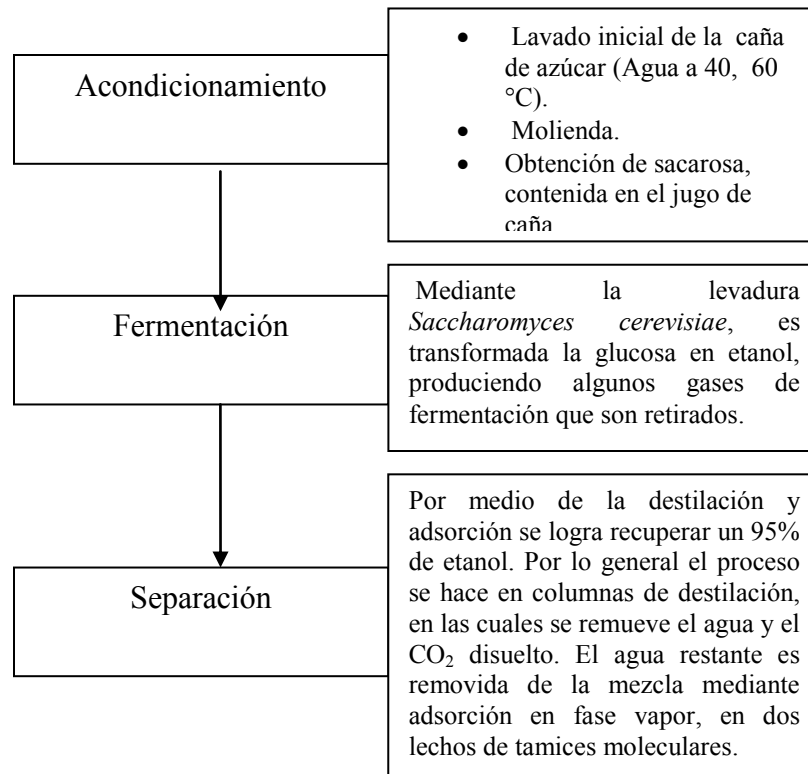


Figura 2.2.2. Diagrama del proceso de obtención de bioetanol a partir de la caña de azúcar<sup>[1]</sup>.

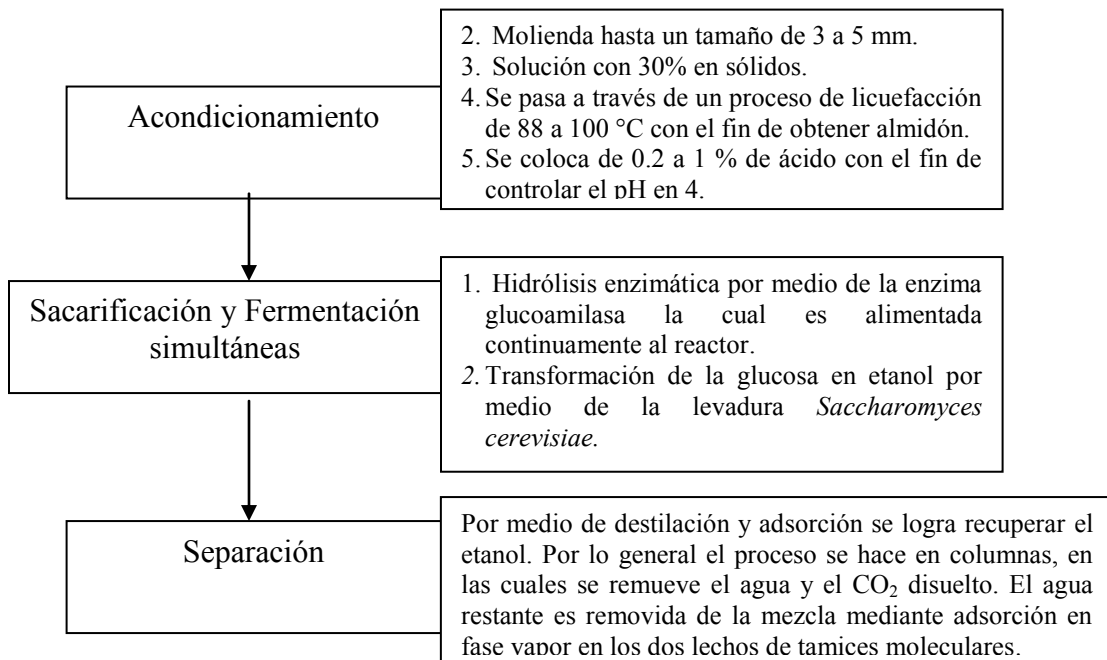


Figura 2.2.3. Diagrama del proceso de obtención de bioetanol a partir del maíz<sup>[1]</sup>.

### **2.3. Producción de bioetanol de segunda generación**

La producción de etanol de “segunda generación” es aquella llevada a cabo a partir de materiales lignocelulósicos. El etanol puede ser obtenido a partir de las fracciones de celulosa y hemicelulosa de los materiales lignocelulósicos después de su conversión a azúcares y fermentación a alcohol. Los residuos lignocelulósicos se obtienen de los sectores agrícola, forestal, de los excedentes de las cosechas y la industria de transformación de las mismas. Se utilizan muchas materias primas, tales como paja de trigo, paja de arroz, residuos de maíz y bagazo de caña de azúcar, para la producción de bioetanol. Actualmente las tecnologías para el procesamiento de residuos lignocelulósicos se han desarrollado a nivel laboratorio y planta piloto. No obstante, a pesar de que la materia prima es de menor costo que aquella utilizada en la producción de etanol de primera generación, el proceso requiere fuertes inversiones debido a que es necesario realizar una etapa más: el pretratamiento de la materia prima.

Para la obtención de bioetanol de segunda generación es primordial conocer la composición química de la materia prima, la cual determina el pretratamiento que debe ser llevado a cabo. Debido a lo anterior, en la bibliografía varios autores reportan la composición de los materiales lignocelulósicos objeto de investigación. En la Tabla 2.3.1 se reportan las distintas composiciones de los materiales lignocelulósicos (celulosa, hemicelulosa y lignina).

Tabla 2.3.1 Composición química de diferentes materiales lignocelulósicos (% en peso en base seca)

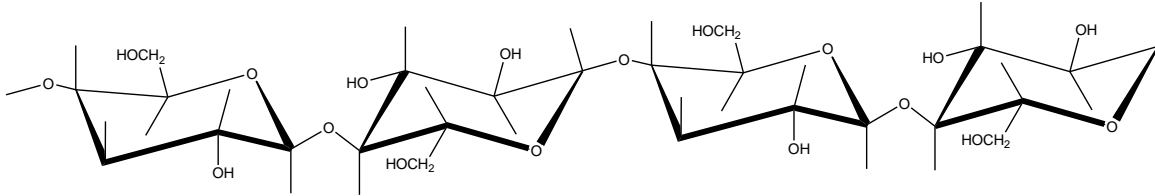
Material lignocelulósico	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	Referencia
Abedul	44.9	32.7	19.4	[13]
Picea	46.1	24.6	26.3	[13]
Madera de abeto	41.9	20.4	27.1	[14]
Madera de pino	37.7	14.6	27.5	[14]
Álamo	49.9	22.1	18.1	[14]
Paja de trigo	38.2	23.2	23.4	[14]
Switchgrass	31.0	20.7	17.6	[14]
Pasto de la costa de las Bermudas (CGB)	37.1	22.6	23.2	[15]
Cáscara de mandarina	22.5	17.2	8.9	[1]
Cáscara de naranja	37.1	11.0	7.5	[1]
Vainas de soya	29.0	10.0	1.0	[1]
<i>Miscanthus sinensis</i>	38.2	24.3	25	[16]

### 2.3.1 Estructura química de los materiales lignocelulósicos

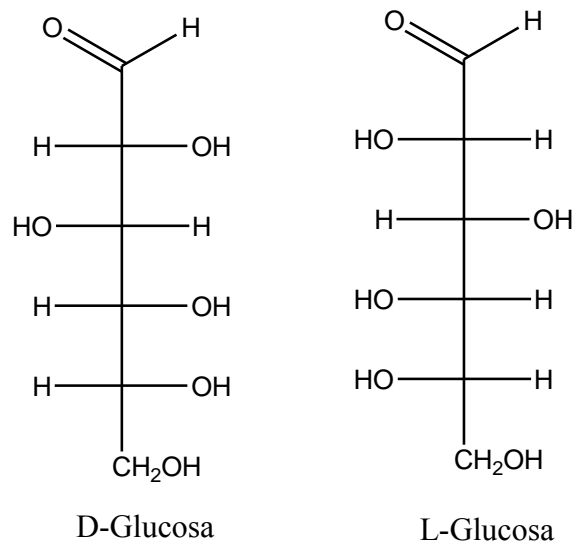
Los materiales lignocelulósicos están compuestos, en general, por 38% a 50% de celulosa, 23% a 32% de hemicelulosa y de 15% a 25% de lignina<sup>[17]</sup>. La estructura química de la celulosa esta constituida por unidades de glucosa; la hemicelulosa por diferentes unidades de hexosas (glucosa, manosa, galactosa) y pentosas (xilosa y arabinosa); y la lignina por una compleja red de diferentes unidades de fenilpropano.

La celulosa es un polímero compuesto de unidades de D-glucosa, las cuales están unidas entre sí por cadenas de glucosa  $\beta$ -(1,4), cuyo peso molecular es de aproximadamente 500,000 g/mol. El anillo de piranosa, unidad de D-glucosa, y los grupos  $-CH_2OH$  y  $-OH$ , así como los enlaces glucosídicos, están en posición ecuatorial con respecto al plano medio del anillo, y los átomos de hidrógeno en posición axial, lo que permite formar puentes de hidrógeno<sup>[18]</sup>. La superficie del anillo de piranosa, compuesta por átomos de

hidrógeno unidos directamente a carbono, es hidrofóbica. La estructura de la celulosa puede ser observada en el Esquema 2.3.1. En el Esquema 2.3.2. se presentan las proyecciones de Fisher de la D- y L-Glucosa.



*Esquema. 2.3.1. Estructura química de la celulosa.*



*Esquema 2.3.2: Proyecciones de Fisher de la D-Glucosa y la L-Glucosa.*

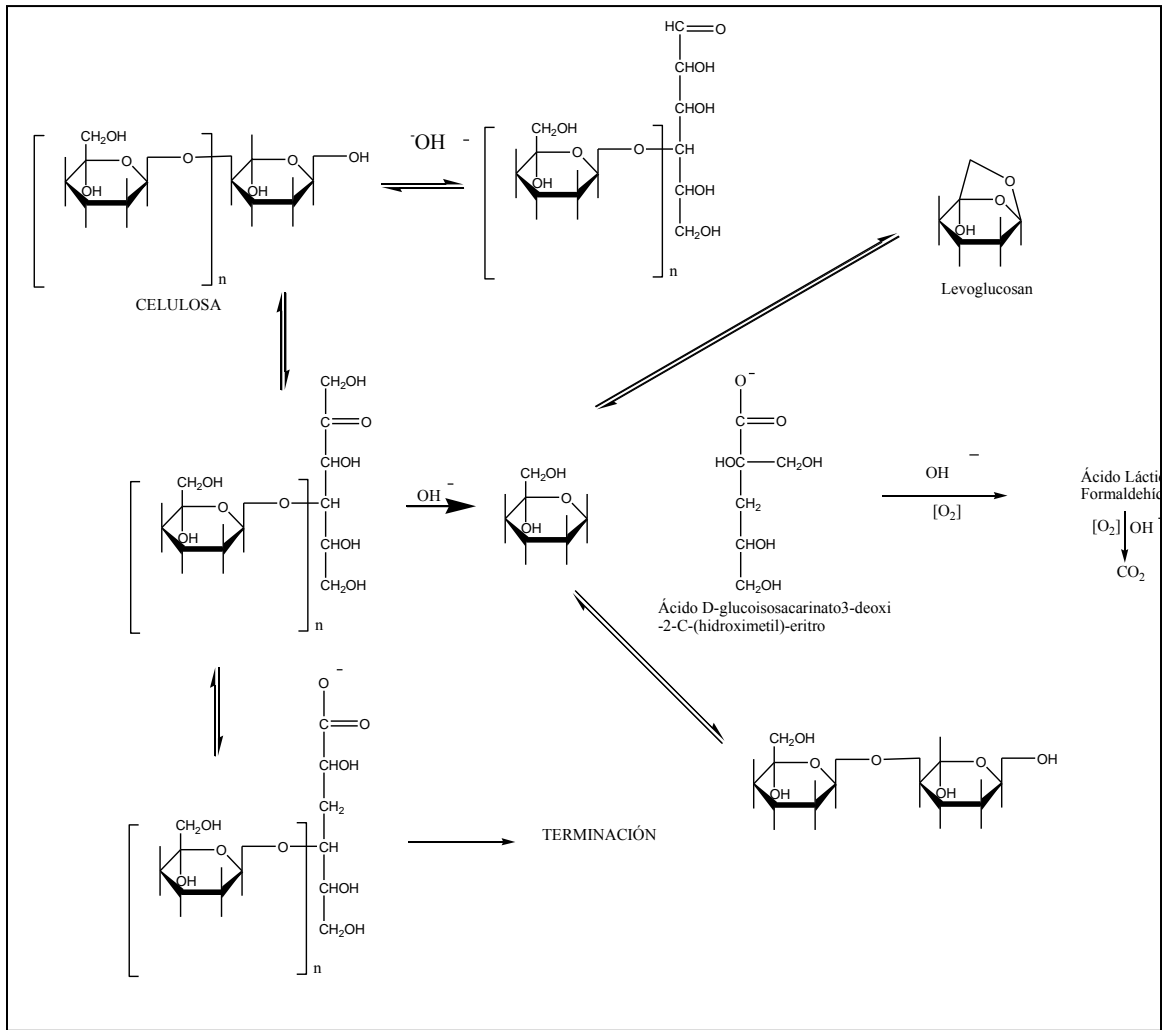
En lo que se refiere a la solubilidad, la celulosa puede ser disuelta en mezclas de distintos disolventes y agua a bajas presiones en un intervalo de temperaturas de 100 °C a 250 °C.

Los principales disolventes de la celulosa se clasifican como:

- Disolventes básicos:  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$  (hidróxido de tetramin cobre (II)),  $\text{Cu}(\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2)_2(\text{OH})_2$  (hidróxido de bis (etilendiamina) Cobre (II)), hidróxido de sodio (NaOH).
- Disolventes ácidos:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

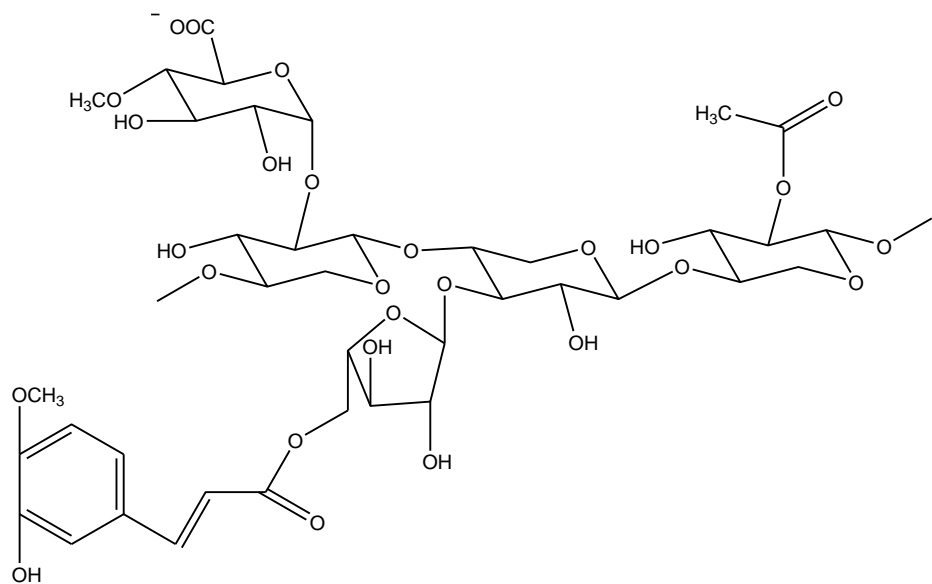
- Disolventes salinos: Ca (SCN)<sub>2</sub> (tiocianato de calcio), Na (SCN) (tiocianato de sodio), Al (SCN)<sub>3</sub> (tiocianato de aluminio), Zn Cl<sub>2</sub> (Cloruro de Zinc).

En muchos casos estos disolventes actúan químicamente sobre los enlaces alfa etil éter de la molécula de celulosa, dando lugar a la hidrólisis ácida o básica de la misma, formando disacáridos, levoglucosano, hexosas y algunos otros productos de descomposición como el formaldehído o el ácido láctico. En el Esquema 2.3.3 se muestran las reacciones químicas que ocurren durante la hidrólisis alcalina de la celulosa; el grupo -OH ataca en primera instancia al oxígeno del anillo de piranosa y después a los enlaces alquil éter.

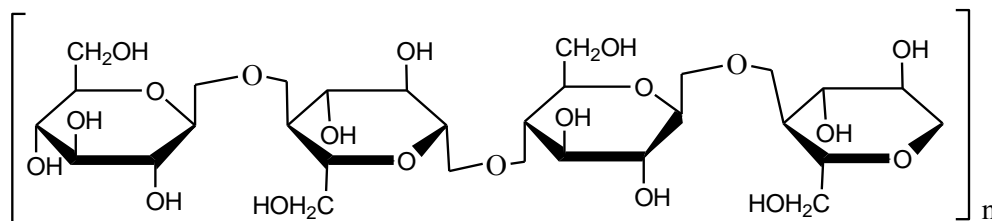


Esquema: 2.3.3 Reacciones químicas de la degradación de la celulosa bajo condiciones alcalinas<sup>[18]</sup>.

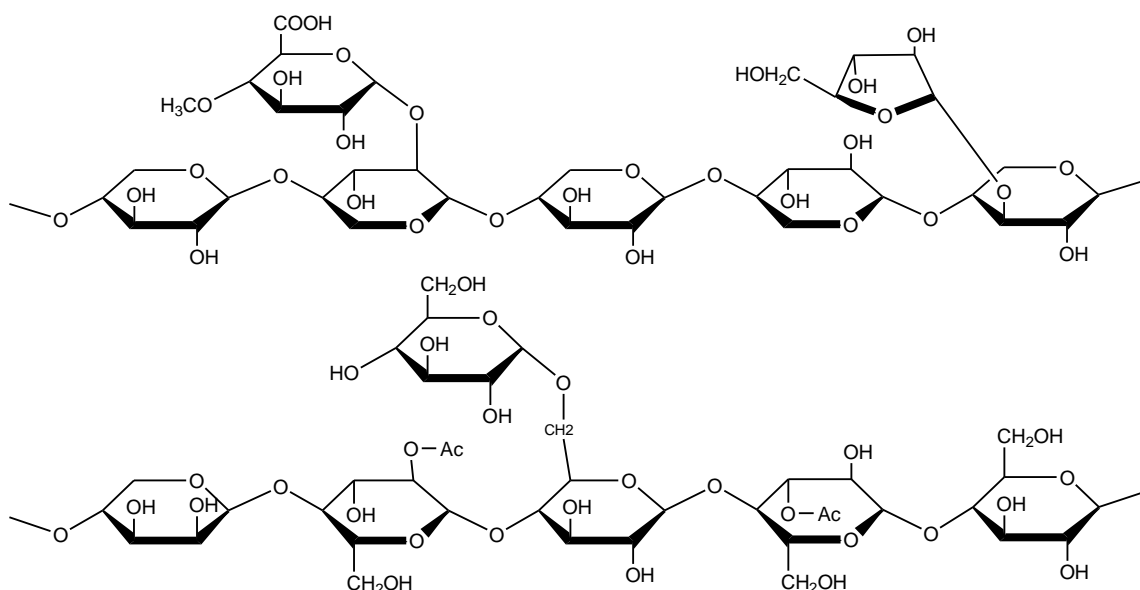
La hemicelulosa es el material renovable más abundante en el planeta después de la celulosa; tiene un gran potencial industrial debido a sus propiedades químicas, las cuales permiten que este compuesto sea convertido en xilosa, xilitol, furfural, hidroximetilfurfural y ácido levulínico<sup>[1]</sup>. La estructura química de la hemicelulosa no ha sido definida con precisión. Esto se debe a que son polímeros no lineales. Sin embargo, su estructura está constituida principalmente por xilano y glucomanano, los cuales están constituidos por unidades monoméricas de pentosas y hexosas unidas por enlaces glucosídicos. El grado de polimerización de la hemicelulosa no excede de 200 unidades. En los Esquemas 2.3.4 y 2.3.5 se presentan las estructuras químicas del xilano y del glucomanano, y en el Esquema 2.3.6, dos estructuras propuestas de hemicelulosa<sup>[18]</sup>.



*Esquema.2.3.4. Estructura química del xilano.*



*Esquema. 2.3.5. Estructura química del glucomanano.*



Esquema 2.3.6: Estructuras químicas propuestas de hemicelulosa<sup>[18]</sup>.

En las maderas duras, las que provienen de las plantas angiospermas, el componente predominante de la hemicelulosa es el xilano, mientras que en las maderas suaves, las cuales provienen de las plantas gimnospermas, el componente predominante es el glucomanano. Hon reportó la composición de la hemicelulosa contenida en algunas especies de árboles japoneses<sup>[18]</sup>, las cuales se presentan en la Tabla 2.3.2

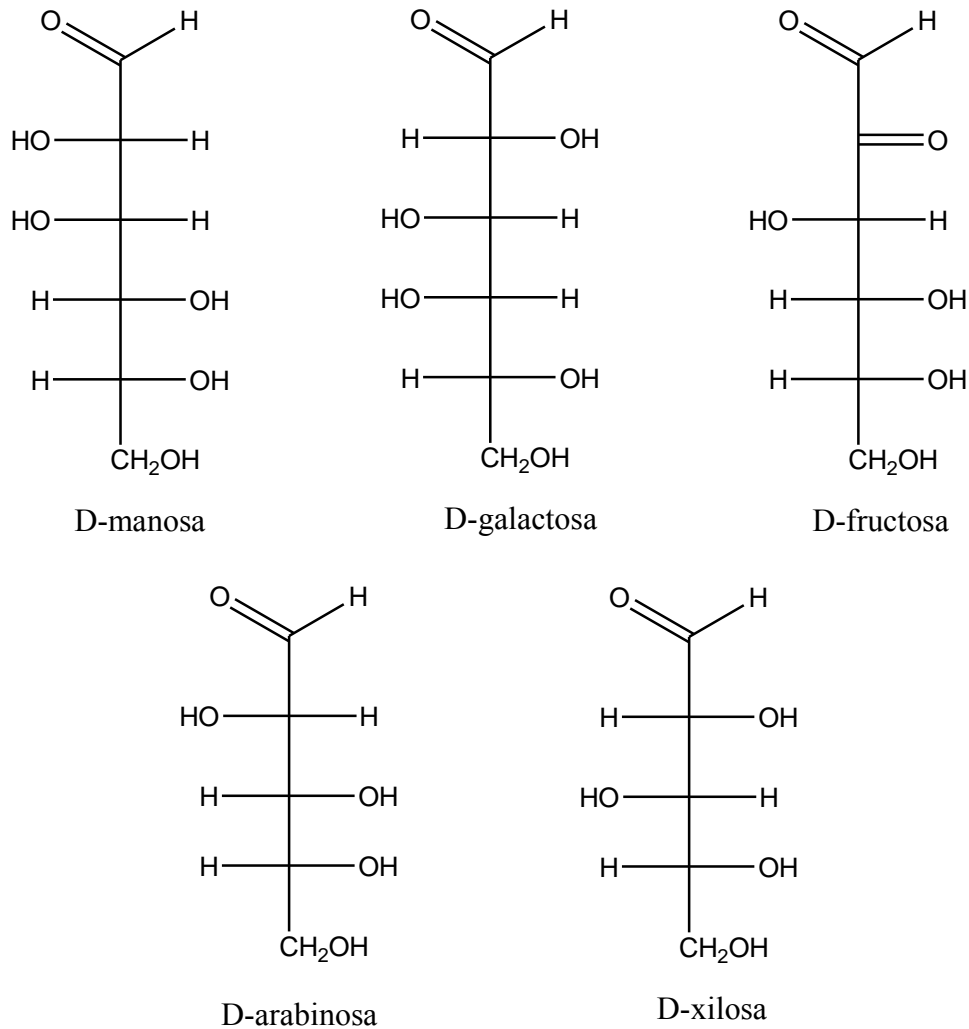
Tabla 2.3.2. Composiciones de diferentes árboles japoneses reportados por Hon<sup>[18]</sup>

Especie	Manosa	Arabinosa	Galactosa	Xilosa	Glucosa
Momi	19.9	1.6	3.6	7.3	67.6
Karamatsu	19.8	2.6	3.4	8.4	65.7
Tsuga	20.9	1.5	5.5	6.6	65.4
Akamatsu	20.6	5.4	5.6	5.9	62.4
Sugi	14.7	2.3	2.6	8.8	71.6
Kinoki	19.1	1.6	2.7	6.5	70.1

La hemicelulosa puede ser extraída químicamente de los materiales lignocelulósicos para su posterior hidrólisis. El xilano de la hemicelulosa puede ser extraído tanto en ambientes alcalinos como en ácidos, mientras que el glucomanano necesita un medio fuertemente alcalino, por lo que es más difícil su extracción. Después de la extracción, al hidrolizar la hemicelulosa con alguna solución de ácido, álcali o bien por medios enzimáticos, los

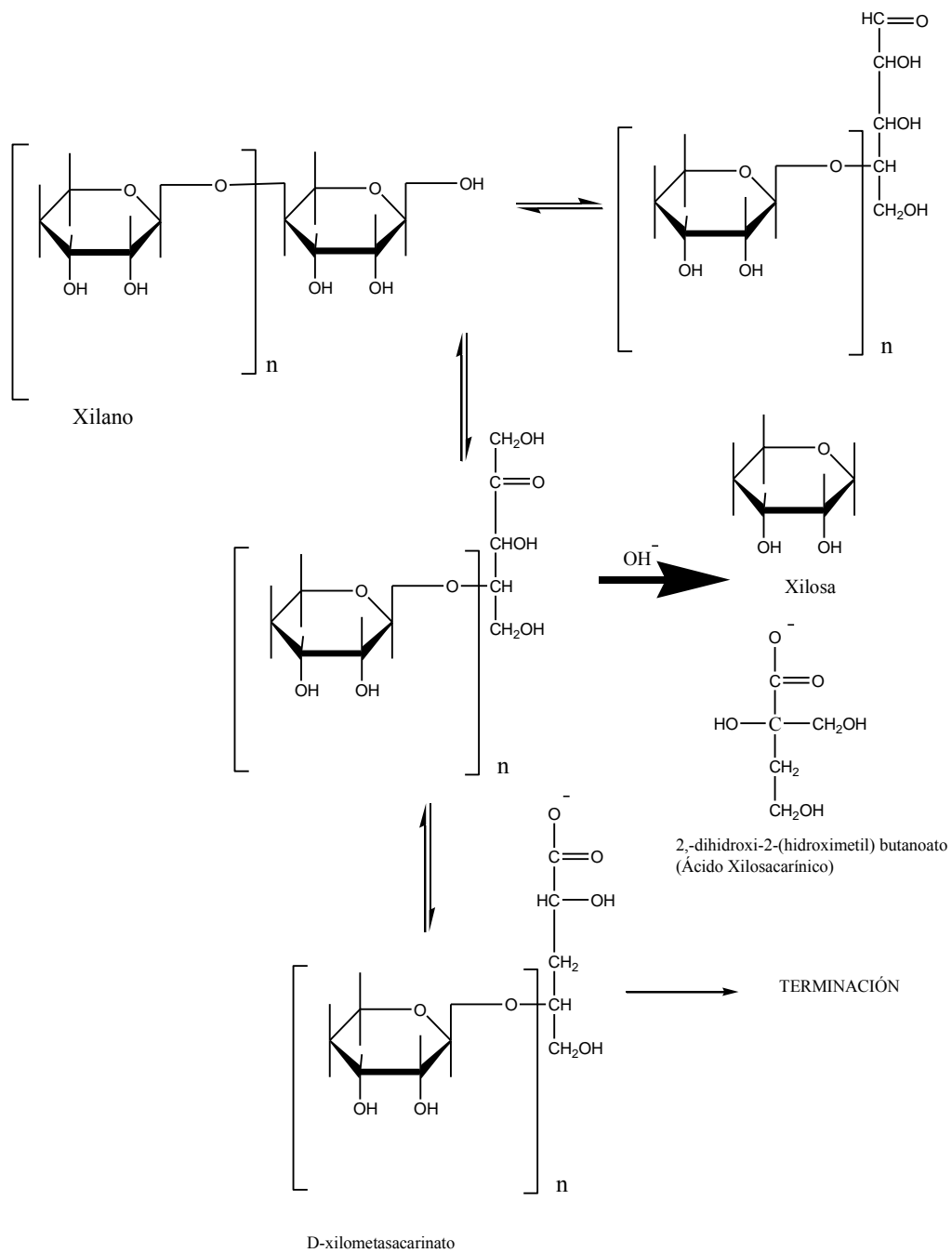


principales productos obtenidos son la xilosa, glucosa, manosa, arabinosa y galactosa. Las proyecciones de Fisher de estos productos se presentan en el Esquema 2.3.7.

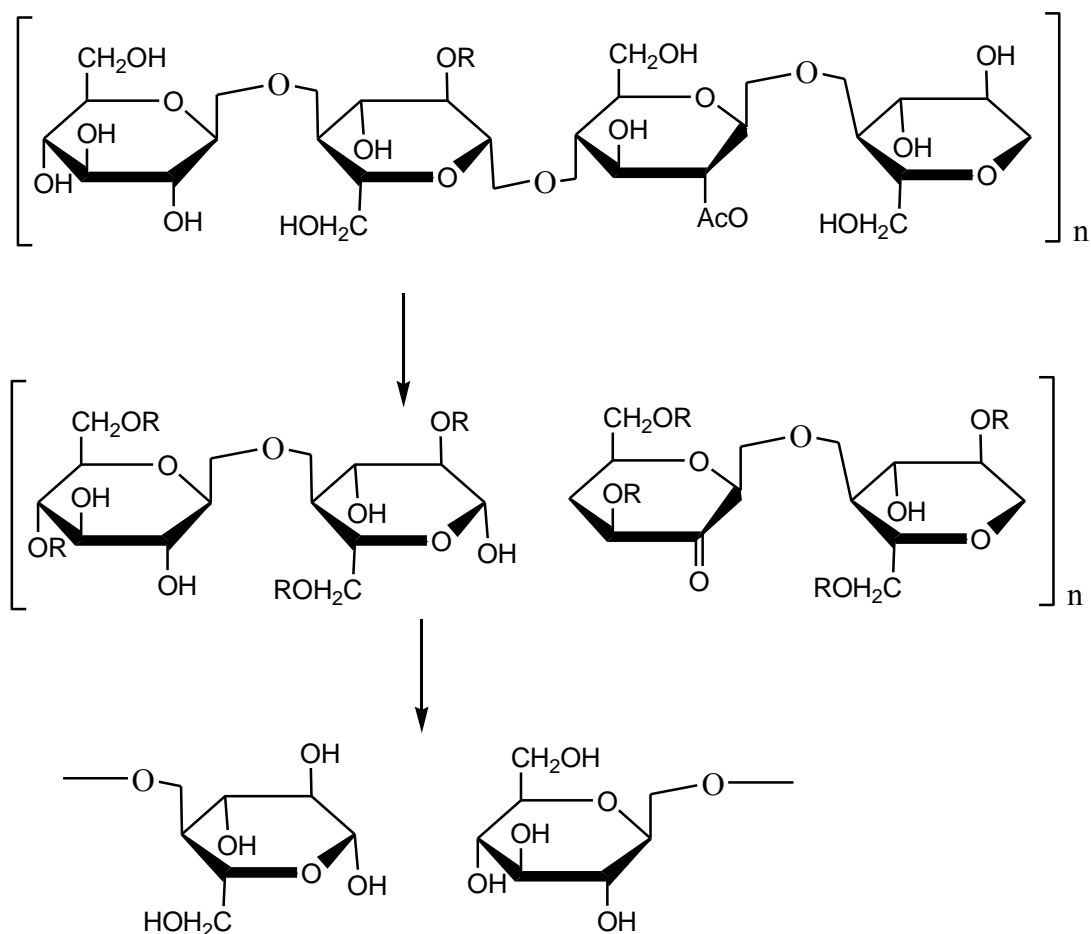


*Esquema 2.3.7 Estructura química de las principales pentosas (en proyección Fisher).*

La degradación del xilano se presenta cuando el oxígeno de los anillos de piranosa del xilano es atacado por los grupos -OH, provocando la apertura del anillo. Después son atacados los enlaces etil-éter formando moléculas de xilosa y ácido xilosacárico. En el caso del glucomanano los enlaces etil éter son atacados de igual manera, provocando la formación de pentosas, principalmente xilosa (Esquemas 2.3.8 y 2.3.9).

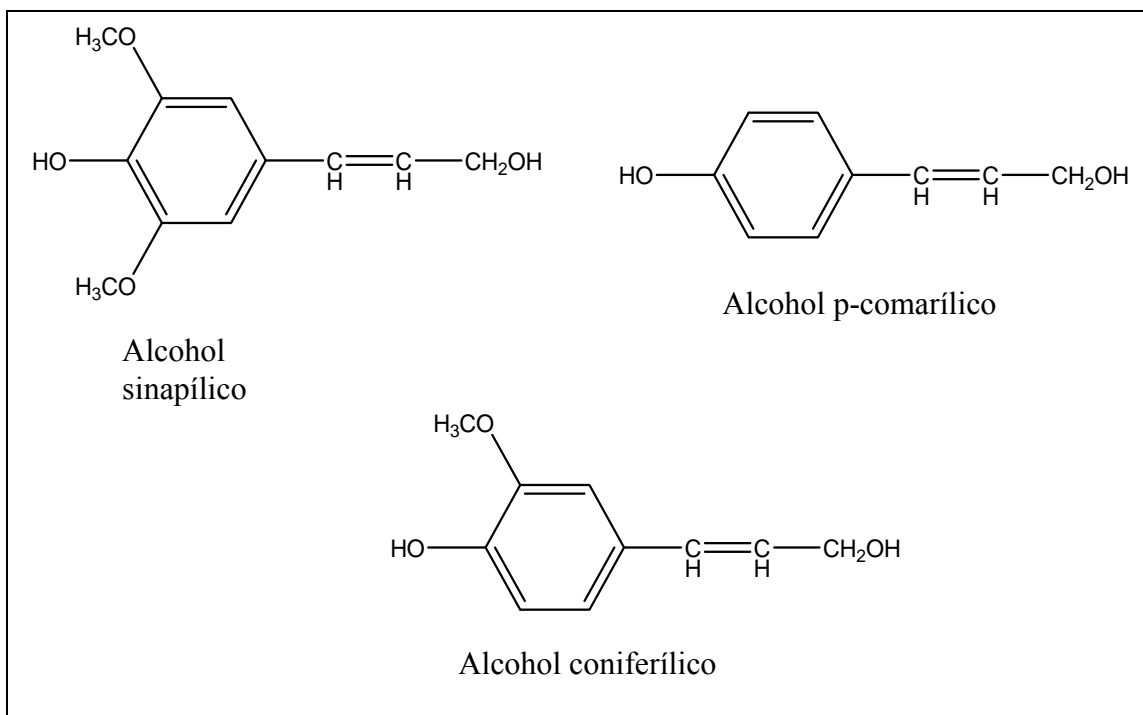


*Esquema 2.3.8 Reacciones químicas de la degradación del xilano bajo condiciones alcalinas.*



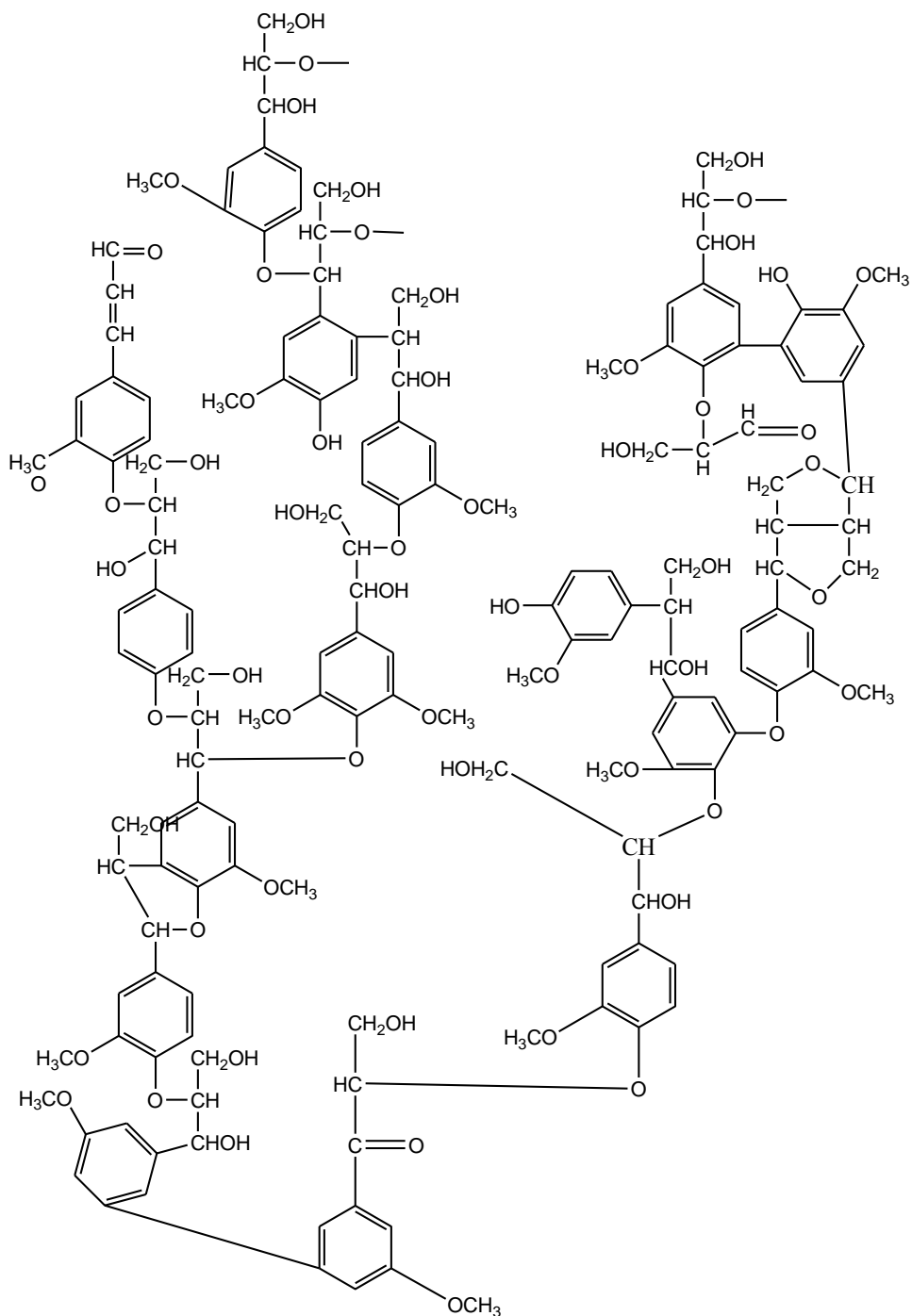
Esquema 2.3.9 Reacciones químicas de la degradación del O-acetil-glucomanano bajo condiciones alcalinas.

La lignina está presente en las paredes celulares de las plantas, después de la celulosa y de la hemicelulosa, es el compuesto más abundante en la naturaleza. Su función biológica es la de servir de “pegamento” entre celulosa y hemicelulosa, además de dar protección a la planta contra distintos micro organismos. Es un heteropolímero amorfo compuesto de tres diferentes unidades de fenilpropano, las cuales son alcohol p-comarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico, los cuales están unidos por medio de diferentes tipos de enlaces de éteres, enlaces alfa o beta alquilos, o por unidades de fenil propano<sup>[19]</sup>. En el Esquema 2.3.10 se presentan estas estructuras.



*Esquema. 2.3.10. Estructuras químicas del alcohol sinapílico, alcohol p-comarílico y alcohol coniferílico.*

No se conoce con exactitud la estructura química de la lignina debido a que ésta depende del material lignocelulósico en el cual esté presente. A pesar de lo anterior se han hecho propuestas de estructura general (Esquema 2.3.11). La lignina no es soluble en agua y es un compuesto generalmente inactivo.



Esquema 2.3.11. Estructura de la lignina propuesta por Young y Rowell<sup>[17]</sup>.

Algunas estructuras químicas de la lignina, reportadas en la literatura, fueron propuestas por Hon<sup>[18]</sup> mediante la caracterización con espectroscopia UV, los resultados se incluyen en la Tabla 2.3.3.

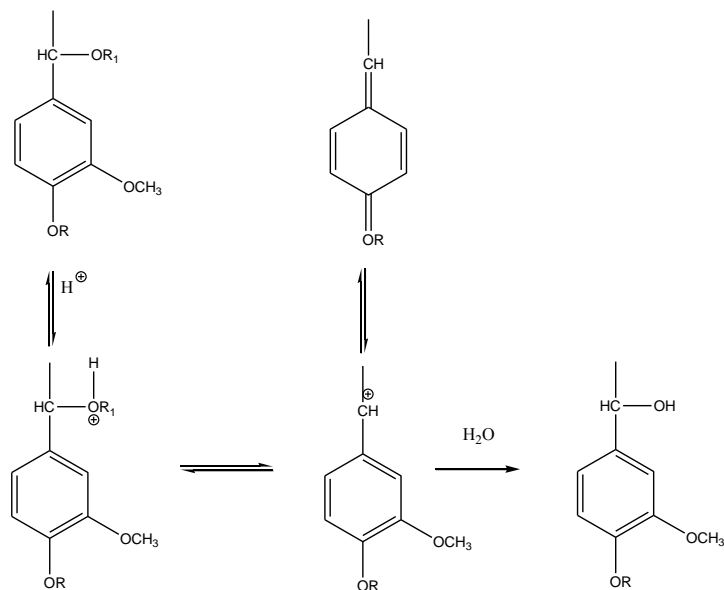
Tabla 2.3.3. Formulas propuestas por Hon<sup>[18]</sup> caracterizadas mediante espectroscopía UV

Especies de madera	Formula C <sub>9</sub>	Fórmulas libres de metoxilo
<i>Álamo (Picea abies)</i>	C <sub>9</sub> H <sub>7.92</sub> O <sub>2.40</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0.92</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>8.04</sub> O <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0.2</sub>
	C <sub>9</sub> H <sub>8.83</sub> O <sub>2.37</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0.96</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>9.05</sub> O <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0.37</sub>
	C <sub>9</sub> H <sub>7.92</sub> O <sub>2.88</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0.96</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>7.12</sub> O <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0.88</sub>
<i>Haya</i>	C <sub>9</sub> H <sub>8.50</sub> O <sub>2.86</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>1.43</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>8.21</sub> O <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0.86</sub>
	C <sub>9</sub> H <sub>7.49</sub> O <sub>2.53</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>1.39</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>7.82</sub> O <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0.53</sub>
	C <sub>9</sub> H <sub>7.93</sub> O <sub>2.95</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>1.46</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>7.49</sub> O <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0.95</sub>
<i>Abedul</i>	C <sub>9</sub> H <sub>9.03</sub> O <sub>2.77</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>1.58</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>9.07</sub> O <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0.77</sub>

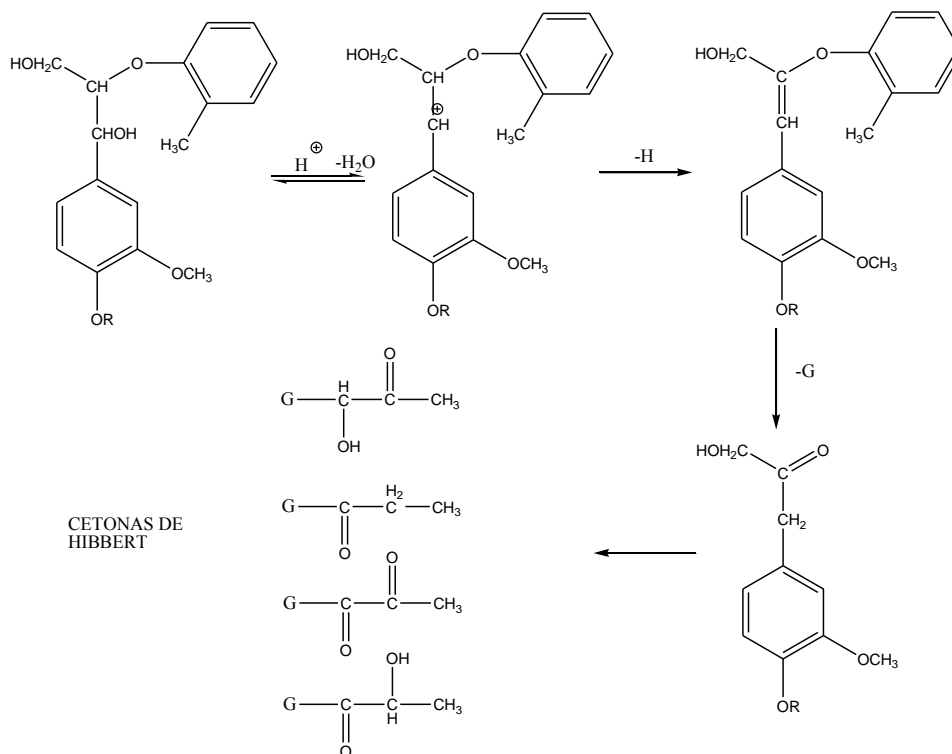
Es posible destruir la lignina degradándola ligeramente, ya sea a través de medios mecánicos o físicos. Generalmente se busca provocar la evaporación del agua interna de la lignina para provocar fuerzas de cizallamiento, las cuales producen la separación física de las fibras y, una vez que se han separado las fibras, éstas pueden ser disueltas, dando lugar a algunas reacciones de degradación. Uno de los disolventes reportados en la literatura es el nitrobenzeno alcalino, el cual fue estudiado por Freunderberg<sup>[20]</sup> y Leopold<sup>[21]</sup>, obteniendo un rendimiento de 20% en la disolución de lignina a partir de las semillas del álamo. Los disolventes utilizados en este tipo de reacción son ácidos y bases, siendo los principales el ácido sulfúrico y el hidróxido de sodio. Este tipo de disolventes provocan reacciones de hidrólisis, en la cuales son atacados los enlaces éteres aril-alquilo en las posiciones alfa y beta y los grupos fenólicos hidroxilos (Esquema 2.3.12). En la literatura, Hon<sup>[18]</sup> reporta dos mecanismos mediante los cuales se llevan a cabo estas degradaciones de la lignina, llamados mecanismos “A” y “B”, respectivamente.

