

Jorge Marcelo Sigüencia Ávila

Generación de hidrolizados de
cascarilla de arroz y su
aprovechamiento en digestión
anaerobia

Director/es

Soler Herrero, Jaime
Menéndez Sastre, Miguel Alejandro

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606



Tesis Doctoral

GENERACIÓN DE HIDROLIZADOS DE
CASCARILLA DE ARROZ Y SU
APROVECHAMIENTO EN DIGESTIÓN ANAERÓBIA

Autor

Jorge Marcelo Sigüencia Ávila

Director/es

Soler Herrero, Jaime
Menéndez Sastre, Miguel Alejandro

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Ingeniería Química y del Medio Ambiente

2023



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

GENERACIÓN DE HIDROLIZADOS DE CASCARILLA
DE ARROZ Y SU APROVECHAMIENTO EN
DIGESTIÓN ANAERÓBIA

Autor

Jorge Sigüencia Avila

Directores de la tesis:

Miguel Menéndez Sastre

Jaime Soler Herrero

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Escuela de Doctorado

2023

Tesis Doctoral
Universidad de Zaragoza



Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente
Universidad Zaragoza



Generación De Hidrolizados De Cascarilla De Arroz Y Su
Aprovechamiento En Digestión Anaerobia

Autor

Jorge Sigüencia Avila

Directores de la tesis:

Miguel Menéndez Sastre

Jaime Soler Herrero

2023

Agradecimientos

A mis directores, al doctor Miguel Menedez Sastre y doctor Jaime Soler Herrero, por su valioso aporte científico, su predisposición y generosidad hacia mi persona durante el desarrollo de este proyecto.

A la doctora Silvana Donoso e Ingeniera Ruth Cecilia Alvarez, que en su momento me brindaron su apoyo en calidad de autoridades de la facultad de ciencias químicas de la Universidad de Cuenca.

A mis compañeros de proyecto, Jorge Delgado y Johanna Sánchez por su colaboración y apoyo durante todo el tiempo de estudio.

Índice de contenidos

1	CAPÍTULO I. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS	10
1.1	INTRODUCCION	10
1.1.1	Las fuentes de energía	10
1.1.2	La biomasa	11
1.2	PROBLEMA Y JUSTIFICACION	18
1.2.1	La crisis energética	18
1.2.2	Nuevas fuentes de energía	20
1.3	EL ARROZ	31
1.3.1	Cultivo y producción en el Ecuador	31
1.3.2	Variedades producidas en el Ecuador	32
1.3.3	Potencial energético de los residuos de arroz	32
1.3.4	La cascarilla de arroz	33
1.4	ESTADO DEL ARTE DE LA HIDRÓLISIS DE BIOMASA	37
1.4.1	Avance sobre el estudio de hidrólisis en biomasa	37
1.4.2	Avance sobre el estudio de generación de biogás a partir de biomasa	39
1.5	OBJETIVOS	41
2	CAPÍTULO II. METODOLOGIA	42
2.1	DESCRIPCION DE METODOS Y MATERIALES	42
2.1.1	Muestra de cascarilla	42
2.1.2	Caracterización físico- química de la cascarilla de arroz	42
2.1.3	Reactor <i>batch</i>	45
2.1.4	Metodología experimental	46
2.1.5	Análisis de muestras	47
2.2	MODELO CINETICO DE HIDRÓLISIS ACIDA	50
2.2.1	Modelo cinético general de pseudoprimer orden	51
2.2.2	Modelo cinético propuesto para la hidrólisis ácida	55
3	CAPITULO III. MODELADO CINÉTICO DE GENERACIÓN DE BIOGÁS	58
3.1	digestión anaerobia	58
3.2	Modelos cinéticos generales para cuantificación de biogás	60
3.3	Variables de estudio	62
3.3.1	Sustrato	62
3.3.2	Temperatura	63
3.3.3	pH	63
3.3.4	Tiempo de retención hidráulico	63

3.3.5	Inóculo	63
3.3.6	Nutrientes relación C/N.....	64
3.3.7	Metodología experimental.....	64
4	CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	66
4.1	CARACTERIZACIÓN FÍSICO QUÍMICA DE LA CASCARILLA DE ARROZ.....	66
4.1.1	Discusión	66
4.2	CALCULO DEL FACTOR DE LIQUEFACCION Y AJUSTE	67
4.2.1	Discusión	72
4.3	MODELO CINETICO DE LA HIDRÓLISIS ACIDA	74
4.3.1	Ajustes cinéticos	74
4.3.2	Constantes cinéticas	97
4.3.3	Energías de activación y factor preexponencial.....	97
4.3.4	Efecto de la temperatura.....	99
4.3.5	Efecto de la cantidad de biomasa	100
4.3.6	Efecto de la concentración de ácido	100
4.3.7	Efecto de la variación de tiempo	101
4.3.8	Discusión	104
4.4	MODELADO CINÉTICO DE LA GENERACIÓN DE BIOGAS	107
4.4.1	Cuantificación de biogás generado.....	107
4.4.2	Modelado cinético.....	111
4.4.3	Composición del inóculo bovino.....	116
4.4.4	Discusión	117
5	CAPÍTULO V. RESUMEN Y CONCLUSIONES	122
5.1	RESUMEN	122
5.2	CONCLUSIONES	123
5.2.1	Caracterización fisicoquímica de la cascarilla de arroz	123
5.2.2	Cálculo del factor de licuefacción	123
5.2.3	Modelo cinético de hidrólisis ácida.....	124
5.2.4	Modelo cinético de generación de biogás.....	125
5.2.5	Conclusión final	125
6	BIBLIOGRAFÍA	126

Índice de figuras

Figura 1. Clasificación de las Energías Alternativas	11
Figura 2. Previsión del consumo de biomasa mundial Mtep	13
Figura 3. Rutas de conversión de la biomasa	16
Figura 4. Picos de producción mundial de petróleo y gas, en Giga barriles de petróleo equivalente	19
Figura 5. Picos de petróleo en la literatura científica	20
Figura 6. Clasificación de las Energías Renovables según su origen	21
Figura 7. Distribución de la fuerza de trabajo en las ER	23
Figura 8. Producción mundial de biocombustibles en Mtep	25
Figura 9. Producción de bioetanol en Ecuador.....	26
Figura 10. Clases de biocombustibles líquidos según la biomasa utilizada.....	27
Figura 11. Esquema de la conversión de biomasa a combustible.....	28
Figura 12. Estructura de la celulosa	29
Figura 13. Estructura de la hemicelulosa	30
Figura 14. Estructura de la lignina	30
Figura 15. Composición de la lignocelulosa y sus potenciales productos de hidrólisis	31
Figura 16. Cascarilla de arroz unida por un extremo	33
Figura 17. Proceso de obtención de etanol a partir de residuos lignocelulósicos	34
Figura 18. Conversión de azúcares reductores mediante DNS.....	48
Figura 19. Curva de calibración de azúcares reductores mediante el método DNS.....	49
Figura 20. Determinación de constantes de velocidad para reacciones de hidrólisis.....	54
Figura 21. Determinación de parámetros cinéticos mediante la representación de Arrhenius.....	55
Figura 22. Proceso de digestión anaerobia.....	59
Figura 23. Equivalencias entre biogás y otros combustibles	59
Figura 24. Producción de biogás por región y materia prima para el año 2018 en Mtep.....	60
Figura 25. Esquema utilizado para medir el biogás.....	65
Figura 26. Factores de licuefacción experimentales y ajustados para: a) 1% ácido, 1% biomasa, b) 1,5 % ácido, 1% biomasa c) 1,5 % ácido, 1,5 % biomasa a 100°C,120°C y 150°C.....	72
Figura 27. Evolución de la hidrólisis de cascarilla de arroz: para 100°C;120°C y 150°C, respectivamente para 1% ácido, 1% biomasa.....	82
Figura 28. Evolución de la hidrólisis de cascarilla de arroz: para 100°C;120°C y 150°C, respectivamente para 1,5 % ácido, 1% biomasa.....	89
Figura 29. Evolución de la hidrólisis de cascarilla de arroz: para 100°C;120°C y 150°C, respectivamente para 1,5% ácido, 1,5% biomasa.....	96
Figura 30. Energías de activación y factor preexponencial para: a) 1% ácido, 1% biomasa, b) 1,5 % ácido 1% biomasa, c) 1,5 % ácido 1,5% biomasa.	99
Figura 31. Modelos cinéticos respecto datos experimentales.....	116

Índice de tablas

Tabla 1. Características físicas de la biomasa	14
Tabla 2. Bioquímica y termoquímica de los procesos de conversión de biomasa	18
Tabla 3. Consumo de biocombustibles en el sector transporte	25
Tabla 4. Rendimiento del cultivo de arroz en Ecuador	32
Tabla 5. Caracterización promedio del arroz pilado en Ecuador	32
Tabla 6. Análisis elemental de la cascarilla de arroz a nivel mundial	33
Tabla 7. Análisis elemental promedio de la cascarilla de arroz en Ecuador	34
Tabla 8. Rendimiento de azúcares en diferentes procesos de hidrólisis ácida	38
Tabla 9. Potencial de generación de biogás/metano proveniente de residuales agrícolas	39
Tabla 10. Características del reactor <i>batch</i> utilizado en la hidrólisis.....	46
Tabla 11. Tabla experimental hidrólisis acida de la cascarilla de arroz.....	47
Tabla 12. Concentraciones de estándares para la curva de calibración	49
Tabla 13. Modelos cinéticos usados para la cuantificación de biogás.	61
Tabla 14. Matriz de experimentos para la generación de biogás	64
Tabla 15. Composición promedio de cascarilla de arroz INIAP 14	66
Tabla 16. Composición lignocelulósica de variedades de cascarilla de arroz.....	66
Tabla 17. Experimento 1 (1% ácido, 1% Biomasa a 100 °C).....	68
Tabla 18 Experimento 2 (1% ácido, 1% Biomasa a 120 °C).....	68
Tabla 19. Experimento 3 (1% ácido, 1% Biomasa a 150 °C).....	68
Tabla 20. Experimento 4 (1,5% ácido, 1% Biomasa a 100 °C).....	69
Tabla 21. Experimento 5 (1,5% ácido, 1% Biomasa a 120 °C).....	69
Tabla 22. Experimento 6 (1,5% ácido, 1% Biomasa a 150 °C).....	70
Tabla 23. Experimento 7 (1,5% ácido, 1,5% Biomasa a 100 °C).....	70
Tabla 24. Experimento 8 (1,5% ácido, 1,5% Biomasa a 120 °C).....	71
Tabla 25. Experimento 9 (1,5% ácido, 1,5% Biomasa a 150 °C).....	71
Tabla 26. Constantes cinéticas	73
Tabla 27. Ajuste de la concentración de Celulosa + Hemicelulosa C_A	76
Tabla 28. Ajuste de la concentración de oligosacáridos C_B	76
Tabla 29. Concentración de azúcares reductores totales C_C	77
Tabla 30. Ajuste de la concentración de productos de degradación C_D	77
Tabla 31. Ajuste de la concentración de Celulosa + Hemicelulosa C_A	78
Tabla 32. Ajuste de la concentración de oligosacáridos C_B	78
Tabla 33. Concentración de azúcares reductores totales C_C	79
Tabla 34. Ajuste de la concentración de productos de degradación C_D	79

Tabla 35. Ajuste de la concentración de Celulosa + Hemicelulosa C_A	80
Tabla 36. Ajuste de la concentración de oligosacáridos C_B	80
Tabla 37. Concentración de azúcares reductores totales C_C	81
Tabla 38. Ajuste de la concentración de productos de degradación C_D	81
Tabla 39. Ajuste de la concentración de Celulosa + Hemicelulosa C_A	83
Tabla 40. Ajuste de la concentración de oligosacáridos C_B	83
Tabla 41. Concentración de azúcares reductores totales C_C	84
Tabla 42. Ajuste de la concentración de productos de degradación C_D	84
Tabla 43. Ajuste de la concentración de Celulosa + Hemicelulosa C_A	85
Tabla 44. Ajuste de la concentración de oligosacáridos C_B	85
Tabla 45. Concentración de azúcares reductores totales C_C	86
Tabla 46. Ajuste de la concentración de productos de degradación C_D	86
Tabla 47. Ajuste de la concentración de Celulosa + Hemicelulosa C_A	87
Tabla 48. Ajuste de la concentración de oligosacáridos C_B	87
Tabla 49. Concentración de azúcares reductores totales C_C	88
Tabla 50. Ajuste de la concentración de productos de degradación C_D	88
Tabla 51. Ajuste de la concentración de Celulosa + Hemicelulosa C_A	90
Tabla 52. Ajuste de la concentración de oligosacáridos C_B	90
Tabla 53. Concentración de azúcares reductores totales C_C	91
Tabla 54. Ajuste de la concentración de productos de degradación C_D	91
Tabla 55. Ajuste de la concentración de Celulosa + Hemicelulosa C_A	92
Tabla 56. Ajuste de la concentración de oligosacáridos C_B	92
Tabla 57. Concentración de azúcares reductores totales C_C	93
Tabla 58. Ajuste de la concentración de productos de degradación C_D	93
Tabla 59. Ajuste de la concentración de Celulosa + Hemicelulosa C_A	94
Tabla 60. Ajuste de la concentración de oligosacáridos C_B	94
Tabla 61. Concentración de azúcares reductores totales C_C	95
Tabla 62. Ajuste de la concentración de productos de degradación C_D	95
Tabla 63. Constantes cinéticas para los diferentes parámetros experimentales	97
Tabla 64. Parámetros cinéticos de la degradación de celulosa, en sus componentes	98
Tabla 65. Parámetros cinéticos comparativos entre diferente biomasa, bajo hidrólisis ácida.....	106
Tabla 66. Experimento 1: biogás generado (ml) para un tiempo de incubación de 20 días	108
Tabla 67. Experimento 2: biogás generado (ml) para un tiempo de incubación de 20 días	109
Tabla 68. Experimento 3: biogás generado (ml) para un tiempo de incubación de 20 días	110
Tabla 69. Experimento 4: biogás generado (ml) para un tiempo de incubación de 20 días	111
Tabla 70. Ajuste al experimento 1 frente a los modelos cinéticos MG, TF y LF	112
Tabla 71. Ajuste al experimento 2 frente a los modelos cinéticos MG, TG y LF.....	113
Tabla 72. Ajuste al experimento 3 frente a los modelos cinéticos MG, TF y LF	114

Tabla 73. Ajuste al experimento 4 frente a los modelos cinéticos MG, TF y LF 115
Tabla 74: Composición de estiércol de bovino, Holstein en la provincia del Azuay, Ecuador..... 116

1 CAPÍTULO I. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS

1.1 INTRODUCCION

1.1.1 Las fuentes de energía

La sociedad humana ha basado históricamente su desarrollo en el aprovechamiento de fuentes energéticas primarias de tipo fósil. Sin embargo, fruto de su uso indiscriminado se ha generado un deterioro ambiental global que puede llegar a niveles insostenibles si no se toman acciones correctivas [1]. Existen evidencias sobre la degradación del ecosistema mundial atribuible principalmente al fenómeno de calentamiento global, como es el incremento de 0,6°C en la temperatura media del planeta en los últimos 150 años, que podría llegar a ser de 2 a 3°C para el año 2060 [2]. Por tanto, resulta imperiosa la necesidad de desarrollar otras fuentes energéticas que reemplacen los combustibles fósiles. Para ello es necesario desarrollar fuentes de energía alternativas como la energía solar, eólica, hidráulica, biomasa, geotérmica entre otras. En la actualidad existe una búsqueda incesante de formas de aprovechamiento de estas energías que sean factibles técnicamente y atractivas económicamente [1].

En una primera aproximación, los tipos de energía disponible se pueden clasificar en energías no renovables y renovables. Las primeras se almacenan en el subsuelo o superficie terrestre por millones de años y tienen la característica de ser un recurso agotable, como los combustibles fósiles entre los cuales están el carbón, petróleo, gas natural, etc. Por el contrario, las energías renovables se obtienen y utilizan a través de ciclos naturales que se estima son inagotables, ya que su regeneración es incesante [3].

Se debe diferenciar entre los términos renovable y alternativa, debido a que este último comprende tipos de energías no renovables que son de origen no fósil. Sin embargo, actualmente las energías alternativas están siendo cada vez más investigadas por ser fuentes promisorias, que pueden satisfacer necesidades básicas de la sociedad [1]

La Figura 1 muestra una clasificación general de las energías alternativas, según su origen.

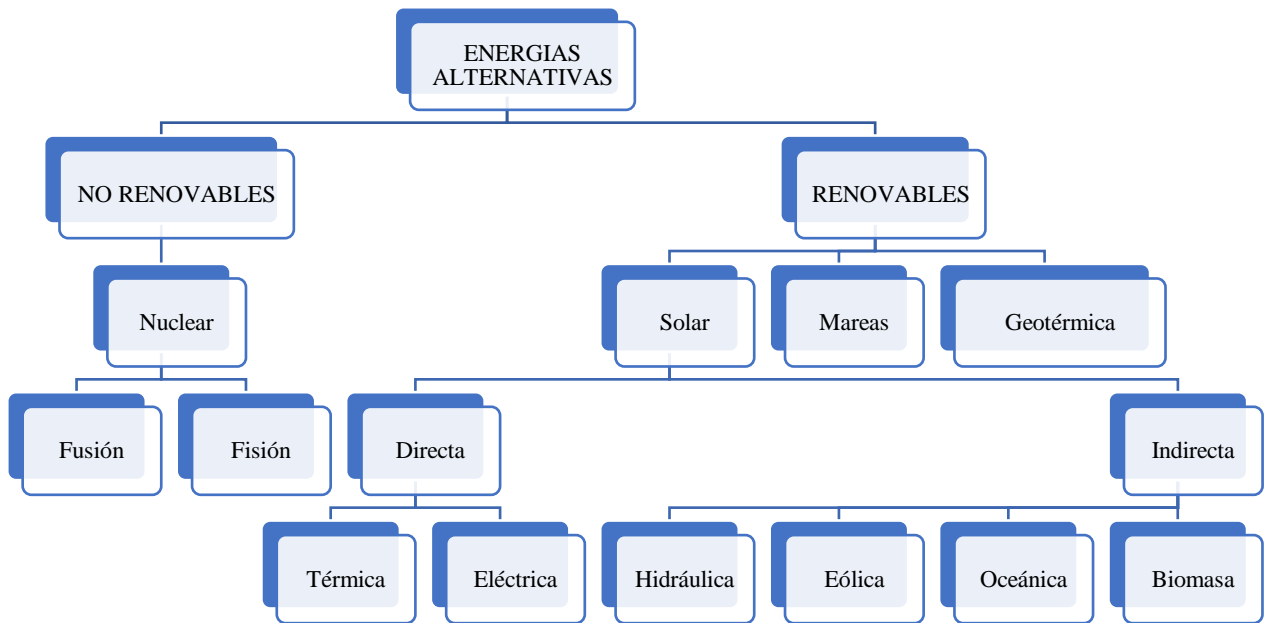
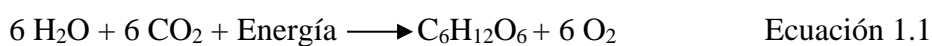


Figura 1. Clasificación de las Energías Alternativas, adaptado de [1]

1.1.2 La biomasa

La biomasa representa el conjunto de materia de organismos vivos que se encuentra en un área determinada, y que se puede expresar como cantidad de carbono o también en forma de energía, por ejemplo, como calorías, por unidad de área [4]. Así, la biomasa de acuerdo a su naturaleza abarca un conjunto heterogéneo de materias orgánicas. En el campo energético, el término biomasa se utiliza para denominar a una fuente de energía renovable basada en el uso de la materia orgánica [5]. A veces, el término se puede confundir debido a que, en el ámbito de energías renovables, se utiliza con dos acepciones distintas ya que, la misma denominación, se puede aplicar al recurso como tal y también a la energía que produce su utilización [6].