En la primera etapa de degradación de la lignina se forma un ión benzil carbono por medio de dos reacciones. En la primera reacción se forman los alfa, beta intermediarios insaturados, y en la segunda el ion benzilo. Si se sigue la ruta del mecanismo “A” se forman éteres de enol y las cetonas de Hibert (Esquema 2.3.13). Si se sigue el mecanismo “B” se forman éteres de enol por la separación del grupo  $\gamma$  carbinol para producir

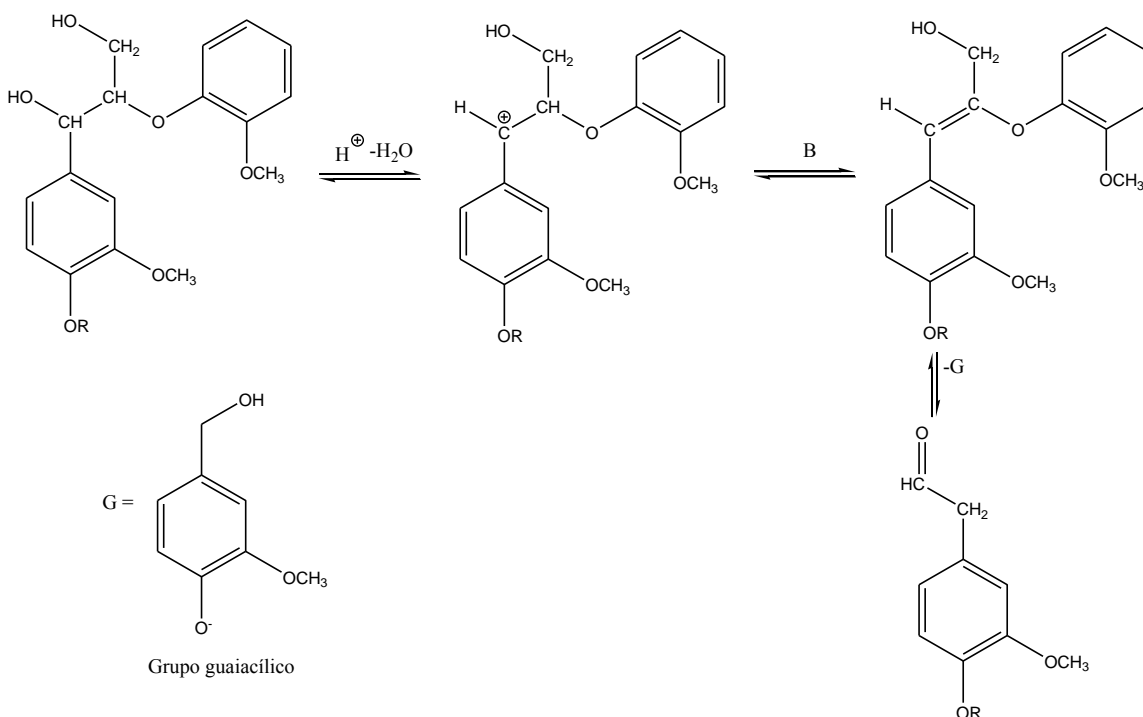
formaldehído. El mecanismo “B” es favorecido en la presencia de disolventes orgánicos a altas temperaturas (180 °C, 230 °C). (Esquema 2.3.14)



Esquema.2.3.12. Estructuras químicas de los enlaces alfa-éter.



Esquema. 2.3.13 Mecanismo “A” para la degradación de los enlaces éter. La letra “G” en este esquema representa al grupo guaiacílico.



Esquema. 2.3.14 Mecanismo “B” para la degradación de los enlaces éter.

### 2.3.2 Proceso de producción de bioetanol de segunda generación

Al conocer la complejidad de la estructura de los compuestos presentes en los residuos lignocelulósicos, se deduce que el proceso para la obtención de bioetanol a partir de ellos difiere de aquel llamado de primera generación. El proceso de obtención de bioetanol de segunda generación incluye las siguientes etapas:

1) *Pretratamiento*: Su objetivo es facilitar la entrada del ácido, base o enzima en la estructura del material lignocelulósico y de este modo tener acceso a la celulosa, principalmente por la destrucción física, y en parte por la degradación química de la lignina. El pretratamiento puede llevarse a cabo por medios físicos, mecánicos y químicos, entre los cuales se encuentran: la ozonólisis, la “explosión por vapor”, la oxidación húmeda, la hidrólisis ácida, la extrusión o bien, la combinación de algunos de estos procesos. Esta etapa es la que define al proceso de obtención de bioetanol y está dada por el material lignocelulósico que está siendo utilizado como materia prima.



2) *Hidrólisis*: Es la etapa fundamental del proceso ya que en ésta se llevan a cabo las reacciones de hidrólisis atacando los enlaces glucosídicos, principalmente los enlaces  $\beta$ -1,4 mediante enzimas endoglucanasas, debido a que estos enlaces son más vulnerables en la molécula del polisacárido. La hidrólisis se presenta tanto en la celulosa como en la hemicelulosa.

3) *Fermentación*: Es un proceso catabólico de oxidación anaeróbico, siendo el producto final un compuesto orgánico, mediante el cual se puede obtener bioetanol, por la actividad de algunos microorganismos a partir de azúcares, tales como la glucosa, la fructosa y la sacarosa.

4) *Separación*: Esta etapa consiste en la recuperación del bioetanol y se puede llevar a cabo por medio de una destilación, una preevaporación o una extracción reactiva; generalmente hay subproductos que pueden ser removidos por medio de destilación. Si la recuperación se realiza al momento del proceso, se aumenta el rendimiento en la separación del bioetanol.

Todos los procesos para la obtención de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos incluyen estas cuatro etapas.

En el proceso de obtención de bioetanol son muy importantes los siguientes puntos:

- Eficiente depolimerización de la celulosa y hemicelulosa a azúcares reductoras.
- Fermentación eficiente de los azúcares mezclados hidrolizados que contienen 6 carbonos (hexosas) y cinco carbonos (pentosas) y en presencia de productos inhibidores.
- Integración del proceso para minimizar la energía requerida.

En la Figura 2.3.1 se muestran las etapas que se llevan a cabo durante la producción de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos, donde se distinguen las etapas de pretratamiento, hidrólisis, fermentación y separación<sup>[18]</sup>. El proceso de hidrólisis y

fermentación se puede llevar a cabo en una sola etapa, en el llamado proceso de sacarificación y fermentación simultánea (SSF)<sup>[1]</sup>.

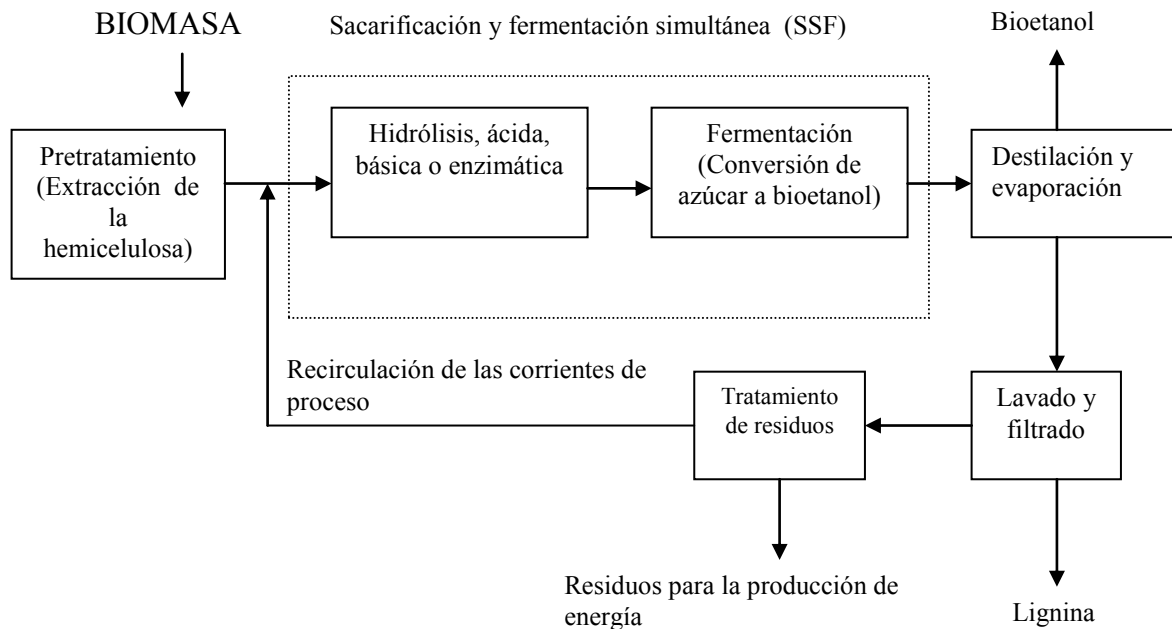


Figura. 2.3.1 Diagrama de las etapas de la conversión de biomasa a bioetanol a partir de un proceso de hidrólisis enzimática y de un proceso de fermentación y sacarificación simultánea.

En la Figura 2.3.2 se muestra un proceso para la obtención de bioetanol a partir de la paja de trigo llevado a cabo en una planta piloto presentado por Chen et al.<sup>[22]</sup>. En esta propuesta de proceso podemos observar la combinación de pretratamiento mecánico (molino) y un pretratamiento químico (hidrólisis ácida). Después se separa la lignina, la hemicelulosa y celulosa son lavadas y alimentadas a un reactor donde se lleva a cabo la hidrólisis enzimática para producir las hexosas y las pentosas, las cuales son fermentadas posteriormente. El bioetanol es producido a partir de las fermentaciones y separado de los subproductos por medio de una torre de destilación.

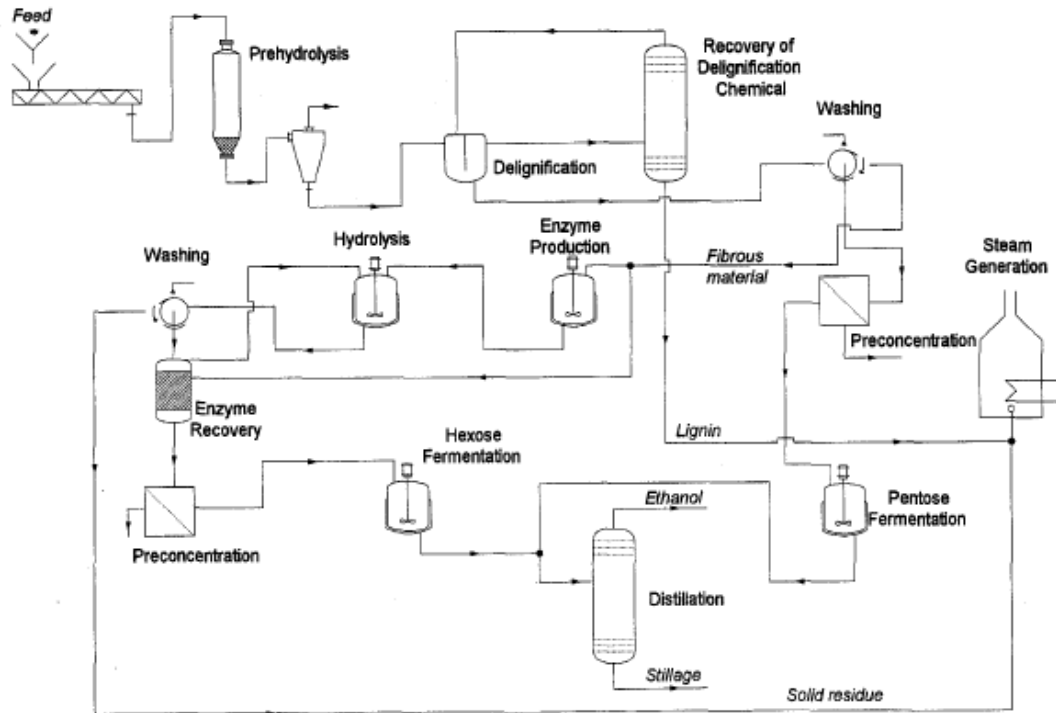


Figura 2.3.2 Diagrama del proceso de obtención de bioetanol a partir de residuos de la paja de trigo. Tomado de Chen et al.<sup>[22]</sup>.

El pretratamiento consiste en la recolección, transporte, almacenamiento, molido o defibrilado de los materiales lignocelulósicos, el objetivo es la apertura del material fibroso, convertirlo en una suspensión que pueda ser transportada por bombeo y facilitar la posterior penetración de los agentes químicos de hidrólisis (Millet et al.<sup>[23]</sup>).

El pretratamiento termoquímico tiene como finalidad el ablandamiento de la lignina y la exposición de las hemicelulosa al ataque por parte de enzimas o microorganismos (Lynd et al.<sup>[24]</sup>).

El efecto del pretratamiento sobre los materiales lignocelulósicos provoca una combinación de alteraciones físicas (desagregación y rupturas de las fibras) y química (depolymerización y rompimiento de enlaces), destruyendo parcialmente los enlaces lignina-carbohidratos. Como resultado de lo anterior se obtiene un producto fibroso cuya celulosa es más accesible a la hidrólisis enzimática. La hemicelulosa se despolimeriza en mayor o menor medida dependiendo de las condiciones del tratamiento, siendo

fácilmente recuperada por lavado con acetona<sup>[6]</sup>. La lignina puede ser extraída y utilizada, por ejemplo, en la fabricación de adhesivos o compuestos fenólicos.

Ningún pretratamiento es efectivo para todos los tipos de biomasa. Dicha etapa tiene como objetivo degradar la lignina y que la celulosa reduzca al máximo su grado de cristalinidad, que es la más adecuada para la posterior hidrólisis, además de evitar que se formen productos inhibidores de la degradación de los azúcares como son el furfural y los aldehídos. El pretratamiento permite que los rendimientos en la hidrólisis de celulosa aumenten al menos en un 20% respecto al obtenido en procesos en los cuales no se incluye esta etapa<sup>[18]</sup>.

Los pretratamientos se dividen principalmente en tres grupos: 1) pretratamientos mecánicos, los cuales se llevan a cabo principalmente en molinos y extrusores; 2) pretratamientos físico-químicos, los cuales se llevan cabo por procedimientos como son la “explosion por vapor”, 3) pretratamientos químicos, los cuales se realizan por extracción con disolventes orgánicos (*Organosolv*) o por medio de disolventes en medios ácidos o básicos.

### **2.3.3 Pretratamientos**

#### **2.3.3.1 Pretratamiento por procedimiento *Organosolv* (extracción con disolventes orgánicos)**

Este procedimiento fue desarrollado para la delignificación en la industria del papel. El procedimiento de fraccionamiento por medio del proceso *Organosolv* permite la separación de la biomasa lignocelulósica en sus tres mayores componentes: azúcares de hemicelulosa, fibras de celulosa y sólidos de bajo peso molecular<sup>[25]</sup>.

En el procedimiento *Organosolv* se utiliza ya sea un disolvente orgánico, una mezcla de disolventes orgánicos, o un disolvente orgánico disuelto en agua. En este caso, los fragmentos de lignina degradada y los componentes de la hemicelulosa son disueltos simultáneamente por medio de diferentes reacciones. El procedimiento consiste en que la matriz lignocelulósica reacciona con una mezcla de agua, disolventes (etanol

principalmente) y un catalizador (ácido diluido). El catalizador y el agua hidrolizan las uniones lignina-lignina y lignina-carbohidratos, mientras que los disolventes crean un ambiente hidrofóbico en el cual se disuelve la lignina. La desventaja del proceso *Organosolv* es que para la recuperación del disolvente se requiere de grandes inversiones, además de que se producen muchos compuestos inhibidores<sup>[26]</sup>.

En la literatura se han reportado otros procesos, similares al anterior, como son el Organocell (etanol-sosa y el metanol sosa-antraquinona), el ASAM (álcali-sulfito-antraquinona-metanol), ASAE (álcali-sulfito-antraquinona-etanol) y otros basados en otros disolventes orgánicos<sup>[27]</sup>.

En la Tabla 2.3.4 se reportan algunos trabajos realizados por el procedimiento *Organosolv*.

*Tabla 2.3.4 Trabajos reportados en la literatura de pretratamiento de residuos lignocelulósicos mediante el proceso Organosolv*

<b>Material lignocelulósico</b>	<b>Condiciones de operación</b>	<b>Comentarios</b>	<b>Referencia</b>
<i>Miscanthus</i>	T=190 °C, t = 190 min, Etanol/H <sub>2</sub> O = 0.55	Los resultados muestran que la lignina tiene H/G/C (4, 52, 44).	[28]
<i>Miscanthus giganteus</i>	T = 170°C-190 °C, t = 60 min, Etanol/H <sub>2</sub> O = 0,65	Estudio del impacto del pretratamiento de Organosolv en la estructura química de la lignina.	[29]
Álamo ( <i>populus tremuloides</i> )	T = 180 °C, t = 60 min etanol/H <sub>2</sub> O = 0.7	Estudio del impacto del pretratamiento de Organosolv en la estructura química de la lignina.	[30]
<i>Eucaliptus globulus</i>	T = 251-320 °C	Degradación de muestras de lignina para determinar la estabilidad térmica	[31]
Pino amarillo “ <i>Pinus taeda</i> ”	T = 230 t = 30 min	Efectos del pretratamiento de organosolv en la estructura de la celulosa.	[32]
Paja de trigo	T = 175 °C, t = 75 min. Etanol/H <sub>2</sub> O = 0.65	Estudio donde se obtuvo un modelo matemático para predecir el rendimiento de la hemicelulosa a diferentes temperaturas, concentración de fenol y tiempo de residencia.	[33]
Paja de trigo	T = 83°C – 196°C, Etanol/H <sub>2</sub> O = 0.5	Se obtuvo un modelo cinético para describir la depolimerización de la celulosa, y la concentración de disacáridos y monosacáridos.	[34]

### 2.3.3.2 Procedimiento por explosión por vapor<sup>[18]</sup>

Este proceso ha sido investigado desde hace aproximadamente 100 años, se trata de una forma alternativa de delignificación e hidrólisis de la hemicelulosa a los tratamientos químicos y mecánicos de la industria del papel. Dentro de sus ventajas está que el tamaño de partícula requerido es de 15 a 30 mm, mucho mayor al requerido por otros pretratamientos, reduciendo los costos de la etapa de molienda. Las variables más importantes de este pretratamiento son la temperatura, el tiempo de residencia, el tamaño de partícula, y la humedad. La explosión por vapor es un método que ha sido muy utilizado para maderas duras y residuos agrícolas, aplicándose a diferentes materiales tales como el *populus tremula* (árboles del chopo, álamos y sauces), eucalipto, pino, paja de arroz, residuos herbícolas y bagazo. La mayor desventaja que presenta este pretratamiento es el alto costo del equipo que se requiere.

El proceso consiste en someter al material lignocelulósico a un vapor saturado a alta presión (15.7 a 40.4 kg cm<sup>-2</sup>) a una temperatura de 200 a 250 °C, seguida de una rápida despresurización y, por lo tanto, expansión del vapor de agua, causando la ruptura mecánica de la lignina en finas partículas (1 a 10 μm). El proceso es rápido y alcanza altos rendimientos de delignificación para maderas duras, pero este proceso no es lo más recomendable cuando se tienen maderas blandas, debido a que la lignina condensada se recombina con la celulosa. Para ese caso es preferible combinar este pretratamiento con uno químico con ácido diluido para mejorar los rendimientos ocupando un catalizador ácido, principalmente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y SO<sub>2</sub>. En la Tabla 2.3.5 se reportan algunos trabajos reportados en la literatura.

*Tabla 2.3.5 Trabajos reportados en la literatura de pretratamiento de residuos lignocelulósicos mediante el proceso de explosión de vapor*

<b>Material lignocelulósico</b>	<b>Condiciones de operación</b>	<b>Rendimiento de hemicelulosa extraída (% en peso)</b>	<b>Referencia</b>
Astillas de álamo	Cámara Sellada de 2 L T = 150-170 °C	50 %	[35]
Astillas de Abeto	Autoclave de 1.5 L, T = 185-220 °C	55 %	[36]
Semillas de aceituna	Autoclave de 2 l, T=200-236 °C Catalizador H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 0.1	63 %	[37]

### **2.3.3.3 Pretratamiento químico con hidróxido de sodio**

Uno de los principales pretratamientos químicos empleados para la obtención de glucosa a partir de celulosa es el pretratamiento con hidróxido de sodio. Este pretratamiento consiste en colocar el material lignocelulósico en una disolución de hidróxido de sodio para solubilizar la lignina y provocar la reacción de una parte de la misma, por lo que como consecuencia es posible la extracción de hemicelulosa y celulosa. Una ventaja de este proceso es que puede llevarse a cabo tanto por lotes como en continuo. En la Tabla 2.3.6 se reportan algunos trabajos reportados por el pretratamiento químico.

Tabla 2.3.6. Algunos trabajos reportados en la literatura de pretratamiento de residuos lignocelulósicos mediante NaOH

Material lignocelulósico	Condiciones de operación	Comentarios	Referencia
<i>Lupinus nootkatensis</i>	HCl = 40% T = 100 °C, t = 30 min	Pretratamiento químico con HCl concentrado. La ventaja de este trabajo es que fue posible la recuperación del ácido, Fueron identificados la cantidad de carbohidratos producidos.	[38]
Paja de trigo	NaOH = 6,8,10% T = 160 °C, 15 min.	Pretratamiento químico con hidróxido de sodio comparando diferentes pretratamientos (mecánico, hidrotérmico, químico).	[39]
<i>Miscanthus</i>	NaOH = 6%, 8%, 10%, T = 87°C	Pretratamiento químico con NaOH comparando diferentes pretratamientos (mecánico, hidrotérmico, químico) para extracción de hemicelulosa	[6]

### 2.3.4 Otros pretratamientos

*Oxidación alcalina seca:* Consiste en someter a la lignina a elevadas presiones y temperaturas en agua, hidróxido de sodio diluido en agua y oxígeno para romper los enlaces éster de la lignina. La remoción de los entrecruzamientos y la reducción de la cristalinidad permiten un mejor acceso a los polisacáridos y la subsecuente hidrólisis de los mismos. Este procedimiento evita en gran medida la formación de inhibidores pero requiere de mucha energía y grandes cantidades de agua.

*Ozonólisis:* el ozono actúa principalmente atacando la estructura del anillo aromático de la lignina. Por ejemplo, en el caso de la paja de trigo, se obtiene un 60% de delignificación cuando se aplica este pretratamiento seguido de una hidrólisis enzimática<sup>[40]</sup>. La ozonólisis no produce residuos tóxicos a excepción de algunos ácidos carboxílicos que se forman por la degradación de la lignina. La principal desventaja de este pretratamiento es la gran cantidad de ozono consumido, haciendo muy elevado el costo del proceso.



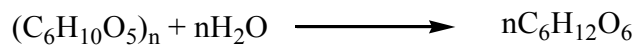
*Pretratamientos biológicos:* La degradación de la lignina es una de las partes más importantes de ciclo del carbono y del ciclo del oxígeno; la degradación de la lignina en la naturaleza se debe a la acción de hongos y bacterias que se encuentran en el suelo. Los microorganismos que son capaces de degradar a la lignina se clasifican principalmente en los siguientes grupos: Hongos blancos-rojos; 2) Hongos café-rojo; y 3) Bacterias. Un ejemplo de este pretratamiento lo reportan Platt y Hadar<sup>[41]</sup>. En dicho trabajo se observó un 65% de reducción del contenido de lignina en tres semanas con el hongo “white-rot” en la producción de hongos en la semilla de algodón. Si bien es cierto que el proceso biológico es de muy bajo costo, el principal problema es el tiempo requerido, el cual es mucho mayor al necesario en otros pretratamientos.

## 2.4 Hidrólisis

### 2.4.1 Generalidades de la hidrólisis

En el proceso general de obtención de bioetanol de segunda generación (a partir de residuos lignocelulósicos), después de la etapa del pretratamiento se lleva a cabo la etapa de hidrólisis, la cual puede realizarse en ambiente alcalino, en ambiente ácido o bien por reacciones enzimáticas.

En esta etapa se presenta la siguiente reacción:



Esta reacción es catalizada con ácido concentrado, ácido diluido o utilizando enzimas, como se presenta en la Figura 2.4.1. La hidrólisis se puede realizar por ácidos, bases, calor y con la ayuda de microorganismos y tiene por objetivo convertir la masa viscosa obtenida en la etapa anterior de pretratamiento, en una disolución de azúcares en forma de oligómeros para después convertirlos en azúcares monoméricos, en general glucosa (C6) y xilosa (C5).

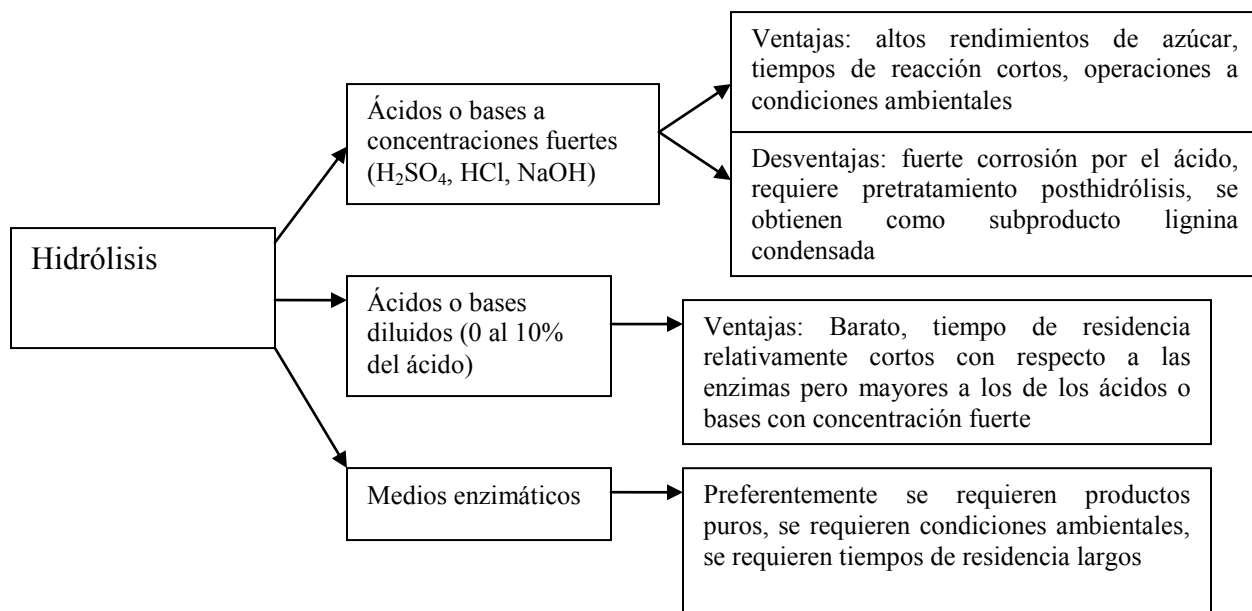
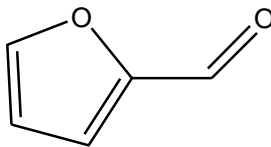


Figura 2.4.1 Diagrama de los tipos de hidrólisis aplicadas a los materiales lignocelulósicos, sus ventajas y desventajas.

Los pretratamientos e hidrólisis ácidas son los más utilizados en los procesos industriales y tienen la ventaja de que separan azúcares monoméricos de la hemicelulosa y exponen las fibras celulósicas a la acción hidrolítica posterior por parte de los grupos  $H^+$ . Por otro lado, tiene la desventaja de generar compuestos inhibidores como es el furfural (Figura 2.4.2), hidroximetilfurfural o acetaldehído. Las sustancias inhibidoras se originan como resultado de la hidrólisis de los diferentes carbohidratos de los ácidos orgánicos esterificados, las pentosas y hexosas, y de los derivados fenólicos solubilizados de la lignina.

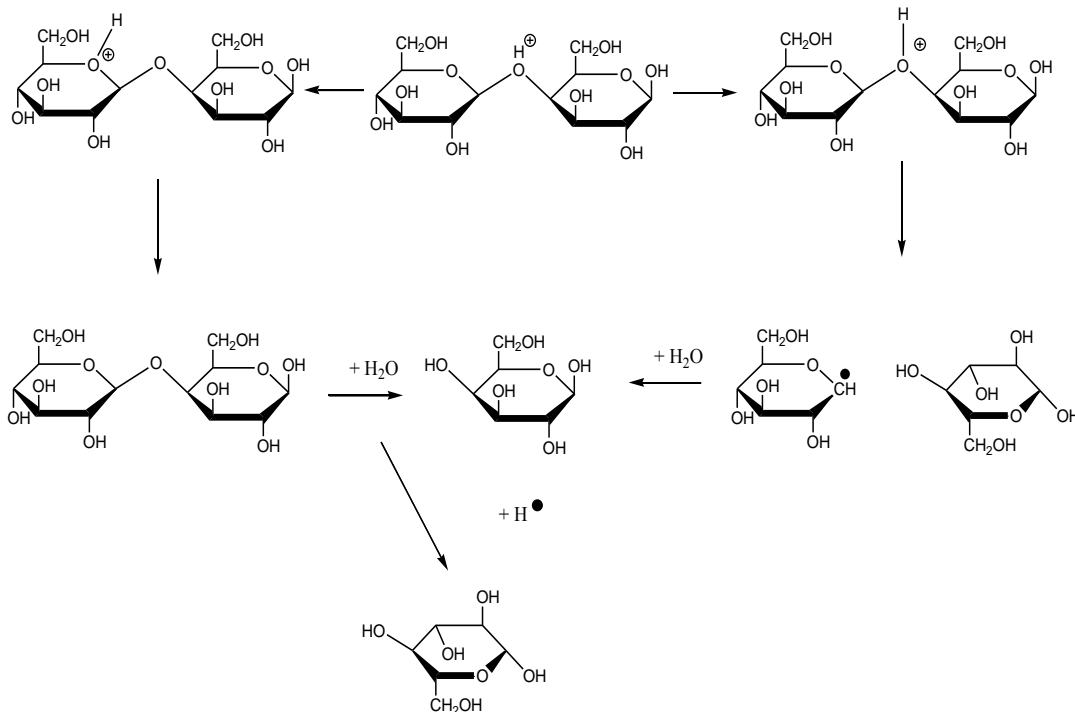


Furfural

Figura. 2.4.2. Estructura química del furfural.

## 2.4.2 Hidrólisis ácida de materiales lignocelulósicos

De acuerdo con distintos estudios reportados en la literatura, ha quedado establecido que, bajo condiciones de tratamiento controladas, la hidrólisis ácida de los materiales lignocelulósicos produce principalmente xilosa a partir del xilano con fracciones de celulosa y lignina. El xilano es susceptible de hidrolizarse en disoluciones ácidas débiles debido a su estructura amorfa. En contraste, debido a su naturaleza cristalina, la celulosa requiere tratamientos en condiciones de operación más severas; es decir, mayor presión, mayor temperatura, y disoluciones con altas concentraciones de NaOH. Durante la hidrólisis ácida, la xilosa es degradada rápidamente a furfural y a otros productos secundarios de condensación. Los productos de degradación que se forman son 5-hidroximetil furfural (HMF), acetato, hidroxibenzaldehído (HBA), siringaldehído (SGA)<sup>[42]</sup>. La hidrólisis heterogénea catalizada con ácido es una reacción heterogénea compleja que implica reacciones químicas hidrolíticas (separadas por cadenas beta-1-4 glucosídicos) siguiendo el mecanismo que se muestra en el Esquema 2.4.1.

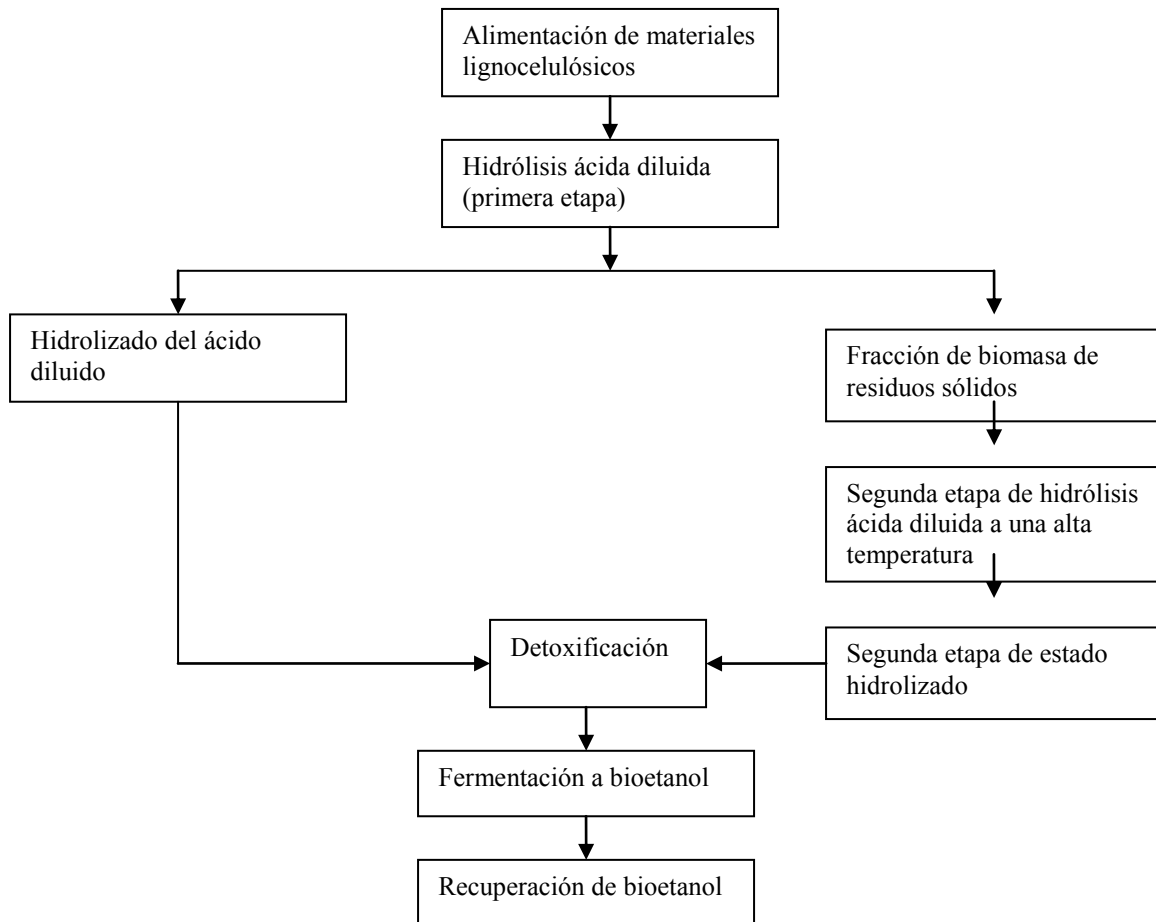


Esquema.2.4.1 Reacciones químicas al enlace beta 1-4 glucosídico utilizando un catalizador ácido.

### **2.4.2.1 Hidrólisis de materiales lignocelulósicos en disoluciones de ácido débil**

Esta es la tecnología más estudiada para la conversión de biomasa de celulosa a bioetanol. En la hidrólisis en ácido diluido, la hemicelulosa es degradada o “depolimerizada” a una temperatura menor que la necesaria para degradar el polímero de celulosa. Generalmente se utiliza ácido sulfúrico, el cual está diluido y mezclado con biomasa para hidrolizar la hemicelulosa a xilosa y a otros azúcares. El proceso involucra una disolución de ácido de aproximadamente 1% de concentración en un reactor de flujo continuo a alta temperatura (214.18 °C). La mayoría de los procesos con ácidos diluidos están limitados a una eficiencia de recuperación del 50%. El objetivo que se busca para este tipo de hidrólisis es alcanzar rendimientos de celulosa mayores a 70% y que sean económicamente viables para la industria.

Este proceso se lleva a cabo en dos etapas para tomar ventaja de las diferencias entre la celulosa y la hemicelulosa. La primera etapa es efectiva a una baja temperatura (50 °C a 90 °C). Se lleva a cabo para maximizar el rendimiento a partir de la hemicelulosa. La segunda etapa se lleva a cabo a alta temperatura optimizada por la hidrólisis de la porción de la celulosa de la materia prima<sup>[43]</sup>. Durante la primera etapa el proceso se realiza bajo condiciones suaves para recuperar los azúcares de cinco carbonos, mientras que en la segunda etapa el proceso está bajo condiciones más agresivas y lo que se pretende es recuperar azúcares de 6 carbonos. La siguiente Figura representa un diagrama de proceso de la hidrólisis con ácido diluido (primera y segunda etapa) y la fermentación separada de pentosas y hexosas (Figura 2.4.3).



*Figura. 2.4.3 Diagrama de las etapas para la hidrólisis con ácido diluido, fermentación para posteriormente la separación de pentosas y hexosas.*

La principal ventaja, respecto a la autohidrólisis, del proceso de hidrólisis con ácido diluido es la rapidez de reacción. Debido a lo anterior, es posible llevar a cabo el proceso en forma continua; la principal desventaja de este proceso es el bajo rendimiento de azúcar que se obtiene.

#### **2.4.2.2 Hidrólisis de materiales lignocelulósicos en disoluciones de ácido fuerte<sup>[1]</sup>**

El proceso de disolución ácida concentrada provee una completa y rápida conversión de celulosa a glucosa y de hemicelulosa a azúcares de cinco y seis carbonos. Los factores críticos de operación para hacer este proceso económicamente redituable es optimizar la

recuperación del ácido utilizado en el proceso. Este tipo de hidrólisis se lleva a cabo a bajas temperaturas y las presiones necesarias en el proceso son para transportar materiales de un recipiente a otro. En términos generales los tiempos de residencia son mayores respecto a aquellos utilizados en el proceso con ácido diluido. Generalmente se opera con una disolución al 70% de ácido concentrado a una temperatura de 40 °C a 60 °C en el reactor, con un tiempo de 2 a 5 horas. Las bajas temperaturas de operación minimizan la degradación de los azúcares. Los materiales hidrolizados son también lavados para recuperar los azúcares. La fracción de la celulosa es degradada. El residuo sólido de la primera etapa es deshidratado y rociado con disolución de ácido sulfúrico al 30% a 40% por 50 minutos, a 120 °C.

La primera ventaja del proceso de hidrólisis en presencia de disoluciones altamente concentradas es el rendimiento en la recuperación de azúcares. La desventaja de este proceso es la dificultad para trabajar con ácido sulfúrico y ácido hidroclicórico debido al riesgo implícito; por otro lado, para que el proceso sea económicamente viable debe recuperarse y reconcentrar el ácido utilizado.

### **2.4.3 Hidrólisis enzimática de materiales lignocelulósicos**

La hidrólisis enzimática se produce por la acción de enzimas. Las enzimas ejercen un efecto catalítico hidrolizante, es decir, producen una ruptura de enlaces de éter. Hay dos desarrollos tecnológicos en los cuales están involucradas las enzimas: métodos enzimáticos y métodos directos de conversión por microbios.

La hidrólisis enzimática de los materiales lignocelulósicos es un proceso muy lento porque la hidrólisis de la celulosa es obstaculizada por el contenido de lignina y hemicelulosa así como por el área superficial y la cristalinidad del material. Es altamente recomendable utilizar la hidrólisis enzimática en conjunto con algún tipo de pretratamiento para obtener mejores rendimientos.

La hidrólisis enzimática es atractiva debido a que produce mejores rendimientos que la hidrólisis catalizada por ácido. Por otro lado, hay muchos factores que limitan el uso de enzimas, el más importante de ellos es que éstas no se pueden reciclar, otro es que la degradación enzimática de la celulosa sólida es un proceso complicado que se lleva a cabo en la frontera entre la fase sólida y la fase líquida donde las enzimas tienen componentes móviles<sup>[22]</sup>. Cuando el sistema de la celulosa actúa en los sustratos insolubles celulósicos ocurren simultáneamente, tres fenómenos:

- Cambios físicos y químicos en el residuo de fase sólida de la celulosa aún no solubilizada.
- Hidrólisis primaria, incluyendo la liberación de productos intermedios solubilizados provenientes de la superficie de las moléculas de la celulosa reaccionante.
- Hidrólisis de los intermediarios insolubles hacia intermediarios solubles de bajo peso molecular y, finalmente, hacia la glucosa.

La degradación enzimática de la celulosa se caracteriza por una fase inicial rápida, seguida de una fase secundaria lenta que puede terminar hasta que todo el sustrato es consumido.

Las bacterias y los hongos pueden producir celulasas para la hidrólisis de los materiales lignocelulósicos. Estos organismos pueden ser aeróbicos y anaeróbicos, mesofílicos y termofílicos. Algunas de las bacterias que producen celulasas son *Clostridium thermocellum*, *Cellulomonas fimi*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Pseudomonas fluorescens* y *Cryptococcus albidus*<sup>[44]</sup>.

## **2.5 Extrusión reactiva**

### **2.5.1 Generalidades de la extrusión**

La extrusión es un proceso continuo mediante el cual un material es fundido por la acción de la temperatura y la fricción<sup>[45]</sup>. La extrusión es una de las técnicas más utilizadas para

el procesamiento de polímeros y en la industria de los alimentos. El conocimiento tanto de la temperatura como del perfil de los esfuerzos cortantes dentro del extrusor, es importante para el control de procesos.

La extrusión es un proceso termodinámico en el cual una materia prima es alimentada en una tolva y forzada a pasar a través de un husillo o husillos rotantes y un barril estacionario<sup>[46]</sup>.

Un extrusor se compone de un barril de diferentes longitudes, uno o más husillos, el o los cuales están girando sobre su propio eje, una tolva por donde se alimenta el material, zonas de inyección para introducir o retirar materiales, zonas de calentamiento y/o enfriamiento y un dado, por el cual sale el material “extrudido” (Figura 2.5.1). El proceso de extrusión ofrece las siguientes ventajas:

- No se utilizan disolventes, lo que evita costos adicionales en la separación.
- Es un proceso continuo, lo que permite una salida constante de producto.
- La homogeneización térmica es razonable, porque dentro del extrusor existe una superficie grande de transferencia de calor.
- Tiempos de residencia cortos, lo que permite una distribución de peso molecular con baja polidispersidad.
- Se puede ajustar el mezclado de acuerdo a los requerimientos del proceso, variando la velocidad angular de los husillos o bien modificando su geometría.

Este proceso presenta algunas desventajas

- El tiempo de residencia debe de ser corto.
- La cinética de la reacción debe de ser rápida para que este proceso sea económicamente viable.
- Una alta viscosidad interfiere en la velocidad de los husillos del extrusor y, por lo tanto, en la eficiencia del mismo.
- Si la entalpía de reacción es muy grande, la temperatura es muy difícil de controlar.



Las funciones de un extrusor son muy variadas y entre los procesos más comunes se encuentran:

- Mezclado y molineo
- Polimerizaciones
- Depolimerizaciones

Las zonas en las que se divide un extrusor son principalmente las siguientes:

- 1) En la sección de alimentación se llevan a cabo el precalentamiento del material y el transporte del mismo a través del extrusor. La profundidad del husillo generalmente es constante y la longitud debe de ser suficiente para asegurar la correcta velocidad de alimentación en todas las partes del husillo y que ninguna se quede sin alimentar o bien que tenga alimentación en exceso.
- 2) La sección de compresión va disminuyendo la profundidad del canal. Existen varias funciones para esta zona: a) Expulsar el aire atrapado entre el material alimentado al extrusor, b) La transferencia de calor hacia las paredes del barril es mayor entre más delgado sea el grosor de la capa, c) La densidad de la mezcla se vuelve regular en todas las partes del material.
- 3) En la sección de homogeneización la profundidad del husillo se vuelve constante. La función de esta zona es homogeneizar la mezcla y administrarla a la zona del dado. En esta zona se tienen temperatura y presión constantes.
- 4) La sección del dado. Éste se encuentra al final de la zona de homogeneización y consiste en un plato de acero y un empaque de 3 o 4 capas.

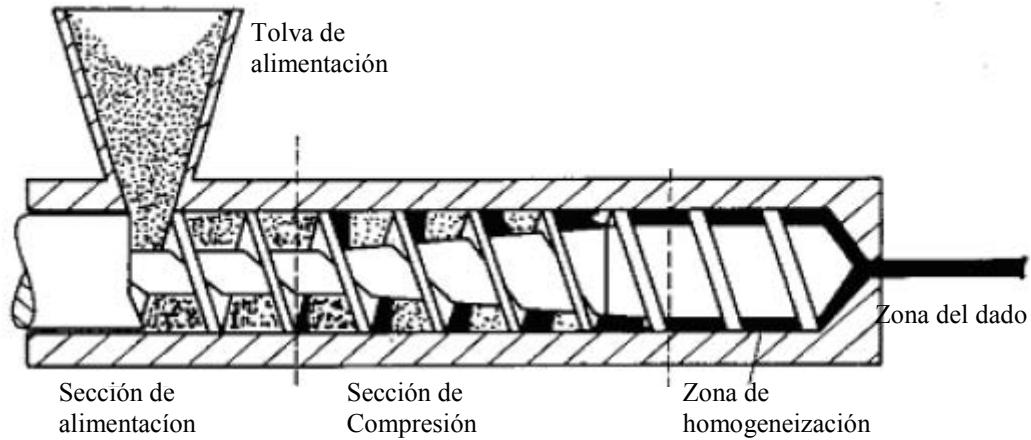


Figura. 2.5.1 Secciones que componen un extrusor típico (Tomado de Ortiz-Rodríguez<sup>[47]</sup>).

La clasificación de los extrusores de acuerdo a la geometría del husillo se presenta en el Figura 2.5.2.

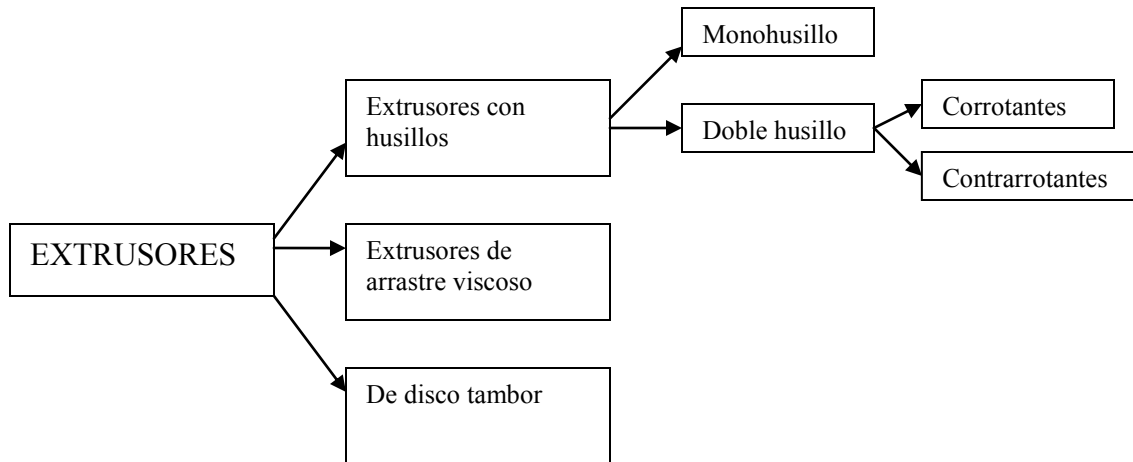


Figura 2.5.2 Clasificación de los extrusores de acuerdo con su geometría.

Los principales tipos de extrusores son los extrusores monohusillo y multihusillo; los cuales difieren principalmente en el mecanismo de transporte de fluido. El extrusor monohusillo tiene un solo husillo girando dentro del barril del extrusor. Por lo tanto, el material se transporta hacia la salida del extrusor debido a las velocidades relativas entre el husillo y el barril y al gradiente de presión generado, mientras que en los extrusores

multihusillo y principalmente los de doble husillo, el fluido se transporta en forma de “ocho” debido a los dos husillos dentro del barril del extrusor.

### **2.5.1.1 Extrusor monohusillo**

El modelo geométrico básico para este tipo de extrusor es la aproximación geométrica de un canal continuo obtenido desarrollando el canal helicoidal del husillo, el cual se supone estacionario y el barril se encuentra sobre de él. En esta geometría la ecuación de Navier-Stokes (3.2.13) y el balance de energía (2.4.5) son resueltos simultáneamente en una aproximación del canal continuo por métodos iterativos para obtener el perfil de velocidad, y los perfiles de temperatura y de presión. Los tiempos de residencia son estimados a partir del flujo helicoidal de las partículas.

Para la solución de las ecuaciones que describen la operación de un extrusor monohusillo, se hacen las siguientes suposiciones:

- 1) La curvatura del canal del extrusor es pequeña, permitiendo que la hélice del canal pueda ser extendida para obtener una geometría más simple. El perfil del husillo es rectangular, el ancho ( $W$ ) es mucho más grande que la profundidad ( $H$ ).
- 2) El flujo inverso en la sección del canal está limitado a una pequeña fracción en la velocidad de flujo. Esta suposición relaciona la presencia de un dado al final del canal con las características de flujo que se encuentran dentro del extrusor.
- 3) El espacio entre la aleta del husillo y el barril es suficiente para no permitir la fuga a través de las filetas del canal del husillo hacia sus alrededores.
- 4) La difusión de la humedad dentro de la material y su absorción debido a su gelatinización, es modelado como una reacción de orden cero.

Para el caso de un extrusor monohusillo, la dirección del flujo se considera principalmente en dos direcciones<sup>[48]</sup>:

- El flujo paralelo al eje de las filetas causada por una velocidad del barril, dado por la ecuación 2.5.1.

$$V_y = V \cdot \cos(\theta) = r \cdot \omega \cdot \cos(\theta) \quad (2.5.1)$$

- El flujo normal al eje de las filetas, causada por la velocidad del barril

$$V_x = -V \cdot \sin(\theta) = r \cdot \omega \cdot \sin(\theta) \quad (2.5.2)$$

Aunque el flujo en la dirección “x” es reversible cerca de las filetas, se hace la suposición de que  $h \ll W$ . De acuerdo con los balances de momentum obtenidos de las ecuaciones de Navier Stokes, se obtiene la ecuación 2.5.3.

$$\frac{d}{dy} P = \mu \cdot \frac{d^2}{dz^2} V_y \quad (2.5.3)$$

Por lo que, integrando las ecuaciones para obtener el valor de  $V_y$ , se obtiene la siguiente expresión:

$$V_y = \frac{1}{2\mu} \left( \frac{\delta P}{\delta y} \right) z^2 + C_1 \cdot z + C_2 = \frac{1}{2\mu} \left( -\frac{\delta P}{\delta y} \right) (h_z - z)^2 + \frac{z}{h} r \cdot \omega \cdot \cos(\theta) \quad (2.5.4)$$

Las condiciones a la frontera utilizadas para obtener las constantes de integración son las siguientes:

$$z = 0: V_y = 0; \quad z = h: v_y = V_y = V \cos(\theta) = r \omega \cos(\theta) \quad (2.5.5)$$

Para transportar los materiales hacia el dado, dentro del extrusor, generalmente son necesarias altas presiones. Consideremos como ejemplo el caso de la extrusión de algún polímero, el cual entra a la tolva en forma de pellets o pastillas, en donde rota a una velocidad  $\omega$ .

El calor del barril funde a los pellets donde el fluido llega a la zona de mezclado de longitud  $L_0$ . El extrusor incrementa la presión del material extruido. Un análisis preliminar del sistema permite despreciar los efectos por la transferencia de calor y considerar un valor constante de la viscosidad.

El flujo se puede considerar como una placa de un espesor de la altura de la aleta como se muestra en el Figura 2.5.3. Además, se considera el flujo como si se desarrollara el extrusor; el flujo en el barril es aquel que está sobre la superficie de la placa y el espesor de la altura de la aleta.

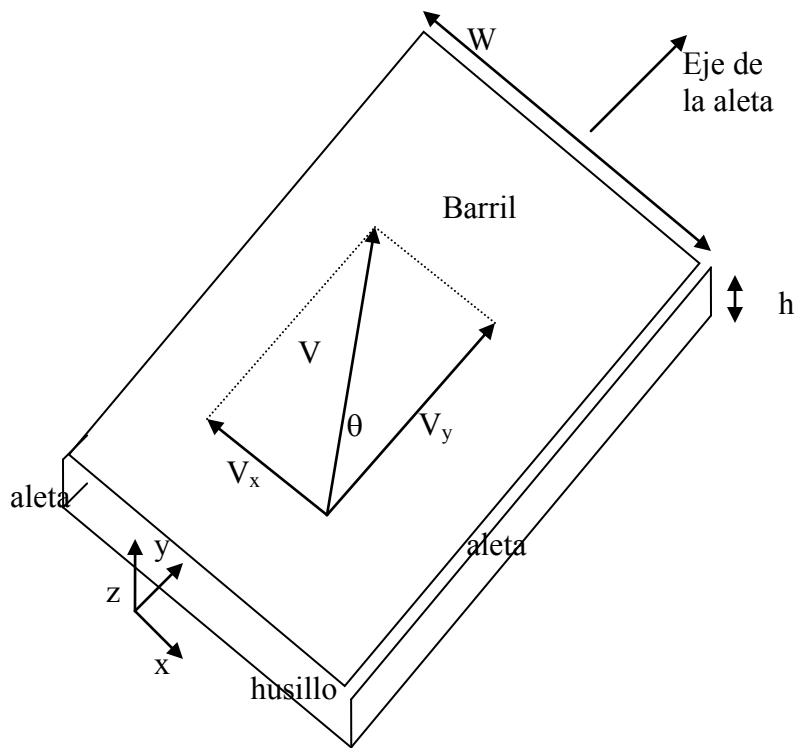


Figura. 2.5.3 Diagrama del perfil de canal continuo de un extrusor monohusillo.

El gradiente de presión es negativo y está dado en términos de la presión de entrada  $p_1$  y la presión de salida  $p_2$  y la longitud total del husillo  $L$  ( $L = L_0/\sin(\theta)$ ) y está determinado a través de las filetas del extrusor por:

$$\frac{-\delta P}{\delta y} = -\frac{P_2 - P_1}{L} = \frac{P_1 - P_2}{L} \quad (2.5.6)$$

El flujo total  $Q_y$  en dirección del eje de la aleta se obtiene integrando la velocidad entre el husillo y el barril, siendo  $W$  el ancho entre las filetas y  $h$  la profundidad de éstas:

$$Q_y = W \cdot \int_0^h v_y dz = \frac{W \cdot h^3}{12\mu} \cdot \left( \frac{P_1 - P_2}{L} \right) + \frac{1}{2} \cdot W \cdot h \cdot r \cdot \omega \cdot \cos(\theta) \quad (2.5.7)$$

Para el caso que es normal al eje de las filetas, el desarrollo es similar y la ecuación del flujo obtenida es la siguiente:

$$Q_x = \int_0^h v_x dz = \frac{h^3}{12\mu} \left( \frac{-\delta P}{\delta x} \right) - \frac{1}{2} \cdot h \cdot r \cdot \omega \cdot \sin(\theta) = 0 \quad (2.5.8)$$

El dado se puede considerar como un tubo de longitud  $D$  en coordenadas cilíndricas, donde las ecuaciones obtenidas son:

$$v_z = \frac{1}{4\mu} \cdot \left( \frac{-\delta P}{\delta z} \right) \cdot \left[ \frac{\ln\left(\frac{r}{r_1}\right)}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \cdot (r_2^2 - r_1^2) - (r^2 - r_1^2) \right] \quad (2.5.9)$$

$$Q = \pi \cdot \frac{(r_2^2 - r_1^2)}{8 \cdot \mu} \cdot \left( \frac{-\delta P}{\delta z} \right) \cdot \left( r_2^2 + r_1^2 - \frac{r_2^2 - r_1^2}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \right) \quad (2.5.10)$$

Donde  $r_2$  y  $r_1$  son los radios externo e interno, respectivamente,  $\mu$  es la viscosidad del fluido,  $v_z$  es la velocidad del flujo en dirección  $z$  y  $Q$  el flujo másico.

### 2.5.1.2 Extrusor de doble husillo

Un extrusor de doble husillo es aquel que tiene dos husillos. Este tipo de extrusor es ampliamente usado en extrusión reactiva, principalmente en reacciones heterogéneas, ya que proporcionan el mezclado necesario para favorecer la reacción en sistemas que cuentan con dos fases o más<sup>[49]</sup>. Los sistemas presentan un mejor mezclado y los tiempos de residencia son menores que en los extrusores monohusillos.

Los extrusores de doble husillo, contrarrotantes engranados y totalmente conjugados, ofrecen ciertas ventajas debido a que no queda residuo en los husillos. Esto hace que se produzca un mezclado transversal, lo que provoca que el tiempo de residencia no se vea afectado por acumulaciones no deseadas dentro del extrusor. Los extrusores de doble husillo contrarrotantes, engranados, totalmente conjugados, ofrecen características de rendimiento altos, esto provoca que el canal esté sellado y separado de sus canales adyacentes, formando secciones en C. El comportamiento se asemeja al de un flujo pistón de donde cada sección de la mezcla reacciona igualmente a lo largo del extrusor.

Una de las principales ventajas de los extrusores de doble husillo respecto a los extrusores monohusillos, que generalmente trabajan con el barril completamente lleno y el flujo de alimentación es determinado por la velocidad del husillo, es que trabajan con el barril parcialmente lleno, lo que permite tener un mayor grado de control de la velocidad del husillo y del mezclado, independientemente del flujo de alimentación. Para los extrusores de doble husillo corrotantes, la aproximación de un canal de flujo continuo no es válida debido a la interrelación de los husillos, lo que requiere otras descripciones. Las máquinas contrarrotantes han sido consideradas como una serie de cámaras cerradas en forma de “C”. Para los extrusores corrotantes, los cuales son los más usados en la industria, el canal de un husillo con respecto al otro, es más abierto. La distancia entre el husillo y el canal en la zona de intersección es cerca del 55% de la profundidad del canal del husillo, y menos del 15% del flujo que se encuentra por debajo. Los husillos pueden ser corrotantes o contrarrotantes, dependiendo del objetivo por alcanzar y las

características del material procesado, y también pueden estar los husillos separados, tangenciales o intercalados (Figura 2.5.4).

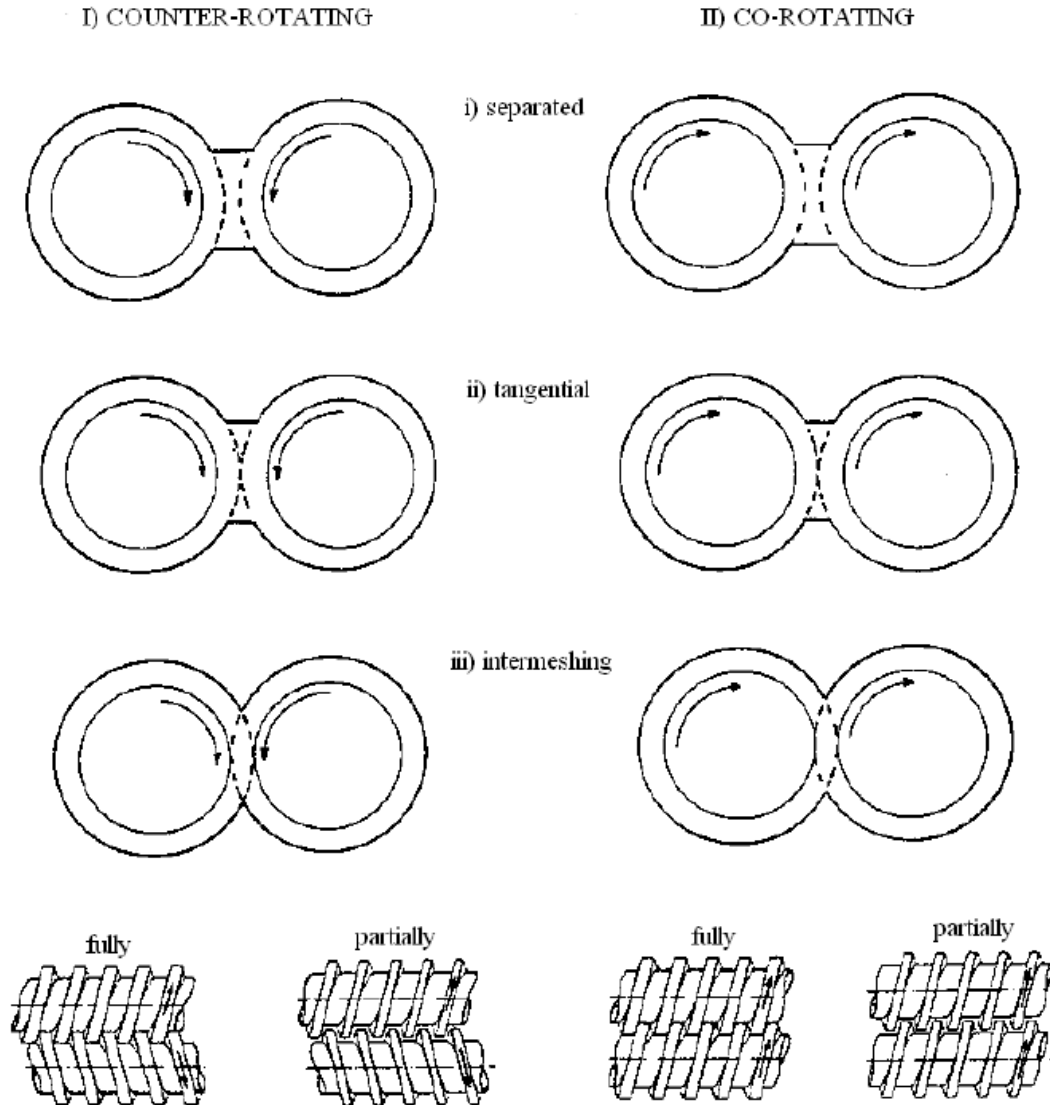


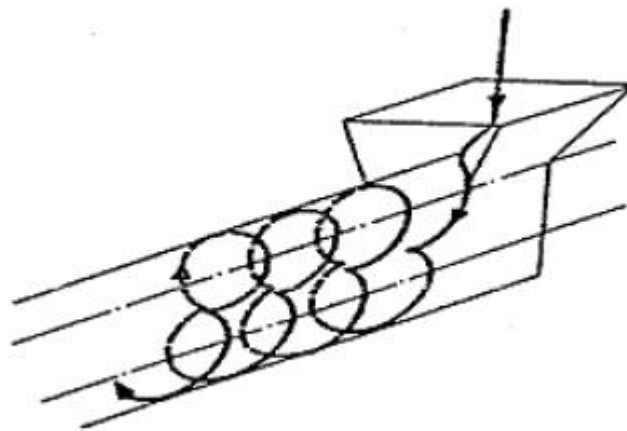
Figura 2.5.4 Geometría de extrusores de doble husillo corrotantes y contrarrotantes. Tomadas de White<sup>[68]</sup>.

En los extrusores de doble husillo éstos ruedan en el interior de un cilindro de sección en forma de ocho (Figura 2.5.5). Este tipo de extrusores se clasifican de acuerdo al sentido de la rotación y por la forma en que los husillos en que están acoplados.



El uso de extrusores de doble husillo presenta las siguientes ventajas:

- La cantidad de producto obtenido es independiente al flujo de alimentación y puede ajustarse por desplazamiento positivo de los husillos. La materia prima puede ocupar el cilindro completo. El desplazamiento positivo también mejora la velocidad de la transferencia de calor, la cual es controlada mucho más fácil que en los extrusores de un husillo solo.
- La presión en el barril puede controlarse modificando el flujo hacia delante y hacia atrás.
- Entre menor longitud tenga la sección de descarga, produce una presión suficientemente para lograr la extrusión, por lo que en este tipo de extrusores, al contrario de lo que pasa con los extrusores monohusillo, es menor la zona de la máquina sometida a mayor desgaste.
- Al contrario de lo que sucede con los monohusillo, que solo pueden procesar productos granulados en un intervalo estrecho de tamaño de partícula, los de doble husillo pueden ser utilizados en el caso de productos, tanto granulados, como pulverizados.



*Figura 2.5.5 Diagrama del comportamiento del flujo (flujo en forma de “ocho”) dentro de un extrusor de doble husillo corrotante. Tomado de Erdmenger<sup>[50]</sup>.*

### 2.5.2 Extrusión reactiva<sup>[49]</sup>

Un extrusor puede ser visto como un reactor químico, en el cual se llevan a cabo reacciones principalmente de polimerización y de degradación de polímero<sup>[51]</sup>. La extrusión reactiva es un proceso que consiste en el uso de un extrusor, ya sea corrotante o contrarrotante, como un reactor continuo<sup>[52]</sup>.

Comparado con los procesos por lote tradicionales, el utilizar un extrusor para llevar a cabo una reacción ofrece las siguientes ventajas:

- No requiere disolvente.
- Es posible trabajar con productos sumamente viscosos.
- Las condiciones de operación en un extrusor son mucho más flexibles.
- Los tiempos de residencia son menores.

Sin embargo, también presenta algunos inconvenientes:

- La principal variable de proceso es el tiempo de residencia, el cual, en un extrusor, es sumamente corto, por lo que las reacciones químicas tienen que ser muy rápidas para que puedan llevarse a cabo.
- La capacidad de enfriamiento en un extrusor es pequeña por lo que reacciones que son altamente exotérmicas son difíciles de manejar por medio de extrusión reactiva.

A pesar de estas desventajas los extrusores de doble husillo corrotantes y contrarrotantes son ampliamente usados debido a ciertas características:

- Los extrusores de doble husillo tienen una geometría modular, esto es, partes en los husillos con diferentes geometrías, lo cual permite elegir el perfil del husillo más adecuado para una reacción determinada.
- El perfil puede ser dividido en varias partes.
- Es posible agregar o remover reactivos a lo largo del barril, ya sea que estén en estado sólido o líquido.

Las reacciones de polimerización realizadas en el extrusor de doble husillo, generalmente se dividen en cinco categorías:

- Polimerización en masa.
- Inserción o reacciones de funcionalización.
- Copolimerización entre cadenas.
- Acoplamiento o reacciones de ramificación.
- Reacciones de degradación.

Un extrusor puede ser considerado como un reactor horizontal continuo en el cual se mezclan reactivos de manera continua. En un proceso típico de extrusión reactiva los reactivos son alimentados y calentados, ya sea para fundirlos o para comenzar la reacción. La mezcla reactiva es transportada a través del barril, con diferentes grados de mezclado y con diferentes flujos de energía. El polímero es forzado a pasar por un dado con una o varias aberturas. La geometría del dado es uno de los factores que determina la presión a la que debe salir el polímero a través de lo largo del extrusor; finalmente, el material que sale del extrusor, es enfriado con un fluido a una baja temperatura como es el caso de agua o aire.

Por su versatilidad la mayoría de los barriles de extrusión poseen un barril con segmentos intercambiables que pueden ser calentados o enfriados individualmente, dependiendo las condiciones del proceso. Estos reactores por lo general tienen secciones o configuraciones especiales y pueden estar equipados con diferentes tipos o niveles de mezclado. El grado de mezclado, que puede ser muy versátil, dependerá de la configuración y la rapidez de rotación de los husillos.

El tiempo de residencia de cada reactivo se puede controlar por la distancia entre el punto de inyección y el final del extrusor. Las diferencias de presión en el extrusor se controlan mediante sellos de fundido que restringen el flujo del material antes y después de un bloque; estos sellos se utilizan con configuraciones específicas.

Debido a la variación del calor externo, de la configuración del husillo, del espacio entre la pared del barril, de la energía total y del grado de mezclado de cada sección del barril, el extrusor se puede llegar a convertir en un reactor químico con zonas de reacción controladas (formadas por cada segmento del extrusor) en donde se pueden llevar a cabo procesos químicos secuenciales.

Para llevar a cabo la polimerización o degradación del polímero, el extrusor debe contar con las secciones y accesorios necesarios para realizar diferentes funciones, tales como alimentación, fundido, mezclado intenso, reacción, y terminación de la reacción. Para que se pueda llevar a cabo una degradación es necesario que el extrusor tenga un mezclado adecuado, una rapidez de rotación de los husillos adecuada y una longitud adecuada. En estos sistemas deben determinarse numerosos parámetros, tales como número de segmentos del barril, longitud del husillo, el diseño de los elementos del husillo en cada segmento del barril, localización de los venteos, control de los productos secundarios y reactivos en exceso, transferencia de calor, puntos de inyección de otros reactivos y catalizadores, control de la rapidez de alimentación, calidad de la alimentación, corrosión, terminación de la reacción, enfriamiento y forma del dado<sup>[13]</sup>.

La temperatura de operación comúnmente usada en los reactores de extrusión varía desde los 70 a 500 °C, aunque la temperatura entre las zonas del extrusor no varía entre ellas en más de 100 °C entre segmentos adyacentes<sup>[53]</sup>. En cuanto a la presión de operación los valores utilizados varían entre 0.1 y 50 MPa (7250 psi). Los tiempos de residencia más comunes en estos equipos son 10 a 1200 segundos y se determinan debido a la longitud del extrusor, la rapidez de alimentación y la rapidez a lo largo del husillo<sup>[45]</sup>.

### **2.5.2.1 Modelos de extrusión reactiva**

#### *Modelos macroscópicos*

Los modelos macroscópicos son modelos simplificados con una descripción del proceso de extrusión reactiva (REX) de una tolva a un dado. Estos modelos son descritos como modelos 1D (modelos de una dimensión) porque se considera que las variables de proceso varían a lo largo de la dirección axial. Una simplificación importante en este tipo de modelos es la aplicabilidad del principio de “aproximación por lubricación”. Bajo esta consideración, el perfil de velocidad dentro del canal del extrusor es simplificado a un perfil de dos dimensiones. El flujo se puede observar como un desenrollamiento de los husillos y del barril del extrusor, con lo anterior, se obtiene un modelo como el que se presenta a continuación en el Figura 2.5.6.

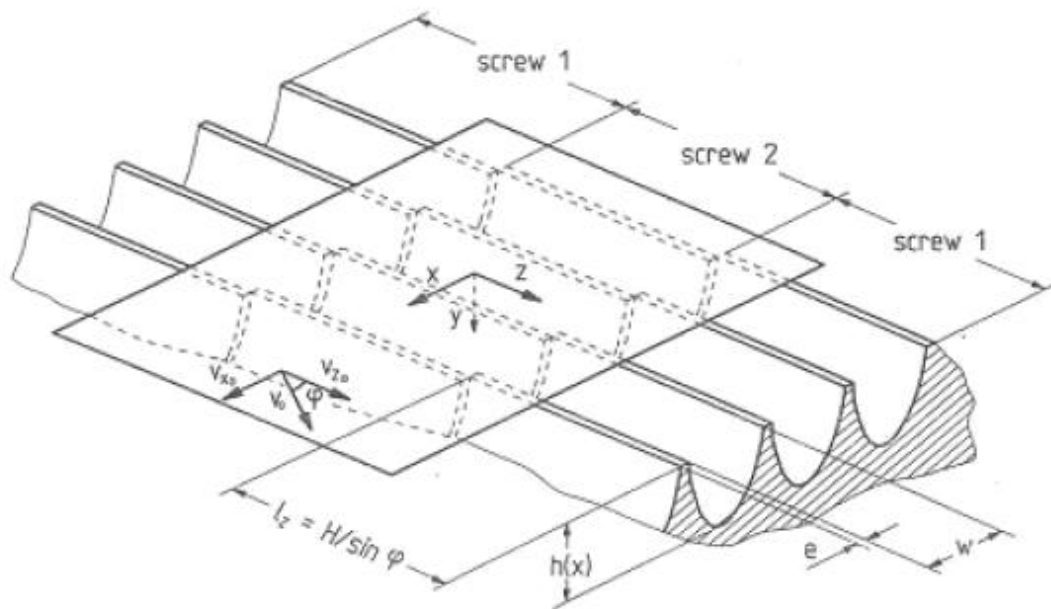


Figura 2.5.6 Geometría de “desenrollamiento” en extrusores de doble husillo corrotantes. Tomada de Vergnes y Berzin<sup>[54]</sup>.

Otra aproximación es aquella que considera la simplificación del flujo a través de los canales del extrusor, excepto por la región de intersección, como una sucesión de cámaras en forma de “C” (Figura 2.5.7). Dichas cámaras se consideran inmóviles en ambos modelos mientras que el barril del extrusor se desliza por encima de los canales.

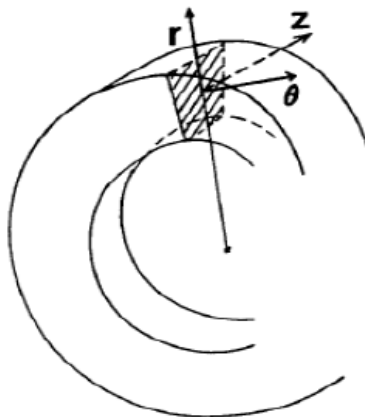


Figura 2.5.7 Geometría de cámaras en “C” en extrusores de doble husillo corrotantes. Tomada de Vergnes y Berzin<sup>[54]</sup>.

Los modelos 1D generalmente describen una operación bajo condiciones estacionarias en un extrusor de doble husillo corrotante; se consideran las siguientes suposiciones:

- Sólidos fundidos: Los pellets o partículas del material son considerados como esferas de radios iguales. La medida de las esferas de los pellets es reducida cuando se presenta la fusión.
- Transporte de fusión y de presurización: El flujo en los elementos del extrusor es descrito principalmente por una aproximación de lubricación. La capacidad de mezclado de la fundición es tratado por medio de ecuaciones algebraicas que describen las curvas características de la extrusión. Se hacen algunas consideraciones para obtener una aproximación del comportamiento del flujo de los discos de mezclado para los elementos de transporte del extrusor
- Distribución del material en los canales del husillo: Se hace una evaluación para cada elemento en donde es completo o parcialmente lleno
- Cambio de la temperatura de fusión: Se hace un balance de energía en el canal de flujo, considerando el calor del barril y la disipación viscosa para la fusión. El flujo es considerado flujo pistón en 1D de flujo pistón en la dirección del canal.

Algunos modelos que se han desarrollado y han sido reportados en la literatura se muestran en el Figura 2.5.8<sup>[55]</sup>.

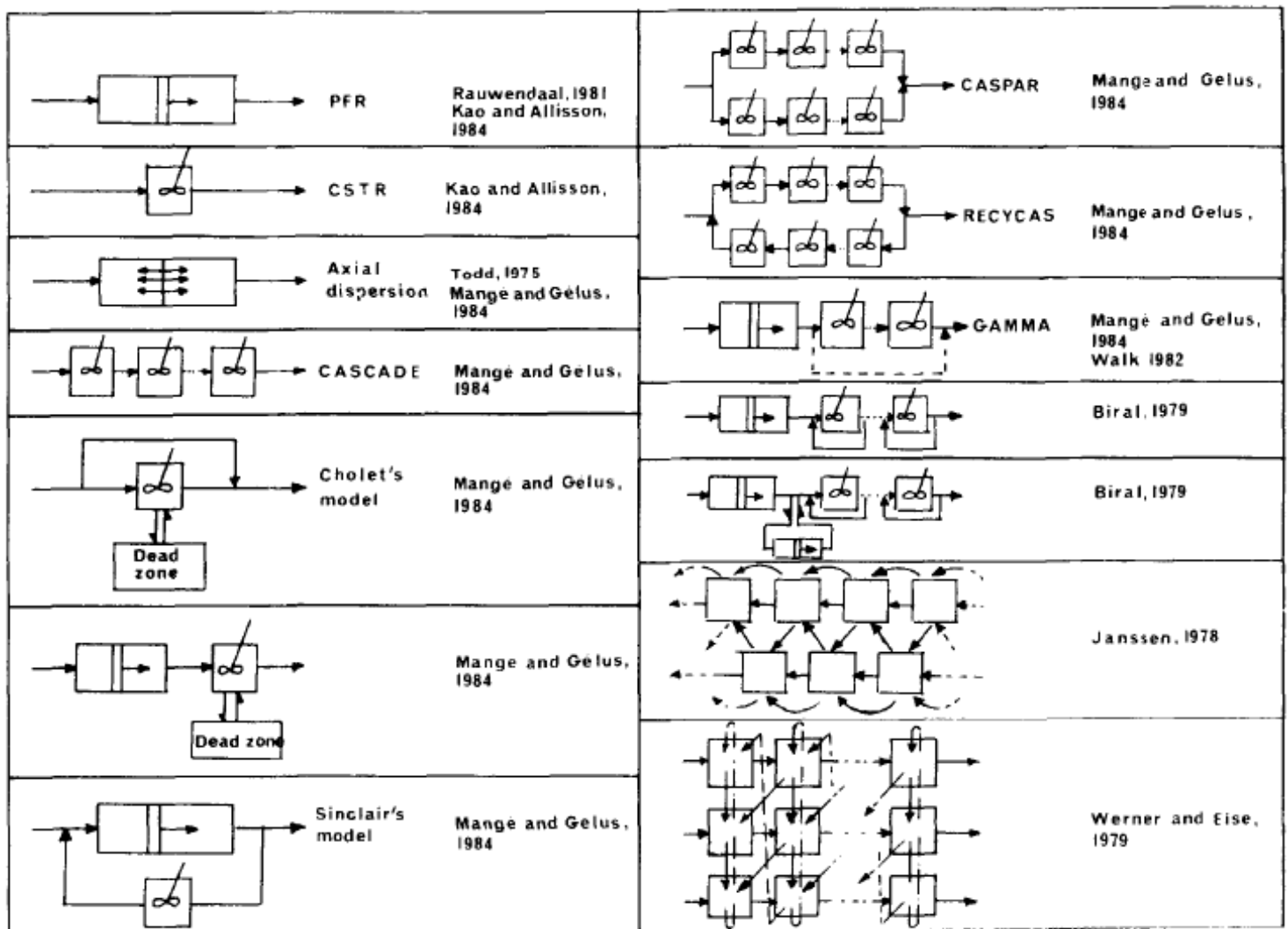
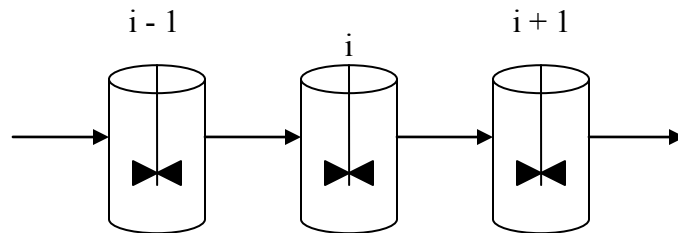


Figura. 2.5.8 Diferentes modelos que se han desarrollado para extrusión reactiva en extrusores de doble husillo corrotantes. Tomada de Bounie<sup>[55]</sup>.

El primer modelo propuesto fue el de un reactor de flujo tapón PFR; posteriormente se consideró un reactor de tanque agitado. Mangé y Gelus<sup>[56]</sup> utilizaron un modelo en el cual el extrusor es considerado como una serie de CSTRs, donde cada reactor CSTR representa una cámara el extrusor de doble husillo corrotante. El modelo de este tipo que se aproxima más a la realidad es el modelo propuesto por Janssen<sup>[57]</sup>, el cual incluye un reflujo que se presenta entre los husillos de los extrusores de doble husillo corrotantes.



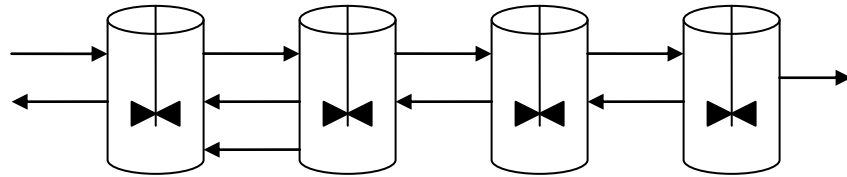
*Modelo de tanques en serie:* Está basado en la suposición de que el flujo principal puede ser visto como una serie de reactores de tanque con agitación continua (CSTR), con la posibilidad de reflujos entre ellos. Las ecuaciones de velocidad de flujo están basadas en la geometría del husillo. Una parte del barril y una parte del husillo están directamente relacionadas con cada reactor. Este modelo puede ser comparado con aquél en el que se consideran cámaras en forma de C. Es necesario un segundo tipo de elemento para representar al dado y la interconexión entre los elementos directos e inversos. El segundo elemento es el flujo de Poiseuille dentro del tubo. Finalmente por un arreglo de los elementos básicos, se puede representar el extrusor como la serie de todos estos elementos (elementos directos del husillo, elementos inversos del husillo, el bloque de mezclado del disco y el dado). El bloque de discos de mezclado se puede considerar como un elemento directo o inverso, de acuerdo con la perspectiva del ángulo de escalonamiento. Estos reactores están caracterizados por su volumen libre  $V_i$  y su flujo másico. El flujo másico representa el flujo neto proveniente de los reactores llamados  $i-1$  e  $i+1$  (Figura 2.5.9).



*Figura. 2.5.9 Modelo de reactores de tanque agitado en serie (CSTR).*

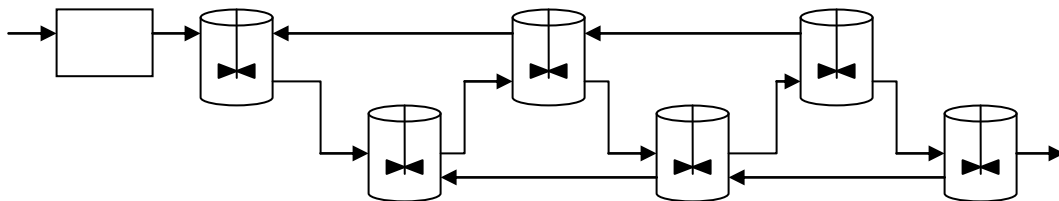
*Modelo de contraflujo:* La principal deficiencia de los modelos que consideran tanques en serie simple es que este no tiene un mecanismo por el cual el material pueda mezclarse completamente. Esta restricción es minimizada cuando se incorpora un contraflujo entre las secciones. Este modelo está justificado debido al flujo de fuga generado por la presión que se incrementa debido a la presencia de elemento que van hacia la izquierda o bien de bloques de discos de mezclado y a la presencia del dado. Dependiendo de la razón del dado de contraflujo el comportamiento del modelo es intermedio entre uno de los tanques en serie y el comportamiento en un CSTR simple. Para un valor diferente de infinito o de

cero, el modelo de contraflujo converge a uno de dispersión axial con un número de celdas “N” que es incrementado. Este modelo es adecuado cuando se requiere de un carácter más o menos detallado, de manera que la mezcla es principalmente desarrollada por salpicaduras y grandes remolinos (Figura 2.5.10).



*Figura 2.5.10 Modelo de reactores de tanque agitado en serie (CSTR) con refujo de extrusores de doble husillo corrotantes.*

*Modelo de celdas de doble refujo:* Con este modelo se logra una mejor descripción del flujo en un extrusor y a la par representar la contribución individual de cada husillo al fenómeno de mezclado axial. Las celdas del modelo están divididas en dos grupos que representa a cada uno de los husillos. “N” es el número de celdas “N”. El valor mínimo es de 4 (Figura 2.5.11).



*Figura 2.5.11. Modelo de serie de reactores de tanque agitado con doble celda de refujo.*

En lo referente al modelado matemático de extrusores de doble husillo corrotante existen algunos trabajos reportados, tanto considerando el análisis en una dimensión como en tres dimensiones. En la Tabla 2.5.1 se presentan algunos de los trabajos realizados.

*Tabla 2.5.1 Trabajos reportados de modelos de extrusores*

<b>Tipo de extrusor</b>	<b>Tipo de modelo</b>	<b>Estudio realizado</b>	<b>Referencia</b>
Doble husillo corrotante	Flujo tapón	Extensión de ecuaciones desarrolladas para un extrusor monohusillo.	[58]
Doble husillo corrotante	Serie de CSTRs	Flujo isotérmico no Newtoniano. Modelado fundido dentro de un extrusor	[59]
Doble husillo corrotante,	Serie de CSTRs, Reactor de flujo tapón	Extrusión reactiva. Efectos de la reacción a lo largo de cada una de las zonas de polimerización. Comparación de rendimientos de estos dos tipos de modelo.	[60]
Doble husillo corrotante	Serie de CSTRs con reflujo	Reacción de polimerización de MMA. Cámaras en "C".	[54]
Doble husillo corrotante	Serie de CSTRs	Reacción de polimerización de MMA. Cámaras en "C" simplificando ecuaciones.	[5]

Además del uso de extrusores para el procesamiento de polímeros, los extrusores son ampliamente utilizados en la industria de alimentos. Lo anterior incluye a los extrusores utilizados en la degradación de residuos naturales como los residuos lignocelulósicos. Algunos de los trabajos realizados en extrusores para degradación de residuos lignocelulósicos, se presentan en la Tabla 2.5.2.

Tabla 2.5.2 Trabajos realizados en extrusión reactiva en procesos con residuos naturales

Material lignocelulósico	Marca del extrusor	Longitud del extrusor (mm)	Condiciones de Operación	% de rendimiento de hemicelulosa extraída	Referencia
Álamo	Clextral	1100	NaOH = 5%, T= 83 °C, 140 rpm	77%	[6]
Miscanthus <i>sinesis</i>	Clextral BC45	1250 / 55	NaOH = 6 % T = 70°C 100 rpm	77% de delignificación 44% de hidrólisis de hemicelulosa	[16]
Sorgo, Paja de Trigo y Maíz	Entek extruders	1000	NaOH = 6 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 1 % T= 210 °C	80% a 90% de rendimiento de xilosa	[61]

### 2.5.2.2 Reología en los extrusores

En la extrusión de plásticos la viscosidad es función de la temperatura y del esfuerzo cortante, pero en la extrusión para otros tipos de materiales hay varios cambios físicos y químicos que deben ser considerados.

La celulosa en disolución se considera como un caso de polímero termoplástico, por lo que es posible modelarlo mediante una ley de potencias, tal y como lo mencionan Rouilly et al.<sup>[62]</sup>; en dicho trabajo la ecuación utilizada para la viscosidad es la de Ostwald de Waele:

$$\eta = \frac{\sigma_p}{\dot{\gamma}} = K \cdot \dot{\gamma}_p^{n-1} \quad (2.5.11)$$

Los valores de  $m$  van desde 0 hasta 1 para los materiales termoplásticos, lo cual explica su comportamiento de corte lineal. Los valores de  $K$ , el coeficiente de consistencia, y  $m$  (el índice de pseudoplasticidad) fueron obtenidos por regresión lineal de la forma logarítmica de la ecuación 2.5.11, todos los valores reportados fueron calculados con valores de viscosidad aparente.

Abdelrahim y Ramaswamy<sup>[63]</sup> realizaron estudios con carboximetil-celulosa de un peso molecular aproximado de  $10^5$  unidades y propusieron un modelo sencillo de ley de potencias (Ecuación 2.5.12) para la obtención del esfuerzo cortante. Obtuvieron datos experimentales usando concentraciones de 0.5, 1.0, 1.5 y 2% en peso, utilizando un viscosímetro rotacional (Haake Model RV20; Haake Mess-Technik, Karlsruhe, Germany), con los cuales se pueden obtener los parámetros  $m$  y  $n$  usando diferentes temperaturas.

$$\sigma = m \cdot \dot{\gamma} \quad (2.5.12)$$

### 2.5.2.3 Diseño de los husillos

Entre más largos sean los husillos proporcionan un calentamiento del material más uniforme, obteniendo así mayores rendimientos, ya que el husillo calienta el material por las fuerzas de fricción. El desgaste mecánico y la corrosión pueden hacer variar las dimensiones del husillo. Las características para que los husillos sean durables son:

- Buena resistencia en las filetas de los husillos.
- Buena resistencia a la abrasión causada por las fibras y cargas materiales que estén presentes.
- Buena resistencia química en el contacto con polímeros fundidos y gran dureza de la superficie incluso a elevadas temperaturas de trabajo.
- En muchos casos los husillos son de acero templado y rectificado, pero hay ocasiones en las que esto no es suficiente y es necesario reforzarlos con

aleaciones especiales de alta resistencia. Las características de resistencia deben de ser similares tanto en el husillo como en el barril.

Para extrusores de fundidos se usa una relación entre la longitud y el diámetro (relación L/D) menor a 30, aproximadamente igual a 25 es para soplado de películas y mayor a 30 para extrusión con venteo para altas producciones. Los diámetros de los husillos varían entre 19.5 mm y 900 mm.

*Zonas características de los husillos:* La primera zona del extrusor es la zona de alimentación en la cual entra el material en forma granular. El material tiene la tendencia a girar pero se lo impide la fuerza de fricción. En esta zona, si el diámetro D del husillo tiene un valor menor de 30 mm, la profundidad del canal varía desde  $0.2 \cdot D$  hasta  $0.5 \cdot D$  y la tolerancia  $\delta$  que existe entre el filete del husillo y el cilindro varía de 0.1 mm para diámetros menores a 30 mm, y 0.15 para D mayores que 30 mm. En la siguiente zona el polímero es fundido y aumenta la presión debido a la disminución de la profundidad, H, o el paso entre las filetas. Ante esta situación es preferible cambiar la profundidad debido a que los procesos de manufactura son más sencillos. En la Figura 2.5.12 se ejemplifican las zonas del husillo.