La biomasa se encuadra dentro de las energías renovables como un tipo de energía solar, la cual es captada y almacenada por los organismos fotosintéticos y sirve para formar la materia orgánica como plantas. La reacción química se puede expresar según la Ecuación 1.1



La clasificación de la biomasa obedece a la interpretación de cada autor en función de sus criterios y así, por ejemplo, se puede basar en las características del material, también en su procedencia o en su uso final.

En términos generales, se puede clasificar la biomasa en los tipos primario y secundario. La biomasa primaria es aquella que se obtiene directamente del ecosistema natural, mientras que la secundaria o residual es obtenida como subproducto de actividades antropogénicas [7].

No toda la biomasa se encuentra disponible o, al menos, no es de fácil acceso, debiéndose considerar que, en los ecosistemas terrestres, ésta se distribuye en bosques (70%), praderas y sabanas (20%) y en cultivos agrícolas (10%); mientras que, si se considera el ecosistema marino, la distribución se encuentra en el fitoplancton (90%) y en macrófitas (10%) [8]. La biomasa posee una gran ventaja frente a otras fuentes renovables de energía, ya que tiene la capacidad de almacenar energía, en forma de enlaces químicos, a través de la fotosíntesis, formando un conjunto de materiales biológicos, no utilizables para la alimentación y que no han sufrido cambios profundos en su composición, como los ocurridos en la formación de los combustibles fósiles [3].

La alimentación de las especies animales depende, de un modo o de otro, de la biomasa. Además, ésta también puede utilizarse como materia orgánica directamente en el suelo, como el estiércol o coberturas vegetales como la madera y residuos agrícolas que a su vez continúan siendo una de las fuentes principales de energía y, en parte, de materias primas para muchas actividades en países poco industrializados [9].

Se considera que el empleo de la biomasa, como materia prima renovable en sustitución de combustibles fósiles, es una medida efectiva para frenar el aumento de los gases de efecto invernadero en la atmósfera [10].

En cuanto al consumo mundial de esta fuente de energía, el incremento ha sido paulatino en los últimos años tal como muestra la Figura 2.

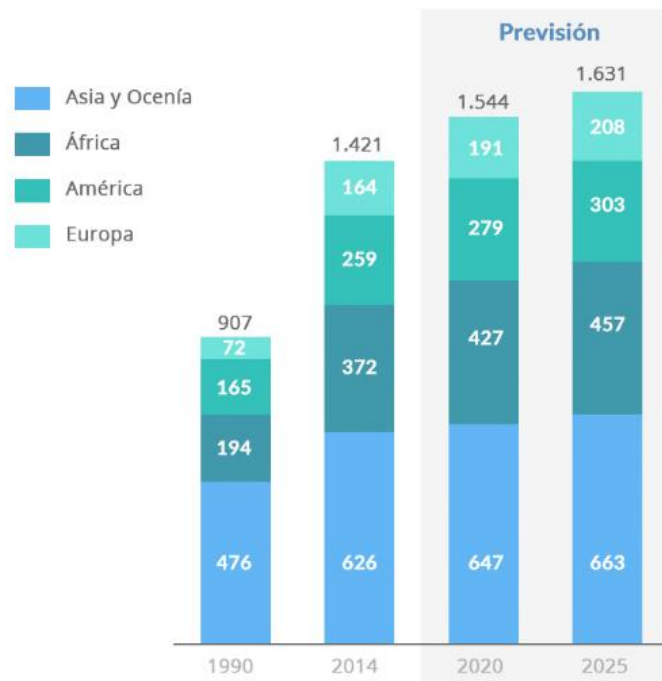


Figura 2. Previsión del consumo de biomasa mundial Mtep[11]

1.1.2.1 Fuentes de biomasa

Las fuentes de biomasa pueden ser las siguientes:

Biomasa Natural

Es la que se produce en los ecosistemas de forma natural, donde la explotación intensiva de este recurso afecta directamente el entorno natural como por ejemplo bosques nativos.

Biomasa Residual

Se considera todo desecho de materia orgánica producto de actividades antropogénicas, ya sea por vía natural o por intermedio de las tecnologías utilizadas por del hombre; incluyendo los residuos forestales y agrícolas, los residuos sólidos urbanos y los residuos biodegradables [12].

Cultivos energéticos

Los cultivos energéticos son producidos con la finalidad de generar biomasa transformable y utilizable en biocombustibles, sin embargo, no debe confundirse con fines agrícolas y alimentarios.

Dichos cultivos ya son, una realidad en países como Brasil y Estados Unidos, que enfocan la producción de caña de azúcar y maíz, respectivamente, a la obtención de bioetanol [5].

Tabla 1. Características físicas de la biomasa[13]

Fuente generadora de biomasa	Tipo de residuo	Características físicas
Residuos forestales	Restos de serrería: corteza, serrín, astillas	Polvo sólido, humedad entre 30-45%
	Restos de ebanistería: serrín, trozos, astillas	Sólido de baja humedad
	Restos de plantaciones: ramas, corteza, raíces	Sólido, humedad >55%
Residuos agropecuarios	Cáscara y pulpa de frutas y vegetales	Sólido muy húmedo
	Cáscaras y polvo de granos secos	Polvo, humedad <25%
	Estiércol	Sólido muy húmedo
	Tallos, hojas, cascaras, maleza, pastura	Sólido, humedad >55%
Residuos industriales	Pulpa y cáscaras de frutas vegetales	Sólido moderadamente húmedo
	Residuo de procesamiento de carne	Sólido muy húmedo
	Aguas de lavado de carnes y vegetales	Líquido
	Grasas y aceites vegetales	Líquido, gaseoso

1.1.2.2 Bioenergía

La bioenergía se define como la energía derivada u obtenida a partir de biomasa, la cual incluye organismos vivos y materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado [14]. En los últimos años se ha investigado mucho la producción de biocombustibles líquidos para el sector transporte a partir de cultivos energéticos, bajo la denominación de biocombustibles de primera generación.

Los combustibles sólidos, como la madera y otros materiales de plantas, han sido quemados directamente para calentar y cocinar desde los albores de la humanidad hasta la Edad Contemporánea.

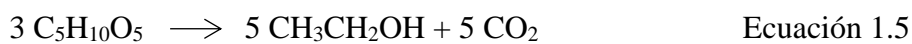
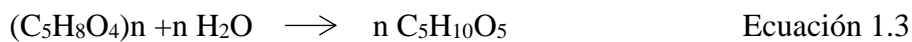
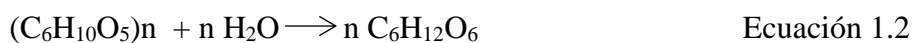
Antes del descubrimiento de los combustibles fósiles, la leña era el combustible principal para fines domésticos. En el intervalo 220–300°C, la mayoría los materiales secos de la planta se encienden en el aire, liberando bioenergía en forma de calor y la luz [15]. Entre los combustibles sólidos se encuentran las denominadas astillas de madera y los pellets.

En relación con las astillas de madera, los pellets de madera son un producto de biocombustible más procesado. Los pellets se fabrican triturando trozos de madera en serrín a través de un molino de martillos y posteriormente comprimiendo el serrín a través de orificios de 6–8 mm en la matriz de un granulador. El contenido de energía volumétrica de los pellets se puede aumentar de 9 a 18 GJ/m³ si la materia prima de madera se encuentra seca antes de la granulación [16].

En el caso de biocombustibles líquidos, la biomasa es actualmente el único material de alimentación renovable para producir combustible líquido.

Una tecnología practicada comercialmente, es producir etanol mediante la fermentación de biomasa vegetal, una vez descompuesta en azúcares simples (es decir, glucosa, fructosa y otros monosacáridos).

El bioetanol es etanol producido a partir de biomasa vegetal a través de la fermentación, en la que intervienen las siguientes reacciones bioquímicas:



Este biocombustible se puede obtener de cualquier residuo lignocelulósico, ya que poseen los tres tipos de materiales como celulosa, hemicelulosa y lignina que son la parte estructural de los vegetales [17].

La biomasa se puede convertir en varias formas útiles de energía utilizando diferentes procesos. La Figura 3 presenta varios procesos de conversión de biomasa a bioenergía. Hay varios factores que afectan la elección del proceso, que pueden incluir: el tipo, la cantidad y las características de la materia prima de biomasa, la forma deseada y requisitos de energía o uso final.

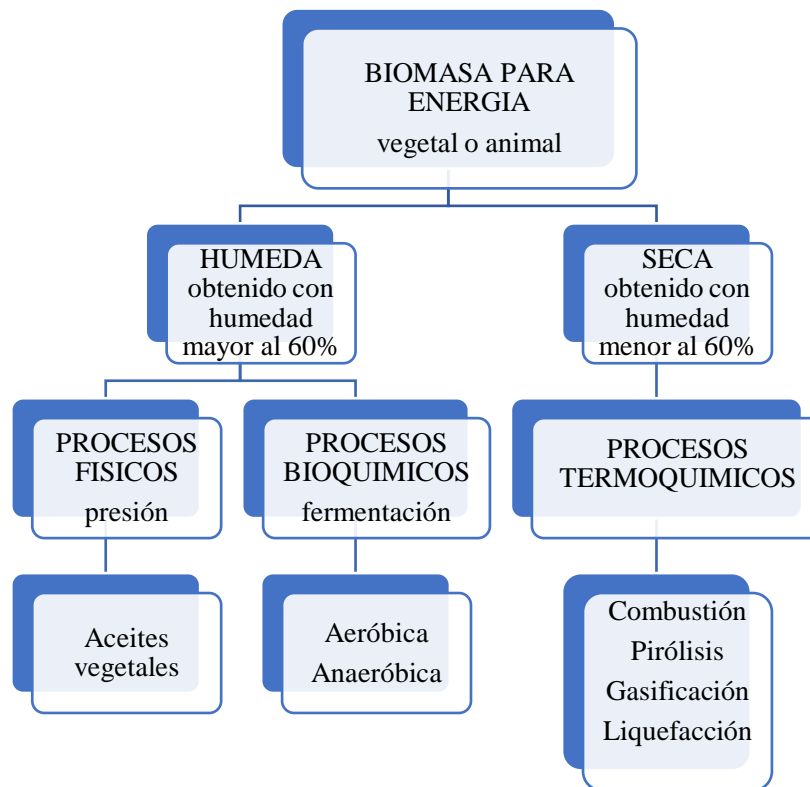


Figura 3. Rutas de conversión de la biomasa [18]

Biomasa Seca:

Se puede considerar aquella que se obtiene de manera directa con un contenido de humedad inferior al 60%, como por ejemplo la leña, paja o cascarilla de arroz. Tiene la ventaja que por su contenido de humedad se puede utilizar directamente en procesos termoquímicos.

Biomasa Húmeda:

Se denomina así debido a que su contenido en humedad es mayor al 60%, como por ejemplo residuos vegetales, animales y resulta adecuada para su procesamiento mediante procesos químicos o físicos para la obtención de combustibles líquidos y gaseosos.

Los procesos termoquímicos pueden ser los siguientes:

- Combustión
- Pirólisis
- Gasificación

- Licuefacción

Combustión:

La combustión de la biomasa se considera una reacción química de oxidación en la cual intervienen el carbono y el hidrógeno presentes en el combustible, que reaccionan con el exceso de oxígeno dando como resultado CO₂, agua y liberación de calor. Como beneficio de este proceso se puede obtener vapor, que se utiliza en diversos procesos industriales.

Pirólisis:

La pirólisis es una reacción de descomposición de la biomasa mediante calentamiento en ausencia de oxígeno, generando productos sólidos como carbón vegetal, también compuestos líquidos y gaseosos que pueden ser adecuados para su utilización como combustibles.

Gasificación:

La gasificación consiste en la conversión de la biomasa mediante su descomposición térmica a elevadas temperaturas (700-900°C) en presencia de vapor de agua u oxígeno subestequiométrico. Mediante la gasificación se puede generar el denominado *syngas* o gas de síntesis, que resulta aprovechable en aplicaciones industriales como turbinas de gas o motores de combustión interna. También sería posible utilizar este gas de síntesis para obtener otros combustibles, como metanol o hidrocarburos por el proceso Fischer-Tropsch. Además, se genera como subproducto de gasificación el denominado *biochar*, que puede tener varios usos potenciales.

Tabla 2. Bioquímica y termoquímica de los procesos de conversión de biomasa [19]

Proceso de conversión	Soluciones tecnológicas	Producto final
Procesos termoquímicos	Combustión	Vapor
		Procesos de calor
		Energía eléctrica
	Gasificación	Vapor
		Procesos de calor
		Energía eléctrica
		Gas combustible
	Pirólisis	Carbón
		Bio-carbón
Gas combustible		
Procesos Bioquímicos	Fermentación	Etanol
	Digestión anaerobia	Agua para riego
		Compost
		Biogás

1.2 PROBLEMA Y JUSTIFICACION

1.2.1 La crisis energética

La crisis energética mundial sigue siendo uno de los principales problemas a los que el hombre y la sociedad se enfrentan, y deberán enfrentar en los años venideros, debido a la creciente demanda de energía que implica sostener a una sociedad que ha modificado sus condiciones de vida, por efectos del propio desarrollo, así como por la inclusión de nuevas herramientas tanto tecnológicas como mecanizadas. Este desarrollo ha causado por una parte una mejor calidad de vida de las personas, pero también daños irreversibles al medio ambiente, en su mayoría, por la generación de gases de efecto invernadero como el CO₂.

La dependencia de combustibles fósiles como principal fuente de energía en el mundo es tema de preocupación de muchas naciones, dado que el desarrollo económico genera una fuerte necesidad de energía, que principalmente se obtiene de combustibles fósiles [20]. Los procesos de cambios climáticos y sus consecuencias desastrosas, como desastres naturales resultantes del calentamiento global, sin contar las preocupantes proyecciones frente al inminente agotamiento de las fuentes de combustibles fósiles, y los traumáticos efectos que eso traería en muchos aspectos de la vida cotidiana, son problemas que buscan ser resueltos haciendo uso de fuentes alternativas de energía.

El último pronóstico para la curva de producción global de petróleo publicado en el boletín de la ASPO en 2010 presentó un pico para el "petróleo regular" en 2008 (Figura 4). Los picos de

producción de otros tipos de petróleo (como por ejemplo pesado, polar, etc.) aparecen más tarde, alrededor de 2010, con un valor de aproximadamente 25 a 30 miles de millones de barriles / año [21].

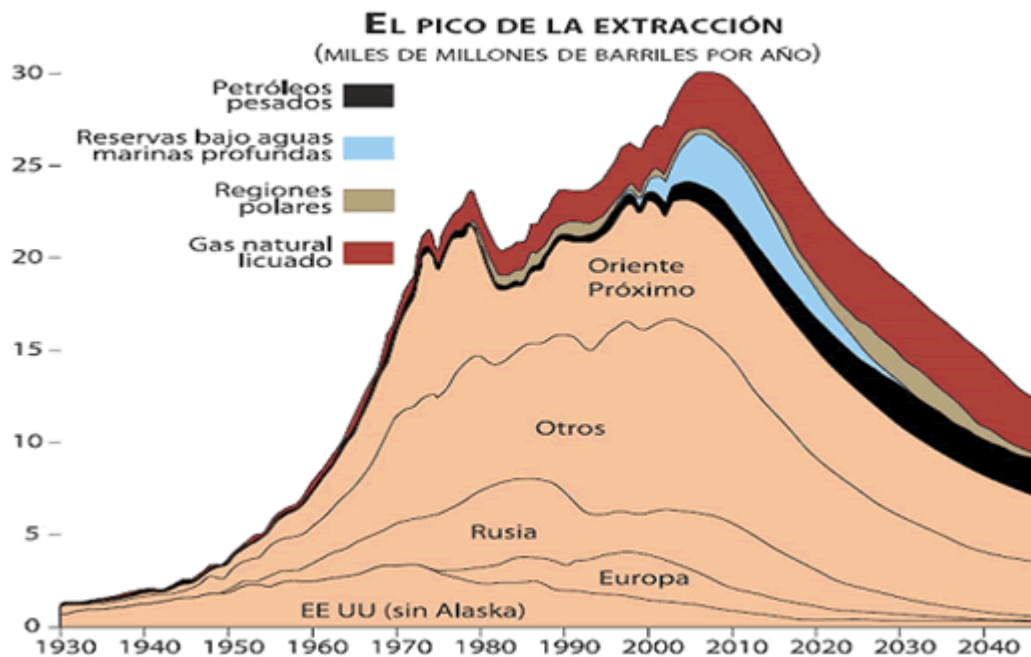


Figura 4. Picos de producción mundial de petróleo y gas, en Giga barriles de petróleo equivalente.[22]

La demanda y el suministro de petróleo, así como sus dimensiones de calidad y cantidad, interactúan con los precios en formas a menudo complejas. Por ejemplo, los precios del petróleo comienzan a subir a medida que disminuye la calidad. Como los sustitutos potenciales no logran alcanzar la cantidad y calidad necesarias, los precios del petróleo tienden a elevarse mucho más alto que el nivel histórico sobre el que se construyeron las economías industrializadas, causando recesión generalizada [23].

Hasta la fecha, la mayor parte de la investigación empírica relacionada con *peak-oil* se ha centrado en estimar el futuro sobre la extracción de petróleo consistente con restricciones geológicas. Sin embargo, estos estudios usualmente han aplicado modelos simples sin una representación completa de las interacciones economía-energía. En términos académicos existen muchas investigaciones sobre el pico de petróleo, en este caso la mayor cantidad de artículos científicos ubican al *peak-oil* en el año 2012, a partir del cual la generación de petróleo comienza a declinar [21]. En la realidad, este pico no se ha producido todavía (Figura 5), pero es evidente que la producción de petróleo no puede seguir creciendo indefinidamente.