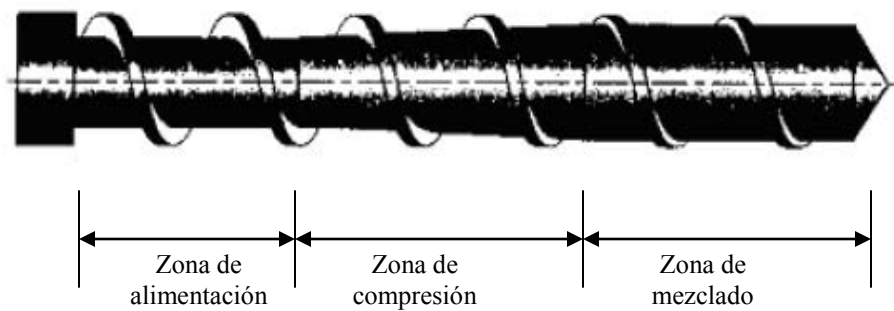
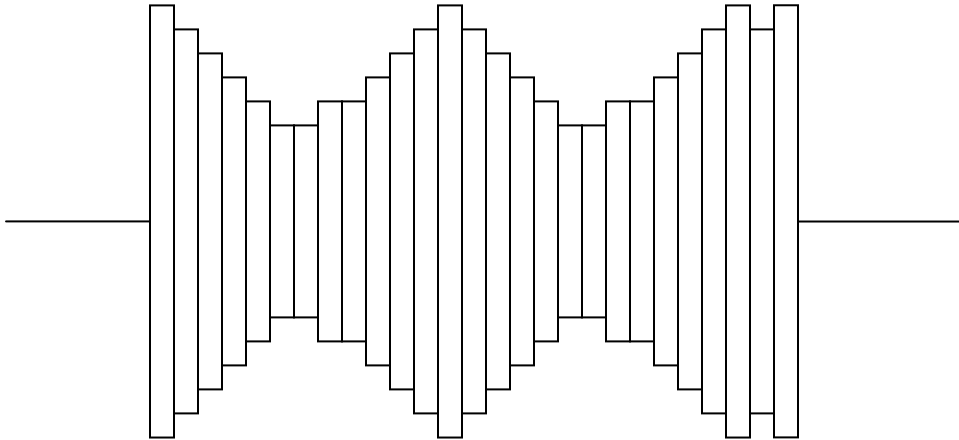


Figura 2.5.12 Zonas principales en las que se divide un husillo típico. Tomada de Rauwendaal<sup>[64]</sup>.

Los extrusores de doble husillo pueden consistir de husillos fabricados en una sola pieza o segmentados. Los husillos segmentados no sólo se componen de elementos de avance

sino que también contienen otro tipo de elementos para el mezclado, los que además pueden ejercer acción de bombeo, y tener elementos de retroceso (Figura 2.5.13).



*Figura 2.5.13 Diagrama de los discos de mezclado.*

Entre los diferentes módulos del extrusor corrotante, los discos de mezclado son los que dominan las operaciones de combinación y mezclado, tanto con elementos de avance (directos o derechos) como de retroceso (izquierdos o inversos). Los discos de mezclado también pueden tener diferentes ángulos de desfasamiento, y sea  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$  o  $90^\circ$ . Los discos de mezclado de avance funcionan como elementos normales del husillo, mientras que los elementos de retroceso tienen un efecto de bombeo negativo. Los discos de retroceso tienen la función de crear un sello al material con el fin de eliminar ciertas zonas que estén parcialmente llenas. Los discos de mezclado presentan diferentes capacidades de bombeo y se eligen de acuerdo a los propósitos especiales del proceso. Los discos de mezclado tienen el mismo perfil que los elementos de avance y dependiendo del espesor y el ángulo de desfasamiento pueden tener características muy semejantes a éstos.

### 2.5.2.4 Balance de energía en el extrusor<sup>[5]</sup>

El proceso de extrusión no es un proceso isotérmico por lo que se tiene que considerar el cálculo de la variación de temperatura. En esta investigación, se considera una sola temperatura en toda la profundidad del canal ya que cada cámara es un reactor perfectamente agitado (CSTR). Por lo tanto, las propiedades de la mezcla reaccionante son uniformes, por lo que el balance de energía entre un subelemento y otro, incluyendo la disipación viscosa, el intercambio de calor con el barril y la energía liberada por la reacción química está dado por:

$$\rho \cdot C_p Q_c \cdot \Delta T = h_{T_b} (T_b - T) \cdot S_b + h_{T_s} (T_s - T) \cdot S_s + W + Q_c \cdot H_p \cdot \Delta C \quad (2.5.13)$$

En donde  $C_p$  es el calor específico,  $h_{T_b}$  y  $h_{T_s}$  son los coeficientes de transferencia de calor con el barril y con el husillo, respectivamente,  $S_b$  y  $S_s$  son las superficies de transferencia de calor del barril y de los husillos,  $W$  es la disipación viscosa,  $H_p$  es la entalpía de reacción y  $\Delta C$  es el cambio de concentración de la celulosa. La disipación viscosa se calcula con la siguiente ecuación:

$$W = \int \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}^2 dv \quad (2.5.14)$$

Las expresiones finales para la disipación viscosa total en las diferentes secciones de un elemento del husillo son:

$$W_c = \eta(\dot{\gamma}) \cdot W \cdot \frac{2\pi}{3} \left[ \left( \frac{1}{2 \cdot \eta(\dot{\gamma})} \cdot \frac{\Delta P}{2 \frac{\pi}{3}} \right)^2 \cdot \left( \left( \frac{Re^2 - Ri^2}{2} \right) - 2 \cdot \log \left( \frac{Re}{Ri} \right) \cdot \frac{Re^2 - Ri^2}{Re - Ri} + 2 \cdot \frac{Ve^2 - Ri^2}{Re^2 - Ri^2} + \frac{W_e^2}{\log \left( \frac{Re}{Ri} \right)} + \frac{1}{\eta(\dot{\gamma})} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta z} \right) \right] \cdot \left[ (Re^4 - Ri^4) - \frac{Re^2 - Ri^2}{\log \left( \frac{Re}{Ri} \right)} \right] \quad (2.5.15)$$



$$W_i = \eta(\dot{\gamma}) \cdot W \cdot 2\psi \left[ \left( \frac{1}{2 \cdot \eta(\dot{\gamma})} \cdot \frac{\Delta P}{2\psi} \right)^2 \cdot \left( \left( \frac{Re^2 - Ri^2}{2} \right) - 2 \cdot \log\left(\frac{Re}{Ri}\right)^2 \cdot \frac{Re^2 - Ri^2}{Re - Ri} + 2 \cdot \frac{Ve^2 - Ri^2}{Re^2 - Ri^2} + \frac{W_e^2}{\log\left(\frac{Re}{Ri}\right)} + \frac{1}{\eta(\dot{\gamma})} \frac{\Delta P}{\Delta z} \right) \right] \cdot \left[ (Re^4 - Ri^4) - \frac{Re^2 - Ri^2}{\log\left(\frac{Re}{Ri}\right)} \right] \quad (2.5.16)$$

Re y Ri en las ecuaciones 2.5.15 y 2.5.16 son los radios externo e interno del husillo respectivamente; Ve es la velocidad angular del barril y  $\eta$  es la viscosidad del fluido.

Para estimar la viscosidad se calcula la rapidez de corte haciendo una integración para toda la profundidad del canal con el fin de obtener un promedio. El coeficiente de transferencia de calor en el barril,  $h_{Tb}$  está dado por la ecuación 2.57, donde k es la conductividad térmica de la celulosa.

$$h_{Tb} = 0.69 \cdot \frac{k}{Re} \cdot \left( \frac{Re^2 \cdot N \cdot \rho}{\eta(\dot{\gamma})} \right)^{0.28} \cdot \left( \frac{Cp \eta(\dot{\gamma})}{k} \right)^{0.36} \cdot \left( \frac{\eta(\dot{\gamma})}{\eta_p(\dot{\gamma})} \right)^{0.14} \quad (2.5.17)$$

Conociendo la temperatura,  $T_i$ , de un subelemento y mediante la ecuación 1.5.13 se puede definir la temperatura del siguiente elemento,  $T_{i+1}$ , mediante la expresión:

$$T_{i+1} = T_i + \Delta T_i \quad (2.5.18)$$

# **CAPÍTULO 3**

## **MODELO**

### **MATEMÁTICO**

### 3.1 Geometría del extrusor

El modelo matemático planteado en el presente trabajo está basado en el modelo reportado por Zagal et al.<sup>[65]</sup> para un extrusor de doble husillo corrotante. En este extrusor se consideran cuatro zonas de calentamiento, con una longitud de flecha de 871 mm y husillos modulares, en los cuales se pueden elegir elementos directos, elementos inversos y bloque de discos de mezclado. Entre las variables importantes en la geometría de un extrusor encontramos las siguientes: el paso (pitch), “B”, el cual se define como la distancia axial de una vuelta completa del husillo; “W”, que representa la distancia entre filetas del husillo, perpendiculares a la dirección del canal; “ $\phi$ ” representa el ángulo de la espiral, y “m” el número de canales paralelos en el extrusor.

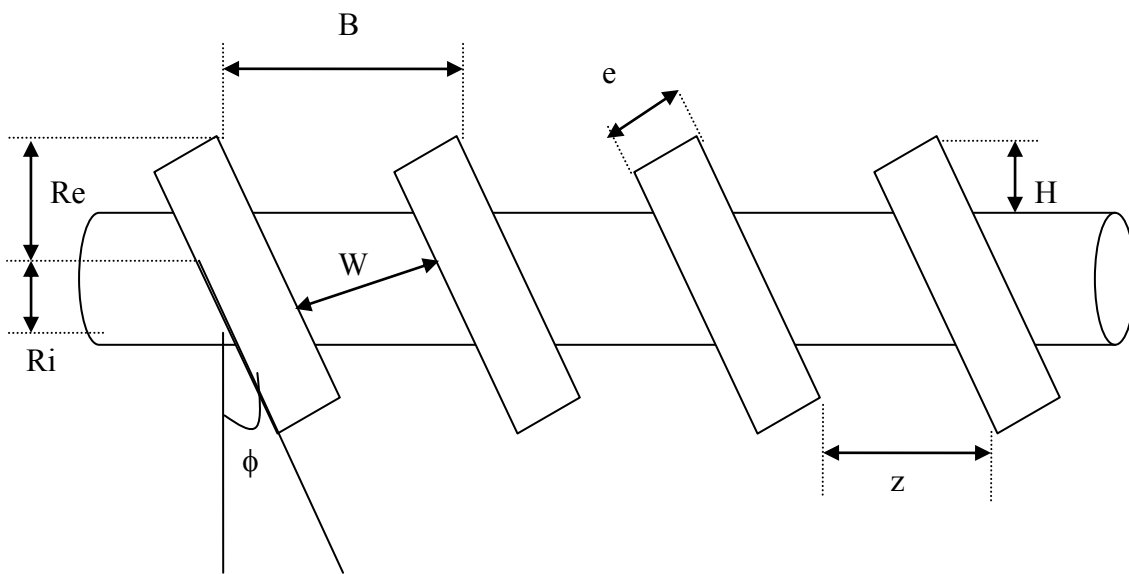


Figura 3.1.1: Figura de un husillo y sus variables geométricas más importantes.

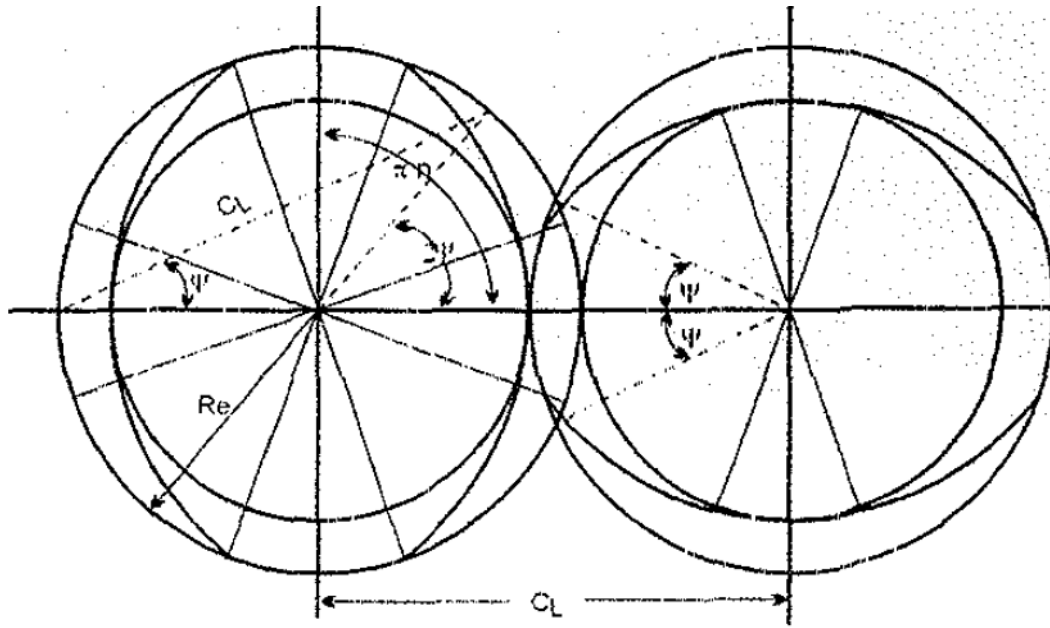


Figura 3.1.2. Diagrama de los husillos y los ángulos importantes para las ecuaciones. Tomada de Booy<sup>[66]</sup>.

El cálculo del paso (pitch) se lleva a cabo mediante la ecuación 3.1.1:

$$B = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \tan(\phi) \quad (3.1.1)$$

La distancia “W” se calcula usando la ecuación 3.1.2., la cuál está en términos de las relaciones geométricas entre el ancho del canal y el paso (pitch).

$$W = \frac{B}{m} \cos(\phi) - e \quad (3.1.2)$$

$\phi$  en la ecuación 3.1.2 es el ángulo de la espiral, “e” es el espesor de una fileta y “m” es el número de canales paralelos. El ángulo  $\psi$ , tal como se presenta en la Figura 3.1.2, representa el ángulo que se forma entre los canales en la zona de intersección de los husillos, por lo que la ecuación 3.1.3 representa la zona de intersección de los husillos

$$\cos(\psi) = \frac{\frac{1}{2} C_L}{Re} \quad (3.1.3)$$

$C_L$  en la ecuación 3.1.3 es la distancia entre los centros de los husillos y  $Re$  es el radio exterior del husillo. El ángulo en la punta de la sección transversal ( $\alpha$ ) (Figura 3.1.2) es igual que el de la parte más baja, por lo que la expresión de los ángulos para un husillo de “m” canales paralelos, está dada por:

$$m(2\alpha + 4\psi) = 2\pi \quad (3.1.4)$$

La cual, al despejar el ángulo conduce a:

$$\alpha = \frac{\pi}{m} - 2\psi \quad (3.1.5)$$

La profundidad del canal está dada por la ecuación 3.1.6

$$h = 2Re - C_L \quad (3.1.6)$$

Una variable de gran importancia es el volumen libre que existe entre los husillos y el barril, pero para ello es necesario calcular el área de los husillos y el área del barril con las expresiones de las Ecuaciones 3.1.7 y 3.1.8, respectivamente.

$$A_b = 2(\pi - \psi) \cdot Re^2 + C_L Re \cdot \text{sen}(\psi) \quad (3.1.7)$$

$$A_s = m \left( \psi \cdot C_L^2 - C_L \cdot Re \cdot \text{sen}(\psi) \right) + \frac{1}{2} m \alpha \cdot \left[ Re^2 + (C_L - Re)^2 \right] \quad (3.1.8)$$

Por lo tanto, el volumen libre entre el barril y los husillos está dado por la expresión de la Ecuación 3.1.9.

$$V = (A_b - 2 \cdot A_s) \cdot L \quad (3.1.9)$$

La coordenada axial,  $\theta$ , y la coordenada “z” pueden relacionarse con el paso (pitch), a través de la Ecuación 3.1.10

$$z = \frac{B \cdot \theta}{2 \cdot \pi} \quad (3.1.10)$$

Este extrusor tiene en su configuración elementos directos, inversos y discos de mezclado. Las ecuaciones anteriores son aplicables para elementos directos y elementos inversos. Sin embargo, para el bloque de los discos de mezclado se hace una aproximación equivalente. La sección disponible para el flujo se aproxima como un canal rectangular de ancho  $W_e$ , longitud  $L_e$  y profundidad  $h_e$ .

### 3.2 Flujo

Cuando en el husillo el ángulo de desfase es mayor que el ángulo  $\alpha$  en la punta del disco, se abre un espacio entre los canales y se produce una fuga de material en el canal ( $Q_L$ ), lo que permite que se lleve a cabo el mezclado. Los otros dos flujos que se presentan son: 1) el flujo a través del canal  $Q_c$  y 2) el flujo que se transporta entre la punta del disco y el barril,  $Q_f$ .

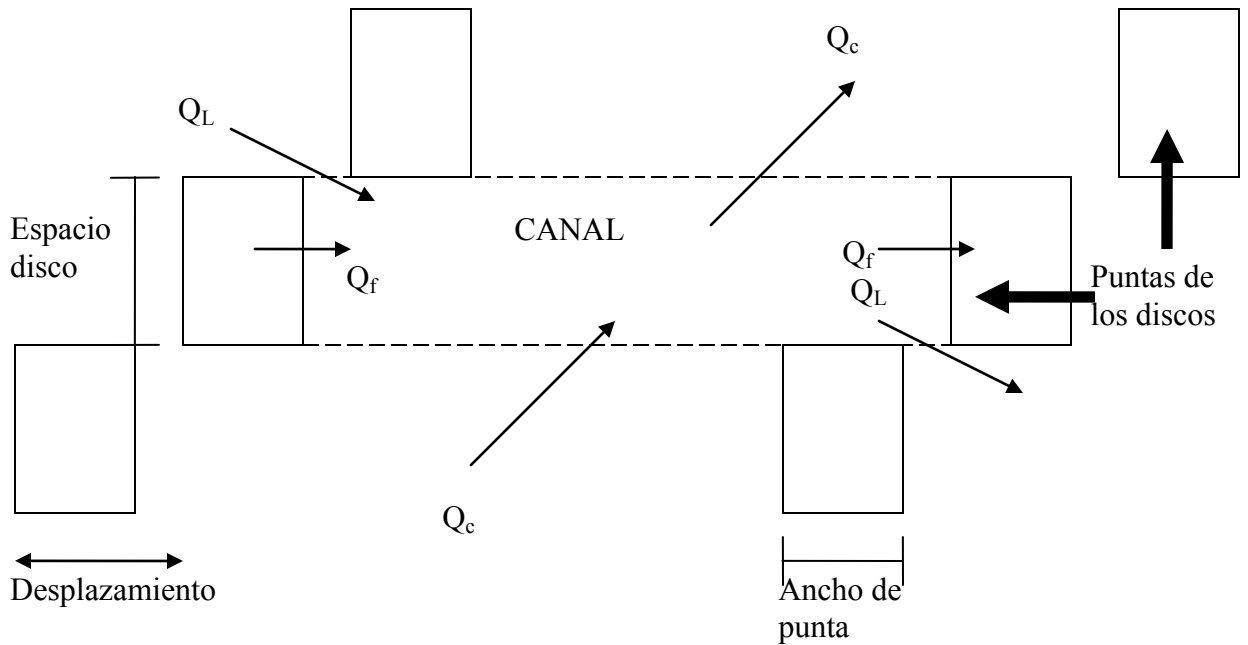


Figura. 3.2.1 Diagrama de flujo en los discos de mezclado.

Existen métodos de elemento finito para calcular los flujos que pasan a través de la zona de intersección; sin embargo, para facilitar los cálculos se ha optado por realizar aproximaciones que arrojen resultados equivalentes. La geometría dentro de los discos de mezclado está definida por las ecuaciones 3.2.1 a 3.2.5. En las ecuaciones 3.2.1 a 3.2.5, propuestas por Booy<sup>[66]</sup>,  $B_e$  es el paso (pitch) equivalente,  $\phi_e$  es el ángulo de la espiral,  $W_e$  ancho, y  $h_e$  la altura.

$$B_e = 2 \cdot \left( \frac{\pi}{\Delta\theta_t} e \right) \quad (3.2.1)$$

$$\phi_e = \tan^{-1} \left( \frac{e}{\Delta\theta_t \cdot Re} \right) \quad (3.2.2)$$

$$W_e = \frac{B_e \cdot \cos(\phi_e)}{m} - e \quad (3.2.3)$$

$$h_e = Re \cdot (1 - \cos(\theta)) - \sqrt{C_L^2 - Re^2 \sin^2(\theta)} \quad (3.2.4)$$

$$h_e = Re \cdot \left( 1 + \cos\left(\frac{\Delta\theta_t}{2}\right) \right) - \sqrt{C_L^2 - Re^2 \sin^2\left(\frac{\Delta\theta_L}{2}\right)} \quad (3.2.5)$$

En el pequeño canal por el cual se fuga el material para mezclarse con otros materiales, las ecuaciones equivalentes para el pitch, el ángulo de la espiral, el ancho y la altura están dadas por las ecuaciones 3.2.6 a 3.2.9, respectivamente.

$$B_{el} = 2 \cdot \left( \frac{\pi}{\pi - \Delta\theta_t} e \right) \quad (3.2.6)$$

$$\phi_e = \tan^{-1} \left[ \frac{e}{(\pi - \Delta\theta_t) \cdot Re} \right] \quad (3.2.7)$$

$$W_{el} = \frac{B_e \cdot \cos(\phi_{el})}{m} - e \quad (3.2.8)$$

$$h_e = Re \cdot \left( 1 + \cos\left(\frac{\pi - \Delta\theta_t}{2}\right) \right) - \sqrt{C_L^2 - Re^2 \sin^2\left(\frac{\pi - \Delta\theta_L}{2}\right)} \quad (3.2.9)$$

El flujo entre los elementos del husillo se ha considerado usando el modelo de canal, en el cual los canales del husillo se desenvuelven y se aplanan como se mencionó en la sección 2.4.2. Se usan coordenadas cilíndricas, considerando que la sección del canal es perpendicular a las filetas del husillo. La trayectoria del flujo a lo largo de los husillos describe un patrón en forma de “8”, el cual se compone del flujo a través de una cámara



en “C” y el flujo a través de la zona de intersección de los husillos, continuando con otra cámara en “C” y así sucesivamente.

El modelo de flujo se obtuvo a partir de las ecuaciones de Navier-Stokes (3.2.12) en coordenadas cilíndricas. Para simplificar la solución de las ecuaciones de Navier-Stokes, se hicieron las siguientes suposiciones:

- Flujo estacionario.
- Flujo completamente desarrollado e isotérmico.
- Fluido newtoniano y deslizamiento por paredes despreciables.

Respecto al perfil de velocidades, se hicieron las siguientes suposiciones:

- La velocidad radial es cero  $u(r,\theta,z) = 0$
- La velocidad en la dirección  $\theta$  depende únicamente de la posición radial  $v(r,\theta,z) = v(r)$
- Los gradientes de presión  $dP/d\theta$  y  $dP/dz$  son constantes.

Las condiciones frontera que se utilizan para este procedimiento son las siguientes:

$$v(Re) = V_e = \Omega \cdot Re \cdot \cos(\phi) \quad (3.2.10)$$

$$w(Re) = W_e = \Omega \cdot Re \cdot \sin(\phi) \quad (3.2.11)$$

El resultado de simplificar la ecuación de movimiento (Navier-Stokes), está dado por la ecuación 3.2.12.

$$\rho \cdot \frac{\delta V_\theta}{\delta r} + V_r \cdot \frac{\delta V_\theta}{\delta r} + \frac{V_\theta \cdot \delta V_\theta}{r} + \frac{V_\theta \cdot V_r}{r} + V_z \cdot \frac{\delta V_\theta}{\delta z} = \frac{-1}{r} \cdot \left( \frac{\delta P}{\delta \theta} \right) + \eta \cdot \left[ \frac{\delta}{\delta r} \left[ \frac{1}{r} \cdot \frac{\delta}{\delta r} (r \cdot V_\theta) \right] + \left( \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\delta^2 V_\theta}{\delta \theta^2} + \frac{2}{r^2} \cdot \frac{\delta^2 V_r}{\delta \theta^2} + \frac{\delta^2 V_\theta}{\delta z^2} \right) \right] + \rho \cdot g_\theta$$

$$0 = \frac{-1}{r} \cdot \left( \frac{\delta P}{\delta \theta} \right) + \eta \cdot \left[ \frac{\delta}{\delta r} \left[ \frac{1}{r} \cdot \frac{\delta}{\delta r} (r \cdot V_\theta) \right] \right] \quad (3.2.12)$$

Por lo tanto, las ecuaciones finales que se obtienen a partir de la ecuación de Navier-Stokes, son las siguientes:

$$\frac{1}{\eta} \cdot \left( \frac{\delta P}{\delta \theta} \right) = r \cdot \left[ \frac{\delta}{\delta r} \left[ \frac{1}{r} \cdot \frac{\delta}{\delta r} (r \cdot v) \right] \right] \quad (3.2.13)$$

$$\frac{1}{\eta} \cdot \left( \frac{\delta P}{\delta z} \right) = \frac{1}{r} \cdot \left[ \frac{\delta}{\delta r} \left( r \cdot \frac{\delta w}{\delta r} \right) \right] \quad (3.2.14)$$

Una vez que se han aplicado las condiciones de frontera considerando gradientes de presión constantes<sup>[67]</sup>, las ecuaciones que describen el perfil de velocidades quedan como se indica en las ecuaciones 3.2.15 y 3.2.16.

$$V(r) = \frac{1}{2 \cdot \eta} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta \theta} \cdot \left( \frac{r \cdot Re^2 \cdot \ln\left(\frac{r}{Re}\right) - Ri^2 \cdot \ln\left(\frac{r}{Ri}\right)}{Re^2 - Ri^2} \right) + \frac{1}{r} \cdot \frac{Re^2 Ri^2}{Re^2 - Ri^2} \cdot \ln\left(\frac{Re}{Ri}\right) + V_e \cdot \frac{Re}{r} \cdot \left( \frac{r^2 - Ri^2}{Re^2 - Ri^2} \right) \quad (3.2.15)$$

$$w(r) = \frac{1}{4\eta} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta z} \cdot \left[ r^2 - \left( \frac{Re^2 \ln\left(\frac{r}{Ri}\right) - Ri^2 \ln\left(\frac{r}{Re}\right)}{\ln\left(\frac{Re}{Ri}\right)} \right) \right] + W_e \cdot \frac{\ln\left(\frac{r}{Ri}\right)}{\ln\left(\frac{Re}{Ri}\right)} \quad (3.2.16)$$

El flujo a través del canal,  $Q_c$ , obtenido a partir de la integral  $\int V_r dA$ , está dado por la ecuación 3.2.17.

$$Q_c = F_d \cdot W \cdot Re \cdot \left[ 1 - \frac{Ri^2}{Re^2 - Ri^2} \cdot \ln\left(\frac{Re}{Ri}\right) \right]^2 \cdot \Omega \cdot \frac{Re}{2} \cdot \cos(\phi) - F_p \cdot \frac{1}{8 \cdot \eta} \cdot \frac{\Delta P_c}{\Delta \theta_c} \cdot W \cdot (Re^2 - Ri^2) \cdot \left[ 1 - \left[ 2 \cdot \frac{Ri Re}{(Re^2 - Ri^2)} \ln\left(\frac{Re}{Ri}\right) \right]^2 \right] \quad (3.2.17)$$

### Factores de forma

$\Delta P_C$  es el cambio de presión en toda la longitud en forma de “C”, definida por el ángulo  $\Delta\theta_C$ .  $F_d$  y  $F_p$  son factores de forma que se toman en cuenta de acuerdo a la geometría del husillo.

$$F_d = 16 \frac{W}{\pi^3 \cdot h} \cdot \sum_{n=1,3,5}^{\infty} \frac{1}{n^3} \cdot \tanh\left(\frac{n \pi h}{2W}\right) \quad (3.2.18)$$

$$F_p = 1 - \frac{192}{\pi^5 \cdot W} \cdot \sum_{n=1,3,5}^{\infty} \frac{1}{n^5} \cdot \tanh\left(\frac{n \pi h}{2W}\right) \quad (3.2.19)$$

Si se cuenta con una relación  $h/W$  menor que 0.6, una buena aproximación para los factores de forma es la siguiente:

$$F_d = 1 - 0.571 \frac{h}{W} \quad (3.2.20)$$

$$F_p = 1 - 0.625 \frac{h}{W} \quad (3.2.21)$$

Estos factores dependen de la relación alto/ancho del canal y expresan los efectos de las paredes de las filetas. Estos factores tienen la función de corregir el efecto de la profundidad infinita del canal<sup>[68]</sup>. Para muchos husillos la relación  $h/W$  tiene valores de 0.03 a 0.10 por lo que el factor de forma de estos husillos está en el intervalo de 0.94 a 0.98.

El flujo que pasa través de los elementos de avance o de retroceso describe diferentes perfiles de velocidad, dependiendo del tipo de elemento que se este utilizando. En la Figura 3.2.2 se presentan los perfiles de velocidades del flujo en un elemento directo (avance) e inverso (retroceso). En la Figura 3.2.3 se observa como se puede representar como un CSTR cada uno de los distintos elementos (directo, inverso o dado).

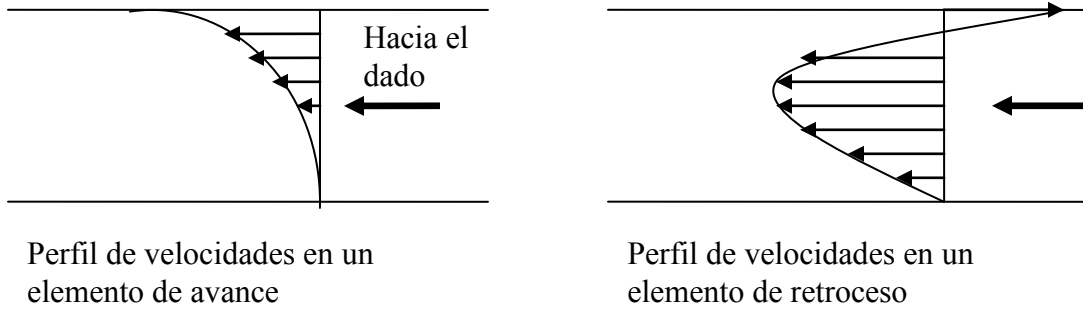


Figura. 3.2.2 Representaciones de los perfiles de velocidades de un elemento de avance y un elemento de retroceso.

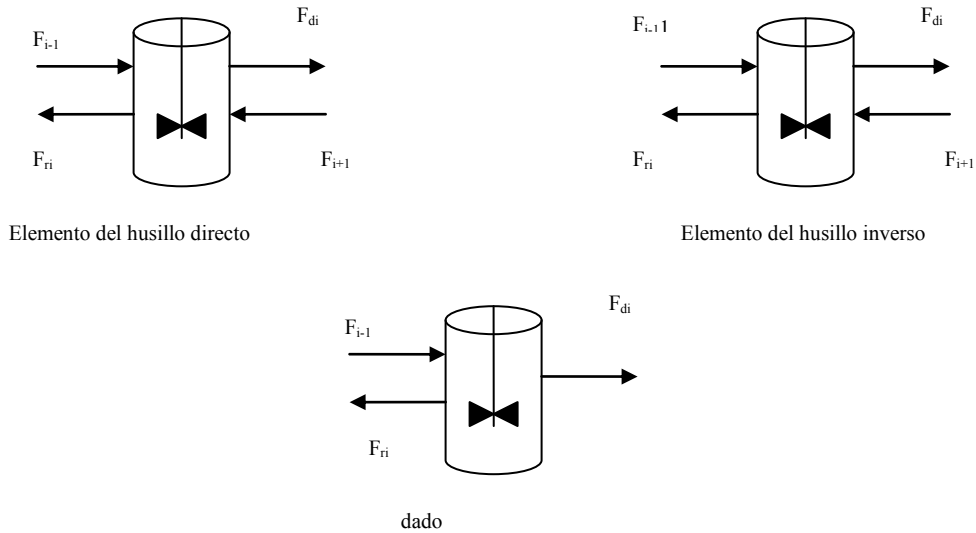


Figura 3.2.3: Representación como CSTR de los elementos directos, los elementos inversos y el dado.

La ecuación (3.2.17) puede ser extendida a fluidos no-newtonianos expresando a la viscosidad,  $\eta$ , como función de la rapidez de corte.

Todas estas ecuaciones se pueden aplicar a los tres tipos de elementos: de avance, de retroceso, y bloques de discos de mezclado.

En un elemento de retroceso la velocidad del barril se opone al flujo principal y tiende a arrastrar el fluido en dirección a la entrada del extrusor, generando un gradiente negativo de presión. Por lo tanto, para el cálculo de la caída de presión en un elemento de

retroceso, se cambia el signo del primero y segundo términos del lado derecho de la ecuación (3.2.18), ó bien se cambia el signo al flujo.

#### *Flujo en la zona de intersección*

La geometría en esta zona es muy compleja por lo que se utiliza una aproximación que solo considera el flujo por presión. Las variables geométricas de esta zona se representan con un (■). Por lo tanto el ancho de área está definido por:

$$W^{\blacksquare} = W - \alpha \cdot Re \cdot \text{sen}(\phi) \quad (3.2.22)$$

El flujo en la zona de intersección es:

$$Q_c = F_p^{\blacksquare} \cdot \frac{1}{8 \cdot \eta^{\blacksquare}} \cdot \frac{\Delta P^{\blacksquare}}{\Delta \theta^{\blacksquare}} \cdot W^{\blacksquare} (Re^2 - Ri^2) \cdot \left[ 1 - \left( \frac{2RiRe}{Re^2 - Ri^2} \cdot \ln\left(\frac{Re}{Ri}\right) \right)^2 \right] \quad (3.2.23)$$

Donde:

$\eta^{\blacksquare}$  y  $F_p^{\blacksquare}$  Son el factor de forma y la viscosidad calculados tomando en cuenta la geometría local.

El ángulo  $\Delta\theta^{\blacksquare}$  es

$$\Delta\theta^{\blacksquare} = 2\psi \quad (3.2.24)$$

El flujo total que sale del bloque de discos de mezclado es la suma del flujo equivalente de un canal continuo en forma de “C”, es decir  $Q_c$  y el flujo transversal que pasa a través de la abertura entre las puntas de los discos, es decir  $Q_L$ , el cual se calcula usando la ecuación 3.2.25.

$$Q_L = \frac{-F_{pl} \cdot \Delta P_1}{12\eta \cdot L_{el}} \cdot W_{el} \cdot h_{el}^3 + F_{pl} \cdot W_{el} \cdot \frac{V_1}{2} \cdot h_{el} \quad (3.2.25)$$

Donde  $F_{pl}$  y  $F_{dl}$  son los factores de forma.

La caída de presión a través de la abertura está dada por:

$$\frac{\Delta P}{L_{el}} = \frac{d}{d\theta} P_c \cdot \Delta\theta_L \quad (3.2.26)$$

donde  $\Delta\theta_L$  es el ángulo de desfasamiento de los discos de mezclado y

$\frac{d}{d\theta} P_c$  es la caída de presión angular en el canal continuo.

### 3.3 Cinética de degradación

El modelo aplicado por Zagal et al.<sup>[5]</sup> para la polimerización de metacrilato de metilo utiliza las ecuaciones de geometría y flujo descritas en las secciones 3.1 y 3.2. A partir de esta sección se presentan las modificaciones realizadas al modelo debido, principalmente, a que el objetivo del modelo de Zagal era “polimerizar” y el objetivo del presente trabajo es “degradar” un polímero.

Se han considerado en la tesis tres tipos de materia prima para el caso de pretratamiento de residuos lignocelulósicos. El primer caso es celulosa y hemicelulosa con lignina, lo que hace más complicada la hidrólisis de esta última. Es por ello que se requiere un pretratamiento, puede ser con hidróxido de sodio (NaOH) a diferentes concentraciones, lo que tiene el objetivo de degradar la lignina y extraer hemicelulosa<sup>[6]</sup>.

El segundo tipo de materia prima cuyo pretratamiento se estudia en esta tesis es la hemicelulosa extraída, es decir, que se está considerando como consecuencia del primer proceso arriba mencionado. La segunda etapa del tratamiento es la hidrólisis. En este caso, el programa de simulación generado en esta tesis tiene la opción de poder realizar primero el proceso de pretratamiento, de ahí obtener un valor de hemicelulosa extraída y después este valor se convierte en la materia prima para un nuevo extrusor, en el cual se

lleva a cabo la hidrólisis, dando como resultado la obtención de hexosas (glucosa) y pentosas (xilosa).

El tercer tipo de material que se aborda en esta tesis es celulosa. Este caso se escogió debido a que existía un modelo cinético usado por Saeman y Harris<sup>[3]</sup> propuesto por Young y Rowell<sup>[17]</sup> quienes consideraron que existe una celulosa fácilmente hidrolizable y una celulosa que es difícil de hidrolizar (celulosa cristalina).

Para las reacciones de degradación de la lignina y extracción de hemicelulosa, es complicado encontrar modelos cinéticos en la literatura. Lo que sí existe reportado son datos experimentales a diferentes concentraciones de disoluciones de hidróxido de Sodio. Con estos datos fue posible estimar parámetros del modelo cinético usado.

Dado que en nuestro modelo (Zagal et al.<sup>[5]</sup>) se consideró un extrusor de doble husillo corrotante formado por una serie de elementos divididos a su vez en subelementos, en los cuales se lleva a cabo la reacción, cada subelemento es considerado como un reactor de tanque agitado continuo (CSTR) y se considera que el flujo que sale de un reactor (un subelemento), es el mismo que entra al siguiente, y así sucesivamente.

#### *Modelo de hidrólisis de celulosa fácilmente hidrolizable y difícilmente hidrolizable*

Para modelar el pretratamiento con hidrólisis no enzimática de celulosa y hemicelulosa, se utilizó el modelo cinético de degradación de celulosa fácilmente hidrolizable propuesto por Young y Rowell<sup>[17]</sup>, donde se presenta un modelo cinético aplicable al caso de roble rojo como materia prima. Las ecuaciones cinéticas obtenidas a partir del mecanismo de reacción mostrado en la Figura 3.3.1 son las indicadas en las ecuaciones 3.3.1 a 3.3.6:

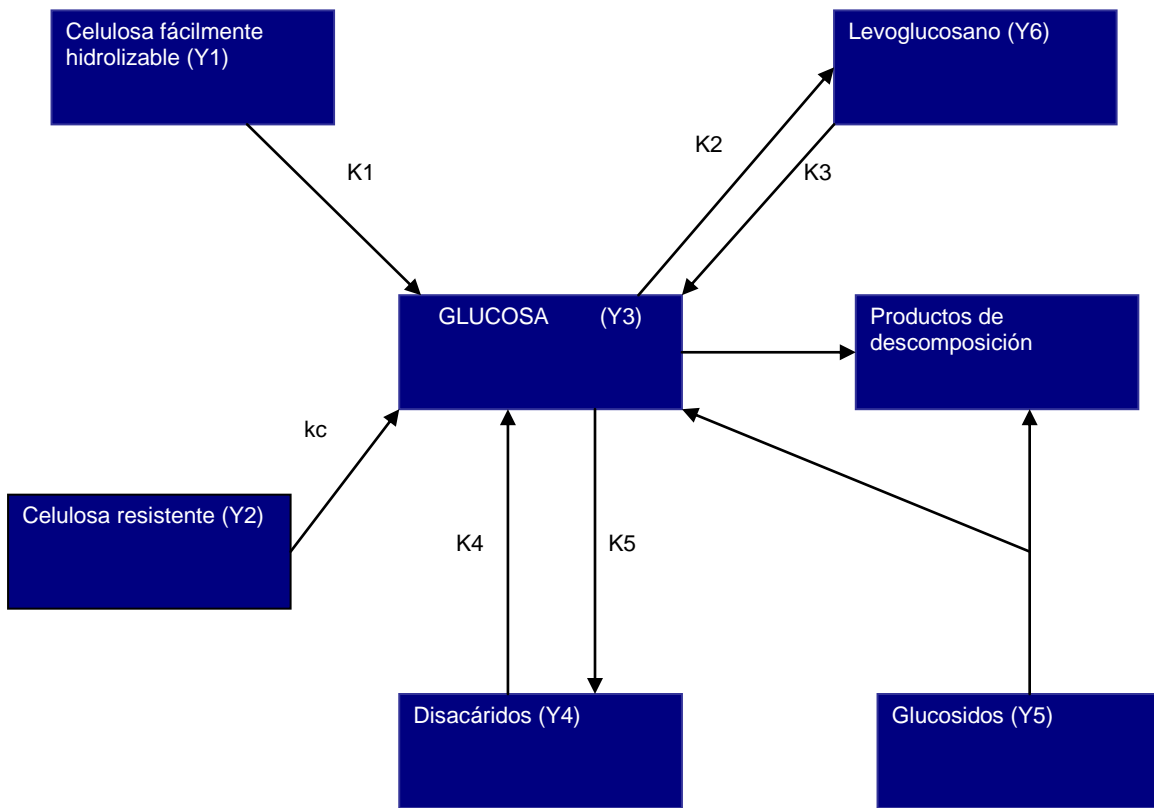


Figura. 3.3.1 Cinética de la degradación de celulosa. Tomado de Young y Rowel<sup>[17]</sup>.



$$\frac{d}{dt} Y_1 = -k_1 \cdot (Y_1) \quad (3.3.1)$$

$$\frac{d}{dt} Y_2 = -k_2 \cdot (Y_2) \quad (3.3.2)$$

$$\frac{d}{dt} Y_3 = k_1 \cdot (Y_1) + K_e \cdot (Y_2) - k_2 \cdot Y_3 + k_3 \cdot Y_G - 2 \cdot k_4 \cdot Y_3^2 + 2 \cdot k_5 \cdot (Y_4) + k_7 \cdot Y_5 \quad (3.3.3)$$

$$\frac{d}{dt} Y_4 = k_4 \cdot (Y_3^2) - K_5 \cdot (Y_4) - k_6 \cdot Y_4 \quad (3.3.4)$$

$$\frac{d}{dt} Y_5 = k_6 \cdot (Y_4^2) - K_7 \cdot (Y_5) \quad (3.3.5)$$

$$\frac{d}{dt} Y_6 = k_2 \cdot (Y_3) - K_3 \cdot (Y_6) \quad (3.3.6)$$

Este modelo es una simplificación de las reacciones que ocurren realmente en la hidrólisis de la celulosa en una disolución ácida. El modelo está basado en dos reacciones consecutivas de pseudo primer orden, complementadas con la generación de algunos subproductos. Este modelo incorpora el hecho de que la celulosa contiene una porción de celulosa fácilmente hidrolizable y otra que es difícilmente hidrolizable. Algunos de los productos, principalmente los disacáridos y los productos derivados del levoglucosano, se obtienen debido a que la reacción química de la hidrólisis de la celulosa es reversible.

Las constantes cinéticas del modelo, reportadas por Saeman y Kirby<sup>[69]</sup> se muestran aquí en las ecuaciones 3.3.7 a 3.3.16.

$$k_c = 2.87 \cdot 10^{20} \cdot H^{1.218} \cdot e^{\left(\frac{-42900}{RT}\right)} \quad (3.3.7)$$

$$k_g = 5.58010^{15} \cdot (H) e^{(0.183G)} \cdot e^{\left(\frac{-33800}{RT}\right)} \quad (3.3.8)$$

$$K_L = 9.91 \cdot 10^2 \cdot e^{\frac{-4520}{T}} \quad (3.3.9)$$

$$K_D = 7.90 \cdot 10^{-7} \cdot e^{\left(\frac{5444}{T}\right)} \quad (3.3.10)$$

$$k_1 = 50 \cdot k_c \quad (3.3.11)$$

$$k_2 = 35 \cdot k_L \cdot k_g \quad (3.3.12)$$

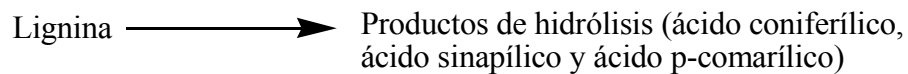
$$k_3 = 35 \cdot k_g \quad (3.3.13)$$

$$k_3 = k_5 = k_7 \quad (3.3.14)$$

$$k_4 = 35 \cdot k_D \cdot k_g \quad (3.3.15)$$

$$k_6 = k_g \quad (3.3.16)$$

Para la degradación de la lignina se considerará una ecuación general cuya cinética es de primer orden:



Al degradar la lignina es posible también la extracción de la hemicelulosa; en este trabajo se supuso que la reacción química de degradación de la lignina es irreversible para simplificar los cálculos, pero en la realidad esta reacción puede ser reversible en algunos

casos y bajo ciertas condiciones<sup>[70]</sup>. La ecuación cinética de hidrólisis de la lignina es la siguiente:

$$\frac{d}{dt}L = -k_{lig} \cdot L \quad (3.3.17)$$

Donde L es la concentración de lignina y  $k_{lig}$  es la constante de hidrólisis de la lignina. De acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente por Rigal et al.<sup>[71]</sup>, la hidrólisis de lignina está relacionada con la extracción de hemicelulosa. Para establecer la relación entre ambos componentes, se propuso una dependencia de polinomio de segundo orden y se estimaron las constantes del modelo usando regresión lineal (en los parámetros) multivariable, obteniendo la ecuación 3.3.18, en el que H es la concentración de hemicelulosa extraída.

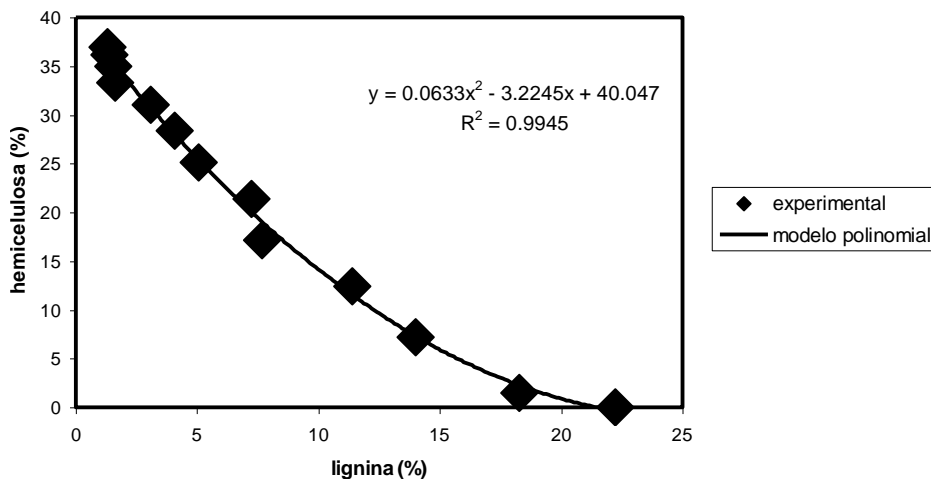


Figura 3.3.2. Relación entre hemicelulosa y lignina para el sistema de Rigal et al.<sup>[71]</sup>.

$$L = 0.0633H^2 - 3.2245H + 40.047 \quad (3.3.18)$$

#### Obtención de la constante de la hidrólisis de la lignina

La constante de degradación por hidrólisis de la lignina, “ $k_{lig}$ ”, depende de la temperatura y de la concentración de hidróxido de sodio, por lo que, para obtener esta relación, se usaron datos experimentales de Iglesias et al.<sup>[72]</sup>. En dicho trabajo, se utilizó *Miscanthus sinensis* como material lignocelulósico. Los resultados experimentales consideraron una ventana de variación de 1 a 2% en concentración de NaOH, L/S = 6, 8, 10 y 70 a 150 °C,

de acuerdo a un diseño de experimentos tipo factorial completo con dos niveles para cada variable y tres réplicas en el centro.

*Tabla 3.3.1-a. Variables codificadas del diseño de experimentos planteado por Iglesias et al.<sup>[72]</sup>.  $z_1, z_2, z_3, z_4$  son las variables naturales y  $x_1, x_2, x_3$  y  $x_4$  las variables reducidas*

Variable	Variable codificada	Intervalo de variables	Intervalo de variables codificadas
LS ( $z_1$ )	$X_1 = (z_1-8)/2$	6-10	-1,+1
Tiempo ( $z_2$ )	$X_2 = (z_2-105)/75$	30-180 min.	-1,+1
Temperatura ( $z_3$ )	$X_3 = (z_3-90)/10$	80 °C – 100 °C	-1,+1
Concentración NaOH ( $z_4$ )	$X_4 = (z_4-1.5)/0.5$	1%-10%	-1,-1

*Tabla 3.3.1-b Datos obtenidos experimentalmente y reportados por Iglesias et al.<sup>[72]</sup>*

No	LS	Tiempo	Temperatura	Concentración NaOH	Rendimiento	% de lignina degradada
1	-1	-1	-1	-1	86.2	18.8
2	+1	-1	-1	-1	79.6	16.0
3	-1	+1	-1	-1	83.1	16.4
4	+1	+1	-1	-1	73.9	14.8
5	-1	-1	+1	-1	81.1	16.6
6	+1	-1	+1	-1	74.1	14.4
7	-1	+1	+1	-1	80.6	16.4
8	+1	+1	+1	-1	71.2	13.3
9	-1	-1	-1	+1	73.6	15.9
10	+1	-1	-1	+1	67.7	13.1
11	-1	+1	-1	+1	66.5	11.9
12	+1	+1	-1	+1	59.9	9.9
13	-1	-1	+1	+1	66.0	10.9
14	+1	-1	+1	+1	61.9	10.7
15	-1	+1	+1	+1	61.8	9.6
16	+1	+1	+1	+1	54.7	7.3
17	0	0	0	0	70.0	13.0
18	0	0	0	0	72.1	14.4
19	0	0	0	0	71.3	13.8

Aplicando la técnica de regresión lineal multivariable, se obtuvieron las siguientes correlaciones:

Rendimiento y RKL en las ecuaciones 3.3.19 y 3.3.20 son porcentaje de rendimiento y porcentaje de la lignina remanente respectivamente. Las variables  $x_1$  a  $x_4$  se definen en la Tabla 3.3.1-a.

(3.3.19)

$$\text{Rendimiento} = 71.37 - 3.49x_1 - 2.41x_2 - 2.44x_3 - 7.36x_4 - 0.88x_2 \cdot x_4$$

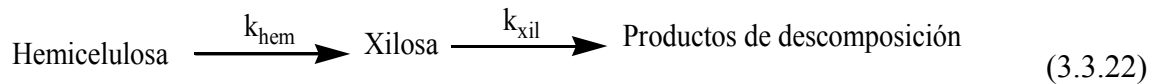
$$\text{RKL} = 13.50 - 1.06x_1 - 1.05x_2 - 1.10x_3 - 2.034x_4 \quad (3.3.20)$$

Usando los datos experimentales de Iglesias et al.<sup>[72]</sup>, las correlaciones obtenidas con ellos (ecuaciones 3.3.19 y 3.3.20), y la técnica de regresión no lineal multivariable, se obtuvo un estimado de  $k_{lig}$  (ecuación 3.3.23), en función de T y de NaOH

$$k_{lig} = (0.2899\text{NaOH}^3 - 1.6458\text{NaOH}^2 + 2.9409\text{NaOH} - 1.509) \cdot \exp\left(\frac{-100.47\text{NaOH}^2 + 241.88\text{NaOH} - 582.21}{T}\right) \quad (3.3.21)$$

Una vez obtenidos los resultados para la degradación por hidrólisis de la lignina, el programa de simulación también está diseñado para que, una vez que se haya extraído la hemicelulosa, ésta sea “procesada” en un “nuevo extrusor”, para obtener azúcares monómeros, principalmente xilosa y glucosa.

En el trabajo reportado por Rigal et al.<sup>[71]</sup>, se propuso un modelo cinético, en el cual la hemicelulosa es degradada a xilosa y estas a otros productos de descomposición, tales como furfural y aldehídos. El mecanismo de reacción que propusieron es el siguiente:



Con los datos experimentales de Rigal<sup>[71]</sup>, resumidos en la Tabla 3.3.2, se obtuvo la dependencia con la temperatura de las constantes cinéticas  $k_{hem}$  y  $k_{xil}$ , como se muestra en las ecuaciones 3.3.23 y 3.3.24.

Tabla. 3.3.2 Datos experimentales obtenidos por Rigal et al.<sup>[71]</sup>

Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	Temperatura (°C)	k <sub>hem</sub> (10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> )	k <sub>xil</sub> (10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> )
1.5	100	4.1	0
1.5	120	43.0	0.8
1.5	130	23.6	4.6
1.5	140	21.3	7.8
1.0	100	2.0	0
1.0	120	21.4	2.5
1.0	140	29.8	2.2

$$k_{\text{hem}} = 4.93 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(\frac{-10536}{T}\right) \quad (3.3.23)$$

$$k_{\text{xil}} = 3.17 \cdot 10^{17} \cdot \exp\left(\frac{-18573}{T}\right) \quad (3.3.24)$$

$$\frac{dH}{dt} = k_{\text{hem}} \cdot H \quad (3.3.25)$$

$$\frac{dX}{dt} = k_{\text{hem}} \cdot H - k_{\text{xil}} \cdot H \quad (3.3.26)$$

$$\frac{d(\text{PD})}{dt} = k_{\text{xil}} \cdot X \quad (3.3.27)$$

### 3.4 Reología

La mayoría de las investigaciones reportadas sobre la reología de la celulosa están enfocadas en disoluciones muy diluidas. Para disoluciones más concentradas el problema es encontrar los disolventes adecuados. De acuerdo con Rouilly et al.<sup>[73]</sup> la mejor descripción reológica del flujo de una disolución de hidróxido de sodio con lignina está dada por la ley de potencias, ecuación 3.4.1:

$$\eta = m \cdot (\dot{\gamma})^n \quad (3.4.1)$$

En donde “m” y “n” en la ecuación 3.4.1 son el coeficiente de consistencia y el índice de consistencia respectivamente.

Se han reportado en la literatura pocos trabajos acerca de la reología de materiales lignocelulósicos en disoluciones en hidróxido de sodio. Uno de estos trabajos fue el estudio reológico de la carboximetilcelulosa de Abdelrahim y Ramaswamy<sup>[74]</sup>. En dicho trabajo, se reportan experimentos realizados con carboximetilcelulosa en disoluciones de hidróxido de sodio al 0.5 %, 1 %, 1.5 % y 2 % en peso.

Para valores de temperatura entre 60 y 80 °C se utilizó el modelo de ley de potencias, y el modelo de Bingham cuando se opera a altas temperaturas y bajas concentraciones.

Los resultados de estos análisis reológicos de m y n se reportan en la Tabla 3.4.1:

Tabla 3.4.1 Parámetros  $m$  y  $n$  de la solución de carboximetilcelulosa. Tomados de Abdelrahim y. Ramaswamy<sup>[74]</sup>

Concentración	Temperatura	$m$ (Pa*s <sup>n</sup> )	$n$	$m$ estimada	$n$ estimada
0.5	60	0.252	0.681	$3 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0.0086 \cdot T + 0.665$	$4 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0.0008 \cdot T + 0.605$
0.5	80	0.17	0.802		
0.5	100	0.084	0.874		
0.5	120	0.054	1.036		
0.5	140	0.024	1.215		
1	60	1.191	0.56	$3 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 0.0075 \cdot T + 4.506$	$7 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0.0019 \cdot T - 0.388$
1	80	0.364	0.673		
1	100	0.129	0.924		
1	120	0.105	0.991		
1	140	0.044	1.01		
1.5	60	3.559	0.481	$6 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 0.1613 \cdot T + 10.81$	$-3 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0.001 \cdot T + 0.063$
1.5	80	1.443	0.565		
1.5	100	1.045	0.75		
1.5	120	0.619	0.787		
1.5	140	0.255	0.867		
2	60	15.55	0.412	$3.7 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0.9095 \cdot T + 56.62$	$-2 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0.0077 \cdot T - 0.004$
2	80	6.767	0.498		
2	100	1.99	0.607		
2	120	1.134	0.695		
2	140	0.642	0.744		

De acuerdo con el modelo de extrusión que usaron Zagal et al.<sup>[5]</sup>, la rapidez de corte se evaluó en coordenadas cilíndricas despreciando la velocidad radial, considerando que las velocidades axial y angular son sólo función de la posición radial, por lo que la ecuación que se obtiene para la rapidez de corte es la siguiente:

$$\dot{\gamma} = \frac{2}{R_e^2 - R_i^2} \int_{R_e}^{R_i} r \cdot \left[ \left( \frac{d}{dr} v - \frac{v}{r} \right)^2 + \left( \frac{d}{dr} w \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} dr \quad (3.4.2)$$

Donde  $v$  y  $w$  son componentes de la velocidad, es decir, las direcciones angular y axial, respectivamente.



### 3.5 Modelo integrado

El modelo integrado incluye tres modelos cinéticos que pueden ser utilizados de manera individual o bien, en un solo modelo general. En el primer modelo cinético se simula la extracción de hemicelulosa por medio de un pretratamiento alcalino. Posterior a la extracción, se simula la hidrólisis de la hemicelulosa para la obtención de xilosa y glucosa por medio de un tratamiento con ácido sulfúrico a la hemicelulosa extraída en la etapa inicial. Los tres modelos cinéticos se llevan a cabo en un extrusor de doble husillo corrotante con seis zonas de calentamiento (mismo tipo de extrusor utilizado por Zagal et al.<sup>[5]</sup>).

Tal como se mencionó en la sección 1.3.2, para que se lleve a cabo una extracción de hemicelulosa, es necesario realizar un pretratamiento, en el cual, uno de los objetivos es solubilizar y degradar parcialmente a la lignina. Además, la combinación de los pretratamientos permite mejorar los rendimientos. Es por ello que la primera etapa del presente trabajo consiste en modelar la degradación de lignina y la extracción de hemicelulosa a través de la combinación de un pretratamiento mecánico (extrusión) y un pretratamiento químico (disolución con NaOH). El mecanismo de reacción propuesto para la degradación de la lignina es el siguiente:



Sí bien es cierto que esta reacción es reversible, en el presente trabajo se hará la suposición de que es irreversible.

En el modelo de extrusión reactiva utilizado por Zagal et al.<sup>[5]</sup>, se considera al extrusor como una serie de reactores de tanque continuo agitado y cada cámara (subelemento) en el extrusor es considerada como un reactor independiente, por lo que el flujo que se intercambia de un canal a otro, se considera despreciable. El esquema del modelo es el siguiente:

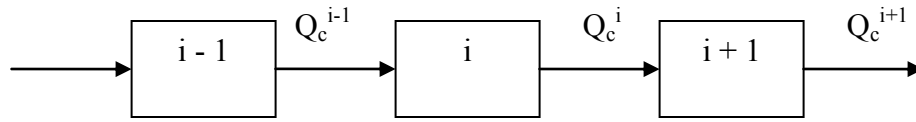


Figura. 3.5.1 Modelo de un extrusor donde se considera este como una serie de  $n$  CSTR.

Realizando el balance de materia para el reactor  $i$ , se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{d}{dt}(V \cdot x^i) = Q_c^i \cdot x^{i-1} - Q_c^i \cdot x^i + V \cdot \left( \frac{d}{dt} x^i \right) \quad (3.5.1)$$

Donde  $x^i$  representa alguna especie presente en la cámara  $i$ , y se considera que el flujo que sale de una cámara es el mismo que entra a la siguiente, por lo que se llega a la siguiente expresión:

$$x^{i+1} = x^i - ts^i \cdot \left( \frac{d}{dt} x^i \right) \quad (3.5.2)$$

Para el caso del proceso de degradación por hidrólisis de la lignina, utilizando la ecuación 3.3.23 para obtener la constante cinética, se obtiene la ecuación (3.5.3).

$$\frac{d}{dt} L = -(k_{lig} \cdot L) \quad (3.5.3)$$

Sustituyendo la ecuación 3.5.3 en la ecuación 3.5.2 se obtiene:

$$L^i = L^i - ts^i \cdot (-k_{lig} \cdot L^i) \quad (3.5.4)$$

Rearreglando:

$$L^i = \frac{L^{i-1}}{(1 + t_s^i \cdot k_{lig})} \quad (3.5.5)$$

El número de subelementos de cada elemento (directo, inverso o disco de mezclado) está dado por la ecuación 3.5.5-a:

$$n_{\text{sub}} = \frac{4 \cdot L e_1}{B_1} \quad (3.5.5-a)$$

$n_{\text{sub}}$  en la ecuación (3.5.5-a) es el número de subelementos,  $L e$  es la longitud de cada uno de los elementos, y  $B$  es el paso (“pitch”) de cada uno de los elementos.

Para calcular el tiempo de residencia de cada subelemento, se utiliza la siguiente ecuación:

$$t_s = \frac{V}{Q_c} \quad (3.5.5-b)$$

$V$  es el volumen del subelemento, el cual es el volumen libre entre el barril y los husillos, descrito en la ecuación 3.1.9 de la sección 3.1. Se observa que al desenvolver el barril de un extrusor de doble husillo, con marcas de las filetas sobre el mismo, se obtiene la impresión de tres canales paralelos, tal como se observa en la Figura 2.5.6 de la sección 2.5. Por lo tanto, el volumen de la cámara en “C” se considera un tercio del volumen libre entre el barril y los husillos, obteniéndose la ecuación 3.5.5-c.

$$V = \frac{1}{3}(A_b - 2A_s) \cdot L \quad (3.5.5-c)$$

Al disolver y degradar la lignina, es posible la extracción de la hemicelulosa. Rigal et al.<sup>[71]</sup> estudiaron residuos de maíz a diferentes concentraciones de NaOH. Usaron un

reactor por lotes, obteniendo los resultados de concentraciones de lignina y extracción de la hemicelulosa resumida en la Tabla 3.5.1.

*Tabla 3.5.1. Datos experimentales de la extracción de lignina en un reactor por lotes (batch) a una temperatura de 165 °C, a una relación líquido sólido de 4.5 a 1, durante 1.5 horas<sup>[71]</sup>*

<b>% de NaOH</b>	<b>% lignina remanente</b>	<b>% hemicelulosa extraída</b>
0	22.236	0
0.5	18.276	1.52
1	14.022	7.24
1.5	11.377	12.46
2	7.66	17.18
2.5	7.246	21.40
3	5.073	25.12
3.5	4.08	28.33
4	3.069	31.05
4.5	1.626	33.26
5	1.557	34.98

Con los datos experimentales de la Tabla 3.5.1, se obtuvo una correlación entre el contenido de hemicelulosa y lignina (ecuación 3.5.6).

$$H = 0.0633L^2 - 3.2245L + 40.047 \quad (3.5.6)$$

Para el caso del segundo modelo, se siguió un procedimiento similar, obteniéndose las siguientes expresiones

$$H^i = \frac{H^{i-1}}{1 + k_{H2} \cdot t_s^i} \quad (3.5.7)$$

$$X^i = \frac{X^{i-1} + k_{L2}}{1 + k_{H2} \cdot ts^i} \quad (3.5.8)$$

$$PD^i = PD^{i-1} + k_2 \cdot X^i \cdot ts^i \quad (3.5.9)$$

Para el caso del tercer modelo, es decir, el que incluye la degradación de dos tipos de celulosa (celulosa fácilmente hidrolizable y celulosa difícilmente hidrolizable), obteniendo como producto principal glucosa y como subproductos, disacáridos, levoglucosano y productos de descomposición, se procedió de la misma manera con las ecuaciones 3.3.1 a 3.3.6, obteniendo las siguientes expresiones finales:

$$Y_1^i = \frac{Y_1^{i-1}}{1 + k_1 \cdot ts^i} \quad (3.5.10)$$

$$Y_2^i = \frac{Y_2^{i-1}}{1 + k_2 \cdot ts^i} \quad (3.5.11)$$

$$Y_3 = \frac{-aux4 + \sqrt{(aux4^2 - 4 \cdot aux3 \cdot aux5)}}{2 \cdot aux3} \quad (3.5.12)$$

$$Y_4^i = \frac{Y_4^{i-1} + ts^i \cdot k_4 \cdot (Y_3^i)^2}{1 + k_5 \cdot ts^i + k_6 \cdot ts^i} \quad (3.5.13)$$

$$Y_5^i = \frac{Y_5^{i-1} + ts^i \cdot k_6 \cdot Y_4^i}{1 + k_7 \cdot ts^i} \quad (3.5.14)$$

$$Y_6^i = \frac{Y_6^{i-1} + ts^i \cdot k_2 \cdot Y_3^i}{1 + ts^i \cdot k_3} \quad (3.5.15)$$

Los términos aux1 a aux5 de la ecuación 3.5.12 están definidos en las ecuaciones 3.5.16 a 3.5.21.

$$\text{aux3} \cdot (Y_3^i)^2 + \text{aux4} Y_3^i + \text{aux5} = 0 \quad (3.5.16)$$

$$\text{aux1} = \left( \frac{1}{1 + k_7 \cdot ts^i} \right) \cdot Y_5^{i-1} + \left[ ts^i \cdot \frac{k_6}{(1 + ts^i \cdot k_5 + ts^i \cdot k_6) \cdot (1 + k_7 \cdot ts^i)} \right] \cdot Y_4^{i-1} \quad (3.5.17)$$

$$\text{aux2} = \frac{ts^i \cdot k_6 \cdot Y_4^i}{1 + k_7 \cdot ts^i} \quad (3.5.18)$$

$$\text{aux3} = \left( 2 \cdot k_4 - \frac{2 \cdot ts^i \cdot k_4 \cdot k_5}{1 + ts^i \cdot k_5 + ts^i \cdot k_6} - k_7 \cdot \text{aux2} \right) \cdot ts \quad (3.5.19)$$

$$\text{aux4} = 1 + 2 \cdot k_2 \cdot ts^i + \frac{(ts^i)^2 \cdot k_2 \cdot k_3}{1 + ts^2 \cdot k_3} + k_g \cdot ts \quad (3.5.20)$$

$$\text{aux5} = -Y_3^{i-1} - ts^i \cdot Y_1^i - ts^i Y_2^i - ts^i \cdot Y_6^i - \frac{2 \cdot k_5 \cdot ts^i \cdot Y_4^{i-1}}{1 + ts^i \cdot k_5 + ts^i \cdot k_6} - ts \cdot k_7 \cdot \text{aux1} \quad (3.5.21)$$

Para poder calcular las ecuaciones cinéticas, se procede de la siguiente manera:

- Se resuelven las concentraciones para  $Y_1$ ,  $Y_2$  y  $Y_6$
- Después se resuelve  $Y_3$
- Finalmente se resuelven  $Y_4$  y  $Y_5$ .

Se implementó el modelo en un programa de simulación escrito en Fortran. El programa se efectuó en el software Compac Visual Fortran. A continuación se muestra la secuencia de cálculo utilizada. El algoritmo se resume en la Figura 3.5.2.

*Secuencia de cálculo:*

- Inicio
- Se elige si se desea ir al extrusor del pretratamiento, es decir, al extrusor en el cual se lleva a cabo la degradación de la lignina y extracción de hemicelulosa, o bien, si se desea pasar directamente al segundo extrusor, en el cual se lleva a cabo la hidrólisis de la celulosa por medio de ácido sulfúrico y en este caso se debe proporcionar un valor de hemicelulosa inicial.
- Después de esto, si se elige la opción del primer extrusor, se debe proporcionar la cantidad de hidróxido de sodio que se desea agregar y el valor de la relación sólido-líquido.
- Después se agrega la configuración geométrica del extrusor. En este caso se está utilizando un extrusor con una longitud de flecha de 871 mm.

- Después se introducen las variables del proceso, tales como la temperatura inicial, la temperatura de las zonas del barril (este extrusor tiene seis zonas de calentamiento), el flujo de alimentación, la rapidez de rotación y la presión en la alimentación.
- Se inicializan las variables (colocar un valor inicial para que comience a funcionar el programa) como la viscosidad, el peso molecular y sobre todo las condiciones iniciales de concentración de lignina y hemicelulosa, según sea el caso.
- Se calculan los parámetros geométricos del extrusor.
- Se calculan el tiempo de residencia de acuerdo si es un elemento directo, inverso o si es un bloque de discos de mezclado.
- Se calculan la disipación viscosa y los balances de energía.
- Se calculan las constantes cinéticas y las concentraciones de lignina y hemicelulosa.
- Se resuelve todo el modelo y se obtienen los resultados. Si se había elegido el primer extrusor, se obtienen resultados de la degradación de la lignina y de la extracción de la hemicelulosa; si se eligió el extrusor 2, se obtienen los valores de hemicelulosa y celulosa hidrolizada.

En el programa se utilizaron subrutinas con la finalidad de ordenar y simplificar el código. Las subrutinas utilizadas son las siguientes:

- Cálculo de la viscosidad.
- Cálculo del esfuerzo cortante.
- Cálculo de los factores forma.



- Cambio de presión en los discos de mezclado.
- Cálculo de la disipación viscosa.
- Cálculo del perfil de presiones a lo largo del extrusor.
- Asignación de datos.
- Resultados.
- Geometría del husillo.

La modificación al modelo de Zagal et al.<sup>[65]</sup> se realizó en las secciones cinética y de reología. Se sustituyeron las ecuaciones de polimerización del monómero de metacrilato de metilo por las ecuaciones de degradación de la lignina, celulosa y hemicelulosa. Esta es la principal aportación de la tesis.

En la subrutina de las constantes cinéticas, se modificaron los valores de las constantes cinéticas, incluyendo nuevas constantes cinéticas por medio de regresiones lineales y cuadráticas.

En la subrutina de la viscosidad también se modificó el modelo de Zagal et al.<sup>[65]</sup>, en lo concerniente al cálculo de la viscosidad, ya que ellos usaron el modelo de Ellis y nosotros usamos el modelo de ley de potencias.

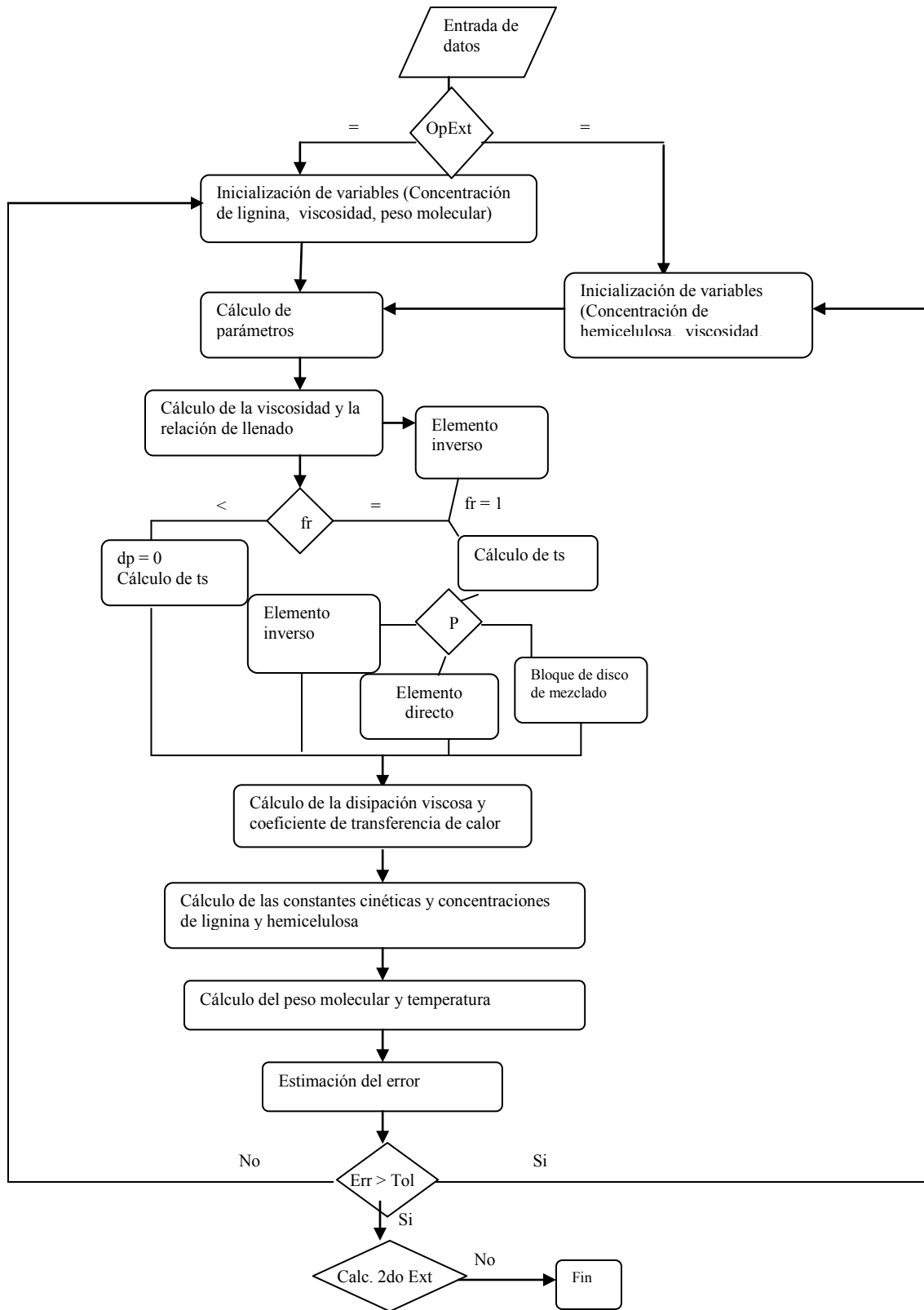


Figura 3.5.2. Diagrama de flujo de la simulación de un extrusor de doble husillo corrotante.

# **CAPÍTULO 4: ANÁLISIS DE RESULTADOS**

#### **4.1. Modelado del proceso de producción de poli (metacrilato de metilo) (PMMA) en un extrusor de doble husillo corrotante**

Uno de los objetivos del presente trabajo fue reproducir los resultados del modelo de extrusión reactiva propuesto por Zagal et al.<sup>[5]</sup>, para la obtención de poli(metacrilato de metilo), y modificarlo para el caso del pretratamiento e hidrólisis de residuos lignocelulósicos, ambas etapas del proceso de obtención de bioetanol de segunda generación.

En dicho modelo, Zagal et al.<sup>[5]</sup> utilizaron ecuaciones cinéticas y de flujo que están basadas en la solución de un sistema de reactores continuos de tanque agitado ideales (CSTR). Dicho modelo permite simular la operación de un extrusor con seis zonas de calentamiento y una longitud de flecha de los husillos de 871 mm. Las diferentes zonas de los husillos se dividen de acuerdo a la configuración en zona de elementos directos, zona de elementos inversos o discos de mezclado. Es posible modificar la configuración de estos elementos usando una tabla, donde dependiendo del valor de un número de código, se determina cierta configuración dentro del extrusor. En la Tabla 4.1.1 se observa el número de referencia y el código que representa una configuración especial de un elemento. En la Tabla 4.1.2, se reporta el significado de los datos representados en el código. Cada una de las casillas de la Tabla 4.1.2 representa un subelemento (elemento directo, elemento inverso o disco de mezclado). La longitud disponible en la simulación del extrusor es de 871 mm, la cual disminuye al elegir los diferentes subelementos de la geometría, hasta que la longitud disponible puede ser igual a cero.

Tabla 4.1.1 Código de referencia de los husillos, donde cada una de las opciones representa una configuración del husillo diferente

No.	Código del husillo	No	Código del husillo
1	30-22-060/060	11	30-21-020/010
2	30-21-060/060	12	30-51-020/010
3	30-22-060/030	13	30-51-014/014
4	30-21-060/030	14	30-11-010/020
5	30-21-042/042	15	30-26-405/028
6	30-21-042/021	16	30-26-905/028
7	30-11-042/042	17	30-26-405/020
8	30-21-028/028	18	30-26-405/014
9	30-21-028/014	19	30-26-905/014
10	30-21-020/020	20	30-56-405/014

En la Figura 4.1.1 se presenta el significado de cada uno de los números del “código del husillo”, donde el primer par de números representa el diámetro del elemento en mm. En el caso del extrusor analizado por Zagal et al.<sup>[5]</sup>, todos los elementos tienen el mismo diámetro. El segundo par de números representa la cantidad de filetas que tiene el elemento. La siguiente cifra representa el tamaño de paso (“pitch”) del elemento en mm y, finalmente, la última cifra representa la longitud del elemento en mm.

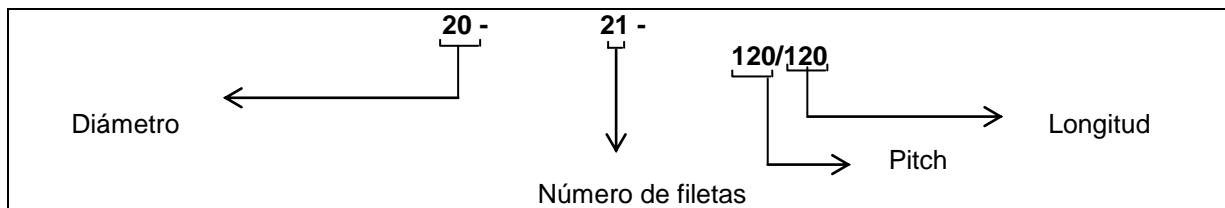


Figura 4.1.1. Significado de cada uno de los datos presentados en el código de los husillos<sup>[75]</sup>.

Las opciones de configuración de los husillos se presentan en la Tabla 4.1.2, en la cual cada uno de los números de referencia corresponde a diferentes condiciones. Las variables “auxiliares” utilizadas en el programa fueron “discos de mezclado”, “dirección del husillo”, “pitch”, “Le”, “número de discos” y *me*, las cuales de acuerdo con la geometría del extrusor tomaran diferentes valores. Por ejemplo, si a la variable “discos de mezclado” se le asigna como valor “1”, eso significa que es un elemento (directo o

inverso), si el valor es “2”, significa que es una sección de discos de mezclado; si la variable “dirección del husillo” tiene como valor “1”, indica que se trata de un elemento directo, en caso de que el valor sea “2”, se trata de un elemento inverso. En la penúltima columna de la Tabla 4.1.2, se indica el número de subelementos (cámaras ó reactores CSTR) que tiene cada uno de los elementos, y en la última columna se reporta la longitud de cada cámara. Se observa que la mayoría de los elementos directos e inversos contienen 2, 4 o 6 cámaras.

*Tabla 4.1.2 Valores de las variables del programa de acuerdo con los códigos asignados por el extrusor*

CASO	Discos de mezclado	Dire (inv o dir)	Paso (Pitch)	Le	Número de discos	Me	Número de sub – elementos	Longitud de cada uno de los sub – elementos (metros)
1 y 2	1	1	6	6	0	2	4	0.0150
3 y 4	1	1	6	3	0	2	2	0.0150
5	1	1	4.2	4.2	0	2	4	0.0105
6	1	1	4.2	2.1	0	2	2	0.0105
7	1	1	4.2	4.2	0	1	4	0.0105
8	1	1	2.8	2.8	0	2	4	0.0700
9	1	1	2.8	1.4	0	2	2	0.0700
10	1	1	2	2	0	2	4	0.0050
11	1	1	2	1	0	2	2	0.0050
12	1	2	2	1	0	2	2	0.0050
13	1	2	1.4	1.4	0	2	4	0.0035
14	1	1	1	2	0	1	6	0.0025
15	2	1	5	2.8	5	2	2	0.0014
16	2	1	2	8	2.8	2	16	0.0005
17	2	1	4	2	5	2	2	0.0010
18	2	1	2	8	1.4	2	1	0.0020
19	2	1	1	4	1.4	2	1	0.0010
20	2	2	2	8	1.4	2	16	0.0005

La configuración utilizada para el caso de la extrusión reactiva del poli(metacrilato de metilo) está descrita en la Figura 4.1.2. Se utilizan 38 elementos; los 2 primeros son elementos directos, los cuales cada uno tiene un tamaño de paso (“pitch”) de 60 mm y

una longitud de 60 mm cada uno (1,1). Después se utilizan 4 elementos inversos con un tamaño de paso de 20 mm y una longitud de 10 mm (12, 12, 12, 12); luego 6 elementos directos con un tamaño de paso de 28 mm y con una longitud de 28 mm (8, 8, 8, 8, 8, 8), 4 elementos de discos de mezclado con tamaño de “paso equivalente” de 50 mm y una longitud de 28 mm (15, 15, 15, 15), para continuar nuevamente con 6 elementos directos con tamaño de paso de 20 mm y longitud de 20 mm (10, 10, 10, 10, 10, 10). Siguen 4 elementos de disco de mezclado con tamaño de “paso equivalente” de 10 mm y longitud de 10 mm (17, 17, 17, 17), 6 elementos directos con un tamaño de paso de 20 mm y longitud de 20 mm (10, 10, 10, 10, 10, 10), 1 elemento directo tamaño de paso de 20 mm y de longitud 10 mm (11) y, finalmente, 5 elementos directos con tamaño de paso de 10 mm y longitud de 20 mm (14, 14, 14, 14, 14). En la Figura 4.1.2, se observan el número de elemento y el código de referencia de los husillos de la Tabla 4.1.1.

<b>Número de elemento</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
<b>Código de referencia</b>	1	1	12	12	12	12	8	8	8	8	8	8	15	15	15	15	10	10	10

<b>Número de elemento</b>	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>	<b>31</b>	<b>31</b>	<b>32</b>	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>	<b>36</b>	<b>37</b>	<b>38</b>
<b>Código de referencia</b>	10	10	10	17	17	17	17	10	10	10	10	10	10	11	14	14	14	14	14	14

*Figura. 4.1.2 Configuración del extrusor utilizado por Zagal et al. para la producción de poli(metacrilato de metilo).*

Las condiciones del proceso para el caso de la extrusión reactiva del poli(metacrilato de metilo) se listan en la Tabla 4.1.3. Se usan temperaturas de alimentación entre 100 y 250 °C, seis zonas de calentamiento, las cuales se encuentran en un intervalo de 100 a 120 °C, flujo de alimentación de monómero de 200 galones por minuto, velocidad angular de 40 revoluciones por minuto, y presión de alimentación de 2 atmósferas, en todos los casos.

Tabla 4.1.3 Condiciones de operación del extrusor implementado en el modelo de Zagal et al.<sup>[5]</sup>

Condiciones del proceso	
Temperatura de alimentación (°C)	100-250
Temperatura de las 6 zonas del extrusor (°C)	110, 120,140,120, 120,120
Flujo de alimentación (gal/min)	200
Velocidad de los husillos (RPM)	40
Presión de alimentación (atm)	2

Una vez implementado el modelo original de Zagal et al.<sup>[5]</sup> se compararon con resultados experimentales de Balke y Hamielec<sup>[76]</sup> para la polimerización en masa de MMA a 70 y 90 °C, usando AIBN como iniciador. En la Figura 4.1.3 se comparan resultados experimentales a 70 °C, contra cálculos obtenidos con el modelo de Zagal et al.<sup>[5]</sup>

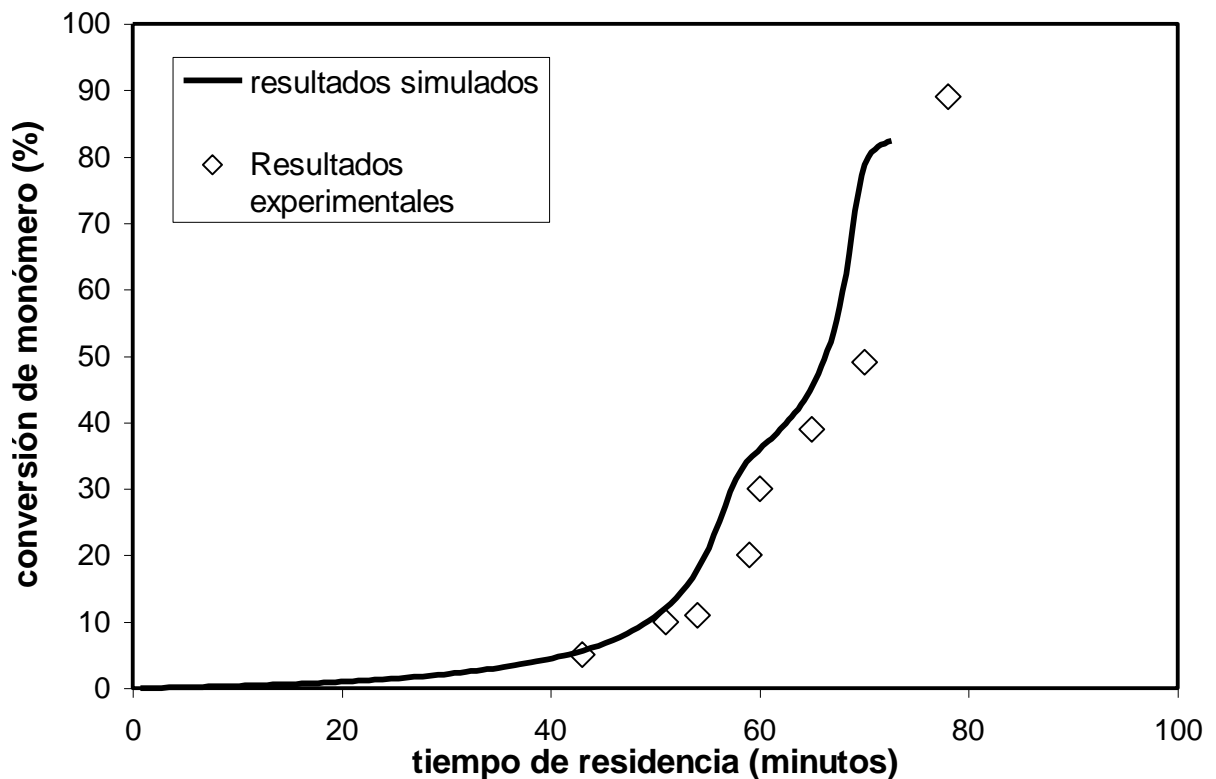


Figura 4.1.3 Comparación de la simulación con el modelo de Zagal con datos experimentales de Balke y Hamielec a 70 °C<sup>[76]</sup>.

Una vez que se reprodujeron los resultados experimentales de Balke y Hamielec<sup>[76]</sup>, lo que confirma una buena implementación del modelo, se llevó a cabo un análisis de



sensibilidad paramétrica, estudiando el efecto del tipo de iniciador, temperatura, concentración inicial del monómero y geometrías del extrusor.

En la Figura 4.1.4 se muestran resultados sobre el efecto de la temperatura de barril ( $T_b$ ), temperatura inicial de operación  $T_0$  y concentración inicial del monómero ( $X_0$ ) (Figura 4.1.4 a y b), los perfiles de  $M_n$  contra longitud equivalente (Figuras 4.1.4 a y b), conversión contra tiempo de residencia (Figuras 4.1.4 c y d), y tipo y concentración de iniciador contra longitud equivalente (Figura 4.1.4 e).

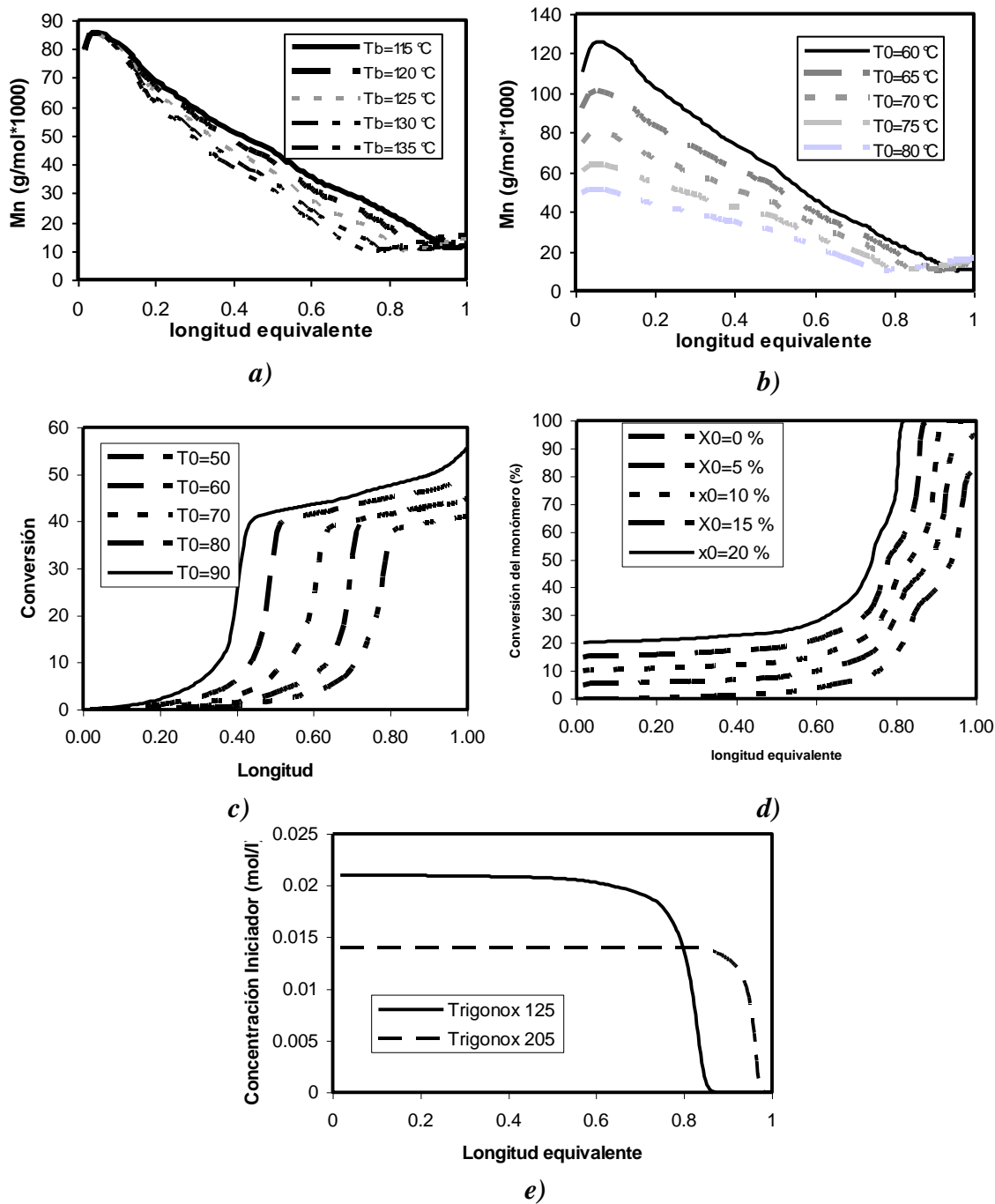
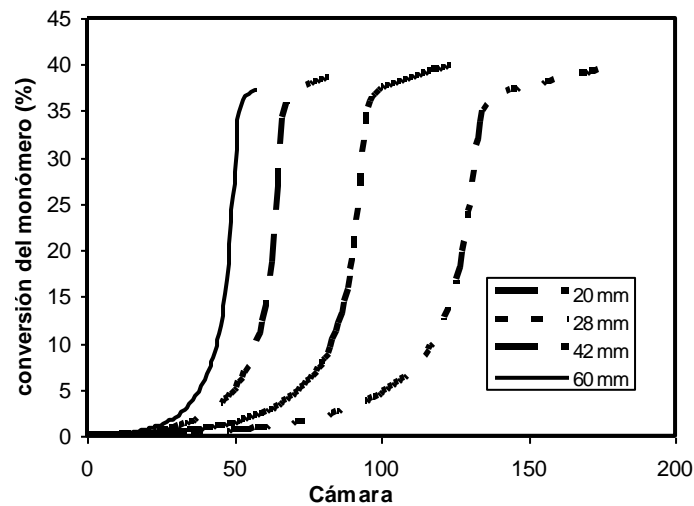


Figura 4.1.4 Efecto de a)  $T_b$  sobre  $M_n$  contra  $L_e$ , b)  $T_0$  sobre  $M_n$  contra  $L_e$ , c)  $T_0$  sobre  $X$  contra  $L_e$ , d)  $X_0$  sobre  $X$  contra  $L_e$ , e) Tipo de iniciador sobre  $[I]$  contra  $L_e$ .