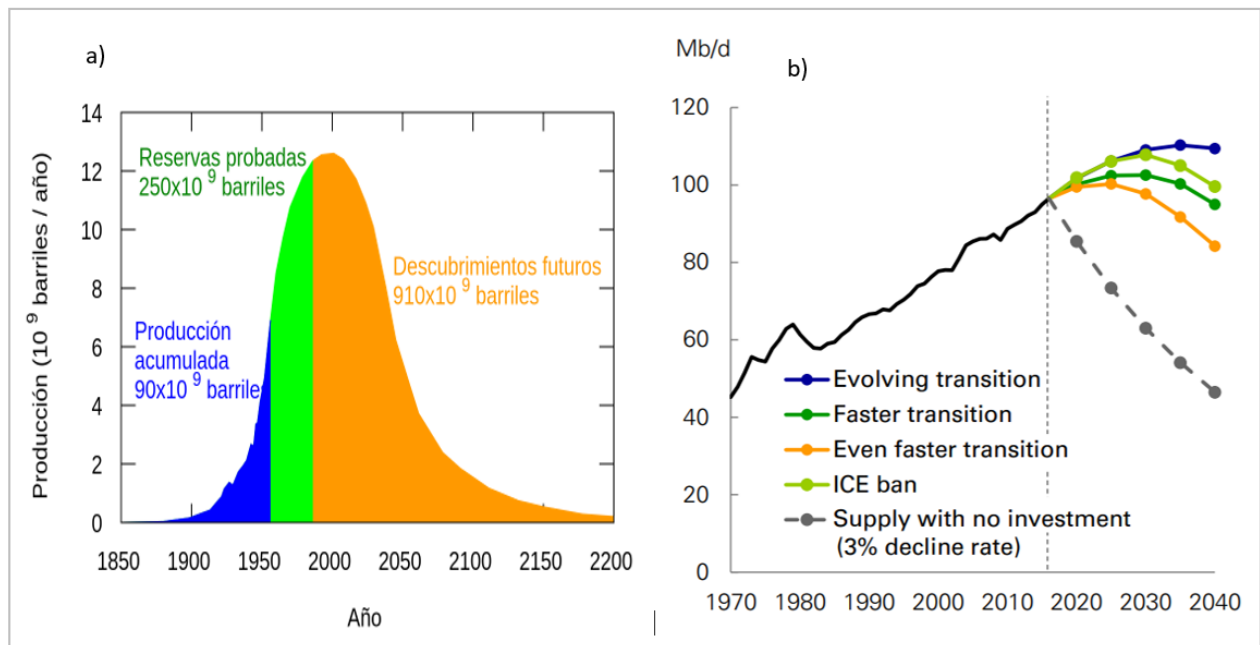


Figura 5. Picos de petróleo en la literatura científica: a) Peak oil para el 2012 [24], b) Evolución real en los últimos años [25]

Por tanto, se espera que el pico en la producción mundial del petróleo tendrá implicaciones radicales en el panorama energético mundial, para enfrentar la crisis global que se avecina por el conflicto surgido con la lucha por el control del petróleo, los cuales se pueden resumir en hechos constatables como la reorientación de la exploración hacia la búsqueda de gas natural, un recurso tan escaso como el mismo crudo [26]. Ante esto, los biocombustibles, en sí mismos ya constituyen una fuente de energía alternativa a los derivados del petróleo. Además, su uso posee las siguientes ventajas[27]:

- Nivel de emisiones de gases de efecto invernadero aceptable.
- Menor contaminación.
- Mejora de calidad del aire.
- Biodegradabilidad.
- Fuentes de energía renovables, puesto que se producen a partir de fuentes naturales, frecuentemente, por vía biológica.

1.2.2 Nuevas fuentes de energía

Por lo expuesto hasta el momento, la fuente principal de energía que se ha venido utilizando la sociedad en su desarrollo, como son los combustibles fósiles, tiende a agotarse, y además, el

impacto que han causado tanto en el ámbito ambiental como económico es preocupante. Por ello, se hace necesaria la búsqueda y la implementación de nuevas tecnologías. Aunque la contribución exacta de energías renovables al desarrollo socioeconómico dependerá del contexto geopolítico de cada país, la introducción de fuentes renovables presenta gran atractivo ya que, en teoría, representa una fuente de energía considerada inagotable por el hombre como es el sol [28].

El calor del sol también dinamiza los vientos cuya energía se captura por las turbinas eólicas. El sol ocasiona, también, la evaporación del agua y cuando el vapor se convierte en la lluvia o la nieve y fluye hacia abajo en los ríos o corrientes del agua y se puede capturar su energía por medio de energía hidroeléctrica. El sol también causa el crecimiento de las plantas, cuya materia orgánica se denomina biomasa, la cual se puede usar para producir electricidad, combustible para el transporte o la obtención de productos químicos [29].

Ahora bien, no todas las energías renovables proceden directamente del sol. Por ejemplo, la geotérmica representa energía en forma de calor contenida en el interior de la tierra, que se puede utilizar para varios fines como la producción de electricidad. Asimismo, la energía de las olas es producida básicamente por los vientos y de este modo ser utilizadas bajo el nombre de energía mareomotriz.

En general las energías renovables comprenden una amplia gama de tipos y formas, las cuales se muestran en la Figura 6.

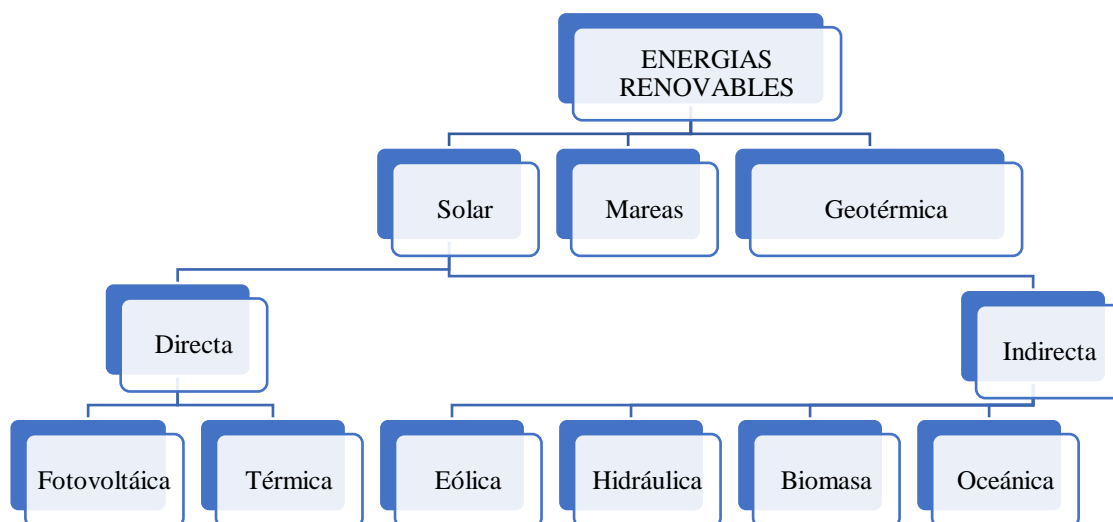


Figura 6. Clasificación de las Energías Renovables según su origen, adaptado de [30]

En los últimos treinta años, la utilización de las energías renovables (ER) ha experimentado un crecimiento continuo. Así, en el año 2012 ya representaban el 19 % del consumo mundial de

energía, el 26 % de la capacidad mundial de generación de electricidad y el 22 % del suministro eléctrico pero, quizás, lo más notable radica en que más de la mitad de la nueva generación de potencia eléctrica en ese año es de tipo renovable. Adicionalmente, las proyecciones optimistas establecen que las ER podrían suplir el 80 % de la demanda mundial de energía para el año 2050, con la energía solar y la energía eólica como las de mayor crecimiento [31].

Este incremento sostenido de las energías renovables y el interés que han despertado desde hace varios años, se puede explicar por las ventajas que tiene su aprovechamiento, tales como su contribución a la reducción de emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) y otros contaminantes; la disminución de la dependencia energética; la diversificación de la matriz energética; la contribución a la creación de empleo, en especial en el sector rural y su aporte a la innovación y desarrollo tecnológico [30].

La relevancia del uso de energías renovables se sustenta en el beneficio que ofrecen como, por ejemplo:

- *Beneficios ambientales:* Las tecnologías renovables representan fuentes limpias de la energía y tienen mucho menor impacto ambiental en comparación con las tecnologías energéticas convencionales.
- *Sostenibilidad medioambiental:* Las fuentes renovables se consideran en teoría inagotables, en comparación con otras fuentes de energía.
- *Empleo y economía:* La mayoría de las inversiones en energía renovable corresponden a materiales y manufactura. Esto significa que las ganancias económicas energéticas se quedan en el país para generar empleo. Esta condición tiene implicaciones favorables, especialmente en regiones rurales deprimidas económicamente, ya que debe esperarse que la operación y mantenimiento de los emplazamientos de ER utilicen trabajadores locales, contribuyendo de esta manera a elevar su poder adquisitivo y calidad de vida. La Figura 7 muestra la distribución de puestos de trabajo referentes a ER estimada para el año 2012, que fue de 5745000.

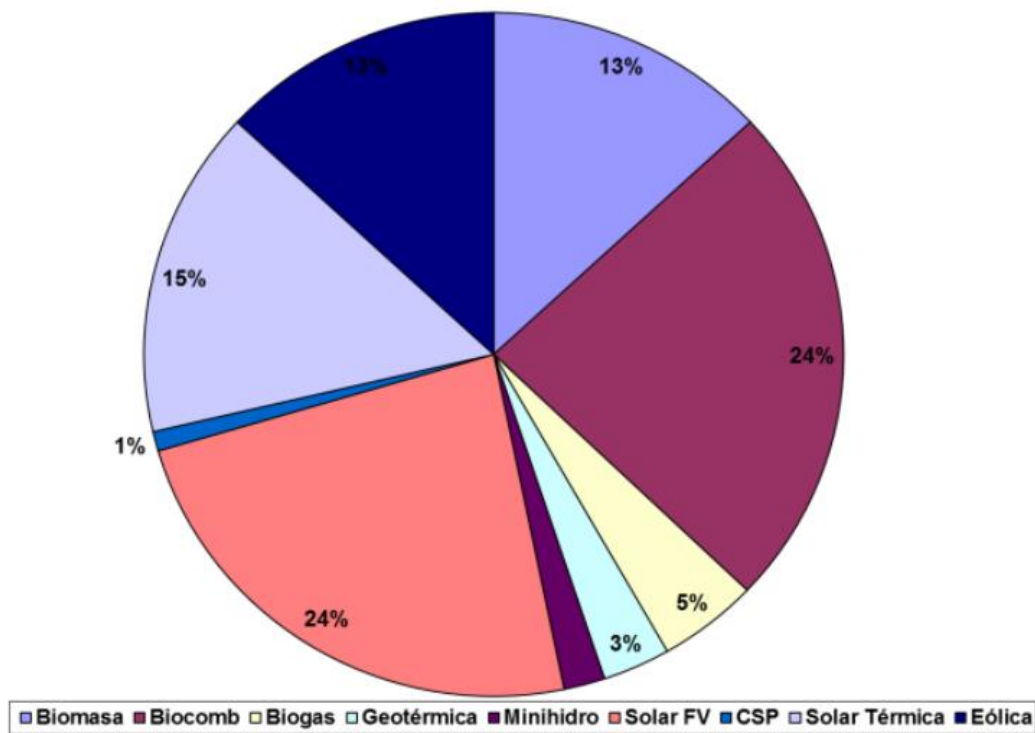


Figura 7. Distribución de la fuerza de trabajo en las ER [30]

Esta cantidad se estima crezca a medida que el uso de las tecnologías renovables se masifique. Al respecto se estimó que sólo en la Unión Europea se requerían de tres millones de puestos de trabajo adicionales en el año 2020 [32].

1.2.2.1 *Biocombustibles*

El uso de biocombustibles data de la época en la que la humanidad descubrió cómo hacer fuego y se valió de madera para cocinar o calentarse. Durante el siglo XVIII, las principales ciudades europeas y americanas se iluminaban utilizando grasas o aceites vegetales, entre estos, aceite de ballena. Eso cambió a partir de 1860, cuando el uso de keroseno se impuso para lámparas de casas y calles. A principios del siglo XX, Rudolf Diesel (1858 - 1913), inventor del motor de combustión interna que lleva su nombre, desarrolló un prototipo de ese motor que funcionaba con aceite de maní. En la década de 1970, los biocombustibles cobraron nueva importancia debido a la crisis del mercado del petróleo, acaecida como consecuencia de los conflictos del Cercano Oriente, en especial la guerra entre Israel y los países árabes. Hacia finales del siglo XX, la preocupación mundial sobre el cambio climático, la disminución de los recursos fósiles y el propósito de asegurar la seguridad energética, entre otros factores, llevaron a volver la mirada a los biocombustibles, lo que condujo a impulsar de manera concreta su producción [33].

La principal razón económica de este cambio es el alza en el precio de los combustibles fósiles, íntimamente relacionado con la disminución de las reservas de petróleo. Asimismo, están influyendo decisivamente cuestiones geoestratégicas referidas a la inestabilidad política de las mayores regiones productoras de petróleo y a la conveniencia de disminuir la dependencia de esas regiones. También influyen las razones medioambientales, relacionadas con la necesidad de proveer energía limpia, para mitigar, entre otros, el problema del calentamiento global.

Según la International Energy Agency (IEA, Agencia Internacional de la Energía), los biocombustibles son combustibles que se derivan de la biomasa o residuos de materias primas. Los biocombustibles son utilizados mezclándolos con los combustibles fósiles en una proporción que es determinada por la entidad encargada del marco normativo energético de cada país. Algunos países establecen metas en función de contenido energético, otros del contenido volumétrico, y recientemente, de la disminución en emisiones. En América Latina, por ejemplo, los requerimientos mínimos son similares a los europeos e incluso en algunos casos ya se han definido metas al 2015 y 2020. El desarrollo de los biocombustibles tiene en Brasil a su principal exponente latinoamericano gracias al desarrollo de la industria del etanol a partir de la caña de azúcar desde 1970. Otros casos emblemáticos en Latinoamérica son Argentina, con su gran industria aceitera, y Colombia con una importante producción de etanol y biodiesel [34].

Justamente son el biodiesel y el etanol los principales biocombustibles que se producen en el mundo. El bioetanol, a base de alcohol, se obtiene de la fermentación del azúcar, por ejemplo, del maíz, o de cultivos como la caña. El biodiesel se obtiene a partir de aceites o grasas mediante un proceso de transesterificación de los glicéridos utilizando catalizadores.

La participación de estos combustibles biológicos alcanza cifras cercanas al 18 y al 82% en biodiesel y bioetanol, respectivamente, aportando al sector transporte en el año 2008 su mayor aprovechamiento, con el 1,5% de utilización de la producción de biodiesel de acuerdo al informe de la Agencia Internacional de Energía (AIE), y alrededor del 90% del uso mundial de la producción de bioetanol [35]. La Figura 8 muestra la evolución de la producción de estos dos biocombustibles en distintas regiones.

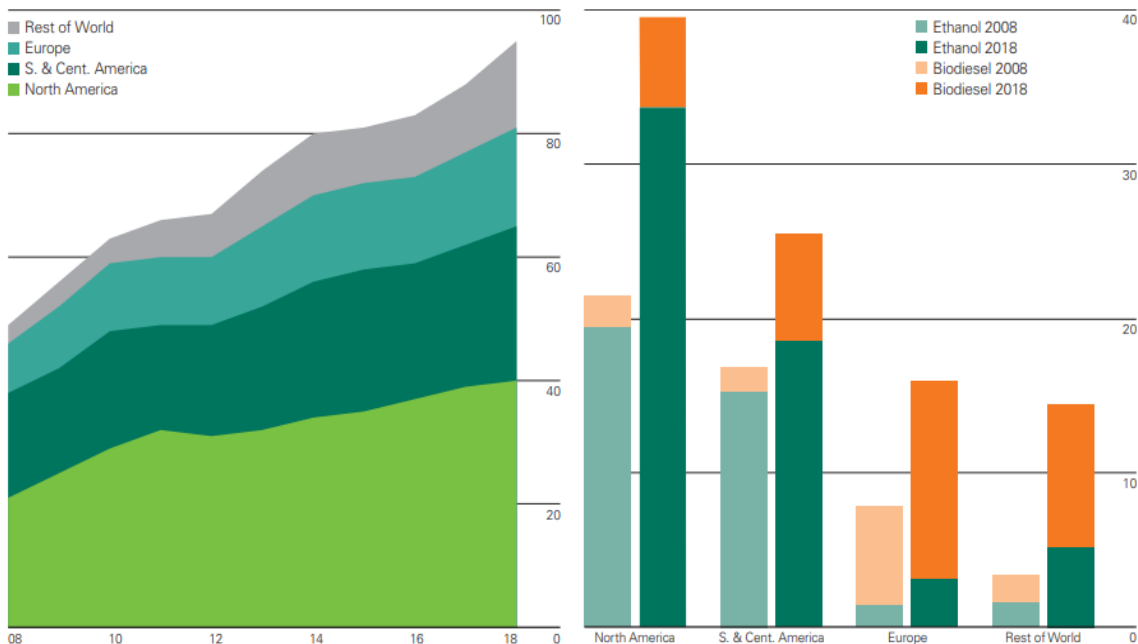


Figura 8. Producción mundial de biocombustibles en Mtep [36]

En el ámbito latinoamericano los tipos de biocombustibles líquidos más utilizados corresponden a los ya mencionados biodiesel y bioetanol. Con relación al bioetanol, este puede ser de primera o de segunda generación. El primero utiliza azúcares provenientes directamente de plantas, como caña de azúcar o almidón de cereales, mientras que el segundo obtiene azúcares fermentables a partir de biomasa lignocelulósica y, por lo tanto, no compite con la alimentación humana o animal [37].

En América Latina, la producción de biocombustibles es liderada por Brasil, Argentina y Colombia, según datos del último estudio sobre biocombustibles publicado por la Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL). Los biocombustibles se han convertido en la mejor opción de fuente energética para competir con el petróleo, dados los avances tecnológicos -combustibles flexibles con que cuentan estos países, para el abastecimiento y el consumo, particularmente en sectores como el transporte[38], como se observa en la Tabla 3.

Tabla 3. Consumo de biocombustibles en el sector transporte

País	Biocombustible (%)
Brasil	21,57
Cuba	3,06
Nicaragua	4,24
Guatemala	2,74
Argentina	1,12
Ecuador	0,92
México	0,07

Según la tabla anterior el Ecuador se ubica en el sexto lugar por el consumo de biocombustibles en el sector transporte, que básicamente se refiere a bioetanol. Este hecho se explica debido al proyecto Ecopaís, que inició en el año 2010 y buscaba la sustitución parcial del consumo de la gasolina extra con etanol, y el proyecto de desarrollo de tecnologías para el uso del piñón (*Jatropha curcas*) como biocombustible [39].