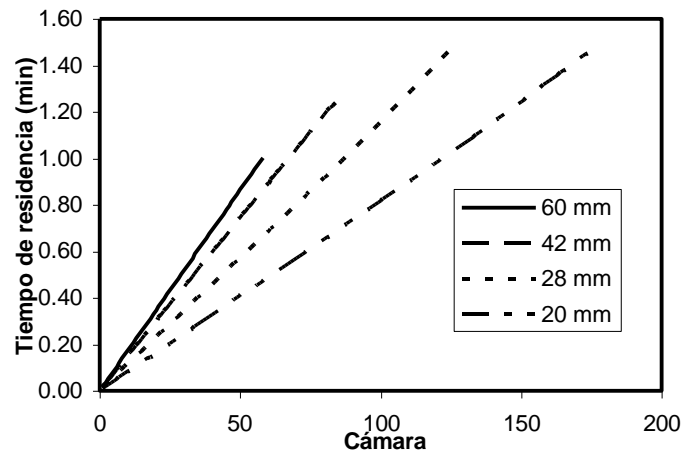
Se observan las tendencias esperadas en la Figura 4.1.4. El peso molecular del polímero disminuye conforme aumenta la temperatura (Figura 4.1.4 a, b), la rapidez de polimerización aumenta al aumentar la temperatura inicial (Figura 4.1.4-c), se alcanza menor conversión en menor tiempo cuando la concentración inicial de polímero es menor (Figura 4.1.4-d), y que la rapidez de consumo de iniciador depende del tipo de iniciador (Figura 4.1.4-e).

Entre los factores más importantes en un extrusor se encuentra la configuración de los husillos, variable que afecta el flujo a través del extrusor. La característica más importante de los elementos del husillo es el tamaño de paso (“pitch”).

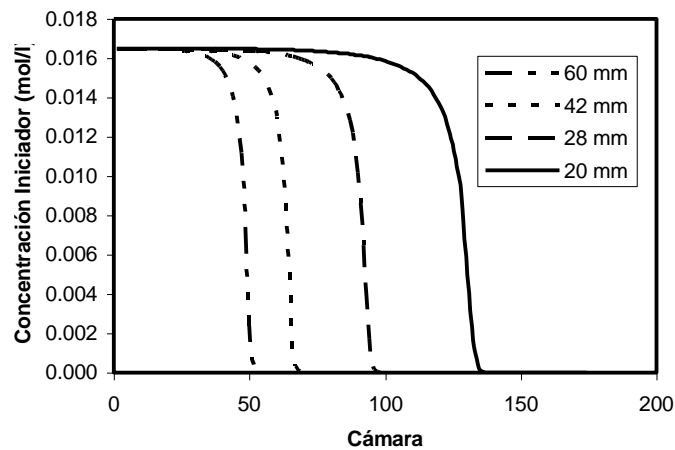
En la Figura 4.1.5, se muestra el efecto de la configuración de husillos, en términos del tamaño de paso (“pitch”), sobre la rapidez de polimerización (4.1.5-a), tiempo de residencia (Figura 4.1.5-b), y concentración de iniciador (4.1.5-c)



a)



b)



c)

Figura 4.1.5 Efecto de la configuración de husillos en a) conversión contra número de cadenas, (b) tiempo de residencia contra número de cámaras, c) concentración de iniciador contra número de cámaras.

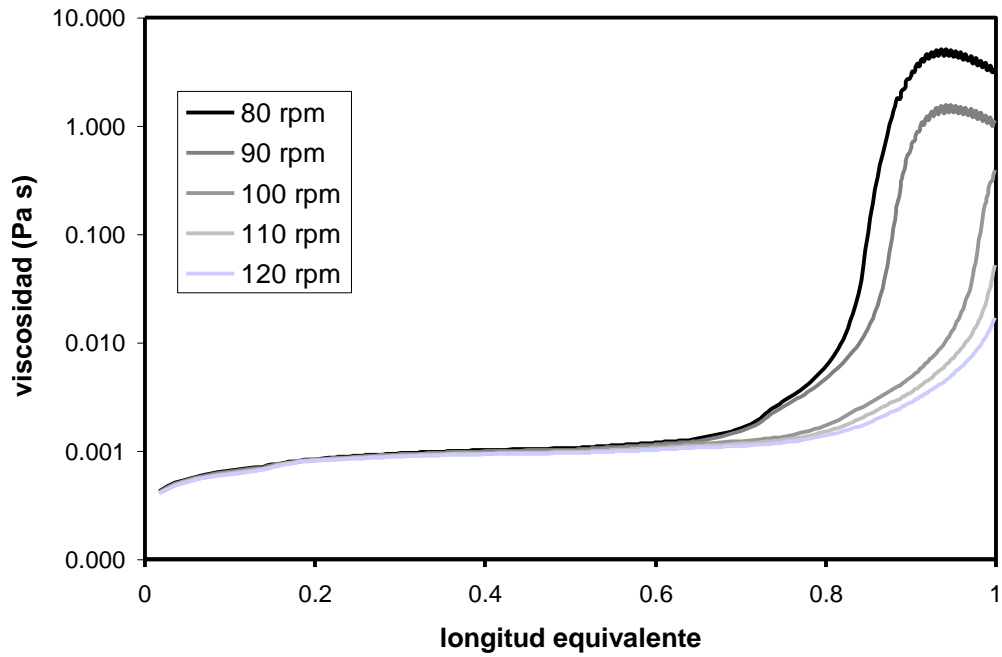
Se reprodujeron los resultados obtenidos por Zagal et al.<sup>[5]</sup> utilizando configuraciones de husillo en donde todos los elementos del extrusor tuvieran un tamaño de paso (“pitch”) de 20 mm, 28 mm, 42 mm y 60 mm.

El objetivo de modificar el tamaño de pitch a 60, 42, 28 y 20 mm fue observar cómo se afectan el flujo y el tiempo de residencia dentro del extrusor, lo que a su vez afecta a la conversión. El hecho de que el tiempo de residencia sea más grande cuando el tamaño de

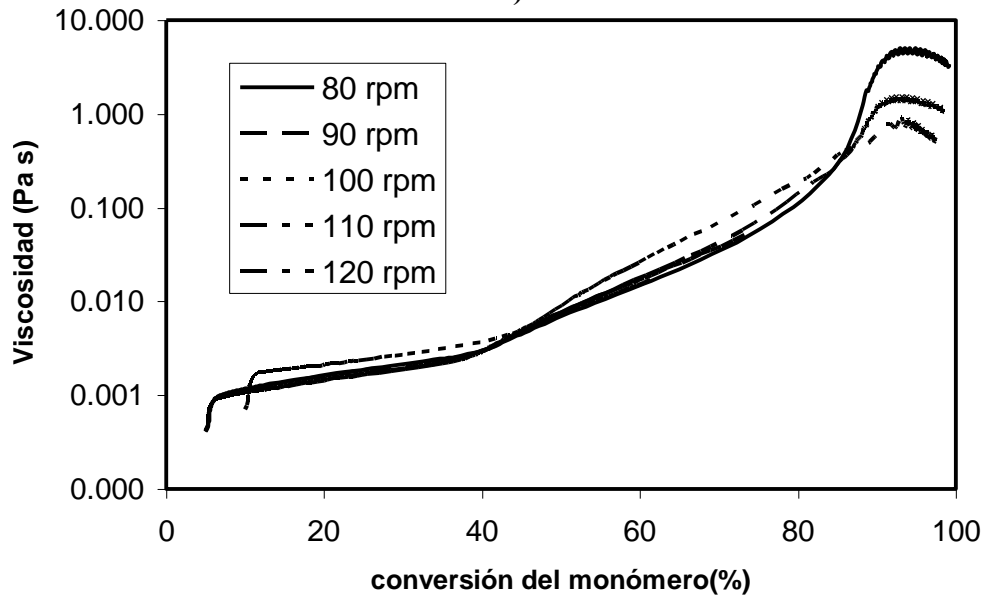
paso es menor, se debe al número de cámaras. La longitud de la cámara y el tiempo de residencia son directamente proporcionales.

Se observó que la conversión de monómero y el tiempo de residencia varían dependiendo de la configuración del husillo, debido a que cada elemento de la configuración tiene diferente número de cámaras y, por lo tanto, distintos flujos volumétricos.

La viscosidad es primordial en un extrusor. Al aumentar o disminuir la rapidez de rotación de los husillos, aumenta o disminuye el tiempo de residencia. Cuando la rapidez de rotación de los husillos es mayor, la viscosidad es menor debido a que la mezcla del monómero/polímero encuentra menor dificultad para fluir. En la Figura 4.1.6-a se observa que la menor rapidez de rotación de los husillos corresponde a la mayor viscosidad, mientras que la mayor rapidez (120 RPM) se observa a la menor viscosidad analizada. En la Figura 4.1.6-b se observa que al aumentar la cantidad de polímero aumenta la viscosidad y este efecto es más marcado que el efecto de configuración de los husillos.



a)



b)

Figura 4.1.6. Efecto de la rapidez de rotación de los husillos: a) viscosidad contra longitud equivalente, b) viscosidad contra conversión del monómero.

#### 4.2. Modelado de la cinética de hidrólisis no enzimática de celulosa y hemicelulosa

En lo que respecta al pretratamiento de residuos lignocelulósicos en extrusores de doble husillo corrotantes se analizaron tres casos, los cuales se pueden observar en la Tabla 4.2.1.

*Tabla 4.2.1. Casos modelados y analizados en esta tesis, en un extrusor de doble husillo corrotante*

CASO	RESIDUO	CARACTERISTICAS DEL PRETRATAMIENTO	TIPO DE HIDRÓLISIS	COMENTARIOS	REF.
1	Celulosa	Hidrólisis de celulosa combinando extrusión reactiva y tratamiento químico con ácido diluido.	Hidrólisis ácida con $H_2SO_4$	Se consideraron dos tipos de celulosa: fácilmente hidrolizable y difícilmente hidrolizable.	[17]
2	Álamo	Extracción de hemicelulosa combinando la extrusión reactiva y tratamiento químico alcalino.	Hidrólisis básica con NaOH.	Tratamiento alcalino para extraer la hemicelulosa y degradar la lignina.	[6]
3	Hemicelulosa extraída del álamo.	Hidrólisis de la hemicelulosa extraídas en el caso 2.	Hidrólisis ácida con $H_2SO_4$	Una vez extraída la hemicelulosa en el caso 2, ésta se hidroliza para producir xilosa y glucosa.	[61]

Una vez reproducidos los resultados obtenidos por Zagal et al.<sup>[5]</sup> se modificó el modelo para poder implementarlo para el caso del pretratamiento e hidrólisis de materiales lignocelulósicos, tal como se menciona en la sección 3.1. Se consideraron dos opciones para el modelado de la hidrólisis de celulosa y hemicelulosa:

- Existencia de dos tipos de celulosa, una celulosa fácilmente hidrolizable (con poca lignina) y una celulosa difícilmente hidrolizable (con mayor cantidad de lignina) y, por lo tanto, dos constantes de reacción diferentes. Este caso comprende al modelo propuesto por Young y Rowell<sup>[17]</sup>.
- Considerar que la hidrólisis se lleva a cabo directamente en la materia prima. Primero se extrae la hemicelulosa contenida en ella, por medio de un tratamiento alcalino para liberar la lignina y degradar la hemicelulosa. Después se hidroliza la hemicelulosa liberadas para finalmente obtener pentosas y hexosas, principalmente xilosa y glucosa. Lo anterior se lleva a cabo en dos procesos.

Para poder comparar los resultados obtenidos mediante la simulación del proceso de extrusión con resultados experimentales, primero se implementó el modelo presentado de Young y Rowell<sup>[17]</sup> por reactor operado por lotes (batch). Las condiciones de proceso a las que se llevó a cabo la simulación del reactor batch fueron las presentadas en la Tabla 4.2.2.

*Tabla 4.2.2: Condiciones de operación del sistema de degradación de celulosa con ácido sulfúrico en un reactor en lotes*

Temperatura	200 °C
Relación líquido Sólido	3
Concentración de ácido sulfúrico agregado	1%
Capacidad neutralizante de las cenizas	0.0272
Contenido inicial de celulosa	57%
Celulosa resistente	90%

El código de la simulación está basado en las ecuaciones cinéticas 3.3.7 a 3.3.16, utilizadas previamente por Saeman y Harris<sup>[3]</sup>. En las Figuras 4.2.1 y 4.2.2 se observa el efecto de la temperatura de operación sobre las concentraciones de celulosa degradada (en porcentaje en peso) y la glucosa producida a distintos tiempos de reacción. Se observa mayor porcentaje de celulosa degradada y glucosa producida a mayor temperatura, siendo 22.49 % (g de glucosas producidas/g de material lignocelulósico en base seca) el mayor porcentaje de glucosa producido a 230 °C y 0.75 minutos de tiempo



de residencia. Después, la glucosa comienza a degradarse en otros productos, como se observa en el mecanismo de la reacción presentado en la sección 3.3.

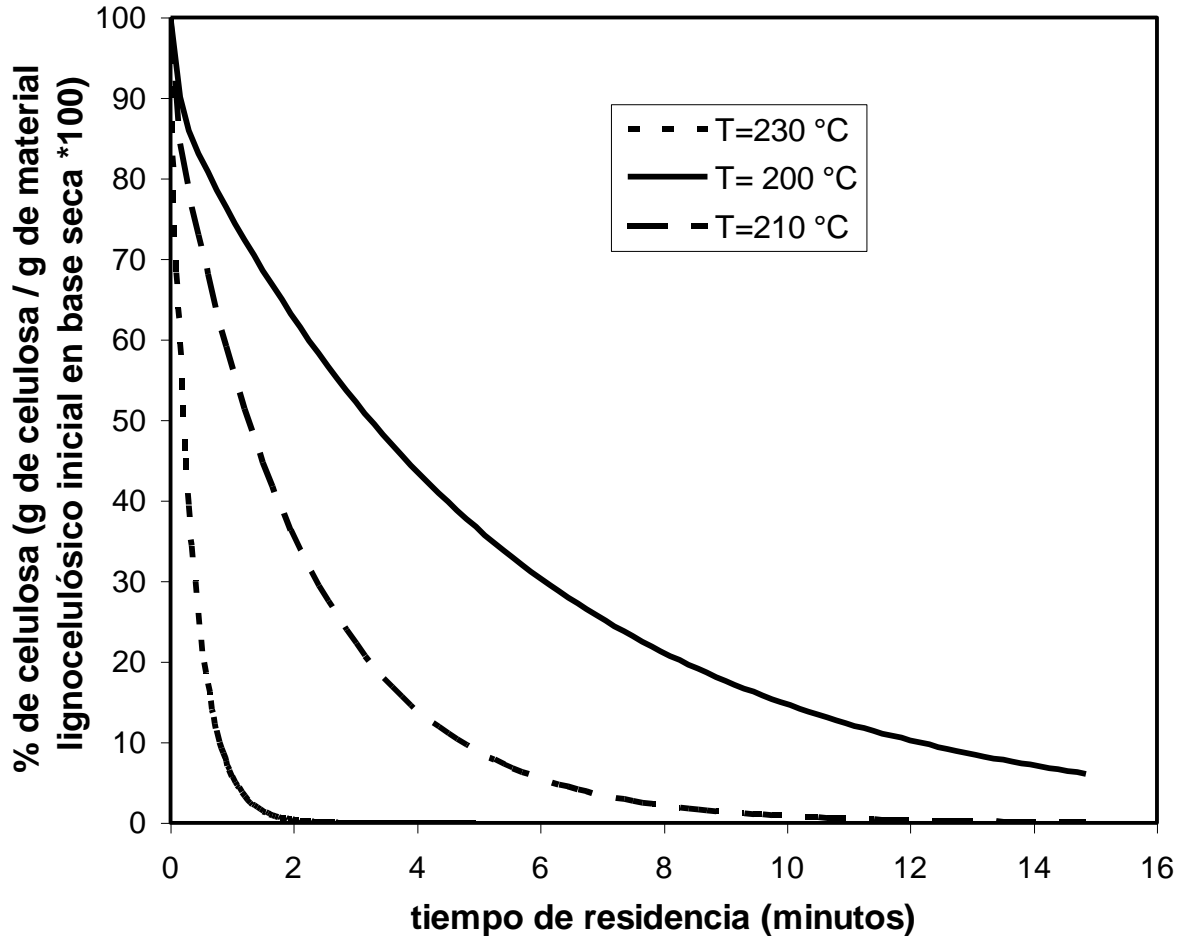


Figura. 4.2.1 Porcentaje de la celulosa con respecto al tiempo de la reacción a diferentes temperaturas de operación bajo las condiciones de la Tabla 4.2.2 en un reactor por lotes (batch), simulado en Scientist Micromath.

A mayor temperatura de reacción la producción de glucosa es mayor, pero a su vez ésta reacciona de forma inmediata, degradándose y obteniéndose distintos productos de descomposición, tales como levoglucosano y algunos disacáridos, como está considerado en el mecanismo de la sección 3.2.2. Al trabajar a temperaturas de 200 °C, o menores, la concentración de glucosa producida es menor, sin embargo, no se favorecen las

reacciones de descomposición de la glucosa y, por lo tanto, la degradación no se presenta tan rápidamente, como se observa en la Figura 4.2.2.

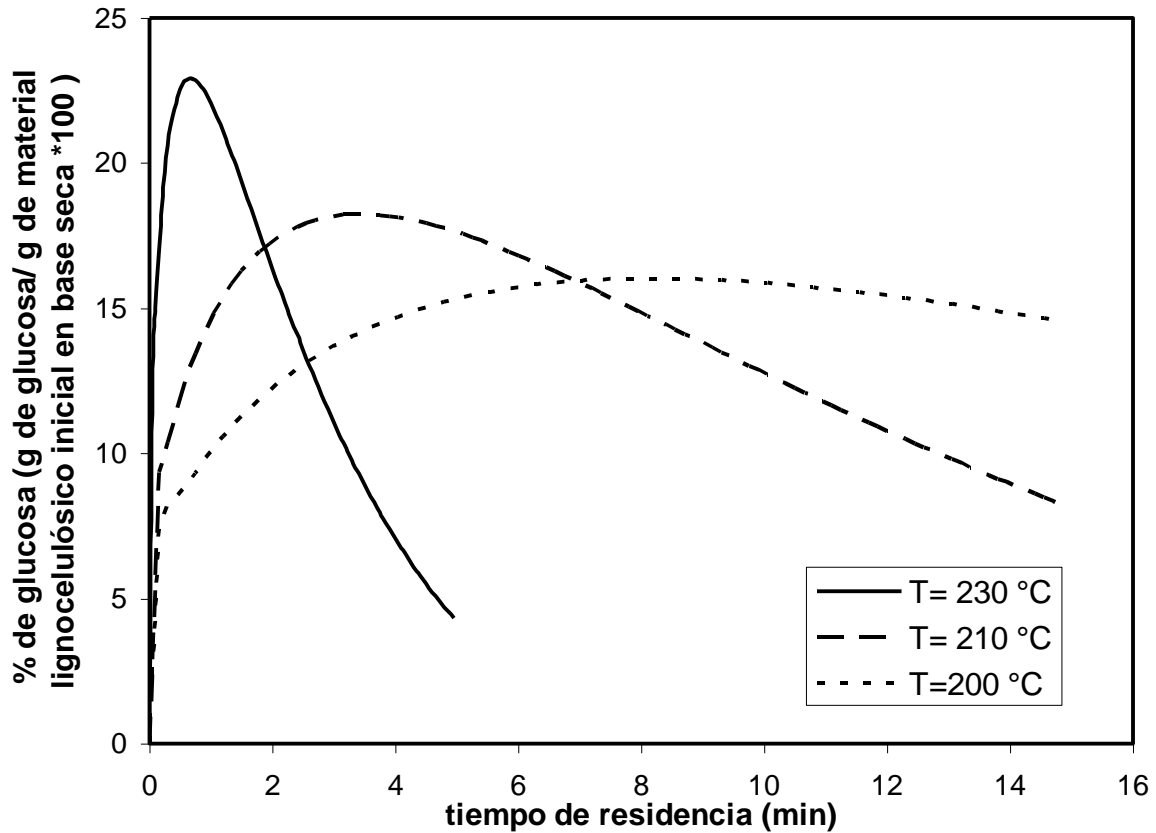


Figura. 4.2.2 Porcentaje de glucosa producida con respecto al tiempo de reacción a diferentes temperaturas de operación bajo las condiciones de la Tabla 4.2.2, en un sistema de reactor por lotes (batch) simulado en Scientist Micromath.

Young y Rowell<sup>[17]</sup> reportaron una simulación en lenguaje de programación “Basic”, en la cual utilizaron el mecanismo y ecuaciones de reacción planteadas en la sección 3.2. Las condiciones de operación a las que realizaron su simulación fueron 230 °C y una concentración de ácido sulfúrico en disolución de 0.8% en peso. De igual manera, bajo estas mismas condiciones se simuló el proceso por lotes en Scientist Micromath. En la Figura 4.2.3 se comparan los resultados obtenidos por Young y Rowell<sup>[17]</sup>, los resultados obtenidos en Scientist Micromath y los datos experimentales.

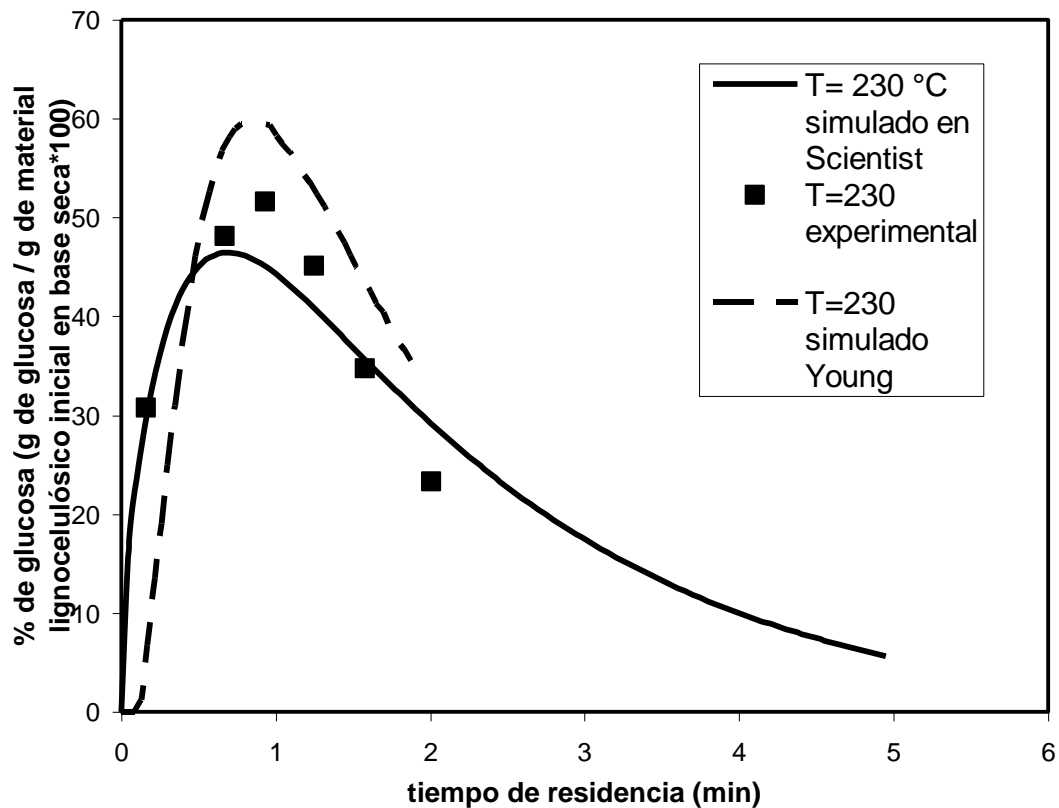


Figura 4.2.3 Comparación de los resultados obtenidos mediante la simulación en Scientist del modelo, los resultados de la simulación realizada de dicho modelo y los datos experimentales reportados por Young y Rowell<sup>[17]</sup> bajo las condiciones de operación de la Tabla 4.2.2.

Rigal et al.<sup>[6]</sup> han reportado datos experimentales de materiales lignocelulósicos pretratados e hidrolizados en extrusores de doble husillo corrotantes. En el modelo desarrollado por el sustentante de este trabajo en lenguaje de programación Fortran®, se tomó en cuenta una configuración de husillos similar a aquella reportada por Rigal para la extracción de hemicelulosa a partir del material lignocelulósico “Álamo” (*populus tremuloides*).

Para la implementación del modelo de simulación del extrusor se utilizó la configuración mostrada en la Figura 4.2.4. En la Figura 4.2.4, se utilizó el mismo código de referencia de los husillos de la Tabla 4.1.1. En este caso particular, se utilizaron 30 elementos.

<b>Número de elemento</b>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
<b>Código de referencia</b>	1	1	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8

<b>Número de elemento</b>	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
<b>Código de referencia</b>	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8

Figura 4.2.4 Configuración del husillo utilizado para el modelo de Young y Rowell<sup>[17]</sup>.

Las condiciones de operación del proceso se incluyen en la Tabla 4.2.3.

Tabla 4.2.3. Condiciones de operación del extrusor utilizadas para el modelo de Young y Rowell<sup>[17]</sup>

Temperatura inicial:	100, 150, 200 y 250 °C
Temperaturas del barril (zona 1):	100, 150, 200 y 250 °C
Temperaturas del barril (zona 2):	100, 150, 200 y 250 °C
Temperaturas del barril (zona 3):	100, 150, 200 y 250 °C
Temperaturas del barril (zona 4):	100, 150, 200 y 250 °C
Temperaturas del barril (zona 5):	100, 150, 200 y 250 °C
Temperaturas del barril (zona 6):	100, 150, 200 y 250 °C
Flujo de alimentación:	10 galones/ minuto
Velocidad de los husillos:	40 RPM
Presión de alimentación:	2 atmósferas
# de cámaras:	29

Al implementar el modelo y realizar la simulación bajo las condiciones mencionadas en la Tabla 4.2.3 se realizó un análisis de la temperatura del barril, observando el efecto sobre la concentración de la celulosa al aumentar el tiempo. De acuerdo con la gráfica de la Figura 4.2.5, la temperatura de operación es primordial en la hidrólisis de hemicelulosa, ya que a mayores temperaturas la degradación total de la celulosa se presenta en un menor tiempo.

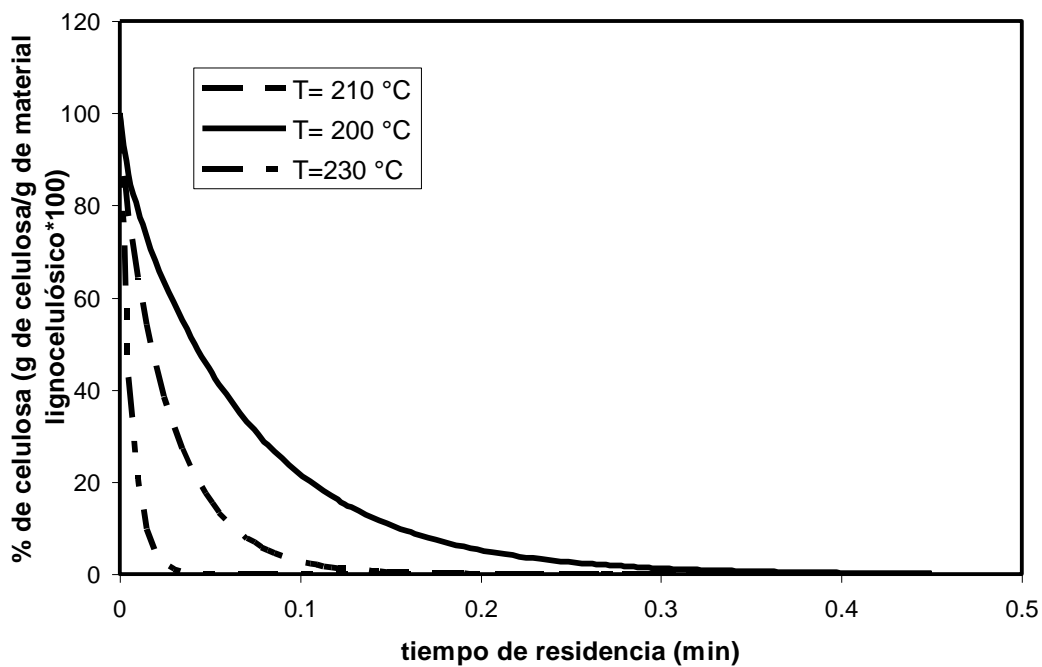


Figura 4.2.5 Porcentaje de celulosa con respecto al tiempo de residencia, a diferentes temperaturas, bajo las condiciones de la Tabla 4.2.3.

En la producción de glucosa, se observa un comportamiento similar al obtenido por Young y Rowell<sup>[6]</sup>. Sin embargo, los porcentajes de glucosa producida en el extrusor (g de glucosa producida/g de material lignocelulósico inicial en base seca) son menores y se obtienen mayores concentraciones de productos de descomposición (ver Figura 4.2.6), tales como levoglucosano, glucósidos y disacáridos.

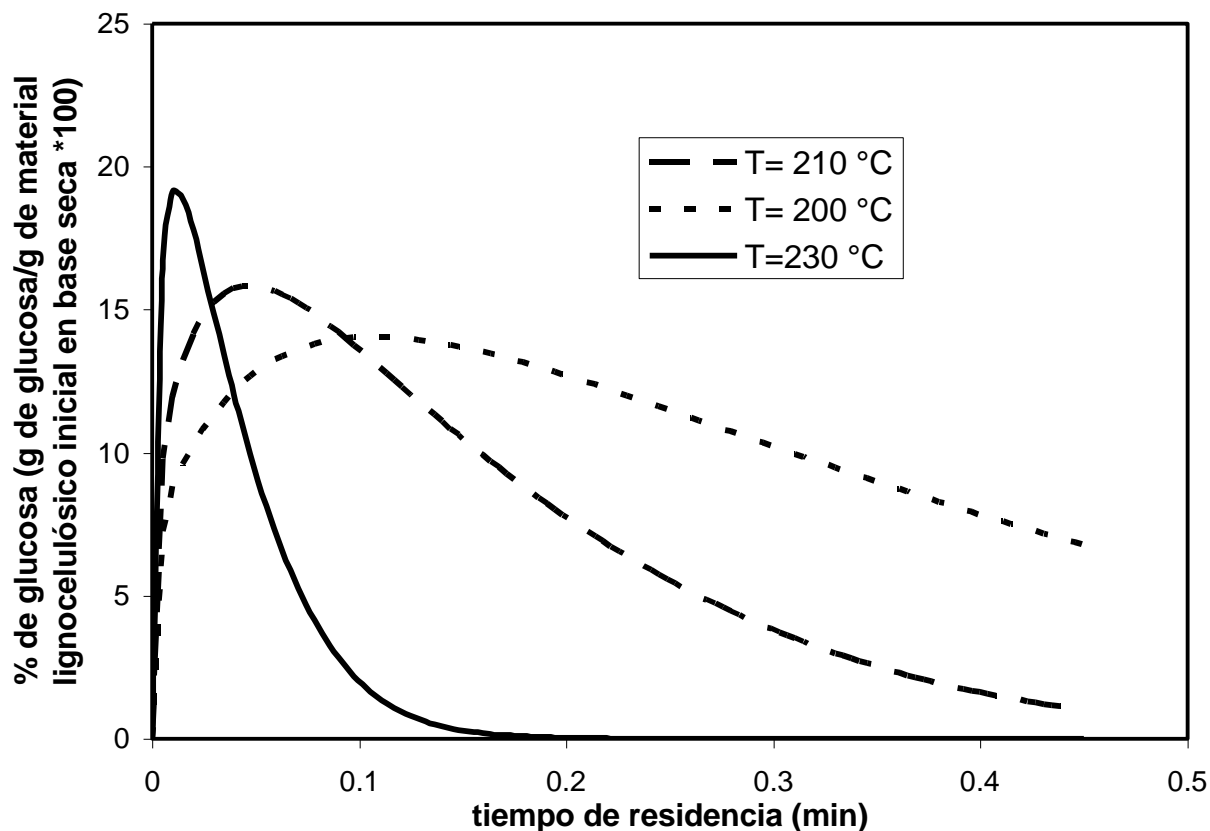


Figura 4.2.6. Porcentaje de glucosa producida con respecto al tiempo de residencia, a diferentes temperaturas de operación, bajo las condiciones de la Tabla 4.2.3.

Una ventaja experimental de utilizar un extrusor es que los tiempos de residencia son marcadamente menores que los que se presentan en el proceso por lotes. En las Figuras 4.2.7, 4.2.8 y 4.2.9 se presenta una comparación, en cuanto a la celulosa degradada, entre los procesos llevados a cabo en un reactor por lotes y en un extrusor.

En el primer caso (Figura 4.2.7) la degradación de celulosa se presenta en 2 minutos y en el caso del extrusor se presenta a 0.5 minutos.

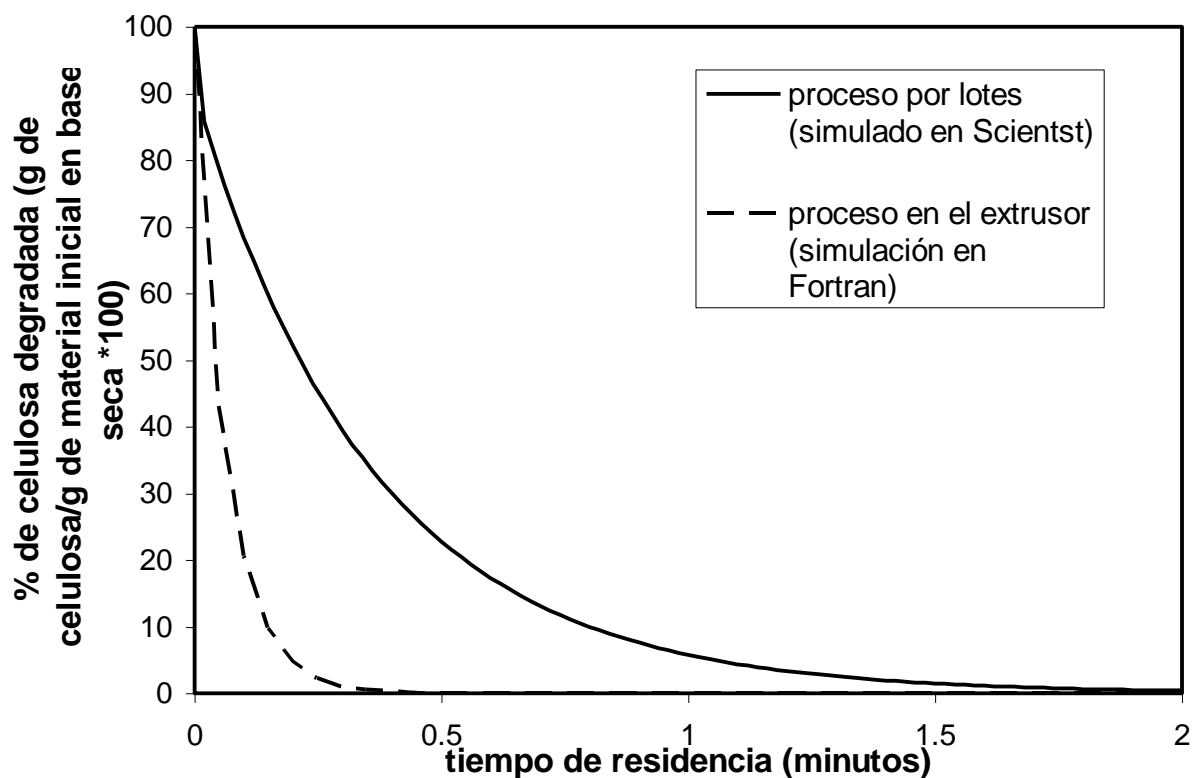


Figura 4.2.7. Porcentaje de celulosa degradada con respecto al tiempo de residencia bajo las condiciones de la Tabla 4.2.3. Comparación del proceso en un reactor por lotes (batch) y el modelo implementado en el presente trabajo.

Para el caso de los subproductos, se observa un comportamiento similar al de la degradación de celulosa, en donde cada uno de los subproductos en un determinado tiempo de residencia alcanza su concentración máxima en un tiempo menor a un minuto, para después descomponerse en otros productos. El levoglucosano es producido en un tiempo de residencia mayor en el proceso por lotes que el necesario en un proceso de extrusión, ya que éste último considera una serie de reactores con agitación continua, por lo que se favorece la reacción inversa, como se observa en la Figura 3.3.1 de la sección 3.3.

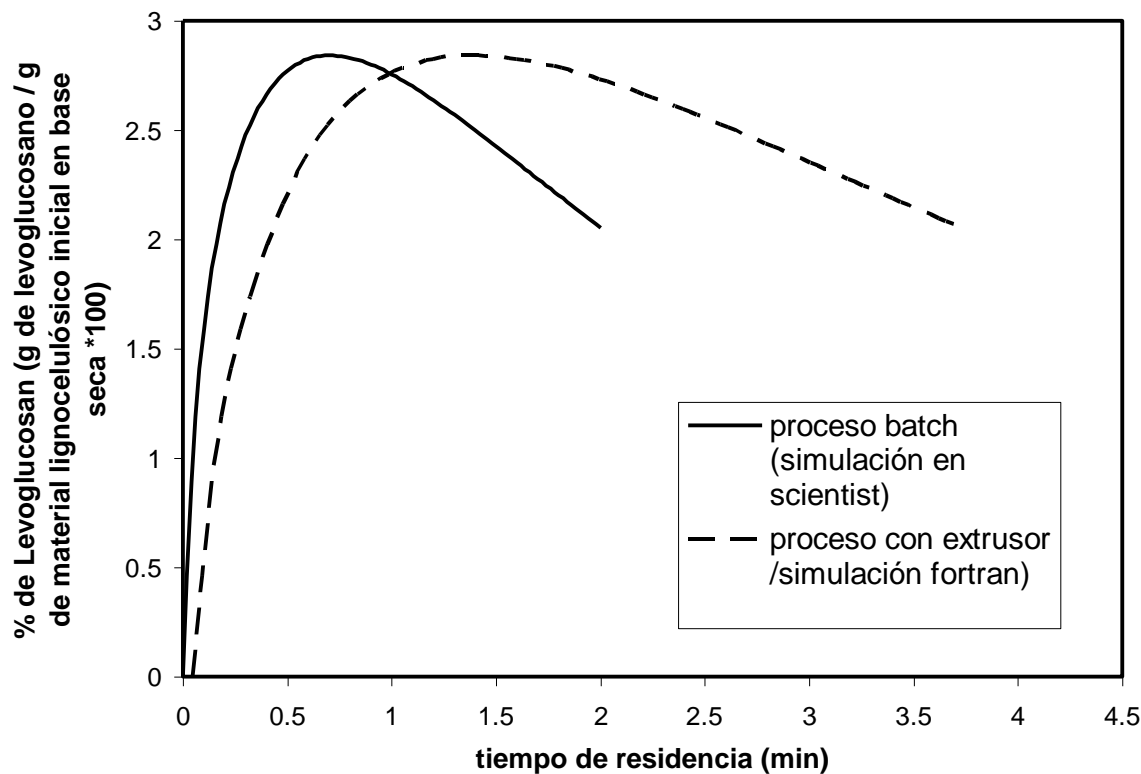


Figura 4.2.8. Porcentaje de levoglucosano con respecto al tiempo de residencia bajo las condiciones de la Tabla 4.2.3. Comparación del proceso en un reactor por lotes (batch) y el modelo implementado en el presente trabajo.

La producción de disacáridos bajo las condiciones del sistema de la Tabla 4.2.3, como se presenta en la Figura 4.2.9, se realiza en menor tiempo en el proceso de extrusión que en la operación por lotes. El proceso por lotes requiere 2 minutos, mientras que el proceso de extrusión requiere de 1.5 minutos. Entre mayor sea el tiempo de residencia en el extrusor, se favorece la reacción inversa para producir glucosa y la reacción de los disacáridos para producir glúcidos, tal y como se muestra en el Diagrama 3.3.1 de la sección 3.2. Lo anterior se debe a que la estructura química de los disacáridos les permite reaccionar a través del enlace éter entre sus dos unidades monoméricas y, por lo tanto, formar nuevos productos.



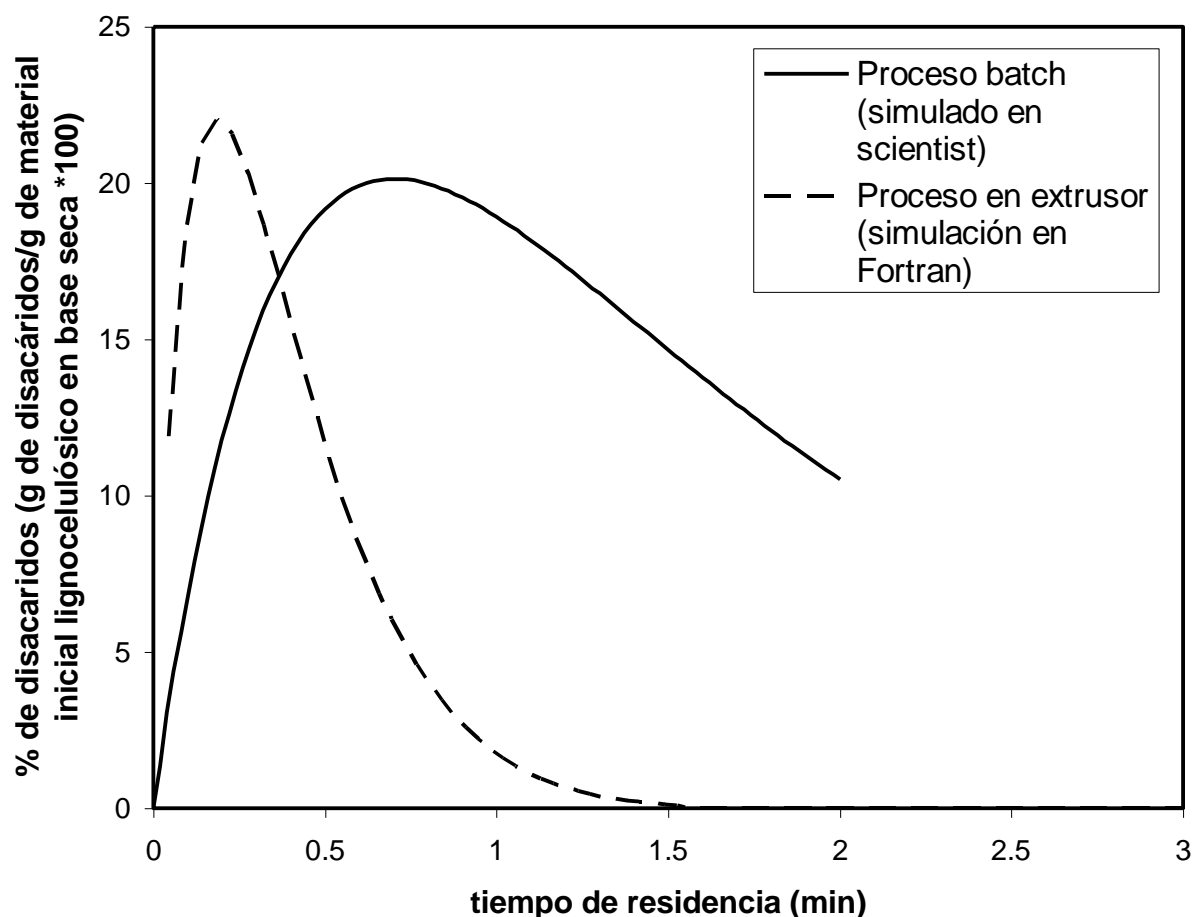


Figura 4.2.9. Porcentaje de disacáridos con respecto al tiempo de residencia bajo las condiciones de la Tabla 4.2.3. Comparación del proceso en un reactor por lotes (batch) y el modelo implementado en el presente trabajo.

### 4.3. Modelado de la cinética de extracción de hemicelulosa en medio alcalino

También se modificó el modelo de Zagal et al.<sup>[5]</sup> para el caso de extracción de hemicelulosa en medio alcalino. En las ecuaciones 3.5.3, 3.5.4, 3.5.5 y 3.5.6 de la sección 3.5 se planteó un modelo cinético para el pretratamiento de materiales lignocelulósicos en condiciones alcalinas. Se revisó el estudio de Rigal et al.<sup>[6]</sup> para la extracción de hemicelulosa a partir del “Álamo” (*populus tremuloides*) en un extrusor de doble husillo corrotante. Para poder comparar los resultados experimentales con los obtenidos con nuestro modelo se consideraron la geometría y las condiciones de proceso reportadas por Rigal et al.<sup>[6]</sup>, las cuales se presentan a continuación, en la Tabla 4.3.1.

Tabla 4.3.1 Configuración del extrusor usado por Rigal et al.<sup>[6]</sup> para la extracción de hemicelulosa de “álamo”

Zona de calentamiento	A		B		C		D		E		F		G	
Paso (Pitch (mm))	66	50	33	25		33	33	25		33	33	25	-25	25
Longitud (mm)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Los resultados experimentales fueron obtenidos en un extrusor con siete zonas de calentamiento, incluyendo el dado. Sin embargo, en el modelo desarrollado en este trabajo, sólo se consideran seis zonas, por lo que la zona del dado no se tomó en cuenta.

La configuración del extrusor que se utilizó en el modelo incluye un pitch de 60 mm en lugar de 66 mm, como lo reportan Rigal et al.<sup>[6]</sup> y 28 mm para los de 33 mm. En la Tabla 4.3.2 se muestra la forma en que se definió la configuración de husillos en nuestro modelo.

La configuración de la Tabla 4.3.2. se definió con los elementos usados en el modelo de Zagal et al.<sup>[5]</sup>, con el código de referencia definido en la Tabla 4.1.1., y utilizando una longitud de flecha del extrusor de 871 mm. Si bien es cierto que la longitud de flecha del extrusor usada por Rigal et al.<sup>[6]</sup> fue de 1400 mm, se usó la configuración de Zagal et al.<sup>[5]</sup> más aproximada a la de Rigal et al.<sup>[6]</sup>, en la cual se consideran 14 elementos, todos ellos con una longitud de 100 mm y con tamaños de paso (“pitch”) de 66, 50, 33 y 25 mm. La razón de usar una configuración aproximada, y no la real, fue que el código usado estaba basado en el modelo de Zagal et al.<sup>[5]</sup>, y esa parte del código no fue modificada porque en ese entonces no se tenía la habilidad y experiencia suficientes para hacerlo. Nuestro énfasis fue en modificar el modelo cinético asociado al pretratamiento del residuo y la hidrólisis de los polímeros naturales contenidos en el residuo lignocelulósico.

Tabla 4.3.2 Configuración aproximada utilizada para modelar el sistema de Rigal et al.<sup>[6]</sup>

<b>Número de elemento</b>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
<b>Código de referencia</b>	1	1	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8

<b>Número de elemento</b>	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
<b>Código de referencia</b>	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8

El material lignocelulósico usado por Rigal et al.<sup>[6]</sup> es álamo (*populus tremuloides*). La composición de este material se reporta en la Tabla 4.3.3.

Tabla 4.3.3. Características del álamo de Rigal et al.<sup>[6]</sup>

<b>Componente</b>	<b>g por 100 g de material seco</b>
Extractos de etanol/tolueno	2.65
Extractos de etanol	0.45
Extractos de agua caliente	1.93
Total de extractos	5.03
Lignina	17.67
Holocelulosa	81.72
Total	104.42
Alfa celulosa	44.92
Hemicelulosa	36.80
Pentosas	17.82
Grado de polimerización de la Celulosa	1350
Cenizas	0.19

En la Tabla 4.3.4 se presentan las condiciones de operación del extrusor usado por Rigal et al.<sup>[6]</sup>

La concentración en peso inicial de lignina fue de 17.67 gramos por cada 100 gramos de material seco y 36.80 gramos de hemicelulosa por cada 100 gramos de material seco. Las temperaturas a las que se llevó a cabo el proceso fueron 50, 73 y 87 °C. Los resultados de la experimentación de Rigal et al.<sup>[6]</sup> se presentan en la Tabla 4.3.5.

Tabla 4.3.4. Condiciones de operación del extrusor para la extracción de hemicelulosa

Temperatura inicial ( $T_0$ en °C):	53, 70, 87
Rapidez de los husillos (RPM):	120
Presión en la Alimentación (atm):	2
Concentración de NaOH inyectada:	4,5,6,7

En la Tabla 4.3.5 se comparan los resultados experimentales del proceso en extrusor reportado por Rigal et al.<sup>[6]</sup> con los resultados calculados con nuestro modelo. En el caso de concentraciones de disolución de hidróxido de sodio mayores al 4 % (en peso), el porcentaje de hemicelulosa extraída (g de hemicelulosa extraída/ g de material lignocelulósico inicial en base seca\*100) calculado con el modelo es mayor que los resultados experimentales (tal como se presenta en los experimentos 1, 2, 4 y 5), mientras que cuando la concentración de la disolución es menor al 4 % el porcentaje de hemicelulosa extraída calculados con el modelo es menor. La cinética del modelo está descrita con las ecuaciones 3.3.17, 3.3.18 y 3.3.21 de la sección 3.3.

Tabla 4.3.5. Condiciones de operación en el extrusor utilizado por Rigal et al.<sup>[6]</sup> y comparación con resultados experimentales y calculados con nuestro modelo

Experimento	% NaOH (en peso)	Temperatura (°C)	% de hemicelulosa extraída (g de HC/100 g de material seco)	
			Reportadas por Rigal et al. <sup>[6]</sup>	Obtenidas a partir del modelo
1	5	70	12.3	17.28
2	7	70	11.9	20.60
3	3	70	9	3.48
4	6	53	5.4	19.93
5	6	87	12.4	20.35
6	4	53	7.7	7.48
7	4	87	9.0	8.89

Con el fin de corroborar los resultados obtenidos en la implementación del modelo del presente trabajo, se compararon dichos resultados con más datos experimentales reportados por Rigal et al.<sup>[6]</sup>, quienes realizaron un estudio de los factores de mayor influencia en la extracción de hemicelulosa del álamo en un extrusor de doble husillo corrotante. La configuración que reporta Rigal et al.<sup>[6]</sup> es la mencionada anteriormente en la Tabla 4.3.2. Las condiciones de operación se presentan en la Tabla 4.3.6. El porcentaje de extracción de hemicelulosa (g de hemicelulosa/ g de material en base seca\*100) reportados por Rigal et al.<sup>[6]</sup> y los resultados calculados con el modelo, se reportan en la Tabla 4.3.6. Los resultados simulados a menor alimentación de hidróxido de sodio (1%, 2%, 3% ,4%) son los que presentan mayor discrepancia con respecto a los datos experimentales, mientras que los resultados obtenidos a concentraciones de hidróxido de sodio mayores a 5% presentan mayor concordancia. Lo anterior podría atribuirse al error experimental reportado por Rigal et al.<sup>[6]</sup>, a imprecisión en la estimación de los parámetros cinéticos (ecuaciones 3.3.17, 3.3.18 y 3.3.21 de la sección 3.3), o ambos.

*Tabla 4.3.6. Experimentos de Rigal et al.<sup>[6]</sup> y comparación con cálculos basados en nuestro modelo*

<b>Experimento</b>	<b>T (°C)</b>	<b>NaOH</b>	<b>QI (kg/h)</b>	<b>Qs(kg/h)</b>	<b>Qtotal</b>	<b>L/S</b>	<b>Rapidez de los husillos (RPM)</b>	<b>% de hemicelulosa extraída obtenida a partir de experimentos</b>	<b>% de hemicelulosa obtenida a partir del modelo</b>
1	50	5	26.5	2.2	28.7	12.0454545	124	10.5	10.82968
2	70	5	26.5	2.2	28.7	12.0454545	124	12.4	11.99429
3	40	5	27.5	2.2	29.7	12.5	124	8.6	10.19327
4	60	5	35.5	2.2	37.7	16.1363636	124	11	12.5975
5	50	5	17.5	2.2	19.7	7.95454545	124	11.3	10.79903
6	60	5	17.5	2.2	19.7	7.95454545	124	11.9	11.39827
7	50	5	36.5	2.2	38.7	16.5909091	175	10.1	9.761619

Rigal et al.<sup>[6]</sup> también reportaron resultados experimentales de concentración de hemicelulosa a distintas temperaturas de operación bajo las condiciones de operación de la Tabla 4.3.4, con la configuración de husillos de la Tabla 4.3.2.

*Tabla 4.3.7 Condiciones de operación del extrusor de Rigal et al.<sup>[6]</sup> Efecto de temperatura*

Temperatura de operación (T en °C):	40,50,60 70
Velocidad de los husillos (RPM):	124
Presión en la Alimentación (atm):	2
Concentración de NaOH inyectada:	5 %
Flujo másico de sólidos	2.2 kg/h

En la Figura 4.3.1 se presenta el efecto que tienen la temperatura y el flujo másico del líquido en la concentración de hemicelulosa extraída. Se observa que es más marcado el efecto del flujo de líquidos que el de la temperatura. También se observa buena concordancia entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo.

La discrepancia observada entre resultados experimentales y calculados se debe principalmente a que la configuración de los husillos utilizada para generar los cálculos fue una aproximación a la utilizada por Rigal et al.<sup>[6]</sup> (Tabla 4.3.1), en la cual los tamaños de paso de los elementos del extrusor utilizado fueron 66, 33 y 25 mm. En el modelo implementado en el presente trabajo, no se modificó la opción de modelar con elementos con dichos tamaños de paso (Tabla 4.3.1), por lo que se optó por utilizar elementos con tamaño de paso de 60 y 28 mm, respectivamente. En las gráficas de las Figuras 4.1.5 a), b) y c) de la sección 4.1, se observó que entre mayor sea el tamaño de paso de los elementos del extrusor, los tiempos de residencia y las conversiones son menores.

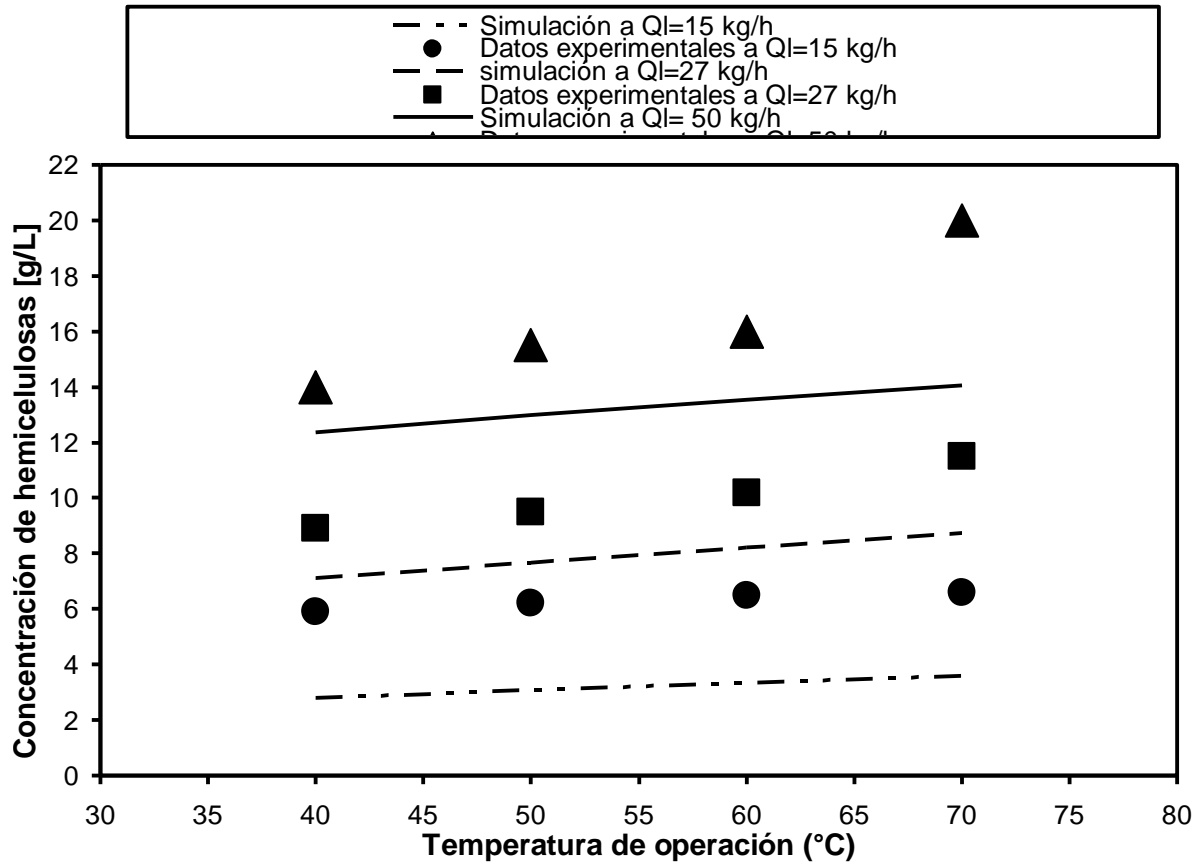


Figura 4.3.1 Efecto de temperatura y flujo en concentración de hemicelulosa extraída. Comparación entre datos experimentales de Rigal et al.<sup>[6]</sup>

Otra variable de operación importante en este sistema es el tiempo de residencia, el cual depende de la rapidez de rotación de los husillos, y del flujo total de materia a través del extrusor. En la Figura 4.3.2 se presenta el efecto de la rapidez de rotación de los husillos sobre el tiempo de residencia. Como se explicó en la sección 4.1, el tiempo de residencia es inversamente proporcional a la rapidez de rotación de los husillos. Se observa en la Figura 4.3.2 que es muy buena la concordancia entre los datos experimentales y los cálculos del modelo.

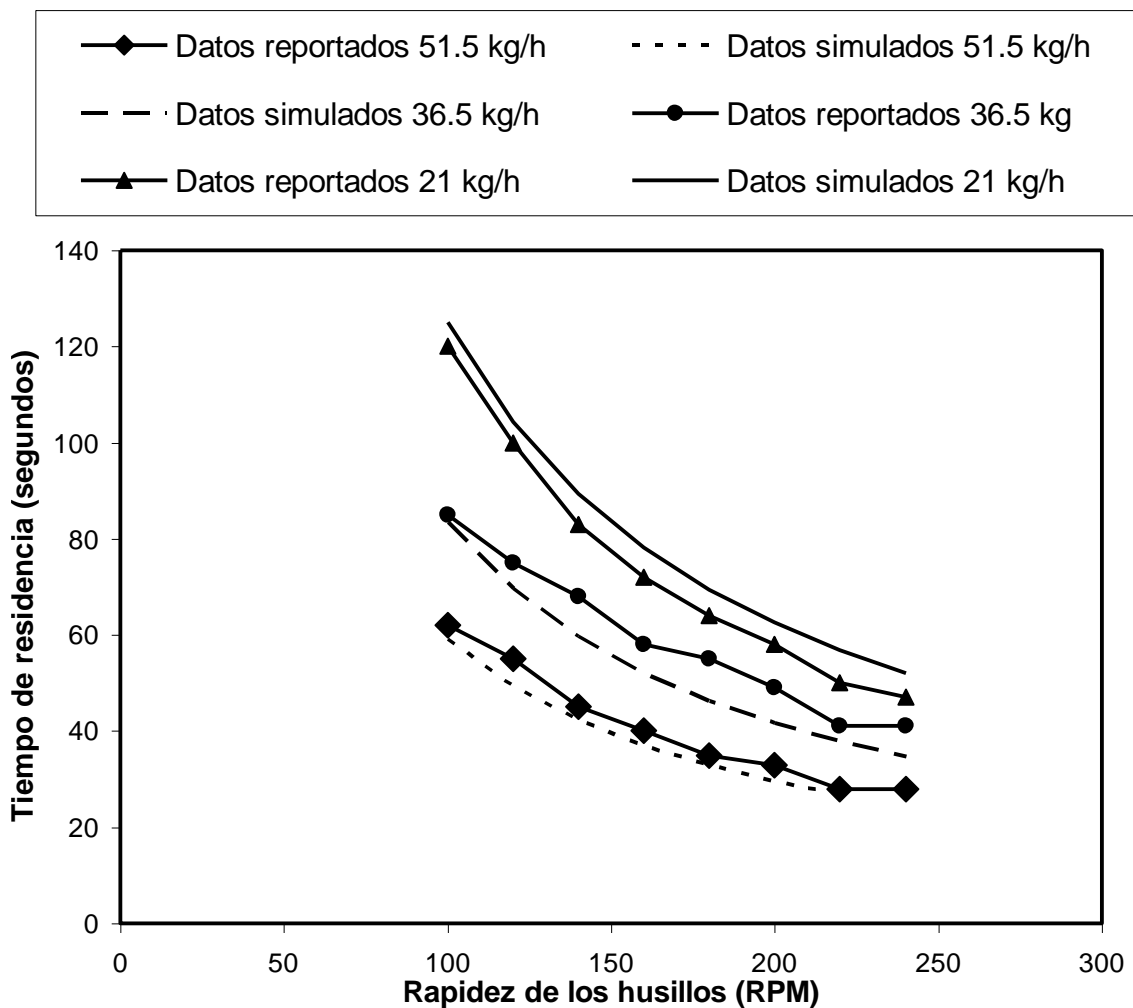


Figura 4.3.2 Comparación entre tiempos de residencia reportados por Rigal et al.<sup>[6]</sup> y los calculados con el modelo bajo las condiciones de operación de la Tabla 4.3.7, variando el flujo másico de sólidos.

Rigal et al.<sup>[6]</sup> intentaron optimizar el proceso de extracción de hemicelulosa a partir de álamo (*populus tremuloides*) con pretratamiento alcalino en un extrusor de doble husillo corrotante, usando una metodología de diseños experimentales factoriales y superficies de respuesta cuadráticas. Esa metodología es útil cuando no se cuenta con un modelo mecanístico fundamental. No obstante, las superficies de respuesta calculadas a partir de los resultados experimentales de Rigal et al.<sup>[6]</sup> son útiles para evaluar el desempeño de nuestro modelo. Rigal et al.<sup>[6]</sup> reportaron 3 gráficas de superficies de respuesta, en las que analizaron el efecto de la concentración de NaOH y la temperatura, el efecto combinando



del flujo másico y flujo másico de líquidos, y el efecto combinado de rapidez de rotación de los husillos y el flujo másico de líquidos (Figuras 4.3.3, 4.3.4 y 4.3.5). En dichas Figuras, se graficaron curvas obtenidas a partir de datos experimentales reportados por Rigal et al.<sup>[6]</sup>, en las cuales el área generada por cada una de ellas representa un intervalo de valores de % de hemicelulosa extraída (g de hemicelulosa extraída/g de material lignocelulósico inicial en base seca\* 100). En las Figuras 4.3.3, 4.3.4 y 4.3.5 el número colocado entre paréntesis es un número de referencia para que en las Tablas 4.3.8-a, 4.3.8-b y 4.3.8-c se observen, respectivamente, las condiciones de operación, el intervalo de % de hemicelulosa extraída, reportado experimentalmente por Rigal et al.<sup>[6]</sup> bajo las condiciones de operación de cada caso, y el valor obtenido con nuestro modelo. Esto, se realizó con el fin de determinar si los resultados obtenidos con el modelo caen dentro de las curvas de superficie reportadas por Rigal.

En la Figura 4.3.3 se presenta una gráfica con curvas de % de hemicelulosa extraída en función de la concentración de la concentración de NaOH y de la temperatura de operación. Las condiciones de operación utilizadas y los resultados obtenidos con el modelo se presentan en la Tabla 4.3.8-a. Se realizaron simulaciones a diferentes concentraciones de disolución de NaOH, y a diferentes temperaturas.

Los resultados experimentales de Rigal et al.<sup>[6]</sup>, indican que a una mayor temperatura y mayor concentración de NaOH, el % de hemicelulosa extraída es mayor. En la Figura 4.3.3 y la Tabla 4.3.8-a se observa que los resultados obtenidos con el modelo presentan buena aproximación cuando se utiliza una concentración de disolución de NaOH mayor a 5%, como es el caso de los resultados obtenidos al simular una concentración del 6%, en donde el % de hemicelulosa extraída se encuentra en un intervalo de 12% al 16%, cuando estos valores están dentro de las curvas de 12% y 14%. En el caso de los resultados simulados a condiciones por debajo del 5% de concentración de NaOH hay una mayor variación, siendo el único resultado aceptable el obtenido cuando se simuló con una concentración de NaOH de 4% y una temperatura de 45 °C, en el cual el % de degradación de hemicelulosa fue de 3.40 % (g de hemicelulosa extraída/g de material lignocelulósico en base seca) y que se encuentra dentro de la curva experimental del 4%.

Esto se debe a que para obtener la constante cinética de degradación de la lignina (Tabla 3.3.1-a de la sección 3.3), se realizó una regresión lineal con datos experimentales obtenidos a concentraciones de NaOH mayores al 5% , por lo que los resultados a concentraciones de NaOH menores al 5% son menos confiables.

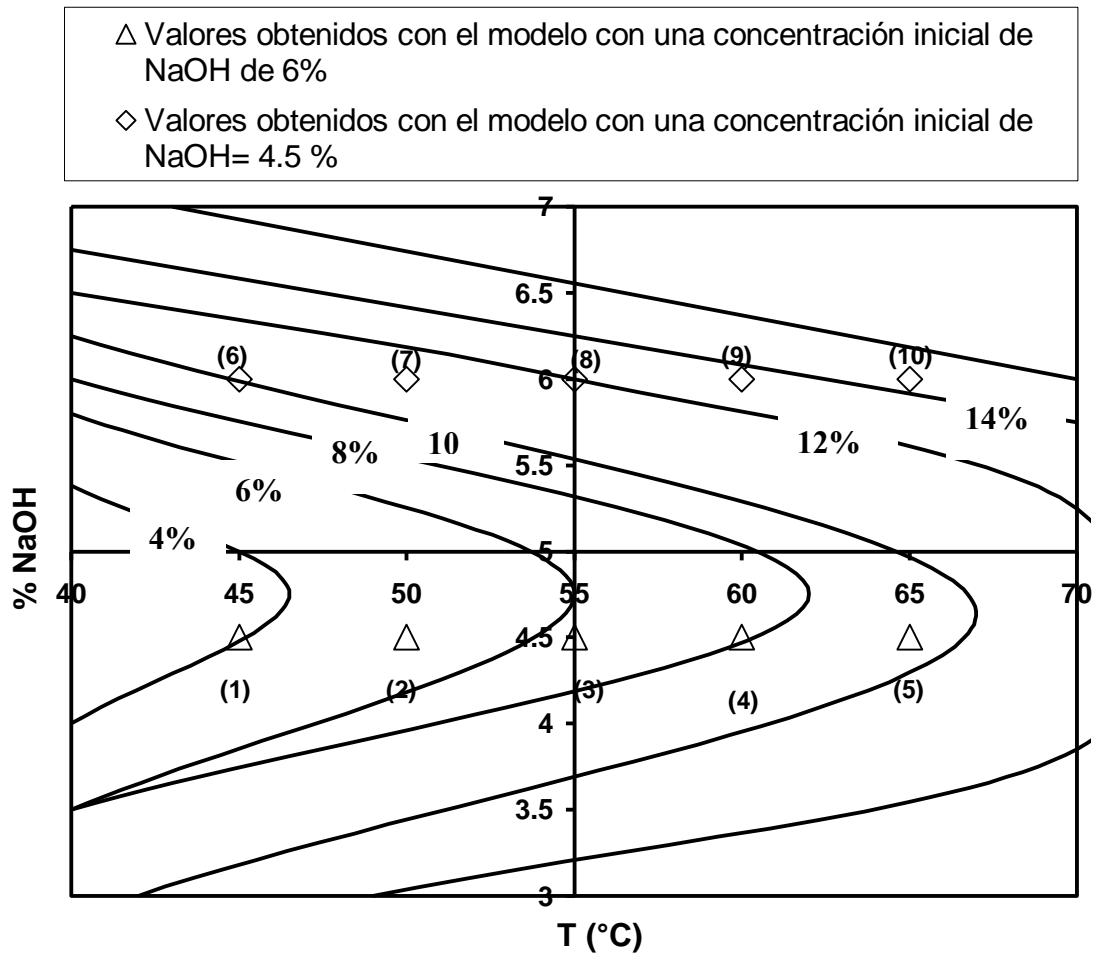


Figura 4.3.3 Comparación del % de extracción de hemicelulosa reportado por Rigal et al.<sup>[6]</sup> y el obtenido con el modelo planteado en el presente trabajo, analizando el efecto de la concentración de disolución de NaOH y la temperatura de operación a, 124 rpm y una relación líquido sólido L/S = 20.

Tabla 4.3.8-a Condiciones de operación y resultados de % de hemicelulosa reportadas por Rigal et al.<sup>[6]</sup>. Comparación con predicciones del modelo

Numero de referencia	Rapidez de los husillos (RPM)	Flujo másico de líquido (kg/h)	Flujo másico de sólidos (kg/h)	% en peso de NaOH	Temperatura de operación (°C)	Intervalo de % de hemicelulosa extraída de acuerdo a las curvas experimentales reportadas	% de hemicelulosa extraída obtenidas mediante el modelo
1	175	32.5	3	4.5	45	4-6	3.40
2	175	32.5	3	4.5	50	4-6	3.56
3	175	32.5	3	4.5	55	6-8	4.02
4	175	32.5	3	4.5	60	8-10	5.12
5	175	32.5	3	4.5	65	8-10	7.51
6	175	32.5	3	6	45	10-12	12.37
7	175	32.5	3	6	50	10-12	13.63
8	175	32.5	3	6	55	12-14	14.3
9	175	32.5	3	6	60	12-14	14.87
10	175	32.5	3	6	65	14-16	15.10

En la Figura 4.3.4 se presenta un gráfica similar a la de la Figura 4.3.3., con la diferencia de que en este caso se analizan el flujo másico de líquidos ( $Q_l$ ) y el flujo másico de sólidos ( $Q_s$ ), lo cual está relacionado ampliamente con la relación líquido/sólido (L/S). Las condiciones de operación utilizadas y los resultados obtenidos con el modelo se presentan en la Tabla 4.3.8 b.

A mayor flujo másico de sólidos hay mayor extracción de hemicelulosa. Sin embargo, al haber una mayor cantidad de material sólido también es necesario que haya mayor cantidad de líquido para que la relación líquido/sólido sea mayor y, por lo tanto, haya mejor solubilidad del material lignocelulósico y sea posible una mayor extracción de hemicelulosa. Se observa en la Figura 4.3.4, que hay buena concordancia entre resultados experimentales y predicciones del modelo, particularmente en el efecto de flujo másico de 3.5 kg/h.

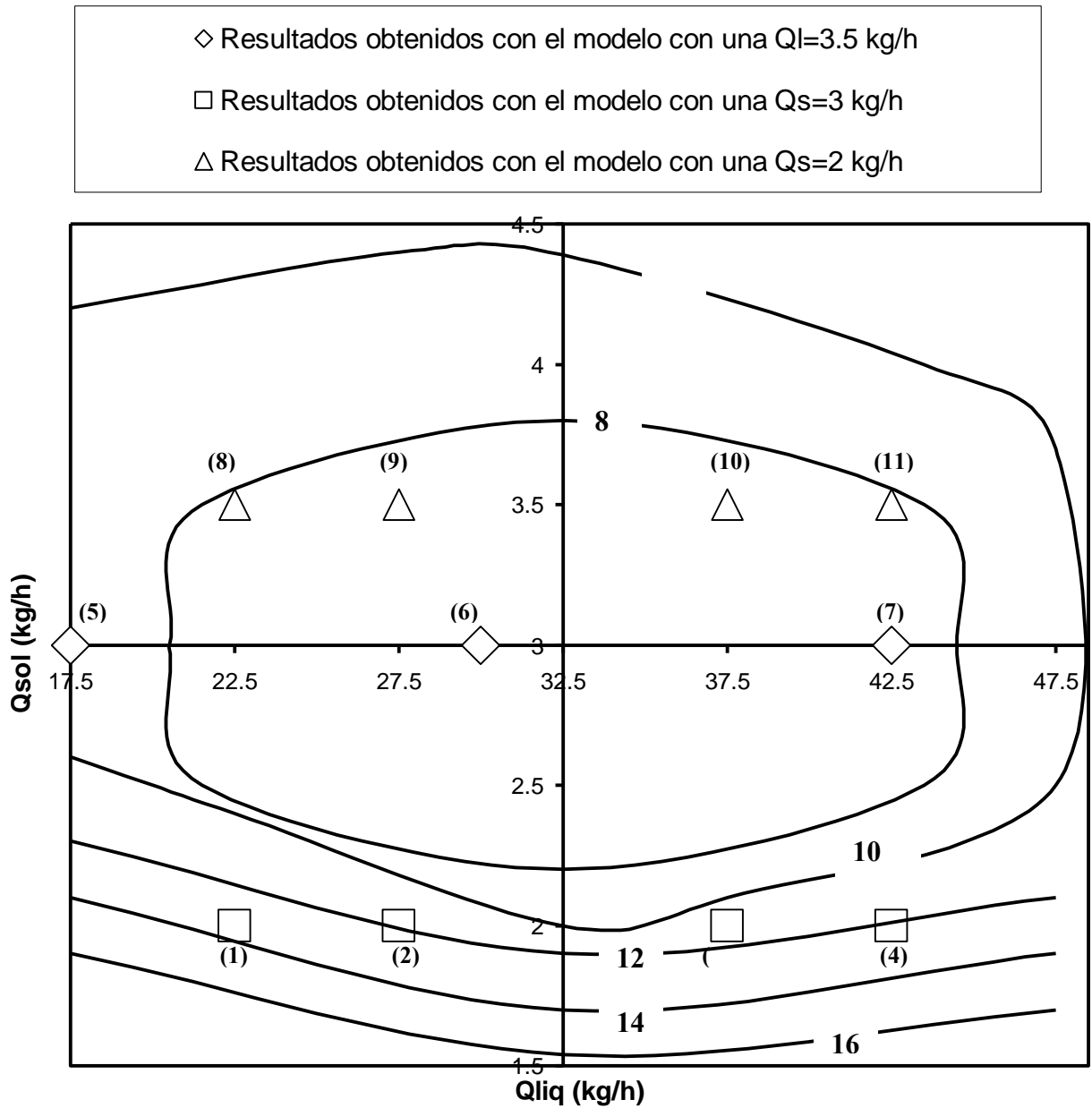


Figura 4.3.4. Superficie de respuesta de extracción de hemicelulosa con flujo másico de sólidos y flujo másico de líquidos como respuestas, a 55 °C, 175 rpm y una concentración de NaOH = 5% en peso.

*Tabla 4.3.8-b Condiciones de operación reportadas por Rigal et al.<sup>[6]</sup> para el análisis del efecto del flujo másico de líquido y el flujo másico de sólidos con una rapidez de rotación de los husillos de 175 rpm, una temperatura de operación de 55 °C y 5 % en concentración de NaOH. Comparación con el modelo*

<b>Numero de referencia</b>	<b>Flujo másico de líquido (kg h<sup>-1</sup>)</b>	<b>Flujo másico de sólidos (kg h<sup>-1</sup>)</b>	<b>Intervalo de % de hemicelulosa extraída de acuerdo a las curvas experimentales reportados</b>	<b>% de hemicelulosa extraída obtenida mediante el modelo</b>
1	22.5	2	12-14	9.67
2	27.5	2	10-12	9.95
3	37.5	2	10-12	10.87
4	42.5	2	10-12	10.72
5	17.5	3	8-10	11.10
6	25	3	8	5.83
7	42.5	3	8	6.67
8	22.5	3.5	8-10	8.11
9	27.5	3.5	8	8.28
10	37.5	3.5	8	8.61
11	42.5	3.5	8	8.67

Otro caso analizado fue el del efecto de la rapidez de rotación de los husillos y el flujo de líquido a través del extrusor. Se procedió de la misma manera que en las Figuras 4.3.3 y 4.3.4. Las condiciones de operación se presentan en la Tabla 4.3.8-c.

A menor rapidez de rotación de los husillos y a mayor flujo másico de líquido, la extracción de hemicelulosa es mayor. Esto se debe a que al ser menor la rapidez de rotación de los husillos, el tiempo de residencia es mayor y, por lo tanto, se requiere mayor tiempo para que se presente la degradación. Los resultados de la simulación se reportan en la Figura 4.3.5. Al compararlos con las curvas reportadas por Rigal et al.<sup>[6]</sup>, se observa que los mejores resultados son aquellos con un flujo másico de líquidos ( $Q_1$ ) de 20 y 40 kg/h, ya que se encuentran dentro o cercanos a las curvas correspondientes al gráfico de superficies de respuesta. Las simulaciones con un flujo másico de 30 kg/h son

las que presentan mayor variación, debido a que la configuración de husillos dada es tan solo una aproximación a la de Rigal et al.<sup>[6]</sup>.

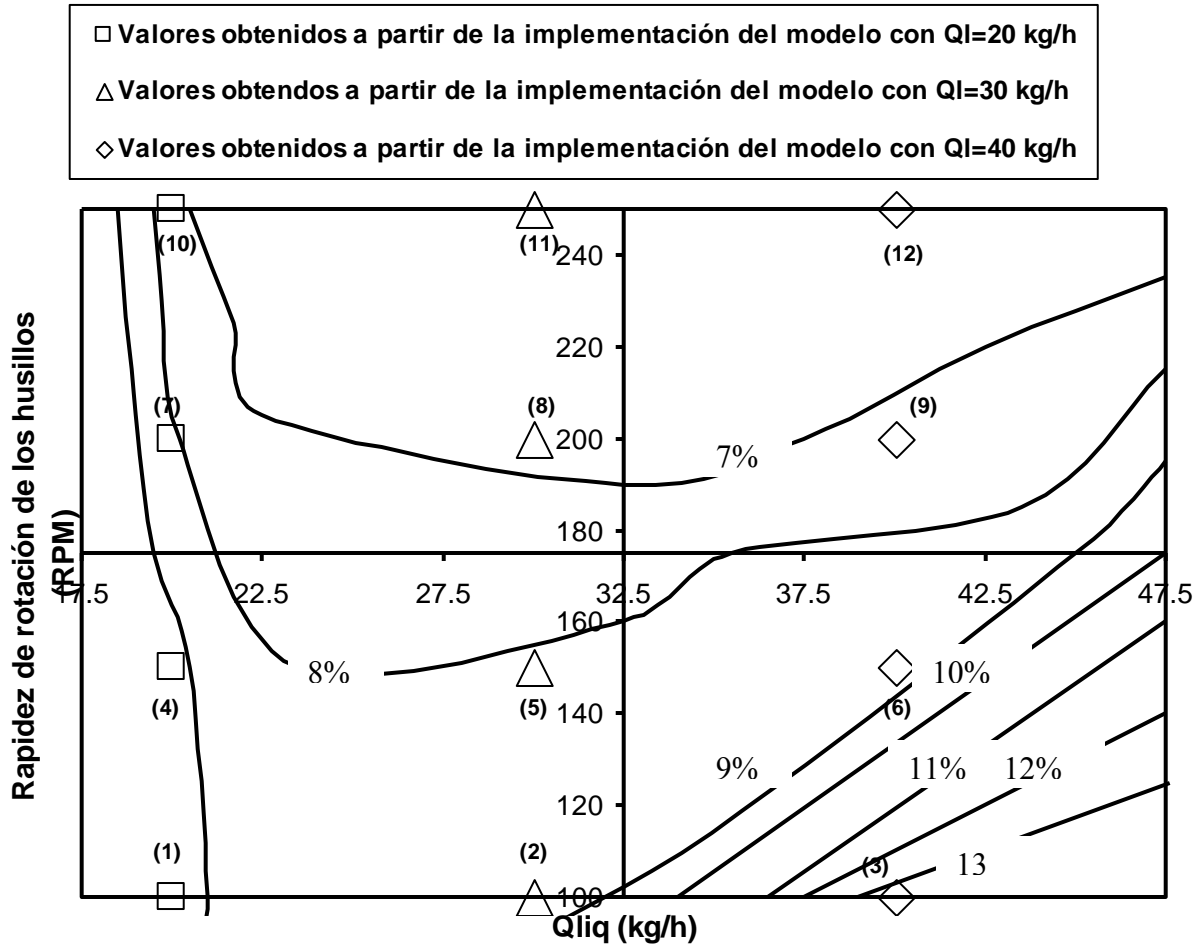


Figura. 4.3.5 Porcentaje de extracción de hemicelulosa analizando el flujo másico de líquidos y la rapidez de rotación de los husillos a 55 °C, flujo másico de sólidos,  $Q_s$ , de 3 kg/h y concentración de disolución de NaOH = 5%.

Tabla 4.3.8-c Condiciones de operación reportadas por Rigal et al.<sup>[6]</sup> para el análisis del efecto del flujo másico de líquido y rapidez de rotación de los husillos con un flujo másico de sólidos de  $3 \text{ kg h}^{-1}$ , temperatura de operación de  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  y concentración de NaOH de 5%. Comparación con predicciones del modelo

Numero de referencia	Flujo másico de líquido ( $\text{kg h}^{-1}$ )	Rapidez de los husillos (RPM)	Intervalo de % de hemicelulosa extraída de acuerdo a las curvas experimentales reportados	% de hemicelulosa extraída obtenida mediante el modelo
1	20	100	9-10	13.47
2	30	100	8-9	12.11
3	40	100	13-14	13.47
4	20	140	9-10	10.12
5	30	140	8-9	10.52
6	40	140	8-9	11.90
7	40	200	8-9	8.34
8	30	200	7	8.72
9	40	200	7-8	8.07
10	40	250	7-8	7.08
11	30	250	7	7.74
12	40	250	7	7.41

Al comparar los resultados del modelo con los datos experimentales de Rigal et al.<sup>[6]</sup>, se observa concordancia aceptable cuando las condiciones de operación consideran una concentración de hidróxido de sodio mayor al 4%. Los resultados obtenidos con el modelo a concentraciones de hidróxido de sodio menores al 4% presentaron mayor discrepancia, debido probablemente a los datos experimentales usados en la extracción de hemicelulosa (ver sección 3.5).

#### 4.4 Modelado de producción de xilosa a partir de hemicelulosa

Recordando lo mencionado en la sección 2.3, el proceso de obtención de bioetanol de segunda generación necesita de 4 etapas. En el presente trabajo se implementó un modelo para las dos primeras etapas, es decir, el pretratamiento de los residuos lignocelulósicos y la hidrólisis (en este caso hidrólisis con ácido diluido) de la hemicelulosa que se ha extraído después del pretratamiento. Estos dos pasos se pueden realizar en dos extrusores,

o en uno sólo<sup>[77]</sup>. Un ejemplo en el cual se llevan a cabo las dos etapas en el mismo extrusor es el trabajo reportado por Kadam et al.<sup>[61]</sup>, donde se realiza un estudio en un extrusor con diámetro de husillo de 27 mm. En la primera sección del extrusor se tratan los residuos lignocelulósicos (residuos de la planta del maíz) con hidróxido de sodio. Después, en una sección posterior del extrusor, se evapora el agua y la hemicelulosa pasa a otra sección del extrusor, en la cual se somete al proceso de hidrólisis ácida, con el fin de obtener azúcares, principalmente xilosa.

En el modelo implementado en esta tesis, se está considerando que el pretratamiento se lleva a cabo en un extrusor, donde se filtra la hemicelulosa extraída y se recolecta para que sea procesada posteriormente en el mismo extrusor y llevar a cabo el proceso de hidrólisis.

Para poder validar los resultados de simulación con el modelo propuesto en esta tesis, se compararon las predicciones del modelo contra datos experimentales de Kadam et al.<sup>[61]</sup>. En dicho trabajo se estudió un extrusor de doble husillo corrotante de 1100 mm de longitud, trabajando con las condiciones de operación presentadas en la Tabla 4.4.1. No se reportó la configuración de los husillos.

*Tabla 4.4.1 Condiciones de operación del estudio de Kadam et al.<sup>[61]</sup> para la extracción de xilosa*

<b>Condiciones de operación</b>	
Temperatura	186 - 210 °C
L/S=	6
Flujo líquido total:	12 – 14 kg h <sup>-1</sup>
Flujo total de sólidos	2 - 4 kg h <sup>-1</sup>
Rapidez de los husillos	14 – 28 rpm
Concentración de ácido sulfúrico	1 %

Se usaron en los cálculos las mismas condiciones de operación de la Tabla 4.4.1. Al no existir información sobre la configuración de los husillos, se optó por utilizar la misma configuración de Rigal et al.<sup>[6]</sup>, dado que ésta es una configuración típica para la extrusión de materiales lignocelulósicos y que es la que se usó en las simulaciones previas de esta tesis.



La comparación entre las predicciones del modelo y los datos experimentales de % de xilosa recuperada en base seca (g de xilosa / g de material lignocelulósico en base seca\*100)<sup>[61]</sup> se presenta en la Figura 4.4.1. Los resultados del modelo se obtuvieron puntualmente bajo las condiciones de operación de la Tabla 4.4.1 y la temperatura de operación de cada uno de los datos experimentales. Se observa que los resultados del % de xilosa recuperada con el modelo presentan muy buena concordancia en el intervalo de temperaturas de 186 a 192 °C, mientras que en el intervalo de 192 a 200°C se observa una ligera discrepancia. Ello puede deberse a que la estimación de parámetros para la hidrólisis de hemicelulosa utilizada en el modelo, tal como se observa en la Tabla 3.3.2 de la sección 3.3, se realizó en un intervalo de valores de 100 a 140 °C, por lo que entre mayor sea la temperatura a la que se simula el proceso, mayor será la variación de la xilosa producida con respecto a los datos experimentales.

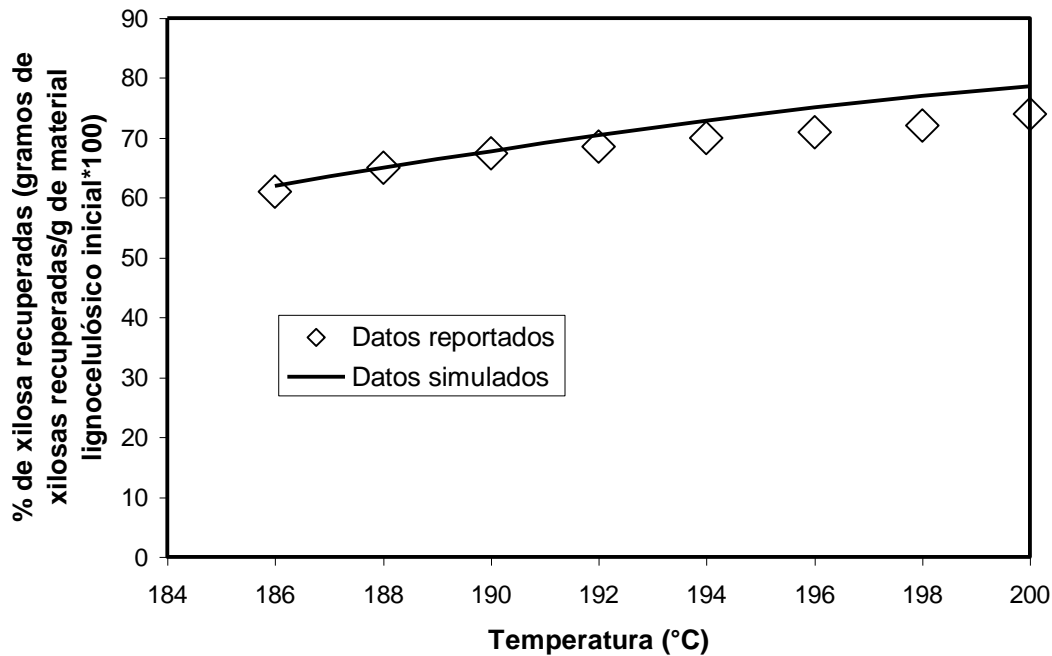


Figura 4.4.1 Porcentaje de xilosa recuperadas a diferentes temperaturas. Comparación entre predicciones del modelo y datos experimentales de Kadam et al.<sup>[61]</sup>.

Después de haber comprobado que hay buena concordancia entre modelo y experimentos, se procedió a realizar un estudio de análisis de sensibilidad paramétrica para analizar cuales son los factores que influyen en mayor medida en la obtención de xilosa. Las condiciones de operación a las cuales se simuló el extrusor se resumen en la Tabla 4.4.2.

*Tabla 4.4.2. Condiciones de operación del extrusor para la simulación de hidrólisis ácida diluida de hemicelulosa para producción de xilosa*

Temperatura de Operación (°C)	200 °C
% de hemicelulosa (g de hemicelulosa*100/ g de material lignocelulósico en base seca)	20
Concentración inicial de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% en peso)	1
Rapidez de los husillos	40 RPM
Relación líquido/sólido	6

El primer factor analizado fue la concentración inicial de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se presentan simulaciones de hidrólisis de hemicelulosa para producir xilosa a concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 1 y 1.5% (en peso). En la Figura 4.4.2 se presenta una gráfica de % de xilosa producida contra el número de “cámaras” simuladas del extrusor, recordando que el modelo de extrusión reactiva del presente trabajo considera al extrusor como una serie de CSTRs o “cámaras”. Se puede observar que cuando la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es del 1.5%, la concentración de xilosa producidas es mayor que la que se obtiene con una concentración de 1%, por lo que el modelo implementado en el presente trabajo predice adecuadamente, al menos cualitativamente, los datos experimentales de la Tabla 3.3.2 de la sección 3.3, en la cual se observa que a una mayor concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> la constante cinética de la reacción aumenta.