En el año 2010, en la provincia de Guayas, se inició el plan piloto Ecopaís con el propósito de probar la mezcla combustible E5, compuesta por un 5 % (v/v) de bioetanol y 95 % de gasolina [40]

Por el lado de la producción industrial, la capacidad instalada actual es de alrededor de 40 millones de litros de etanol al año. La meta del Gobierno de expansión de la producción de etanol para biocombustibles es de 400 millones de litros al año. Esto significa una ampliación en la capacidad productiva en 360 millones de litros adicionales [41].

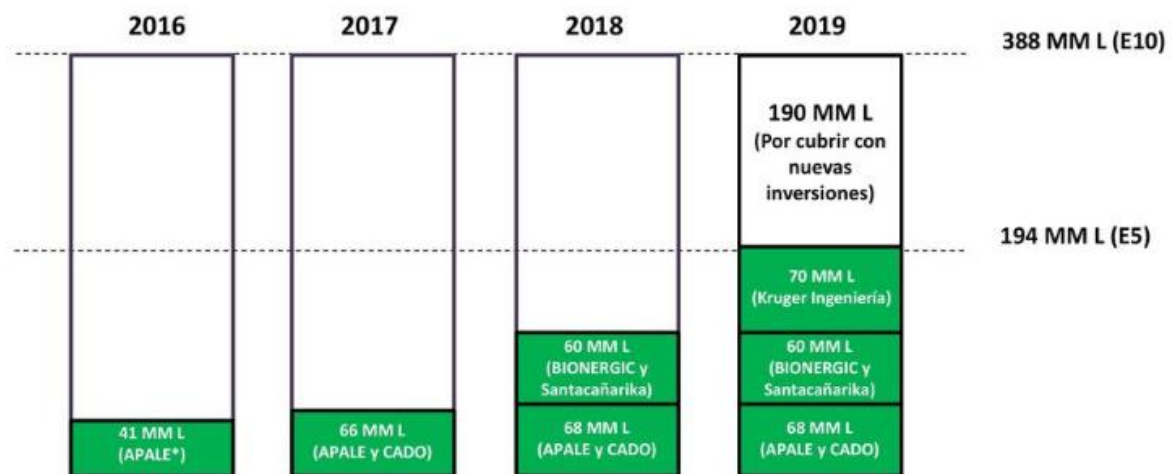


Figura 9. Producción de bioetanol en Ecuador [42]

La Figura 9 muestra la necesidad de incrementar la producción de etanol para el año 2019, debido a que la generación de gasolina Ecopaís E10 (10 % etanol) requiere alrededor de 190 millones de litros adicionales a los utilizados para la generación de gasolina E5.

1.2.2.2 Seguridad Alimentaria

Los biocombustibles aparecen como una alternativa al problema de seguridad energética, con grandes beneficios ambientales debido a que aportan menos gases efecto invernadero que los

combustibles derivados del petróleo. Sin embargo, su producción implica la expansión de cultivos (o frontera agrícola) y cambio en el uso de la tierra, lo cual puede derivar en algunos efectos indeseables para el ambiente y la sociedad, tales como deforestación, riesgos a la seguridad alimentaria y pérdida de biodiversidad, entre otros [43].

Para hacer un estudio de la problemática que puede existir mediante una virtual competencia entre seguridad alimentaria y uso de fuentes alimenticias para generación de biocombustibles, es importante mencionar que existen 4 formas en las que se pueden obtener dichos biocombustibles; las denominadas generaciones de combustibles.

Así los biocombustibles líquidos pueden ser de primera, segunda, tercera y cuarta generación según la biomasa utilizada para su obtención como se muestra en la Figura 10.

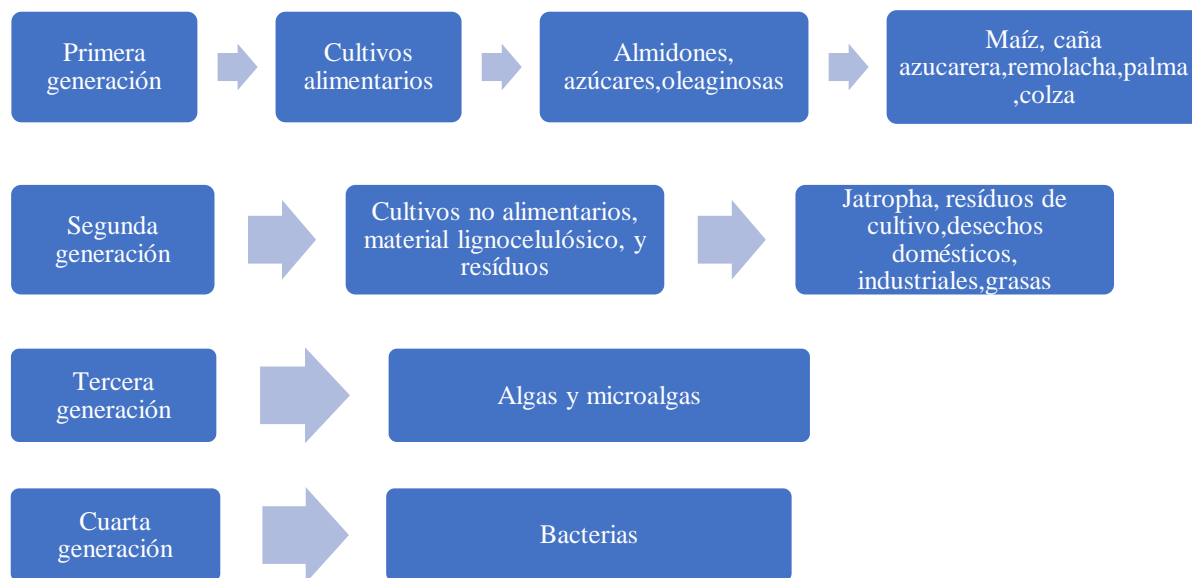


Figura 10. Clases de biocombustibles líquidos según la biomasa utilizada[43].

Los biocombustibles de primera y segunda generación desarrollados hasta el momento garantizan seguridad energética, soporte agrícola e industrial, reducción de las importaciones de crudo, respuesta a la demanda de combustible y reducción de gases efecto invernadero (GEI). En cambio, estas condiciones no se pueden atribuir a los biocombustibles de tercera y cuarta generación debido a que se encuentran en fase de investigación, su producción es muy costosa, y no representan un escenario de inversión seguro [44][45].

La utilización de combustibles de primera generación se identifica dentro de las causas del alza de precios en alimentos y uso inapropiado del suelo con aptitud agrícola, que afectan la seguridad alimentaria, que es otra preocupación del desarrollo sostenible.

Desarrollo sostenible o sostenibilidad significa satisfacer las necesidades actuales sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras de satisfacer las suyas, y en este sentido la Organización de Naciones Unidas (ONU) exhorta a todos los países a reducir el consumo de combustibles fósiles y a participar en compromisos que permitan sustituirlos por energías más limpias.

Por tanto, la producción de biocombustibles con bajo impacto ambiental y social representa un reto para investigadores, inversores y gobierno, siendo necesarias políticas que efectivamente contribuyan tanto a la protección de las fuentes alimenticias esenciales para la supervivencia de la población, como a la mejora de sus condiciones de vida.

1.2.2.3 Biomasa lignocelulósica y sus componentes

Se considera biomasa o residuo lignocelulósico generalmente al material de origen vegetal cuya composición química consta estructuralmente de celulosa, hemicelulosa y lignina, que son el soporte de la pared celular. Estos residuos lignocelulósicos están compuestos de celulosa (45-55 %), hemicelulosa (25-35 %) y lignina (20-30%), aproximadamente [46]. La Figura 11 representa como la estructura de la lignocelulosa se ve afectada durante la conversión de biomasa a combustible.

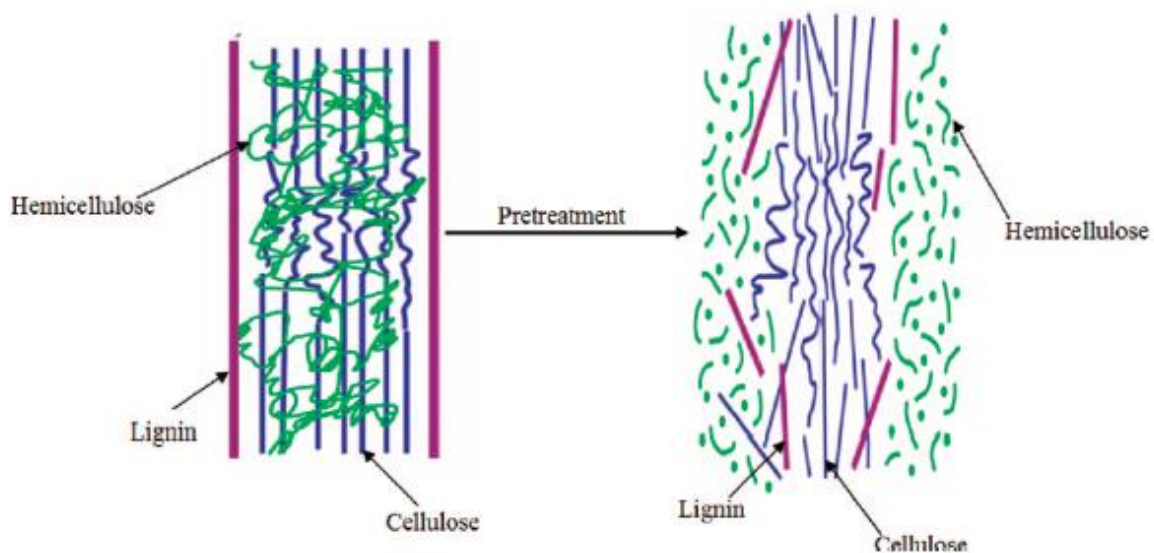


Figura 11. Esquema de la conversión de biomasa a combustible [47]

Celulosa

La celulosa es considerada como el polímero complejo más abundante en la tierra y se compone de cadenas largas de moléculas más pequeñas de glucosa unidas por enlaces β -1,4-O glucosídico. En su estructura destacan regiones amorfas no cristalinas que son fácilmente hidrolizables. Otras, por su parte, son altamente cristalinas que la hacen resistente a la hidrólisis o tratamientos para la generación de azúcares fermentables [48].

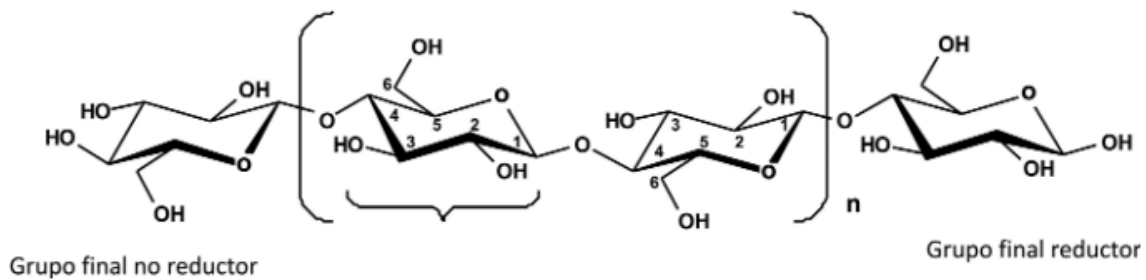


Figura 12. Estructura de la celulosa. [49]

Hemicelulosa

Las hemicelulosas son polisacáridos con grupos heterogéneos que tienen un grado de polimerización variable, por ejemplo, entre 100 y 200 en fibras de madera; son insolubles en agua, pero solubles en medio básico. Las plantas herbáceas suelen contener más hemicelulosas y menos ramificadas, mientras que las pajas de cereales (trigo, arroz, centeno, cebada, etc.) suelen contener entre 30 y 40 % de hemicelulosas con algunas excepciones[50].

La hemicelulosa está constituida por polímeros formados por azúcares como: pentosas (xilosa, arabinosa), hexosas (manosa, glucosa, galactosa), azúcares superiores y ácidos. Tiene como función unir la celulosa y la lignina. Además, es fácilmente hidrolizable al no presentar una estructura cristalina [48].

Al encontrarse entre la celulosa y lignina, forma una red robusta de la fibra lignocelulósica, por este motivo para solubilizarla se necesitan temperaturas sobre los 180°C . El grado de solubilidad es descendente de acuerdo a los componentes de ésta: manosa > xilosa > glucosa > arabinosa, y galactosa, aunque la solubilidad no solo depende de la temperatura, sino también del contenido de humedad y pH [51].

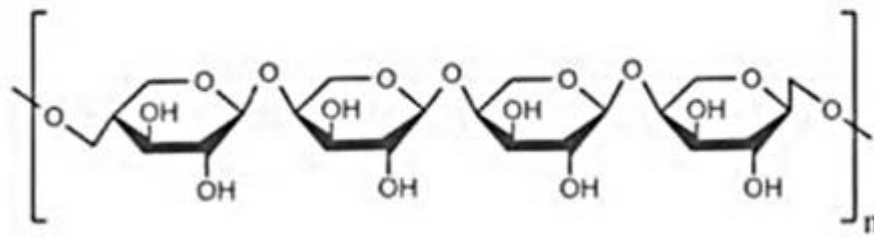


Figura 13. Estructura de la hemicelulosa [52]

Lignina

La lignina se constituye como un polímero amorfo presente en las paredes celulares de los vegetales, y después de la celulosa y hemicelulosa es uno de los compuestos más abundantes. Esta se forma por la polimerización bajo condiciones oxidativas de algunos alcoholes hidroxilados como el p-cumaril, coniferil, y sinapil, produciendo compuestos aromáticos tridimensionales [48].

En las plantas y vegetales en general la lignina sirve como soporte estructural necesario para prevenir ataque de microbios, además de proporcionar impermeabilidad y resistencia. Al igual que la hemicelulosa, la lignina empieza su solubilización a los 180°C en agua. Sin embargo, con el uso de ácidos y bases la solubilidad dependerá de otros factores tales como precursores de la lignina[51].

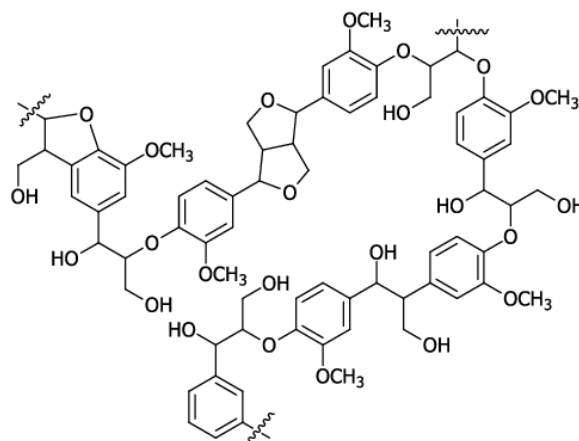


Figura 14. Estructura de la lignina [53]

La Figura 15 muestra la composición general de los materiales lignocelulósicos, así como los productos de descomposición que se obtienen por hidrólisis.

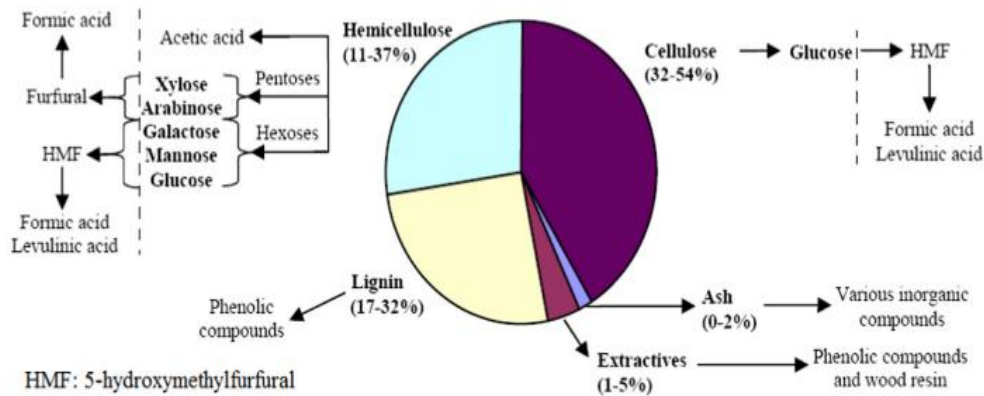


Figura 15. Composición de la lignocelulosa y sus potenciales productos de hidrólisis [15]

1.3 EL ARROZ

1.3.1 Cultivo y producción en el Ecuador

En los últimos años la producción del grano de arroz en el Ecuador ha pasado a ser el segundo producto cosechado en términos de superficie sembrada tras el cacao. Datos del Instituto Nacional de Estadística y Censos (INEC) muestran que su producción se ubica en cuarto lugar tras la caña de azúcar, la palma africana y el banano. El cultivo del arroz en el Ecuador se puede dar en las dos estaciones, la lluviosa y la temporada seca. Según el INEC en el año 2010 en Ecuador, “la región Costa presentó la mayor concentración de superficie de arroz sembrado con el 98,71% a nivel nacional”, siendo Guayas, y Los Ríos las provincias con el 60% y 34% de participación respectivamente, del total de la superficie destinada a esta actividad agrícola [54], mientras que para el año para el año del 2019 la superficie sembrada de arroz fue de 261.770 hectáreas.

Tabla 4. Rendimiento del cultivo de arroz en Ecuador [55]

NACIONAL				
Año	Superficie (Ha)		Producción (Tm)	Ventas (Tm)
	Sembrada	Cosechada		
2017	370.406	358.100	1.066.614	1.017.087
2018	301.853	298.298	1.350.093	1.251.638
2019	261.770	257.273	1.099.686	1.054.862
2020	315.023	312.876	1.336.502	1.305.990

1.3.2 Variedades producidas en el Ecuador

El Ministerio de Agricultura Ganadería Acuicultura y Pesca (MAGAP), la mayoría de provincias producen arroz utilizando semillas INIAP 11, que presentan rendimientos de 5,5 a 6,8 Tm/ha. También existe la variedad INIAP 14, con rendimientos de 4,8 a 6 Tm/ha, la variedad SFL-09 con rendimientos de 4,74 Tm/ha, y finalmente la variedad INIAP 15 con rendimientos de 4 a 7 Tm/ha. Sin embargo, en el 2019 a nivel nacional los cultivos con mayor utilización corresponden a la semilla INIAP 14, SFL-09, SFL-11 y Ferón [56].

1.3.3 Potencial energético de los residuos de arroz

Según el MAGAP en el Ecuador se cultivan diferentes variedades de arroz, por lo cual es difícil establecer una composición media tomando en cuenta una variedad en exclusiva y, por lo tanto, se ha estimado una composición tomando un promedio de los porcentajes por unidad de peso del rendimiento en el pilado de arroz [57].

Tabla 5. Caracterización promedio del arroz pilado en Ecuador [57].

Descripción	Composición (%)
Arroz pilado entero	63,0
Arrocillo	5,0
Polvillo	8,5
Cascarilla	22,0
Impurezas	1,5

El porcentaje de cascarilla de arroz es del 22% referente al total de arroz pilado. Según el Atlas Bioenergético del Ecuador, los residuos provenientes del procesamiento de arroz tienen un potencial de 28.356,98 TJ/año.

1.3.4 La cascarilla de arroz

La cascarilla de arroz es una capa externa de protección que sirve de envoltura del grano de arroz, su forma es convexa y de color generalmente amarillento, la longitud aproximada es de 7 mm y tiene una densidad entre 340 kg/m³ y 400 kg/m³ [58].



Figura 16. Cascarilla de arroz unida por un extremo[59]

1.3.4.1 Caracterización físico-química de la cascarilla del arroz

El análisis elemental de la cascarilla de arroz se presenta en la Tabla 6 para variedades mundiales y en la Tabla 7 para variedades en Ecuador, en donde los resultados obtenidos presentan rangos de variabilidad para cada elemento.

Tabla 6. Análisis elemental de la cascarilla de arroz a nivel mundial [60]

País	C	H	O	N	S	Cenizas	Poder Calorífico MJ/kg
Canadá	42,60	5,10	33,44	0,51	0,02	18,20	14,12
USA	38,24	5,20	36,26	0,87	0,18	18,67	14,12
China	37,60	5,78	37,62	1,88	0,09	16,93	13,40

Tabla 7. Análisis elemental promedio de la cascarilla de arroz en Ecuador [61]

Elemento	% base seca
C	47,29
H	5,02
O	47,45
N	0,18
Cenizas	0,05

1.3.4.2 Pretratamiento para la valorización de la cascarilla de arroz

La cascarilla de arroz está compuesta por una estructura denominada lignocelulosa, que se divide en tres fracciones: la celulosa, la hemicelulosa y la lignina. Para la producción de bioetanol las fracciones interesantes son la celulosa y la hemicelulosa. La celulosa es un polisacárido formado por moléculas de glucosa; la hemicelulosa es un polisacárido formado por diferentes monosacáridos, encontrándose en mayor proporción la xilosa. La lignina es un compuesto que interfiere en algunas etapas de la producción de bioetanol, por lo que debe ser eliminada [62]. Este mecanismo de eliminación se realiza mediante procesos denominados como pretratamientos. En general la ruta para la obtención de bioetanol procedente de cascarilla de arroz sigue los pasos indicados a continuación:



Figura 17. Proceso de obtención de etanol a partir de residuos lignocelulósicos [62]

El almacenamiento y acondicionamiento evita la descomposición de la paja y la hace más manejable para el proceso, lavándola, troceándola, moliéndola, etc., como paso previo al pretratamiento. El pretratamiento tiene como objetivo romper la estructura lignocelulósica, que es difícil de degradar debido a la fuerte asociación existente entre las diferentes fracciones. Por

ello, se han estudiado diferentes métodos de pretratamiento y deslignificación (eliminación de la lignina), como pasos previos a la hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa. La hidrólisis, también llamada sacarificación, permite romper la celulosa y hemicelulosa en sus azúcares constituyentes: glucosa y xilosa, respectivamente. En la fermentación, la glucosa y la xilosa se transforman en bioetanol por microorganismos, produciendo como subproducto de la reacción dióxido de carbono. El bioetanol producido por fermentación contiene mucha agua, que debe ser eliminada hasta alcanzar una pureza del 99,5 al 99,9% en peso de etanol. Con el objetivo de alcanzar la pureza requerida se han estudiado diversas técnicas de deshidratación para el bioetanol [62].

Considerando la complejidad de la biomasa lignocelulósica, el aprovechamiento de los azúcares presentes implica acondicionar a la materia prima para la liberación de los mismos mediante pretratamiento, rompiendo la estructura lignocelulósica, protegida principalmente por la lignina. Durante la descomposición de los carbohidratos se debe tener cuidado de no forzar dicha degradación a productos no fermentables o generación de compuestos tóxicos que pueden afectar al crecimiento de las levaduras, si el objetivo es la producción de alcohol. Para ello se controla la temperatura y pH. Por ejemplo, a pH elevado la producción de hidroximetilfurfural presenta toxicidad para la levadura, por lo que no se recomienda utilizar soluciones ácidas concentradas a pesar de tener altos porcentajes de conversión [63].

Los pretratamientos se pueden clasificar en físicos (mecánicos y térmicos), y químicos (ácidos y alcalinos).

1.3.4.3 Pretratamiento mecánico

Este pretratamiento hace referencia al corte o molienda de la biomasa lignocelulósica con la consiguiente reducción de tamaño y aumento de área superficial de manera que el incremento en el rendimiento del proceso de hidrólisis dependerá directamente de esta reducción de tamaño, así como del tipo de material lignocelulósico [51].

Cuando se utiliza la hidrólisis enzimática, el uso de la molienda puede mejorar la susceptibilidad a al reducir el tamaño de las partículas de modo que se mejora la degradación de los materiales, los cuales se utilizan generalmente para producir etanol o biogás [64].

1.3.4.4 Pretratamiento térmico

Al calentar la biomasa lignocelulósica, se puede observar que en el intervalo de 150 a 180°C tanto la hemicelulosa como la lignina empiezan a degradarse. Por tanto, durante el proceso la hemicelulosa se descompone con la formación de ácidos, los cuales cumplen una función de catalizadores de la reacción que continúa. Al emplear temperaturas superiores a los 160°C la lignina también empieza a solubilizarse generando compuestos fenólicos, los cuales poseen efectos tóxicos e inhibitorios para bacterias y levaduras [51].

1.3.4.5 Pretratamiento mediante vapor

Este tipo de pretratamiento elimina la mayor parte de la hemicelulosa, mejorando así la digestión enzimática. En la explosión de vapor, la presión se reduce y hace que los materiales experimenten una descompresión explosiva. El resultado es la generación de celulosa degradada y accesible para los microorganismos, además del costo de energía que es menor, por tanto satisface todos los requisitos del proceso de pretratamiento [64].

1.3.4.6 Pretratamiento ácido

El objetivo del pretratamiento ácido a temperatura ambiente es ayudar a mejorar la digestión anaerobia. Para ello, solubilizar la hemicelulosa es el paso clave para conseguir llegar a la celulosa. Esto se consigue con el uso de soluciones ácidas fuertes o débiles. La hemicelulosa solubilizada en estas condiciones está sujeta a tener reacciones hidrolíticas y generar monómeros además de productos de degradación entre los cuales están el furfural e hidroximetilfurfural. Si se utiliza un ácido fuerte la digestión de la hemicelulosa y la precipitación de la lignina son más evidentes frente al pretratamiento con ácido débil [51].

La hidrólisis ácida diluida es probablemente el método más comúnmente aplicado entre los métodos químicos y se puede utilizar como tratamiento previo de lignocelulosa antes de una hidrólisis enzimática, o como un método real de hidrólisis para obtención de azúcares fermentables. Estos procesos y diferentes aspectos de la hidrólisis ácida diluida y el tratamiento previo han sido ampliamente estudiados [17],[65].

A temperaturas elevadas, entre 140 y 190°C, y baja concentración de ácido (0,1-1% de ácido sulfúrico), se pueden alcanzar tasas elevadas de reacción y mejorar significativamente la

hidrólisis de celulosa, de modo que es posible eliminar casi el 100% de la hemicelulosa mediante un tratamiento previo con ácido diluido. Dicho tratamiento no es efectivo para disolver la lignina, aunque puede alterarla.

1.3.4.7 Pretratamiento con álcalis

Esta técnica solubiliza la lignina para separar la fracción fermentable de la no fermentable del material lignocelulósico maderero, al tiempo que rompe la rigidez de la estructura para permitir un mejor acceso a la matriz celulósica y hemicelulósica en la etapa de hidrólisis. En el pretratamiento alcalino se producen dos reacciones específicas como la saponificación y solvatación, lo cual provoca que el material lignocelulósico se expanda para favorecer el acceso de microorganismos. Cuando se utilizan soluciones fuertes de álcalis la hidrólisis logra degradar polisacáridos y, por tanto, la bio-degradabilidad del material lignocelulósico se ve limitado por factores como la cristalinidad, el área superficial y la cantidad de lignina [51].

1.4 ESTADO DEL ARTE DE LA HIDRÓLISIS DE BIOMASA

1.4.1 Avance sobre el estudio de hidrólisis en biomasa

El estudio sobre procesos de hidrólisis de residuos lignocelulósicos ha sido abarcado en diversos estudios cada uno de ellos referente a los mecanismos utilizados y variables empleadas. Varios autores han empleado la hidrólisis ácida como mecanismo de pretratamiento de biomasa lignocelulósicas [66][67][68][17], mientras que el ácido más utilizado para dichos procesos ha sido el sulfúrico [69][70][71]. Dichas concentraciones, por lo general, son diluidas puesto que, al utilizar ácidos concentrados para este fin, si bien los rendimientos a azúcares son altos, la separación final es compleja y representa un obstáculo para la comercialización [72]. Además de la formación de productos inhibidores como furfural e hidroximetilfurfural afectan el crecimiento de microorganismos utilizados en la fermentación [73].

En cuanto a los rendimientos obtenidos de algunos estudios referidos a la cantidad de azúcares reductores, se puede mencionar que para procesos de hidrólisis utilizando ácidos diluidos, la concentración de azúcares oscila entre 20 a 35 mg/ml para tiempos de hidrólisis de 30 y 60 minutos. [74][75]. Otros estudios recogen datos sobre porcentajes de conversión para diferentes biomasa tratadas con ácido sulfúrico diluido, así se reportan para la paja de arroz bajo

tratamiento con ácido sulfúrico al 0,75%, una conversión a azúcares reductores de 83% [76], para la hierba de arroz 45,7% al usar ácido al 0,5% [77], para cascaras de arroz 68% de xilosa con ácido al 0,5% [78]. Sin embargo, estos rendimientos son muy variados según las condiciones experimentales utilizadas. La Tabla 8 recoge un resumen de procesos de hidrólisis ácida con resultados sobre producción de azúcares reductores de acuerdo a las variables empleadas.

Tabla 8. Rendimiento de azucares en diferentes procesos de hidrólisis ácida

N°	Biomasa	Concentración de H₂SO₄ %	Tiempo de hidrólisis min	T °C	Cantidad de reductores	Referencia
1	Jacinto de agua	0,4-2	60	121	149g /kg	[79]
2	Cáscara de patata	10	4	135	552g/kg	[80]
3	Hierba de arroz silvestre	2	60	121	45,7g/kg	[77]
4	Salvado de trigo	2,66	30	121	580g/kg	[81]
5	Salvado de centeno	1,58	16	130	720g/kg	[81]
6	Bagazo de caña	2	24	122	24,6g/l	[82]
7	Pulpa de coco	3	60	121	120,71g/l	[83]
8	Bagazo de caña	3,5	100	100	4,31 g/l	[84]
9	Bagazo de caña	0,5	100	100	2,78 g/l	[84]
10	Madera de acacia	0,05	5	200	54,5%	[85]
11	Serrín de pino	0,5	120	120	62%	[86]
12	Bagazo de caña	1	10	190	37,6%	[87]

El aprovechamiento de azúcares producto de hidrólisis de biomásas residuales ha sido ampliamente estudiado como alternativa al uso de combustibles fósiles mediante la producción de bioetanol [88][89][90][91], en donde los rendimientos varían según el tipo de biomasa utilizada. Así, se observan rendimientos de bioetanol del 18,8 % al 20,5% para el caso del tallo

de colza [92], 0,44 g/l para paja de trigo [93], 40,6 g/l para paja de arroz [94], y 99,3 g/l para rastrojo de maíz [95].

Para estudiar el mecanismo de hidrólisis ácida de residuos lignocelulósicos, los investigadores han aplicado modelos cinéticos empíricos debido a que el modelado de compuestos polisacáridos es muy complicado [96]. Entre los modelos publicados destaca, el modelo de pseudoprimer orden desarrollado por Saeman [97]. A partir de él varios estudios han empleado esta cinética para el modelado de procesos de hidrólisis ácida [98][99][100][101][102].

1.4.2 Avance sobre el estudio de generación de biogás a partir de biomasa

La generación de biogás es otra de las fuentes estudiadas para el aprovechamiento de azúcares reductores provenientes de hidrolizados de biomasa a través digestión anaerobia de algunos sustratos [103][104][105] la cantidad, así como el potencial de generación ha sido abordada por investigaciones que se resumen en la Tabla 9.

Tabla 9. Potencial de generación de biogás/metano proveniente de residuales agrícolas

Nº	Biomasa	% Biomasa seca	Potencial de producción biogás (m ³ /kg m.s)	Referencia
1	Cáscara de arroz	86	0,014-0,018	[106],[107]
2	Bagazo	33	0,165	[106]
3	Residuos de cacao	-	0,107	[108]
4	Rastrojo de maíz	-	0,24-0,25	[109]
5	Remolacha azucarera	19-22	0,39-0,76	[106],[107],[110]
6	Residuos de alimentos	10	0,5	[111]

Un dato interesante a mencionar es que para el caso de los residuos lignocelulósicos de la cascarilla de arroz (RLCA), los rendimientos de biogás varían considerablemente en muestras con tratamiento y sin tratamiento. Algunos estudios demuestran que el incremento de muestras pretratadas puede alcanzar más de un 120% en relación a muestras sin pretratamiento [112][113].

Uno de los pretratamientos utilizados es el ácido en donde, al utilizar soluciones diluidas de ácido sulfúrico sobre paja de arroz, se evidenció un incremento del 5% en la producción de biogás [114]. Mientras en otro estudio, el rendimiento de biogás en la digestión del jacinto de agua fue del 131% usando ácido diluido [115].

También, se reporta en la literatura pretratamientos alcalinos sobre paja de arroz, los cuales mejoran el rendimiento de biogás en un 50%, con el uso de NaOH e KOH [116]. Sin embargo, si bien este tipo de tratamiento mejora la producción de biogás, se debe tener precaución debido a que puede generar inhibidores de crecimiento microbiano [117].

Un factor importante es la temperatura de operación, ya que afecta directamente al crecimiento de microorganismos. Por lo general, el aumento de temperatura en procesos de digestión anaerobia incrementa la producción de biogás. Sin embargo, resultados más óptimos se pueden obtener con temperaturas entre 25°C a 45°C [118].

Según [119] al trabajar con diferente temperatura de digestión anaerobia, se puede optimizar la producción de biogás. Así, al emplear una temperatura entre 15 a 18°C (psicrofílica), el tiempo de fermentación debe ser mayor a 100 días. Por el contrario, al utilizar una temperatura entre 25 a 35°C (mesofílica), el tiempo de fermentación debe ser de 30 a 60 días. Finalmente, para una temperatura entre 50 a 60°C (termofílica), el tiempo de fermentación debe ser entre 10 a 15 días.

De la misma manera, la adición de inóculo sobre sustratos de biomásas para digestión anaerobia presenta distinto grado de adaptación al medio, así como a la generación propiamente dicha. Diversas investigaciones demuestran que el estiércol de vaca presenta buena adaptación y mayor generación que otros inóculos [120][121][122].

Este hecho, es corroborado también por la relación carbono-nitrógeno que posee, (25:1) frente al del ganado equino (50:1) y porcino (16:1). Según un trabajo previo [118], la relación óptima carbono-nitrógeno está en un rango de 30:1 hasta 20:1.

Para modelar la generación de biogás se han utilizado modelos cinéticos del tipo logísticos (LF) y modelo modificado de Gompertz (MG) debido a que presentan correlación en la generación acumulada de biogás[123][124]. En la búsqueda bibliográfica se ha encontrado que diversos estudios consideran al modelo MG como el mejor para utilizarlo en simulación de producción de biogás por digestión anaerobia [125],[126],[127][114].

Sin embargo, algunos estudios consideran la complementariedad de los dos modelos MG y LF en el sentido de que mientras el modelo MG podría aportar datos más exactos en cuanto al período de latencia y tasa máxima de producción de biogás, que a su vez se podrían utilizar para optimizar los parámetros del proceso, el modelo LF en cambio resulta adecuado para el aumento exponencial en fase inicial, lo que conlleva a una estabilización en los niveles más altos de generación de biogás [128].

Otro modelo que ha sido ampliamente utilizado en los procesos de biogás es el conocido como modelo de curva de reacción o modelo de transferencia (TF), el cual ha sido exitoso en varios procesos de generación de metano de diferentes residuos[129]. Sin embargo, también se ha reportado que el modelo TF a pesar de tener altos valores de R^2 no es aplicable a todos los tipos de residuo, debido a que en algunos casos sobreestima el potencial de producción de metano haciendo dicho modelo poco fiable [130].

1.5 OBJETIVOS

El objetivo principal de este estudio es cuantificar energéticamente el aporte que puede realizar el biogás generado a partir de un hidrolizado de RLCA en un proceso de biodigestión anaerobia, así como maximizar la conversión de azúcares reductores en el proceso de hidrólisis para incrementar la eficiencia del proceso. Para ello se han trazado algunos objetivos específicos:

- 1) Se establecerán variables y condiciones de operación, para la reacción de hidrólisis como son la temperatura, la concentración de ácido, el tiempo, y la cantidad de biomasa.
- 2) Se realizarán ensayos experimentales modificando las variables de proceso con el fin de conseguir la mayor conversión del hidrolizado a azúcares reductores totales.
- 3) Se establecerá un modelo cinético para la reacción de hidrólisis para así determinar las constantes de velocidad y cantidad de productos generados en la reacción.
- 4) Se tomará la mejor condición experimental de hidrólisis y se procederá con la reacción de digestión anaerobia para obtener biogás, para lo cual se estudiarán la influencia de las variables de biodigestión como son: el tiempo, la temperatura, el tipo de inóculo, y los oligoelementos. Con ello se llegará a obtener una reacción óptima de biodigestión que permitirá finalmente cuantificar la cantidad de energía que se puede generar mediante este doble proceso.

2 CAPÍTULO II. METODOLOGIA

2.1 DESCRIPCION DE METODOS Y MATERIALES

2.1.1 Muestra de cascarilla

Para la toma de muestra se parte de que la mayor producción de arroz en el Ecuador se realiza en la región de la costa, correspondiente al 98% del total de producción nacional. De esta cantidad producida la provincia del Guayas es la que mayor cantidad de cultivo posee 60% [54]. Por lo tanto, se eligió esta provincia para la toma de muestra de cascarilla de arroz de la variedad INIAP 14.

2.1.2 Caracterización físico- química de la cascarilla de arroz

2.1.2.1 Secado y reducción de tamaño

Un aspecto importante antes de proceder con la etapa experimental es el acondicionamiento de la biomasa, para lo cual se secó una muestra de 1 kg de cascarilla de arroz en una estufa *Memmert 110Plus* a 60°C por dos horas; luego se redujo de tamaño y tamizó en una serie de tamices # 20,40,60,100,140 *W.S Tyler*, con lo cual se procedió a separar lo retenido en el tamiz #60 que corresponde a una abertura de 0,250 mm.