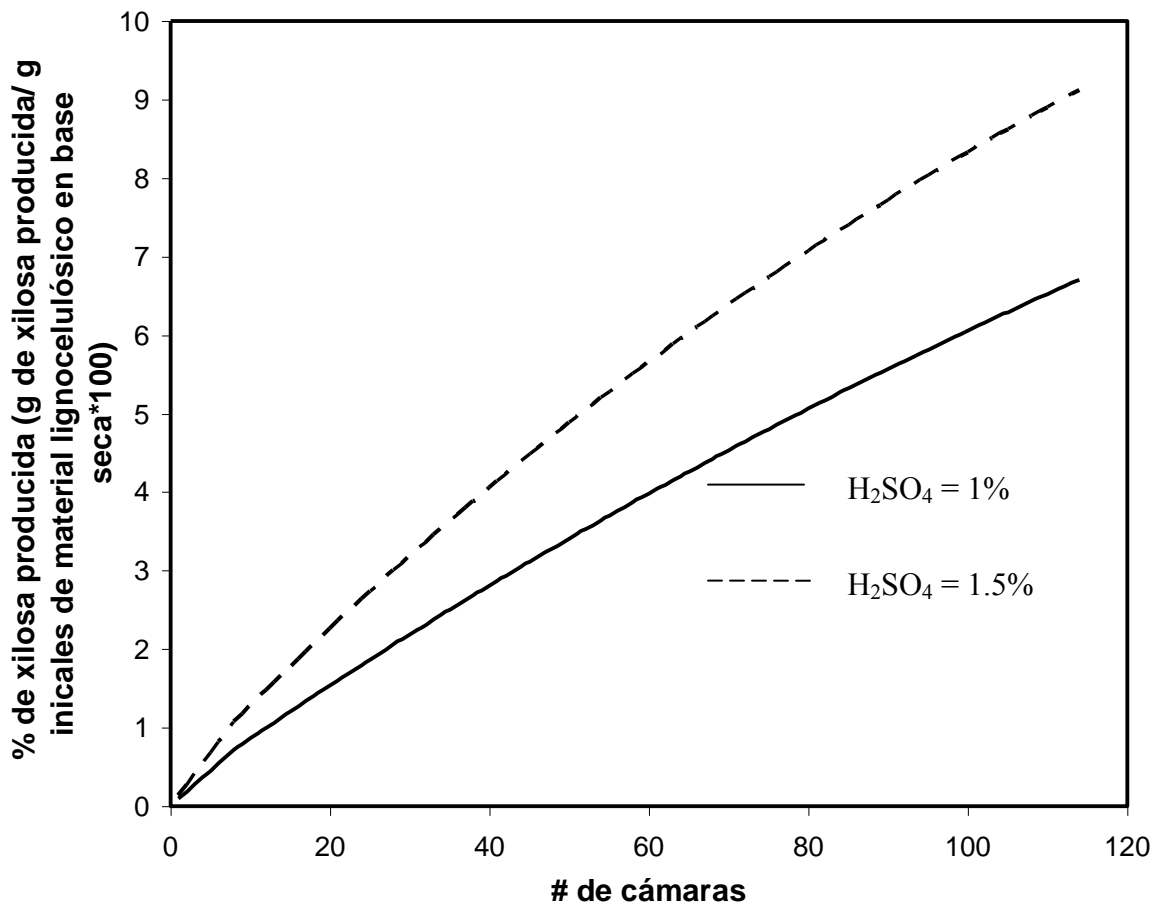
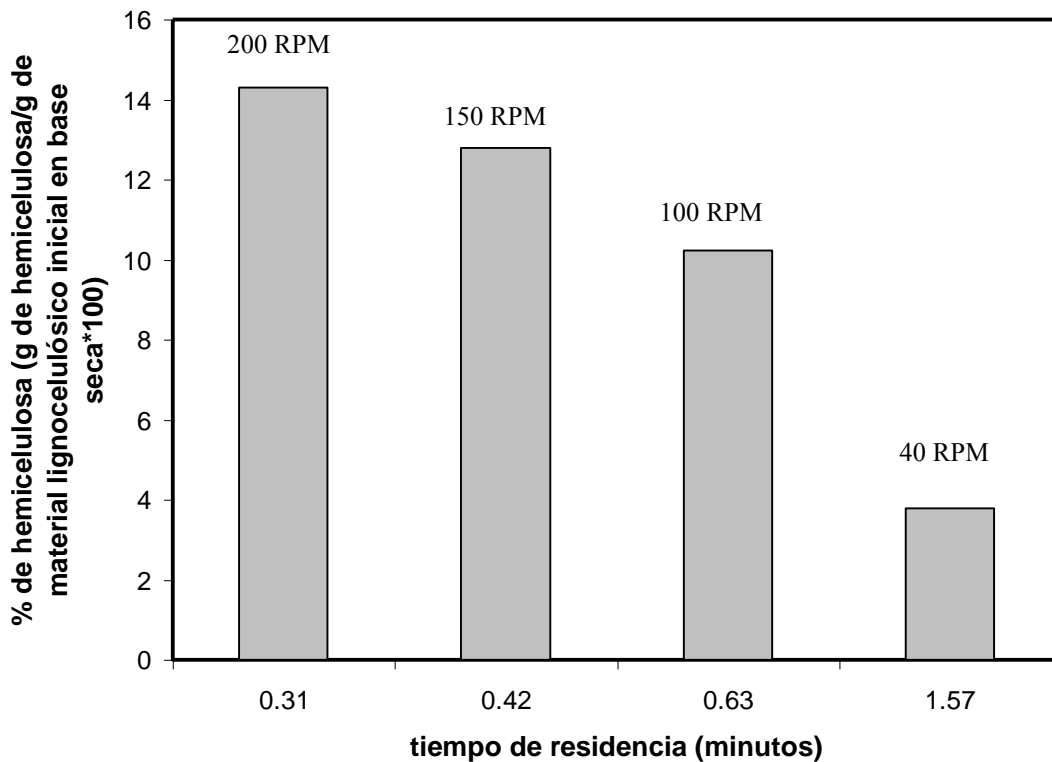


Figura 4.4.2 Cálculo de xilosa producidas a dos diferentes concentraciones de ácido.

Otra de las variables de operación analizadas fue la rapidez de rotación de los husillos (RPM). El cambio en la rapidez de rotación de los husillos afecta considerablemente el tiempo de residencia en el extrusor, ya que a una menor rapidez de rotación de los husillos, el material procesado permanece mayor tiempo en el extrusor. Recordemos de la sección 4.1 que el tiempo de residencia es inversamente proporcional a la rapidez de rotación de los husillos. A mayor rapidez de rotación de los husillos, el % de hemicelulosa sin reaccionar en el extrusor será mayor, mientras que a menor rapidez de rotación de los husillos, el % de hemicelulosa sin reaccionar será menor, como se observa en la Figura 4.4.3, en donde se reportan los resultados obtenidos con el modelo. El % inicial de hemicelulosa fue 20% (g\*100 / g de material lignocelulósico inicial en base seca). En las simulaciones realizadas con una rapidez de rotación de los husillos de 200 y

150 rpm, los tiempos de residencia fueron menores a un minuto; sin embargo, la hemicelulosa permanece en gran medida sin transformarse a xilosa. Al usar una menor rapidez de rotación de los husillos, el tiempo de residencia es mayor; sin embargo, la mayor parte de la hemicelulosa se degrada.



*Figura 4.4.3 Porcentaje de hemicelulosa hidrolizada, respecto al tiempo de residencia, a diferentes valores de rapidez de rotación de los husillos.*

En la Figura 4.4.4 se observa el perfil de % de xilosa producidas (g de xilosa/g de material lignocelulósico inicial en base seca), donde se observa el efecto de la rapidez de los husillos contra el número de cámaras. Se comprueba que a menor rapidez de rotación de los husillos es mayor el % de xilosa producida, siendo 14.79% el máximo % de xilosa producida cuando se realiza la simulación a 40 rpm.

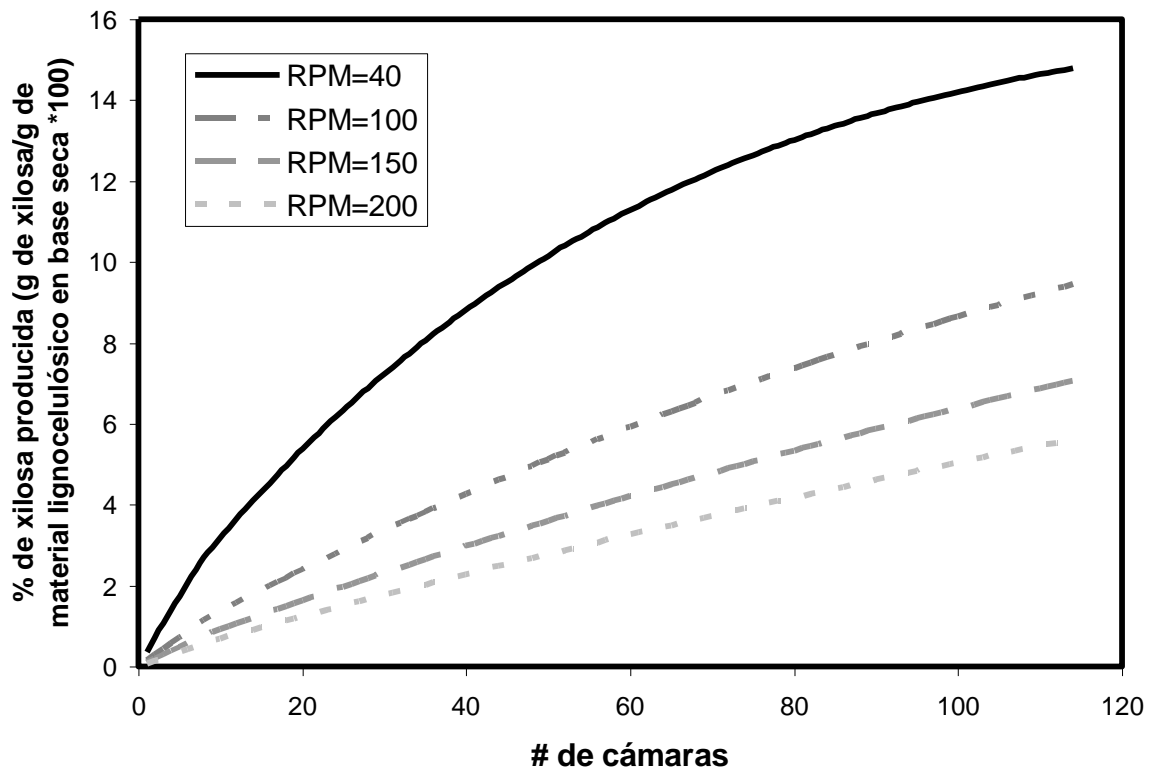


Figura 4.4.4 Porcentaje de xilosa producida de acuerdo al número de cámaras a diferentes revoluciones por minuto.

La temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso es uno de los factores de mayor importancia. La temperatura, como se describe en la sección 3.3, interviene directamente en la cinética de reacción. Las condiciones de proceso se presentaron en la Tabla 4.4.2, modificando la temperatura de operación en valores de 150, 180, 200 y 230 °C. Como era de esperarse, a mayor temperatura el % de hemicelulosa hidrolizada es mayor y, por lo tanto, también lo es el % de xilosa producida. En la Figura 4.4.5 se observa el efecto de la temperatura sobre el % de xilosa producida. En la Figura 4.4.6 se observa que cuando la temperatura es mayor, se consume más rápido (en menor distancia en el extrusor) la hemicelulosa. De acuerdo con el modelo, la “mejor” producción de xilosa se presenta cuando se opera a 230 °C. En el caso de operación a temperaturas por debajo de 150°C, se obtienen rendimientos muy bajos.

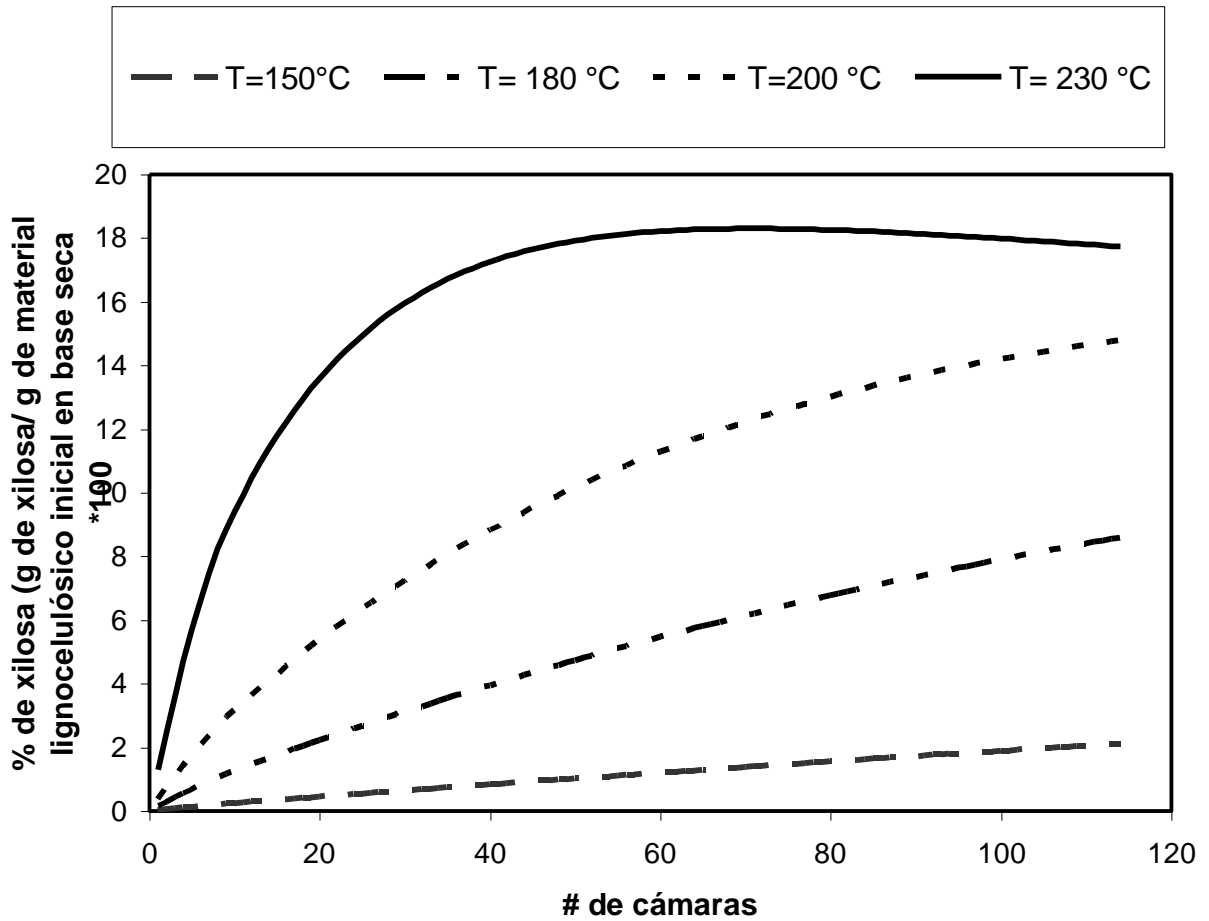


Figura. 4.4.5 Porcentaje de xilosa producida con respecto al número de cámaras a diferentes temperaturas en los husillos.

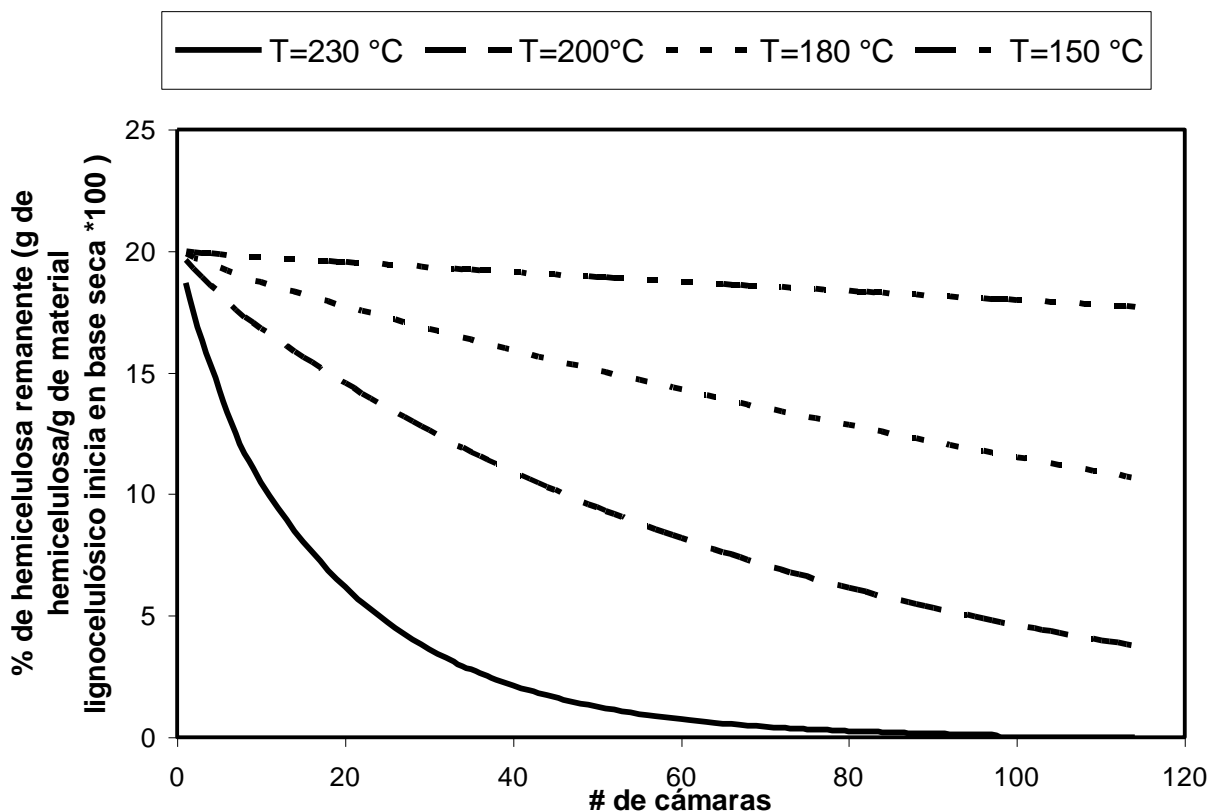


Figura 4.4.6 Porcentaje de hemicelulosa remanente con respecto al número de cámaras, a diferentes temperaturas de los husillos.

Al analizar los resultados obtenidos con las simulaciones, se observa que los factores principales que afectan a la hidrólisis de hemicelulosa son temperatura y rapidez de agitación de los husillos. El efecto de la temperatura repercute sobre el mecanismo de reacción. Por otra parte, la rapidez de rotación de los husillos determina el tiempo de residencia dentro del extrusor, permitiendo un mayor o menor tiempo de reacción. De igual manera, la relación líquido/sólido es un factor primordial en el pretratamiento e hidrólisis de residuos lignocelulósicos, ya que al tener una alta relación líquido/sólido (mayor a 30), se obtienen mejores rendimientos.

# **CAPÍTULO 5**

# **CONCLUSIONES Y**

# **RECOMENDACIONES**



## 5.1 Conclusiones

Durante el desarrollo del presente trabajo fue posible cumplir con los objetivos planteados al inicio del mismo. La numeración usada en esta sección coincide con los objetivos correspondientes planteados al inicio de la tesis.

1. Fue posible reproducir los resultados de Zagal et al.<sup>[5]</sup>, observando el efecto de las condiciones de operación de mayor influencia en el proceso y la importancia de algunos fenómenos típicos, tales como la autoaceleración y la iniciación térmica. Se encontró que el modelo de Zagal et al.<sup>[5]</sup> reproduce los datos experimentales de Balke y Hamielec<sup>[76]</sup> con un error relativo menor al 10%. El modelo propuesto por Zagal et al.<sup>[5]</sup> ofrece una adecuada predicción del proceso estudiado a pesar de considerarse como una serie de reactores de agitación continua. Se observó que las principales variables de operación que afectan a la polimerización de metacrilato de metilo son la temperatura del barril, la temperatura inicial, la rapidez de rotación de los husillos y la conversión inicial del monómero. Este resultado permitió asegurar que teníamos una adecuada implementación del modelo de flujo, el cual sería esencialmente el mismo que usaríamos para el caso de pretratamiento de residuos lignocelulósicos.

2. Se implementó un modelo cinético para el caso de extracción de hemicelulosa de residuos lignocelulósicos, con una combinación de pretratamientos: químico (hidrólisis) y mecánico (extrusión doble-husillo). Se simplificó la reacción química de hidrólisis de la lignina con el fin de simplificar los cálculos. Se estimó la constante cinética de la hidrólisis de lignina por ajuste de parámetros a datos experimentales de degradación y disolución de la lignina. Para cumplir este objetivo se realizó una revisión bibliográfica acerca de los principales modelos de extracción de hemicelulosa y se observó que existen pocos trabajos publicados al respecto, siendo uno de los más importantes el de Rigal et al.<sup>[6]</sup>. Se generaron modelos empíricos basados en regresión lineal (en coeficientes) multivariable para incorporar los efectos de concentración de NaOH y de relación sólido/líquido, además de la dependencia tipo Arrhenius con la temperatura, a las constantes cinéticas del modelo implementado. Esta aproximación permitió obtener

predicciones cuantitativas, pero indica claramente que se requieren estudios teóricos más profundos.

3. Se implementó un modelo de la cinética química de hidrólisis de hemicelulosa con ácido sulfúrico para la producción de xilosa. Los parámetros cinéticos se obtuvieron por ajuste a datos experimentales de Rigal et al.<sup>[71]</sup>, quienes presentaron un estudio cinético de la hidrólisis de hemicelulosa a dos concentraciones de  $H_2SO_4$ , y a diferentes temperaturas. Se obtuvieron ecuaciones cinéticas de primer orden. También se implementó un modelo para la hidrólisis de celulosa basado en las ecuaciones presentadas por Young y Rowell<sup>[17]</sup>. Los parámetros cinéticos fueron obtenidos a partir del trabajo de Saeman y Harris<sup>[3]</sup>. Se encontró que el modelo cinético debe considerar reacciones adicionales con la lignina para que estos resultados puedan considerarse confiables. El hecho de que la confiabilidad de los parámetros cinéticos estimados para hidrólisis de hemicelulosa esté restringida a una región no lejana de la zona estudiada en los experimentos usados para realizar los ajustes, sugiere que podrían existir reacciones secundarias no consideradas, las cuales pueden manifestarse en otras condiciones de reacción (e.g., mayor temperatura).

4. Las modificaciones que se realizaron al modelo matemático de extrusión reactiva de Zagal et al.<sup>[5]</sup> fueron principalmente en la sección de la configuración de los husillos, la longitud disponible de flecha, y la inclusión de la cinética de hidrólisis de celulosa, hemicelulosa y lignina. En el aspecto reológico, la celulosa se consideró como un fluido pseudoplástico y se utilizó el modelo de ley de potencias para predecir la viscosidad del material lignocelulósico dentro del extrusor. En el aspecto cinético, se incluyeron los mecanismos de reacción, tanto de la etapa del pretratamiento para la extracción de hemicelulosa, como de la etapa de la hidrólisis. Se consideró al extrusor como una sucesión de reactores continuos agitados (CSTRs) por los cuales pasa el material lignocelulósico. Para el caso de pretratamiento para la extracción de hemicelulosa, los cálculos se validaron con datos experimentales de Rigal et al.<sup>[6]</sup>, obteniendo buena concordancia a concentraciones de hidróxido de sodio de 4 % en adelante. Sin embargo, a concentraciones menores a 4% de hidróxido de sodio se presentó mayor discrepancia. En

el caso de la hidrólisis de hemicelulosa, se compararon los resultados obtenidos con datos experimentales de Kadam et al.<sup>[61]</sup>. También se obtuvo buena concordancia a temperaturas hasta de 190 °C. A temperaturas mayores a 190 °C se incrementó la desviación con respecto a lo obtenido experimentalmente, aunque con un buen nivel de predicción. En el caso de la hidrólisis de celulosa no fue posible corroborar con resultados experimentales, debido a que no existe un estudio en un extrusor que reporte datos experimentales, por lo que sólo se compararon los resultados obtenidos con los presentados por Young y Rowell<sup>[17]</sup> para un proceso por lotes, donde se observó que los tiempos de residencia al realizar la hidrólisis en el extrusor son menores a los reportados por Young y Rowell et al.<sup>[17]</sup>. El modelo de sucesión de reactores continuos agitados (CSTRs), aunque sencillo y sin gran complejidad de cálculos, permitió realizar una adecuada predicción preliminar del proceso estudiado; sin embargo, si se desea mayor precisión, puede ser necesario implementar un modelo más realista (por ejemplo, modelo de serie de CSTR con reflujo).

5. Se realizó un análisis de los principales factores que afectan a la concentración final de hemicelulosa extraída y la producción de xilosa y glucosa. Los dos factores principales son la rapidez de rotación de los husillos y la temperatura en el extrusor. Ello se debe a que entre menor sea la rapidez de rotación de los husillos, mayor es el tiempo de residencia en el extrusor. Algunos otros efectos analizados con este mismo modelo fueron la relación líquidos/sólidos dentro del extrusor, donde a mayor cantidad de líquido, mayor es la cantidad de hemicelulosa extraída. También se analizó el efecto del flujo de sólidos y de líquidos. Se encontró que la relación líquido/sólido está ampliamente relacionada con estas variables; a mayor relación líquido/sólido, será mayor la eficiencia en la extracción de la hemicelulosa. En el caso de la hidrólisis de la xilosa, se analizó el efecto de la rapidez de rotación de los husillos. Se encontró que entre menor sea la rapidez de rotación de los husillos, será mayor la cantidad de xilosa producida, aunque esto también aumentará el tiempo de residencia. La temperatura a la que se encuentra el extrusor es también un factor que influye en gran medida en la degradación de hemicelulosa y en la obtención de xilosa. La configuración también es de suma importancia debido a que el tamaño de paso (“pitch”) y la longitud de cada uno de los

elementos representan el volumen de cada uno de las cámaras en “C”. Se encontró que de acuerdo con el modelo implementado en el presente trabajo, y con la revisión bibliográfica sobre sistemas de pretratamiento químico con NaOH y mecánico con extrusión, las condiciones típicas en este tipo de extrusores de doble husillo corrotante para la extracción de hemicelulosa son: temperatura en un intervalo de 40 a 100 °C, siendo mayor la extracción de hemicelulosa a una temperatura más elevada. La relación líquido/sólido típica es de 10 a 60, siendo ésta también una variable primordial en la extracción de hemicelulosa, ya que entre mayor sea esta variable se obtiene mayor concentración de hemicelulosa. La rapidez de rotación típica de los husillos se encuentra entre 40 y 200 rpm y, de acuerdo a lo observado en las simulaciones, a menor rapidez de rotación, se obtiene mayor conversión, debido a que el tiempo de residencia es mayor.

Como se indicó en el texto de la tesis, el uso de tecnología combinada de hidrólisis/extrusión para el pretratamiento de residuos lignocelulósicos en la producción de bioetanol de segunda generación es de reciente introducción en el ámbito científico y tecnológico mundial. Los resultados presentados en esta tesis constituyen el primer estudio teórico a nivel mundial de este tipo de procesos. Las herramientas de cálculo generadas en esta tesis podrían ser de gran utilidad en la comprensión de los fenómenos que ocurren, así como en el diseño y escalamiento de este tipo de procesos.

## **5.2. Recomendaciones generales**

En cuanto al trabajo futuro se refiere, queda mucho por hacer en esta área. Con el fin de obtener un mejor modelo de extrusión de doble-husillo corrotante para pretratamiento de materiales lignocelulósicos, se recomienda realizar las siguientes modificaciones al modelo cinético:

1. Se recomienda realizar el cálculo de los parámetros cinéticos de la degradación de la lignina con mayor precisión. Esto implica considerar el efecto de repolimerización de la lignina y las posibles reacciones secundarias de los subproductos de la hidrólisis de lignina.

2. Para el caso del modelo cinético de hidrólisis de hemicelulosa, se recomienda que la estimación de los parámetros se realice considerando un intervalo mayor de temperaturas, así como un intervalo mayor en la concentración de ácido sulfúrico, y que se consideren reacciones secundarias que se presentan en la reacción. Esto implicaría un mecanismo de reacción más complejo, pero más realista y confiable.
3. En ambos casos se recomienda tomar en cuenta un mayor número de datos experimentales que los considerados en el presente trabajo, considerando un mayor intervalo de las variables de operación (temperatura de operación, concentración de NaOH, concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y relación líquido/sólido).

Se recomienda que se realicen las siguientes modificaciones al modelo matemático del extrusor:

4. Se recomienda que se modifique la configuración de los husillos, con el fin de que se corroboren resultados experimentales con configuraciones más cercanas a las utilizadas en los experimentos.
5. En el presente trabajo se consideró al extrusor como una serie de reactores de tanque agitado con el fin de simplificar los cálculos. Sin embargo, para posteriores trabajos, se recomienda desarrollar otros modelos de extrusión reactiva, usando otras metodologías de modelado como el uso de simuladores especializados (e.g., Fluent<sup>®</sup> o Comsol<sup>®</sup>), para analizar más factores que influyen en el extrusor y obtener resultados con mayor precisión.
6. En el presente trabajo se están considerando los cálculos como si cada proceso de reacción química (extracción de hemicelulosa e hidrólisis de celulosa y hemicelulosa) se estuviera llevando a cabo en dos extrusores diferentes. En el futuro se recomienda realizar la modificación al modelo para que se puedan

realizar los cálculos de todas las variables en un mismo extrusor, considerando un extrusor de mayor longitud, con dos secciones separadas, como lo presentan Kadam et al.<sup>[61]</sup>.

**APENDICE A:  
EJEMPLO DE UNA  
CORRIDA EN LA  
EXTRACCIÓN DE  
HEMICELULOSA**

Con el fin de se le facilite que al usuario el entendimiento del modelo implementado, se presenta un ejemplo de una secuencia de cálculo. Las condiciones a las que se lleva a cabo esta simulación son las presentadas en la Tabla A1 y la configuración deseada del extrusor es la que se presenta en la Tabla A2.

*Tabla A1: Condiciones de operación de la simulación*

Concentración de hidróxido de sodio	<i>5 % en peso</i>
Relación líquido/sólido	<i>12.04</i>
Contenido de lignina en el material lignocelulósico	<i>17.67 % en peso</i>
Temperatura de operación	<i>50 °C</i>
Flujo de alimentación	<i>28.7 kg/h</i>
Rapidez de rotación de los husillos:	<i>124 rpm</i>

*Tabla A2. Configuración de los husillos*

<b>Número de elemento</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
<b>Código de referencia</b>	1	1	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8

<b>Número de elemento</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>
<b>Código de referencia</b>	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8

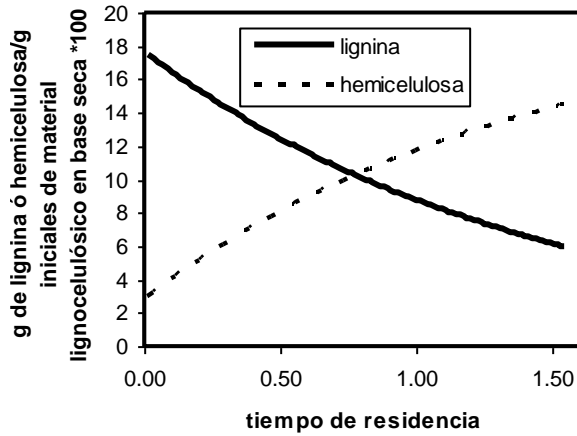
La secuencia de cálculo es la siguiente (opciones relacionadas con nuestra implementación en Fortran):

- 1) Extrusor 1: Calculo de degradación de lignina: Opción 1
- 2) Valor de la concentración de hidróxido de sodio en % en peso: 5
- 3) Valor de la relación líquido/sólido: 12.04

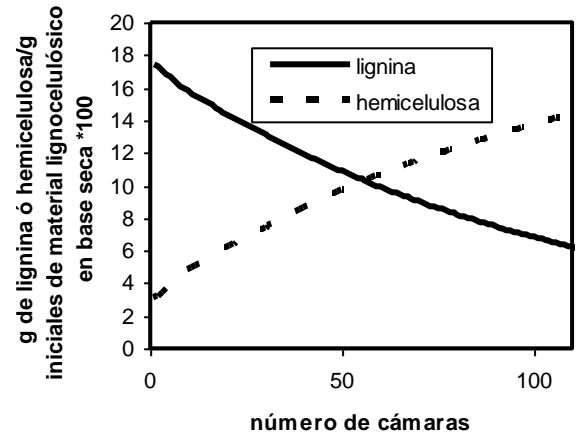




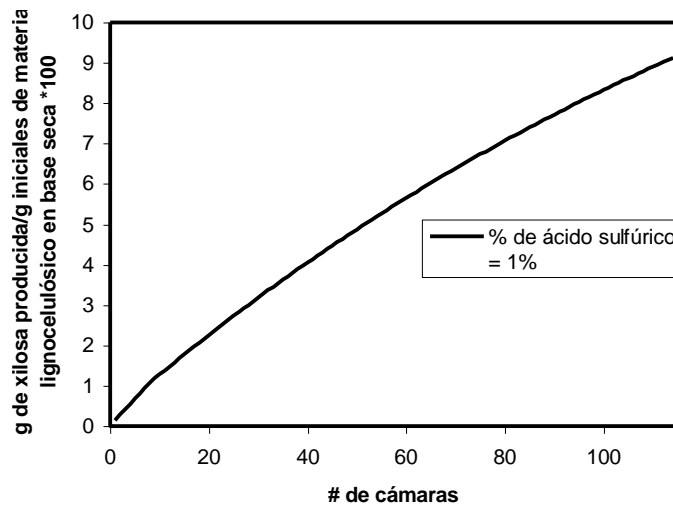
Al finalizar la introducción de los datos anteriores, se genera una tabla de datos en Microsoft Excel® y con estos datos es posible generar otras gráficas, como concentraciones de lignina y hemicelulosa extraída con respecto al tiempo de residencia y al número de cámaras (Figuras A1-a y A1-b) del “primer extrusor”. En el caso del ”segundo extrusor” es posible generar la Figura A1-c.



a)



b)



c)

Figura A1: Gráficas obtenidas a partir de los condiciones de operación de la Tabla A1. a) % de hemicelulosa extraída y lignina hidrolizada contra tiempo de residencia, b) % de hemicelulosa extraída y lignina degradada contra el número de cámaras, c) % de xilosa producida contra número de cámaras.

## REFERENCIAS

---

- [1] Balat, M., Balat, H., Öz, C., (2008). Progress in bioethanol processing, *Prog. Energy. Comb. Sci.*, **34**, 551–573.
- [2] Freudenberg, K., (1936). Contribution to the Chemistry of Cellulose and Starch, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 74-76.
- [3] Saeman, J. Harris, P., (1948). Fodder Yeast from Wood Hydrolyzates and Still Residues, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1220–1223.
- [4] Demirbas, A., (2008). Economic and environmental impacts of the liquid biofuels. *Energy Edu. Sci. Tech.*, **22**, 37–58.
- [5] Zagal, A., Vivaldo-Lima, E., Manero, O., (2005). A Mathematical Model for the Reactive Extrusion of Methyl Methacrylate in a Co-rotating Twin-Screw Extruder. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 9805-9817.
- [6] Rigal, L., N'Diaye, Vidal, L., (2000). Factors influencing the alkaline extraction of poplar hemicelluloses in a twin-screw reactor: correlation with specific mechanical energy and residence time distribution of the liquid phase, *Biores. Tech*, **75**, 13-18.
- [7] Saeman, J., Bubl, S., Harris, J. (1945), Quantitative saccharification of wood and cellulose. *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 35–37.
- [8] Dias, J., Alvim-Ferraz, M., Almeida M., (2009). Production of biodiesel from acid waste lard. *Biores. Tech*. **100**, 6355–6361.
- [9] Ladisch M., Svarczkopf J., (1991). Ethanol Production and the Cost of Fermentable, *Biores. Tech*, **36**, 83-95.
- [10] Maser Cerutti O. (2006), “Potenciales y viabilidad del uso de bioetanol y biodiesel para el transporte en México” Proyectos ME-T1007 – ATN/DO-9375-ME y PN 04.2148.7-001.00.
- [11] Seminario Internacional “*Impacto de la producción de combustibles*”. 15 al 17 de abril de 2009.
- [12] Kumar, L., Dhavala, P., Goswami, A., Maithel, S., (2006), Liquid biofuels in South Asia., *Res., Tech.*, **8**, 31–49
- [13] McKendry, P., (2002), Energy production fraction biomass (part1): overview of biomass *Biores. Tech.*, **83**, 37–46

- 
- [14] Palonen, H., (2004). “*Role of lignin in enzymatic hydrolysis*” Tesis de doctorado, University of Technology. Finlandia.
- [15] Lee, J., Shi, J., Venditti, R., Jameel, H., (2009), Autohydrolysis pretreatment of Coastal Bermuda grass for increased enzyme hydrolysis. *Biores Tech*, **100**, 6434–6441.
- [16] De Vrije, T., De Haas, G., Tan, G., Keijsers, E., Claassen, P., (2002). Pretreatment of *Miscanthus*. *Int. J. Hydrogen*, **27**, 1381 – 1390.
- [17] Young, R., Rowel, R., (1986). *Cellulose Structure and Modification*, Wiley Interscience.
- [18] Hon, N., Shiraishi, N. (1991). “*Wood and Cellulosic Chemistry*” Wiley Interscience.
- [19] Freunderberg, K., Harkin, J., (1960), *Chemische Berichte*, **92**, 2819-2821.
- [20] Freunderberg, K., (1939). Über lignin, *Chemie.*, **52** 362-369.
- [21] Hamilton, F., Leopold, G., (1969). *Pulp and Paper Manufacture Vol. 3 Secondary fibres and non-wood pulping* Technical CPPA. Montreal Canada.
- [22] Chen, M., Zhao, J., Xia, L., (2008). Enzymatic hydrolysis of maize straw polysaccharides for the production of reducing sugars. *Carbohydr. Polym.* **71**, 411–415.
- [23] Millet, J., Tailliez, P., Girard, H., Beguin, P.. (1989), Enhanced Cellulose Fermentation by an Asporogenous and Ethanol-Tolerant Mutant of *Clostridium Thermocellum*. *Applied Environ. Microbiol.*, **55**, 207–211.
- [24] Lynd, L., Laser, M., Schulman, D., Allen S., Lichwa S., Antal M., (2002). A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. *Biores. Tech.*, **81**, 33 – 44.
- [25] El Hage, R., Brosse, N., Chrusciel, L., Sanchez, C., (2009). Characterization of milled wood lignin and ethanol organosolv lignin from *Miscanthus*. *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 1632–1638.
- [26] Lee J., (1997). Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. *J. Biotech.*, **56**, 1–24.
- [27] Baeza J., Urizar S., Erismann N., Freer J., Schmidt E., Durán N., (1991). Organosolv Pulping V: Formic Acid Delignification of *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus grandis*. *Biores. Tech.*, **37**, 1-6.

- 
- [28] El Hage, R., Brosse, N., Chrusciel L., Sanchez, C., Sannigrahi, P., Ragauskas, A., (2009). Characterization of milled wood lignin and ethanol organosolv lignin from *Miscanthus*. *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 1632–1638.
- [29] El Hage, R., Brosse, N., Sannigrahi, P., Ragauskas, A., (2010). Effects of process severity on the chemical structure of *Miscanthus* ethanol organosolv lignin. *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 997-1003.
- [30] Pan, X., Kadla, J., Ehara, K., Gilkes, N., Saddler, J.. (2006). Organosolv ethanol lignin from hybrid poplar as a radical scavenger: relationship between lignin structure extraction conditions and antioxidant activity. *J. Agric. Food. Chem.*, **54**, 580-613.
- [31] Mutjé, P., Pelach, M., Vilaseca, F., García, J., Jimenez L., (2005). A comparative study of the effect of refining on Organosolv pulp from olive trimmings and kraft pulp from eucalyptus wood. *Biores. Tech.*, **96**, (2005), 1125-1129.
- [32] Sannigrahi, P., Miller, S., Ragauskas, A., (2010). Effects of organosolv pretreatment and enzymatic hydrolysis on cellulose structure and crystallinity in Loblolly pine *Carbohydr. Res.*, **345**, 965–970.
- [33] Jiménez, M., De la Torre, J., Maestre, F., Ferrer, J., Pérez, I., (1997). Pulping of wheat straw by use of phenol. *Biores. Tech.*, **60**, 199-205
- [34] Sidiras, D., Koukios, E.. (2004). Simulation of acid-catalysed organosolv fractionation of wheat straw. *Biores. Tech.*, **94**, 91–98
- [35] Proceedings, Internaciona Symposium of ethanol from biomass, (1994) Royal Society of Canada, Winnipeg.
- [36] Focher, B., Marzetti, A., Beltrames, P., Avella, M., (1998). Steam exploded biomass for the preparation of conventional and advanced biopolymer-based materials. *Biomass. Bioener.*, **14**, 187-194
- [37] Fernandez-Bolaños, J., Felizon, B., Heredia, A., Rodríguez, R., Guillen, R., Jiménez, A., (2001). Steam-explosion of olive stones enhancement of enzymatic hydrolysis of cellulose. *Biores. Tech.*, **79**, 53-61
- [38] Kamm, B., Kamm, M., Schmidt, M., Starke, I., Kleinpeter, E., (2006). Chemical and biochemical generation of carbohydrates from lignocellulose-feedstock (*Lupinus nootkatensis*) quantification of glucose. *Chemosphere*, **62**, 97–105.

- 
- [39] Bruni, E., Jensen, A., Angelidaki, I., (2010) Comparative study of mechanical, hydrothermal, chemical and enzymatic treatments of digested biofibers to improve biogas production *Biores., Tech.*, **101**, 8713–8717.
- [40] Vidal, P., Molinier, J., (1998). Ozonolysis of lignin improvement of in vitro digestibility of poplar sawdust, *Biomass Bioener.*, **16**, 117-125.
- [41] Platt, M., Hadar, Y., (1984). Fungal activities involved in lignocellulose degradation by *Pleurotus*. *App. Microbio. Biotech.*, **20**, 150-154.
- [42] Jyothi, R., Prakasham, C., Sarma, P, Rao, C, (2006), Xylitol production from corn fiber and sugarcane bagasse hydrolysates by *Candida tropicalis*. *Biores., Tech.*, **97**, 1974–1978.
- [43] Scott, R., Wegner, T., Harris J., (1945) Dilute Sulfuric Acid Prehydrolysis of Southern Red Oak Chips by direct Steam Heating. *J. W. Chem. Tech.*, **3**, 245-248.
- [44] Nutt, A., (2006). Hydrolytic and oxidative mechanisms involved in cellulose degradation. *Acta Universitatis Upsaliensis, Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology*.
- [45] Kokini, J., Ho C., Karwe M, (2002). *Food Extrusion Science and Technology*. Marcel Decker Inc.
- [46] Guy, R., (2001). *Extrusion Cooking Technologies and Applications*. Woodhead Publishing.
- [47] Ortiz-Rodriguez, E., (2002). Numerical Simulations of Reactive Extrusion in Twin Screw Extruders. Tesis de Doctorado. University of Waterloo.
- [48] Wilkes, J., Bike, S.. (1999) *Fluid Mechanics for Chemical Engineers*. Prentice hall.
- [49] F, Chavarria. (2001). *Extusión reactiva, Trabajo Monográfico de Licenciatura*. UNAM.
- [50] Erdmenger, R., (1964). Mehrwellen-Schnecken in der Verfahrenstechnik. *Chem Eng. Tech.*, **36**, 175-182.
- [51] Ríaz, N., (2000) *Extruders in food applications*. Technomic Publication Corporation
- [52] Tadmor, Z., Gogos, C., (1979) *Principles of Polymer Processing*, J Wiley & Sons.
- [53] Heldman, D., Hartel, R., (1999) *Principles of food Processing*. Aspen Publishers. .

- 
- [54] Vergnes, B., Berzin, F., (2004). Modelling of Flow and Chemistry in Twin Screw Extruder, *Plast., Rubber. Compos.*, **33**, 409-420.
- [55] Bounie, D., (1988) Modelling of the Flow Pattern in a Twin-Screw Extruder Through Residence-Time Distribution Experiments. *J Food Eng.*, **7**, 223-246.
- [56] Mangé, C., Gelus, M., (1984). Distribution des temps de séjour dans extrudeur bi-vis et approche de la modelisation de sos comportement. International Symposium On Twin Screw Extrusion for Food Industries, Tokio.
- [57] Jansen, L., “*Twin Screw Extrusion*” (1978). Elsevier, Amsterdam.
- [58] Meijer, H., Elemans, H., (1988). The Modeling of Continuous Mixers. Part I: The Corotating Twin-Screw Extruder. *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 275-280.
- [59] Chen, Z., White, J., (1991). Dimensionless Non-Newtonian Isothermal Simulation and Scale-up Considerations for Modular Intermeshing Twin Screw Extruders. *Int. Polym. Proc.*, **15**, 309-320.
- [60] Michaeli, W., Grefenstein A., Berghaus, U., (1995). Twin-Screw Extruders for Reactive Extrusion.. *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1485-1493.
- [61] Kadam, L., Chin, C., Brown, L.. (2009). Continuos fractionation biomass process for producing ethanol and low-molecular-Weight Lignin. *Env. Prog. Sust. Energy*, **28**, 89-99.
- [62] Rouilly, A., Jorda, J., Rigal, L., (2006) Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. I.Twin-screw extrusion process, *Carbohyd. Polym*, **66**, 81–87.
- [63] Abdelrahim, K., Ramaswamy, H., (1995). High temperature/pressure rheology of carboxymethyl cellulose (CMC). *Food Res.Int.*, **28**, 285-290.
- [64] Rauwendaal, C., (2001). Polymer Extrusion, Hanser Publisher.
- [65] Zagal, A., Tesis de Maestría (2002). Simulación del Proceso de extrusión reactiva de metacrilato de metilo..UNAM.
- [66] Booy, M., (2000). Isothermal flow of viscous liquids in corrotating twin screw devices. *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 1220-1228.
- [67] Tayeb, J., Vergnes B., Della Valle G., (1988). Computer Simulation of Starchy Products’ Transformation by Twin-Screw Extrusion. *J..Food Sci.*, **53**, 1047-1055.
- [68] White, J., (1990). Twin Screw extrusion, Germany, Wiley Interscience.
- [69] Saeman, J., (1945). Kinetics of Wood Sacharification ” *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 43-52.

- 
- [70] Kumar, L., (2010). Corn Cob based nanoparticles. *Chem. Biores.*, **5**, 1292-1300.
- [71] Rigal, L., Quabi, A., (1994). Comparative studies of hemicelluloses hydrolysis processes: application to various lignocellulosic wastes. *Ind. Crops Prod.*, **3**, 95-102.
- [72] Iglesias, G., Lamas, B., Vega, J., (1996) Soda pulping of *Miscanthus sinensis*. Effects of operational variables on pulp yield and lignin solubilization. *Biores. Tech.*, **58**, 17–23..
- [73] Rouilly, A., Jorda, J., Rigal L., (2006). Thermo mechanical processing of sugar beet pulp. Twin screw extrusion process. *Carbohydr. Polym.*, **66**, 81–87.
- [74] Abdelrahim, K., Ramaswamy, H., (1995). High temperature/pressure rheology of carboxymethyl cellulose (CMC). *Food Res. Int.*, **28**, 285-290.
- [75] Cleextral S.A., Firminy, Francia, “Technical Support” (<http://www.cleextral.com/editorial.php?Rub=62>), Mayo 2010. Último acceso: 3 de diciembre de 2010.
- [76] Balke, S., Hamielec, T., (1973). Bulk Polimerization of Methyl Methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 905-1000.
- [77] Le Digabel, F., Avérous, L., (2006). Effects of lignin content on the properties of lignocellulose-based biocomposites. *Carbohydr. Polym.*, **66**, 537–545.