2.1.2.2 Determinación de la humedad

Para esta operación se empleó el método gravimétrico con desecación en estufa *Memmert 110Plus*. Se pesaron 3 g de muestra húmeda. Posteriormente, se llevó a la estufa a una temperatura de 105± 3°C durante 24 horas, y se enfrió en un desecador para posterior pesaje. El cálculo se realizó hasta obtener un peso constante repitiendo el proceso. La humedad se cuantifica utilizando la Ecuación 2.1.

$$\text{Humedad (\%)} = \frac{\text{Peso muestra húmeda} - \text{Peso muestra seca}}{\text{Peso muestra húmeda}} \times 100 \quad \text{Ecuación 2.1}$$

2.1.2.3 Determinación de cenizas

La ceniza corresponde a materiales inorgánicos residuales de un proceso de calcinación cuando se utiliza una muestra de tipo vegetal. Para esto se utilizó el método NREL/TP-510-42622[131],

para lo cual 1 g de muestra fue pesada y colocada en un crisol previamente secado a 500°C durante 4 ó 5 horas en una mufla TS-FB410M. A continuación, se pesó el crisol vacío y se colocó la muestra sobre el crisol durante, aproximadamente, 30 minutos sobre una placa calefactora. Luego se colocó dentro de la mufla la muestra a 574°C durante 24 horas. Finalmente, se sacó la muestra, se colocó en un desecador durante 20 minutos y se pesó. Las cenizas se cuantifican mediante la ecuación 2.2.

$$\text{Cenizas (\%)} = \frac{\text{Peso de las cenizas}}{\text{Peso de la muestra}} \times 100 \quad \text{Ecuación 2.2}$$

2.1.2.4 Determinación de extractos

Para la determinación de los extractos obtenidos se utilizó un disolvente polar como el alcohol etílico en un extractor tipo *Soxhlet*, con lo cual se busca eliminar los compuestos secundarios presentes en la biomasa que representan una interferencia para las determinaciones de celulosa, hemicelulosa y lignina. Para esto se usó lo estipulado en el procedimiento NREL/TP-510-42619 [131].

Se pesaron 8,5 g de muestra, la cual fue colocada en un dedal; se midieron 175 ml de agua destilada y se colocaron en un matraz, a la vez se introdujo el dedal en el extractor *Soxhlet*. Se encendió la placa calefactora hasta que empezó la ebullición y se dejaron pasar 4 etapas de extracción. Posteriormente, se desechó el agua contenida en el matraz y se añadieron 175 ml de alcohol etílico absoluto *Merck grado Q.P* con lo cual se realizaron 4 etapas de extracción más dando como resultado 8 etapas de extracción en total. A continuación, se sacó la muestra del dedal y se colocó en una cápsula de peso conocido; se secó la muestra en una estufa *Memmert 110Plus* hasta obtener peso constante. Finalmente se pesó la cápsula con la muestra sin extracto. El contenido en extractos se cuantifica con la Ecuación 2.3.

$$\text{Extractos (\%)} = \frac{\text{Peso muestra (g)} - \text{Peso muestra sin extractos (g)}}{\text{Peso muestra (g)}} \times 100 \quad \text{Ecuación 2.3}$$

2.1.2.5 Determinación de lignina Klason

La determinación de lignina se basa en un tipo de reacción de hidrólisis utilizando ácido sulfúrico al 72% en una primera etapa para asegurar el desdoblamiento de polisacáridos en oligómeros y luego a una segunda digestión utilizando solución al 4% de ácido sulfúrico; con lo cual los oligómeros se convierten en monosacáridos.

El método utilizado se basó en el procedimiento TAPPI T-222 os-74 [132]. El detalle se describe a continuación:

Se pesó 1 g de muestra libre de extractos y se colocó en un vaso de precipitados, para luego adicionar 15 ml de reactivo H_2SO_4 Merck grado HPLC al 72%. Se calentó al baño María a 20°C durante 2 horas y luego se transfirió todo el contenido a un balón de destilación. En ese momento, se procedió a adicionar 560 ml de agua destilada para diluir la solución de ácido hasta el 4%. Posteriormente se procedió a destilar la solución con reflujo constante durante 4 horas, para a continuación, filtrar la muestra utilizando un filtro tipo Gooch #3. Por último, se lavó el residuo y el conjunto se llevó a la estufa para secarlo a 105°C hasta obtener peso constante. El contenido en lignina se cuantifica con la Ecuación 2.4.

$$Lignina (\%) = \frac{\text{Peso residuo seca (g)}}{\text{Peso muestra libre de extractos (g)}} \times 100 \quad \text{Ecuación 2.4}$$

2.1.2.6 Determinación de celulosa

La determinación de la celulosa en la muestra se basó en el método Kurschner-Hoffer [133], para lo cual se pesó 1 g de muestra libre de extractos y se colocó en un matraz de 100 ml, se adicionó 20 ml de alcohol etílico Merck grado HPLC y 5 ml de ácido nítrico concentrado Merck grado Q.P y se calentó a baño María durante 30 minutos a reflujo. Luego se filtró la solución a través de un filtro Gooch #3 previamente pesado; con lo cual se obtuvo un residuo que a su vez se sometió a una segunda digestión con 20 ml de alcohol etílico y 5 ml de ácido nítrico concentrado durante 30 minutos a reflujo. Luego se decantó y el residuo se sometió a una tercera digestión con 100 ml de agua destilada por 1 hora, se filtró nuevamente y se lavó con agua caliente y 100 ml de solución saturada de acetato de sodio Merck grado Q.P. Finalmente, se lavó con 500 ml

de agua destilada caliente, se secó el residuo en una estufa *Memmert 110Plus*, se enfrió y se pesó. El contenido en celulosa se cuantifica con la Ecuación 2.5.

$$\text{Celulosa (\%)} = \frac{\text{Peso residuo seca}(g)}{\text{Peso muestra libre de extractos}(g)} \times 100 \quad \text{Ecuación 2.5}$$

2.1.2.7 Determinación de holocelulosa

Se determinó el contenido de holocelulosa para la cuantificación indirecta de hemicelulosa por diferencia frente a la celulosa. Para ello, se usó el método de la norma ASTM D1104-56 [134]. Se pesaron 2 g de muestra libre de extractos y se colocó en un matraz de 500 ml. A continuación, se adicionaron 160 ml de agua destilada más 1 g de clorito de sodio *Sigma-Aldrich grado Q.P* y 0,2 ml de ácido acético glacial *Merck grado Q.P* en un baño maría a 80°C durante 1 hora.

Se añadió nuevamente 1 g de clorito de sodio y 0,2 ml de ácido acético glacial y se realizó este procedimiento hasta que la muestra se tornó de color blanco. Posteriormente se enfrió en un baño de hielo a 10°C y se filtró con papel *Whatman 40*, para luego realizar un lavado con 500 ml de agua destilada fría. Se recogió el residuo en una cápsula de peso conocido y se secó en una estufa *Memmert 110Plus* a 105°C durante 4 horas hasta obtener peso constante.

$$\text{Holocelulosa (\%)} = \frac{\text{Peso del residuo seco}(g)}{\text{Peso muestra libre de extracto}(g)} \times 100 \quad \text{Ecuación 2.6}$$

2.1.3 Reactor *batch*

Los experimentos fueron llevados a cabo en un reactor tipo *batch* totalmente hermético. Las características de construcción se dan a conocer resumidamente en la siguiente Tabla.

Tabla 10. Características del reactor *batch* utilizado en la hidrólisis

Volumen Total	2000 ml
Material	Acero inoxidable 304
Características	Recipiente: Acero inoxidable 304 Tapa: Acero Inoxidable 304 Niquelina: Niquelina en forma de abrazadera de 2000W. Aislante térmico: ladrillo refractario, lana de vidrio. Estructura acero inoxidable.
Dimensiones	
Dimensiones	L 30 cm A 30 cm H 35 cm
Termorregulación	
Control	Termostato y termopar de 0 - 399°C, Precisión: +/- 1°C. Presión máxima 3000 Psi
Sistema de control	
El sistema de control es digital para la temperatura. Termopar. Válvula de seguridad de presión. Manómetro. Tensión AC 220 V. Potencia: 2000 W. Conectividad USB. Compatible con Windows	
Control manual	
La carga de muestra es discontinua y las condiciones de operación dependen del proceso a operar.	Para el manejo del reactor con aumento de presión y temperatura se sella el reactor y se procede al trabajo.

2.1.4 Metodología experimental

Para el estudio propuesto se escogieron variables influyentes en el proceso de hidrólisis, como son: temperatura, concentración de ácido, cantidad de biomasa (muestra) y tiempo de reacción. En la Tabla 11 se ilustra la combinación de variables seleccionadas para un total de 90 experimentos realizados en un intervalo entre 6 a 90 minutos cada uno.

Al finalizar cada experimento se introdujo el reactor en un tanque con agua fría y se recogió la muestra y una vez fría se estabilizó el pH a un valor entre (5 y 7), utilizando solución de NaOH 30%, (*Merck grado Q.P.*). Posteriormente se filtró con papel *Whatman 42* y finalmente, se almacenó el hidrolizado en refrigeración 4°C para los análisis posteriores.

Tabla 11. Tabla experimental hidrólisis acida de la cascarilla de arroz.

Experimen to	% Acido	% Biomasa	Temperatura °C	Intervalos (min)	N° Experimentos
1	1	1	100		10
2	1	1	120		10
3	1	1	150		10
4	1,5	1	100	6,12,18,24,30,36,42,48,6 0,90	10
5	1,5	1	120		10
6	1,5	1	150		10
7	1,5	1,5	100		10
8	1,5	1,5	120		10
9	1,5	1,5	150		10

2.1.5 Análisis de muestras

2.1.5.1 Medición del carbono orgánico total TOC

Para medir el Carbono Orgánico Total, COT (TOC en terminología inglesa), se emplearon aparatos que usan la oxidación en fase gaseosa. Para ello, se inyectó una cantidad conocida de muestra en un horno de alta temperatura. Así, en presencia de un catalizador, el carbono orgánico se oxida a anhídrido carbónico, y la cantidad producida se mide cuantitativamente con un analizador de infrarrojos. El equipo utilizado para el estudio fue un analizador *TOC (Lotix Combustión TOC Analyzer)* para el cual se procedió de la siguiente manera:

Las muestras hidrolizadas y filtradas, previa estabilización de pH fueron diluidas utilizando 1 ml de hidrolizado y ajustando su volumen a 100 ml en un balón de aforo. A continuación, se pasó a través de un filtro de membrana de 0,45 μm hacia el vial, hasta completar un volumen de 40 ml de esta dilución antes de la inyección al equipo.

Luego se cerró cada uno de los viales y se procedió con la inyección de la muestra directamente en el equipo TOC, el cual reportó las lecturas correspondientes, tras un proceso de incineración catalítica y eliminación de carbono inorgánico.

2.1.5.2 Cuantificación de azúcares reductores por espectrofotometría UV-VIS

Según el método Miller[135], los azúcares reductores pueden reducir al ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) bajo determinadas condiciones. Cuando el ácido 3,5-dinitrosalicílico es reducido, en presencia de calor, por los azúcares reductores que entran en contacto con él, se desarrolla un cambio de color parecido al café (con variaciones de amarillo hasta café). El cambio

de coloración puede entonces determinarse por lecturas de densidad óptica, leídas por espectrofotometría a una determinada longitud de onda. La concentración de los azúcares reductores totales liberados en la muestra se determina haciendo una interpolación en la curva patrón del azúcar utilizado, representando la absorbancia en función de la concentración.

Para preparar el reactivo DNS, se pesan 5 g de ácido 3,5 dinitrosalicílico, 150 g de tartrato de Na-K y 8 g de NaOH. A continuación, se disuelve el NaOH en 200 ml de agua (d) y se añade en agitación el tartrato de Na-K lentamente. Posteriormente, se completa con agua (d) hasta 400 ml y se comienza a añadir lentamente el ácido 3,5 dinitrosalicílico (DNS). Por último, se deja en agitación toda la noche, se enrasa a 500 ml y se filtra [136].

En tubos de cristal de 10 ml se adicionan 0,5 ml de muestra y 0,5 ml del reactivo de DNS. Los tubos se colocan en baño de agua a 100 °C por 5 min. A continuación, se enfrían hasta temperatura ambiente y se le añaden 5 ml de agua destilada. Finalmente, se agita y se realiza la lectura a 540 nm en un equipo analizador (*UV Ciba Spectrum*)

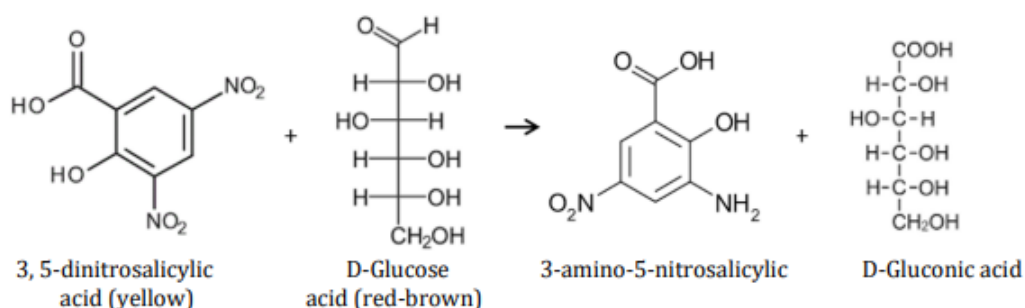


Figura 18. Conversión de azúcares reductores mediante DNS[137]

2.1.5.3 Curvas de calibración

Para llevar a cabo la validación del método DNS, se prepara una curva patrón de glucosa, de concentración 12 g/l utilizando glucosa comercial grado analítico y de ésta se obtienen, por dilución, 6 estándares de concentraciones 2, 4, 6, 8, 10 y 12 g/l de glucosa.

La preparación de las soluciones para la lectura en el espectrofotómetro UV se realiza de la siguiente manera:

- Se toman 6 tubos de ensayo, uno para cada reacción colorimétrica
- Se coloca en cada tubo un volumen de 0,5 ml de solución estándar
- Se añaden 0,5 ml del reactivo DNS
- Se ajustan los volúmenes utilizando 5 ml de agua destilada para cada tubo

- Hervir cada solución durante 3 minutos y dejar enfriar.
- Realizar la lectura de ART en el espectrofotómetro a 540 nm

En la Tabla 12 se ilustran las nuevas concentraciones de los estándares luego de añadir el reactivo DNS así como el agua destilada, así mismo la Figura 19 muestra el resultado de la curva de calibración obtenida y el valor del coeficiente de determinación $R^2=0,95$

Tabla 12. Concentraciones de estándares para la curva de calibración

Estándares	Concentración inicial g/l (preparada de solución patrón 12g/l)	Concentración final g/l (Con DNS y agua destilada)	Absorbancia 540nm
C1	2	0,166	0,772
C2	4	0,333	1,184
C3	6	0,500	1,611
C4	8	0,666	1,893
C5	10	0,833	1,978
C6	12	1,000	2,228

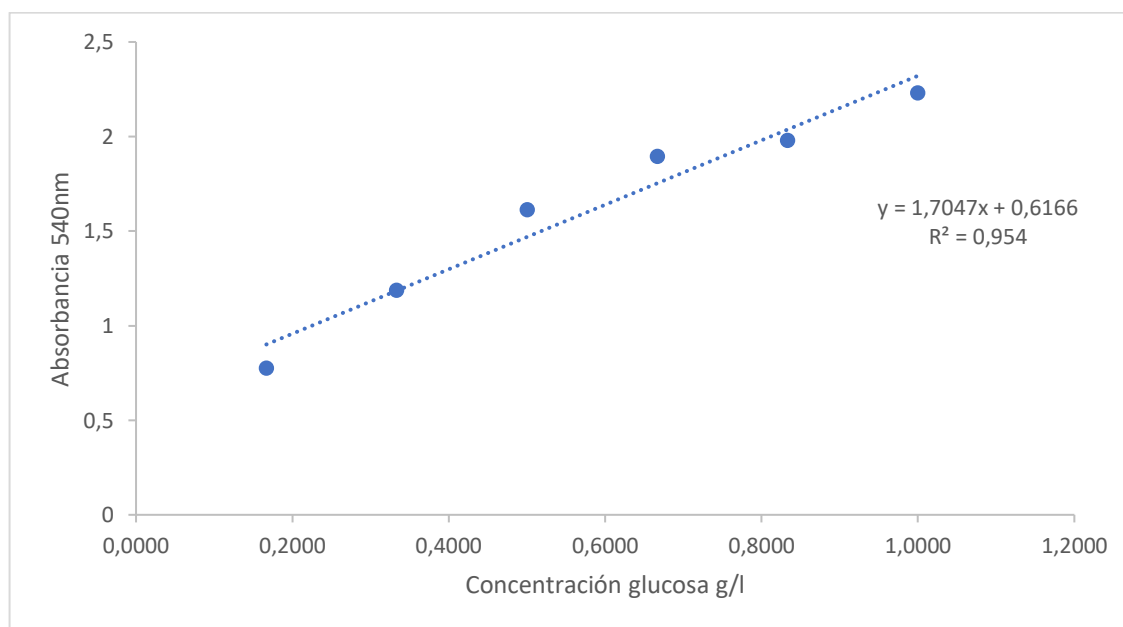


Figura 19. Curva de calibración de azúcares reductores mediante el método DNS

2.1.5.4 Cuantificación de productos de degradación por Espectrofotometría UV

Durante el proceso de hidrólisis ácida, se produce la degradación de azúcares en productos inhibidores como furfural e hidroximetilfurfural, los cuales presentan efectos adversos sobre el crecimiento de microorganismos capaces de realizar procesos fermentativos[138].

Para la determinación de los productos de degradación, se utiliza el método descrito en [139], basado en la medición simultánea de 2 longitudes de onda correspondientes a furfural e hidroximetilfurfural, para luego emplear 2 ecuaciones y calcular su concentración.

Metodológicamente se procede de la manera siguiente:

Se toman 4 ml de la muestra hidrolizada y se afora a un volumen de 100 ml con agua destilada, seguidamente se toman 20 ml de esta solución y se afora a 100 ml con agua destilada. Esta muestra se lleva a un equipo (*UV Ciba Spectrum*) a 277 nm para tomar su lectura, luego ésta misma muestra es llevada a 285 nm para tomar la segunda lectura. Finalmente se utilizan las Ecuaciones 2.7 y 2.8 para el cálculo.

$$C_{\text{furfural}} = 0,0003156A_{R277} - 0,0002780A_{R285} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

$$C_{\text{HMF}} = 0,0002882A_{R285} - 0,0002536A_{R277} \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Donde:

C_{furfural} : Concentración de furfural en mol/l

C_{HMF} : Concentración de hidroximetilfurfural en mol/l

A_{R285} : Absorbancia a 285 nm

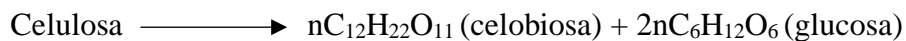
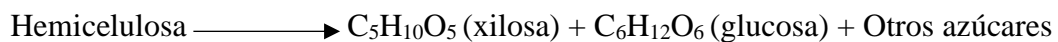
A_{R277} : Absorbancia a 277 nm

2.2 MODELO CINETICO DE HIDRÓLISIS ACIDA

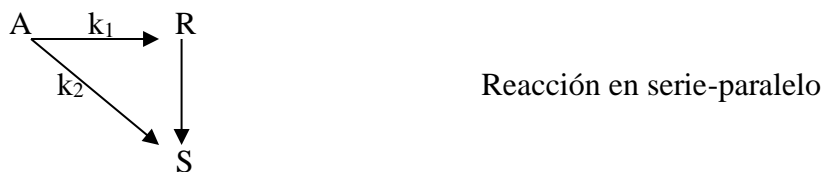
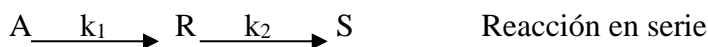
Con el propósito de obtener monosacáridos a partir de la biomasa lignocelulósica, el proceso abarca dos fases: en la primera fase, mediante pretratamiento, se rompe la pared celular de la biomasa e hidroliza la hemicelulosa; en la segunda fase denominada hidrólisis, se despolimerizan los polisacáridos de la celulosa, por lo que finalmente los azúcares liberados pueden ser usados fácilmente.

Para reacciones de hidrólisis ácida se pueden utilizar ácidos como: clorhídrico, nítrico, fluorhídrico, y sulfúrico. El grado de hidrólisis y velocidad para el proceso depende de factores como: pH, concentración de ácido-biomasa, tamaño de partícula y el tipo de biomasa. Para la celulosa los principales productos en medio ácidos son: celobiosa y glucosa, mientras que para la hemicelulosa su principal producto es la xilosa. Resultan ser reacciones complejas, ya que el sustrato está contenido en la parte sólida mientras que el catalizador (ácido) en la parte líquida [140].

La representación de productos a partir de celulosa y hemicelulosa es:



Según lo descrito por [141] para reacciones complejas, la conversión de reactantes a productos no brinda suficiente información, si bien es cierto indica la cantidad de reactante consumido, pero no indica hacia qué productos. Por tanto, las posibilidades a considerarse para el modelo cinético son:

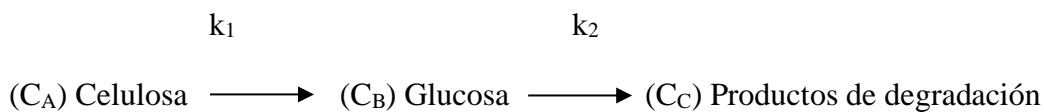


2.2.1 Modelo cinético general de pseudoprimer orden

La reacción de los materiales celulósicos con los ácidos es compleja. Por una parte, tienen lugar diversas reacciones en serie y paralelo y por la otra, las mismas tienen lugar en dos fases. En consecuencia, el mecanismo de la reacción global no ha sido completamente determinado ante las dificultades prácticas de medir la velocidad de reacción de las reacciones individuales [142].

En esta situación, una aproximación para entender y predecir el comportamiento de la reacción de hidrólisis ácida de la fracción cristalina de la celulosa es considerarla como una reacción pseudo homogénea de primer orden, con constantes de velocidad aparentes, tal que la cuantificación de sus productos finales permita la elaboración de esquemas básicos de diseño con vista a un escalado comercial. El modelo base se desarrolla en un artículo [97], en el cual, a partir de resultados experimentales de la degradación de madera a temperaturas moderadas y ácido sulfúrico diluido, se formula un modelo empírico de la hidrólisis de materiales lignocelulósicos, que ha sido utilizado para diversos tipos de biomasa residual y condiciones de operación [142][143] y también aplicado a la hidrólisis de la fracción de hemicelulosa [144],[145].

La representación esquemática simplificada de la hidrólisis de la celulosa es:



La solución de este sistema de reacciones, para condiciones iniciales a tiempo cero: $C_A = C_{A0}$; $C_B = C_C = 0$, es:

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 t} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

$$C_B = C_{A0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \quad \text{Ecuación 2.10}$$

$$C_C = C_{A0} - C_A - C_B \quad \text{Ecuación 2.11}$$

$$C_{B(\text{máx})} = C_{A0} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \quad \text{Ecuación 2.12}$$

$$t_{(\text{máx})} = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2} \quad \text{Ecuación 2.13}$$

Donde:

k_1 : constante de velocidad en la producción de glucosa (s^{-1})

k_2 : constante de velocidad en la descomposición de glucosa (s^{-1})

C_A : concentración de celulosa (%)

C_B : concentración de glucosa (%)

C_{A0} : concentración inicial de celulosa (%)

$C_{B(\text{máx})}$: concentración máxima de glucosa (%)

$t_{(\text{máx})}$: tiempo para alcanzar la concentración máxima de glucosa (s)

La Ecuación 2.10 describe la concentración de glucosa basada en la cantidad inicial de celulosa, asumiendo una reacción consecutiva, las constantes de velocidad k_1 y k_2 se obtienen mediante experimentación

La determinación de las concentraciones de reactivos y productos en la reacción de hidrólisis acida, se la puede realizar mediante el concepto de conversión fraccional, la cual se puede expresar de la siguiente manera.

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad \text{Ecuación 2.14}$$

Despejando C_{A0} se tiene la Ecuación 2.15

$$C_{A0} = \frac{C_A}{(1 - X_A)} \quad \text{Ecuación 2.15}$$

La forma integrada de la ecuación de diseño de un reactor discontinuo para una cinética de primer orden es la Ecuación 2.16

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt \quad \text{Ecuación 2.16}$$

Al sustituir la Ecuación 2.15 en 2.16 se obtiene la Ecuación 2.17

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad \text{Ecuación 2.17}$$

Para una reacción de primer orden cuando se grafica $-\ln(1 - X_A) = kt$ frente al tiempo t se podría obtener una línea recta que parte desde el origen, cuya pendiente da el valor de $k(\text{s}^{-1})$ [146].

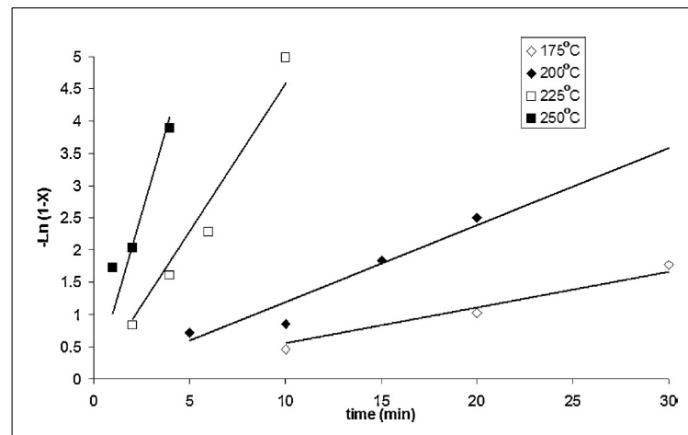


Figura 20. Determinación de constantes de velocidad para reacciones de hidrólisis [147]

La conversión fraccional X_A , a su vez puede ser determinada en términos de grado de solubilización o licuefacción de la celulosa microcristalina f , la cual se determina mediante la relación entre el carbono disuelto en el efluente y el carbono total alimentado [148].

Para una reacción llevada a cabo en un reactor tipo batch, con “TOC” se denota el carbono soluble a la salida del reactor, mientras que “TOC_{in}” representa el carbono insoluble antes de la reacción el cual es determinado en base a la composición elemental [77].

Las Ecuaciones 2.18 y 2.19 representan el cálculo del factor de solubilización f , y la forma que toma la Ecuación 9 en términos de solubilización.

$$f = \frac{TOC}{TOC_{in}} \quad \text{Ecuación 2.18}$$

$$-\ln(1 - f) = kt \quad \text{Ecuación 2.19}$$

TOC: Carbono orgánico disuelto en el líquido hidrolizado

TOC_{in}: Carbono orgánico a la entrada del reactor.

La dependencia de la constante de velocidad con la temperatura a su vez se puede describir utilizando la ecuación de Arrhenius.

$$k_i = k_{0,i} \exp\left(-\frac{EA}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 2.20}$$

Al trazar el logaritmo de la constante de velocidad contra el recíproco de la temperatura absoluta, el resultado es la Ecuación 2.21 esta se puede ilustrar en la forma de una línea recta. Por medio de esta llamada gráfica de Arrhenius se pueden determinar la energía de activación, y el factor pre-exponencial, como se muestra en la Figura 21.

$$\ln k_i = \ln k_{0,i} - \frac{EA}{RT} \quad \text{Ecuación 2.21}$$

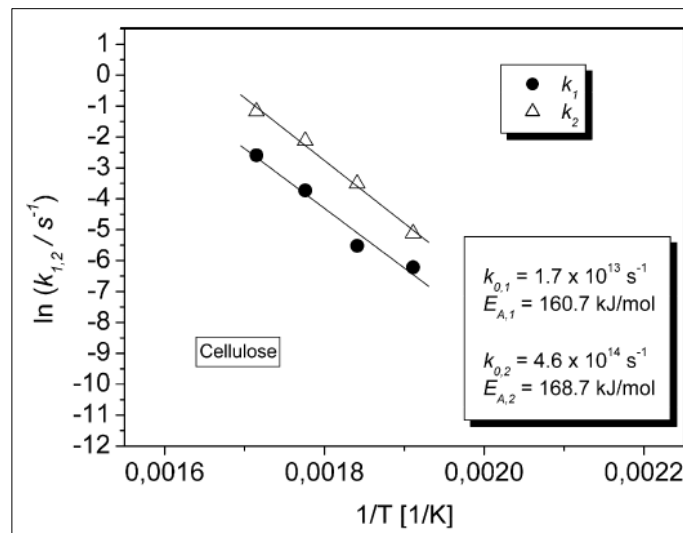
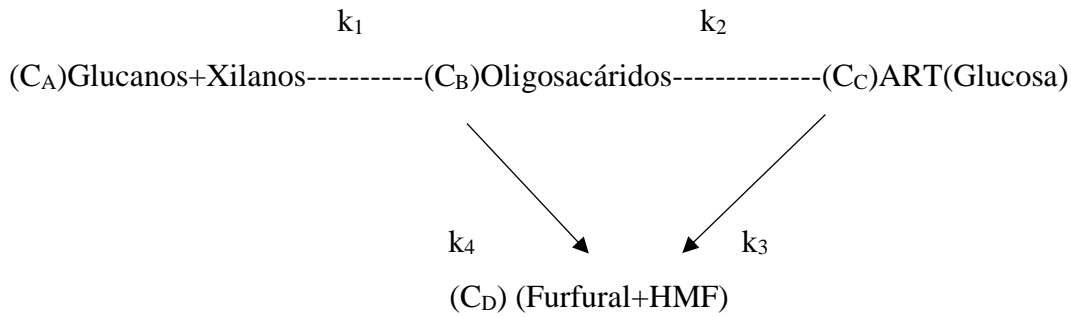


Figura 21. Determinación de parámetros cinéticos mediante la representación de Arrhenius [149]

2.2.2 Modelo cinético propuesto para la hidrólisis ácida

En base al modelo cinético de pseudoprimer orden desarrollando por Seaman [97], se ha adaptado un modelo en el cual se incluye como reactante además de la celulosa a la fracción de hemicelulosa expresadas como glucanos + xilanos respectivamente; luego estos compuestos se hidrolizan parcialmente a oligosacáridos los cuales generan por una vía azúcares reductores (glucosa básicamente) y por otra vía se descomponen en furfural e hidroximetilfurfural. Los azúcares reductores también se degradan a furfural e HMF, dando como resultado un esquema de reacción con 4 constantes cinéticas, que se muestra a continuación.



De modo que para el cálculo de la conversión ajustada se ha empleado la Ecuación 2.22 en donde se toma como valor de $f_{\text{límite}}$, la máxima conversión obtenida mediante análisis de ensayo experimental.

$$f_{\text{ajustado}} = f_{\text{límite}}(1 - \exp^{-(k_1)t}) \quad \text{Ecuación 2.22}$$

De donde la concentración de C_A y C_A ajustada se calcula con las Ecuaciones 2.23 y 2.24 respectivamente.

$$C_A = f_{\text{límite}} - f \quad \text{Ecuación 2.23}$$

$$C_{A\text{ajustado}} = C_{A0}e^{-k_1t} \quad \text{Ecuación 2.24}$$

Del mismo modo para el cálculo de las concentraciones de C_B y C_B ajustado, se han utilizado las ecuaciones 2.25 y 2.26 respectivamente

$$C_B = C_{A0} - C_A - C_C - C_D \quad \text{Ecuación 2.25}$$

$$C_{B\text{ajustado}} = C_{A0} \frac{k_1}{k_1 - (k_2 + k_4)} [e^{-(k_2 + k_4)t} - e^{-k_1t}] \quad \text{Ecuación 2.26}$$

La concentración de C_C se determina mediante análisis. Por otra parte, la concentración de productos de degradación C_D , se obtiene empleando las ecuaciones 2.7 y 2.8.

Para ajustar la concentración de C_D , se halla dC_D/dt . Para esto, se ajusta C_D frente al tiempo a un polinomio de segundo grado at^2+bt , en donde la derivada es $2at+b$. Luego ésta se divide entre C_C obteniéndose la Ecuación 2.27, de esta forma se la puede relacionar con la Ecuación 2.29 para regresión no lineal.

$$\frac{dC_D}{dt} = 2at + b \quad \text{Ecuación 2.27}$$

La ecuación 2.28 representa la velocidad a la que se genera C_D , mediante el esquema que se presenta en el apartado 2.2.2. Al dividir la Ecuación 2.28 para C_c se obtiene la ecuación 2.29, de la cual se estiman los valores de k_3 y k_4 mediante minimización del sumatorio del error al cuadrado (SSE) entre las ecuaciones 2.27 y 2.29.

$$\frac{dC_D}{dt} = C_B * k_4 + k_3 * C_C \quad \text{Ecuación 2.28}$$

$$\frac{d\frac{C_D}{C_c}}{dt} = k_4 * \frac{C_B}{C_c} + k_3 \quad \text{Ecuación 2.29}$$

3 CAPITULO III. MODELADO CINÉTICO DE GENERACIÓN DE BIOGÁS

3.1 DIGESTIÓN ANAEROBIA

La digestión anaerobia se puede considerar como un proceso complejo de descomposición de materia orgánica en ausencia de oxígeno y con la producción de una variedad de gases como, por ejemplo: CH_4 , CO_2 , H_2 , H_2S , etc.

Generalmente se divide a la digestión anaerobia en 4 fases como son: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis; cada una de ellas presenta características propias, involucrando a distinto tipo de microorganismos.

En la primera etapa de hidrólisis, las bacterias hidrolíticas descomponen los polisacáridos complejos, así como lípidos, para generar compuestos más simples como monosacáridos, ácidos de cadena larga o aminoácidos. Posteriormente, en la fase de acidogénesis el proceso genera ácidos grasos, dióxido de carbono e hidrógeno.

En la etapa de acetogénesis los productos fermentados en la etapa inicial son descompuestos por bacterias acetogénicas principalmente en hidrógeno, dióxido de carbono y ácido acético, Finalmente en la etapa de metanogénesis los productos anteriores se degradan por acción de bacterias del tipo metanogénicas e hidrogenotróficas en una mezcla de $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ conocida como biogás.

Dicho proceso se realiza en un contenedor denominado biodigestor anaerobio, al cual se alimenta un substrato orgánico y agua, que tras un determinado período de tiempo se degrada a biogás. Los sustratos que se pueden alimentar a los biodigestores varían según su tipo, destacándose principalmente residuos de hojas, excretas y residuos orgánicos entre otros. El tiempo de retención varía entre 20 y 50 días[150].

La figura 22 muestra el proceso en la degradación anaerobia de la biomasa hasta la generación de gas.

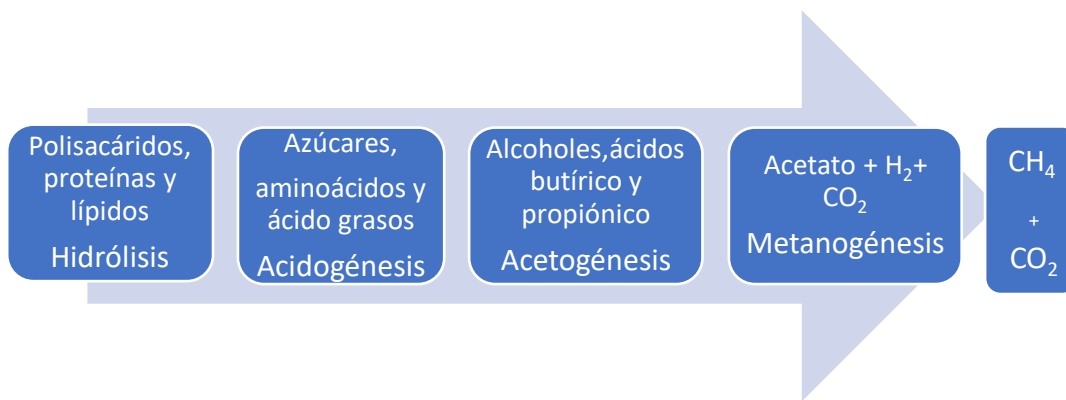


Figura 22. Proceso de digestión anaerobia, adaptado de [151]

La composición aproximada del biogás es del 60 al 70% de metano con un 30 a 40% de dióxido de carbono [152]. Además, contiene otros gases en cantidades minoritarias (H₂S, O₂, N₂ y diversas moléculas orgánicas) en porcentajes variables según su origen. Debido a su alto contenido en metano, el biogás se convierte en un potencial combustible por su elevado poder calorífico: 5500 kcal/m³ para composiciones del 60 % CH₄ [153]. En la Figura 23 se observan algunas equivalencias entre varios tipos de combustibles en referencia al biogás.

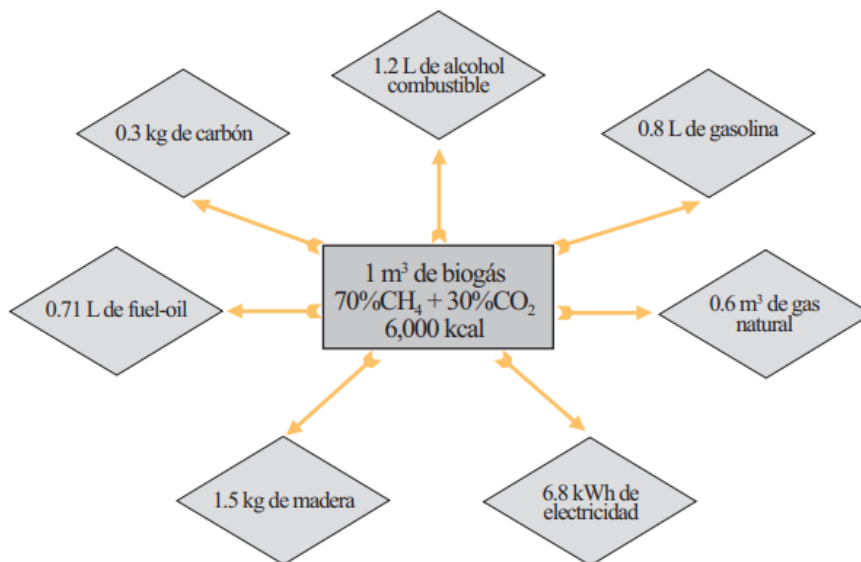


Figura 23. Equivalencias entre biogás y otros combustibles [152]

El futuro energético mundial no puede dejar de considerar al biogás como una fuente promisoría de suministro energético, que sigue creciendo debido a la innovación tecnológica, así como a políticas energéticas implementadas por países que han tomado la delantera en la investigación de esta fuente energética. Por ejemplo, en el año 2018 el consumo mundial de biogás fue de 35

Mtep, y actualmente el 60% de la capacidad de producción se encuentra en Europa y América del Norte [154]. La figura 24 muestra un esquema de generación de biogás según la fuente empleada en las principales regiones del mundo.

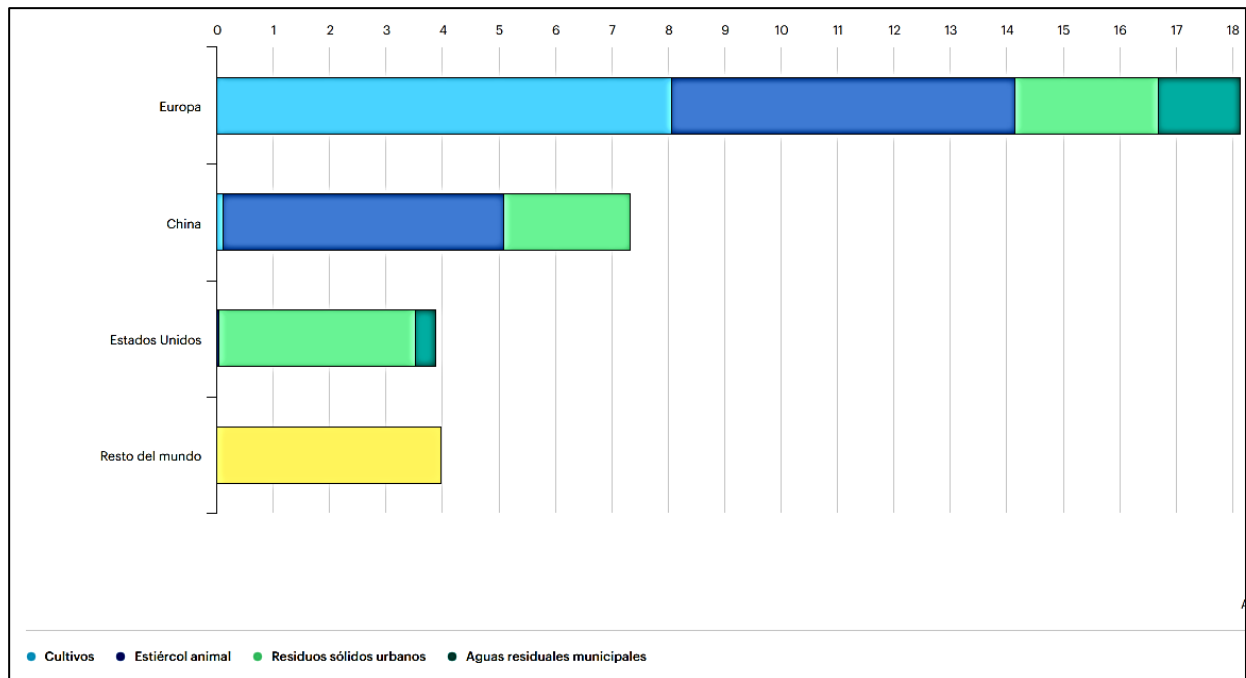


Figura 24. Producción de biogás por región y materia prima para el año 2018 en Mtep [155]

Un aspecto muy importante a considerar dentro de la tecnología de generación de biogás por digestión anaerobia a partir de residuos orgánicos o productos de hidrólisis, como es el caso que se estudia, es la elección de modelos matemáticos adecuados que garanticen una buena aproximación al valor teóricamente obtenible de biogás a gran escala, partiendo de pruebas experimentales llevadas a cabo en el laboratorio utilizando variables controladas. Para realizar esta estimación es importante:

- Determinación de los modelos cinéticos
- Determinación de las variables de estudio
- Estimación a gran escala

3.2 MODELOS CINÉTICOS GENERALES PARA CUANTIFICACIÓN DE BIOGÁS

Los modelos cinéticos permiten determinar la influencia de todos los factores que afectan al proceso de digestión anaerobia de materia orgánica biodegradable y facilitan la cuantificación de forma precisa de la producción de biogás, evitando la sobreestimación o subestimación dentro de estudios de implementación tecnológica para su producción.

Cada modelo cinético incluye uno o más parámetros, que se determinan mediante el ajuste por mínimos cuadrados. La elección del modelo cinético dependerá de la minimización del error cuadrático, así como la maximización del R^2 . Por otra parte, dicho modelo debe permitir optimizar la generación de biogás con la selección de los valores de todas las variables experimentales incluidas en el mismo.

Entre los modelos aplicables al proceso de digestión anaerobia, el más utilizado para modelar la generación de gases es el modelo de Gompertz modificado (MG) [156][157]. Además, existen otros modelos que se pueden usar para cuantificar la producción de biogás, como son los denominados modelos de función logística (LF) y modelos de función de transferencia (TF). Las ecuaciones correspondientes a estos modelos se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Modelos cinéticos usados para la cuantificación de biogás.[158]

Modelo	Ecuación	
Función de transferencia (TF)	$V_{biogás}(t) = P_{máx} \left[1 - \exp \left[\frac{-R_{máx}(t-\lambda)}{P_{máx}} \right] \right]$	Ecuación 3.1
Función Logística (LF)	$V_{biogás}(t) = \frac{P_{max}}{1 + \exp \left[\frac{4R_{max}(\lambda-t)}{P_{max}} + 2 \right]}$	Ecuación 3.2
Gompertz Modificado (MG)	$V_{biogás}(t) = P_{max} \exp \left[-\exp \left(\frac{R_{max} \cdot e}{P_{max}} (\lambda - t) + 1 \right) \right]$	Ecuación 3.3

La tabla 13 muestra los modelos cinéticos que se pueden utilizar para la cuantificación de biogás, de donde:

$V_{biogás}(t)$ = Producción acumulada de biogás [ml] en un tiempo t.

t= Tiempo de incubación [día].

P_{max} =Producción acumulada máxima de biogás en un tiempo de digestión infinito [ml].

R_{max} =Tasa de producción máxima o velocidad de producción máxima de biogás [ml/día].

λ =Tiempo de la fase de latencia para comenzar la evolución de biogás [día].

e= Constante (2,71828).

Las características de cada modelo difieren entre sí de acuerdo a la utilización y fines que persiguen, así por ejemplo el modelo de Gompertz modificado ha sido utilizado en procesos de producción de metano, y con mayor frecuencia en producción de hidrógeno[159].

El modelo de función logística (LF) por su parte se adapta a la producción de biogás, y estipula un aumento en la producción de biogás en una primera etapa de manera exponencial, para luego estabilizarse a un nivel máximo de producción. Este modelo se ha utilizado en digestiones anaeróbicas de lixiviados de vertederos para estimar la producción de metano[158].

El modelo de función de transferencia en cambio parte de la premisa de que todo sistema puede ser analizado como un proceso que recibe entrada de materia y salida de productos y ha sido utilizado en varios estudios de digestión anaerobia[160].

3.3 VARIABLES DE ESTUDIO

3.3.1 Sustrato

Existen gran de variedad de residuos valorizables en un proceso de digestión anaerobia. Cada desecho posee características específicas que se deben tener en cuenta al momento de su utilización. Algunas características importantes de dichos sustratos son:

- Cantidad disponible
- Residuo que pudiera generar
- Necesidad de tratamiento previo
- Potencial de producción
- Relación carbono-Nitrógeno

Los residuos ganaderos por ejemplo no tienen alto potencial de producción de biogás, sin embargo, por su elevada disponibilidad y poder contaminante de suelos constituyen la principal fuente para generación de biogás por digestión anaerobia[161]. Por su parte, los residuos agrícolas y cultivos energéticos constituyen un sustrato apropiado para digestión anaerobia, no obstante, gran parte de ellos debe sufrir procedimientos de pretratamiento antes de someterse a la digestión. Esto hace que, en muchos casos, se eleve el costo de generación, que va acompañado además de la estacionalidad del recurso.

Otra fuente de sustrato lo constituyen los lodos provenientes de depuradoras de aguas residuales que, por su difícil tratamiento, resultan apropiados para este fin [161].

3.3.2 Temperatura

El control de la temperatura es un aspecto clave en la digestión anaerobia, ya que de esta dependen varias reacciones de descomposición, solubilidad, así como cinéticas de las reacciones biológicas y la misma producción de biogás. Los rangos de temperatura más usados son el mesófilo y termófilo, aunque en el campo industrial por presentar mayor estabilidad y gasto menor de energía se suele utilizar el rango mesófilo (8-45°C). El termófilo, por lo general, presenta mayor cantidad de gas generado, así como una reducción de los tiempos de retención y generación de espumas [162].

3.3.3 pH

El pH óptimo para el desarrollo de los microorganismos causantes de la digestión anaerobia fluctúa entre 6,5 a 8,2. Por ello, valores por debajo de 6 o por encima de 8 durante períodos prolongados puede producir inhibición del proceso de digestión. Así mismo pueden generar concentraciones pobres de metano al afectar a los microorganismos acetogénicos [163].

3.3.4 Tiempo de retención hidráulico

El tiempo de retención hidráulico (TRH) constituye uno de los parámetros más importantes dentro del proceso de digestión anaerobia, debido a que permite dimensionar biodigestores de acuerdo a la carga de materia orgánica y eficiencia del proceso, para evitar el sobredimensionamiento o la falta del mismo. El TRH óptimo es aquel con el que el biodigestor alcanza su producción máxima para proporcionar un abastecimiento continuo de gas, aunque también puede ser deseable un alto aprovechamiento de la biomasa. Este tiempo varía de acuerdo a las características de biomasa a ser tratada. Para cultivos mesófilos se maneja un TRH entre 15 y 30 días [164]. Estudios similares sobre digestión anaerobia de residuales porcinos estipulan un TRH de 21 días para degradar estos residuos en un sistema primario [165].

3.3.5 Inóculo

La importancia que tiene el inóculo está relacionada con el desempeño del digestor, a partir de él se desarrolla la biomasa activa que degrada la materia orgánica. Además, un inóculo de buena calidad puede inclusive reducir el tiempo de digestión [166].

Estudios realizados recientemente han demostraron que la eficiencia de la digestión anaeróbica aumenta cuando se usan residuos animales como estiércol de ganado vacuno o rumen como inóculo para el funcionamiento del sistema [167]. Además de contribuir a la generación selectiva de biogás, también ajustan la relación C/N, tan importante para el proceso.

3.3.6 Nutrientes relación C/N

Los nutrientes resultan de gran importancia al momento del aprovechamiento bacteriano para descomponer la materia orgánica en la digestión anaerobia. El nitrógeno, como constituyente de las proteínas, ácidos nucleicos y enzimas, es fundamental para el crecimiento bacteriano y, por consiguiente, para la generación de biogás. Una relación adecuada de carbono/nitrógeno es un factor crucial en la producción de biogás [168]. Si la relación C/N resulta elevada, puede dar lugar a deficiencia de los nutrientes en el medio de digestión. Por el contrario, si dicha relación es muy baja, se puede producir inhibición de la producción de metano por acumulación de nitrógeno amoniacal [169].

3.3.7 Metodología experimental

Para el desarrollo de la digestión anaerobia se tomó como sustrato el hidrolizado de cascarilla de arroz correspondiente al experimento cuyas condiciones fueron (1% biomasa ,1% ácido, 150°C), de la Tabla 11, debido a que generó la mayor cantidad de azúcares reductores.

Se prepararon 300 ml de este hidrolizado, se agregaron 3 g de cascarilla de arroz y 3 ml de ácido sulfúrico *Merck Q.P 98 %*, para cada experimento de digestión anaerobia. Como nutrientes (fuente de nitrógeno) se utilizó cloruro de amonio *Merck GR 99,5 %*. Se realizaron 4 experimentos con una réplica cada uno, con lo cual se desarrollaron 8 experimentos utilizando inóculo bovino, con un tiempo de retención de 20 días modificando la cantidad de inóculo, así como la cantidad de nutrientes. La Tabla 14 muestra la matriz experimental, así como las condiciones en las cuales se realizaron las digestiones.

Tabla 14. Matriz de experimentos para la generación de biogás

	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4
Volumen hidrolizado (ml)	300	300	300	300
Inóculo (g/l)	8	5	5	8
Temperatura (°C)	35	35	35	35
Nutrientes (g/l)	0	0	2	2

La digestión se realizó a una temperatura controlada de 35°C, la cual es óptima para el crecimiento de microorganismos mesófilos y la degradación de la materia orgánica por parte de estos [170].

Para la medición de la cantidad de biogás generado se utilizó el método volumétrico, en donde el gas producido reacciona con una solución de KOH al 5%, en la cual el CO₂ producto de la digestión es retenido en forma de carbonatos. Por tanto, el biogás no reaccionante desplaza un volumen que es medido con una pipeta graduada (ver Figura 26). Este volumen fue monitoreado diariamente en ml de gas generado por día, para obtener datos de $V_{\text{biogás}}$, $P_{\text{máx}}$, λ y $R_{\text{máx}}$ iniciales.

Con estos valores, se calcularon los volúmenes para cada modelo según las ecuaciones 3.1, 3.2 y 3.3, seguidamente, se determinó la suma de errores al cuadrado (SSE por sus siglas en inglés) entre los valores experimentales y calculados con las ecuaciones.

A continuación, se ajustaron los modelos mediante mínimos cuadrados, para lo cual, se utilizó la herramienta Solver, modificando los valores de $P_{\text{máx}}$, $R_{\text{máx}}$ y λ , minimizando el valor de SSE. Finalmente, se determinó el coeficiente de correlación R^2 para los 3 modelos cinéticos, para apreciar el ajuste de cada uno de ellos.

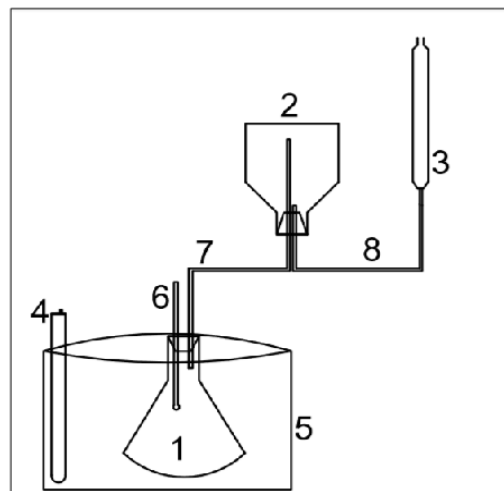


Figura 25. Esquema utilizado para medir el biogás, 1) reactor, 2) botella con sol de KOH, 3) pipeta graduada, 4) dispositivo de calentamiento, 5) camisa, 6) termómetro, 7) sonda de gas reactor-botella, 8) sonda salida de gas al medidor. [171]

4 CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO QUÍMICA DE LA CASCARILLA DE ARROZ

Los resultados obtenidos al determinar la composición química promedio para la biomasa de cascarilla de arroz se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Composición promedio de cascarilla de arroz INIAP 14 en base seca

COMPONENTE	% PESO
Celulosa	45,00
Hemicelulosa	11,00
Lignina	28,00
Cenizas	16,00
Humedad	6,55

4.1.1 Discusión

Los valores que se obtuvieron en la caracterización de los RLCA en este estudio presentan diferencias respecto a algunas variedades a nivel mundial, siendo la variedad canadiense la que presenta mayor diferencia, tal y como se observa en la Tabla 16. Sin embargo, cuando se analizan variedades cultivadas a latitudes más cercanas, como en Colombia y Perú, se observan que las composiciones se asemejan, siendo la variedad Colombia la que presenta una composición semejante a la variedad estudiada en cuanto al contenido de celulosa y lignina. Cabe recalcar que la composición lignocelulósica de biomasa típica contiene 30-50% de celulosa, 15 - 35% de hemicelulosa y 10-30% de lignina [172]. Los datos son semejantes para residuos agrícolas: celulosa 35-50%, hemicelulosa 25-50%, y lignina 15-25% [173]. Otro estudio demuestra que la composición promedio de la cascarilla de arroz es de 35-40% de celulosa, 15-20% de hemicelulosa y 20-25% de lignina [174].

Tabla 16. Composición lignocelulósica de variedades de cascarilla de arroz

Variedad	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	Referencia
Canadá	25,89 – 35,5%	18,1-21,35%	18,2-24,6%	[60]
Colombia	44,67%	4,16%	26,33%	[175]
Perú	37,83%	18,66%	17,15%	[176]
Variedad estudio	45%	11%	28%	

4.2 CALCULO DEL FACTOR DE LIQUEFACCION Y AJUSTE

El factor de licuefacción o conversión “f” fue calculado empleando la ecuación 2.18, para lo cual el valor del TOC se obtuvo por análisis en un equipo medidor de carbono orgánico total Lotix, mientras que el valor del TOC_{in} se obtuvo del análisis lignocelulósico, y representa el porcentaje de celulosa + hemicelulosa de la cascarilla de arroz, que para este caso de estudio fue 56% como lo demuestra la Tabla 15.

El ajuste se realizó mediante la ecuación 2.22, en donde el valor de $f_{\text{límite}}$ representa la conversión máxima que se puede esperar de f_{ajustado} , para lo cual, mediante regresión no lineal con la herramienta Solver del software Microsoft Excel, se ajustó la conversión de biomasa soluble, también llamado por otros autores factor de licuefacción (f).

Para ello, se variaron los valores de $f_{\text{límite}}$ y k_1 , minimizando el valor de la sumatoria de errores al cuadrado (SSE) entre f y f_{ajustado} , mediante Solver, con lo cual los valores de k_1 y $f_{\text{límite}}$ quedan establecidos.

Las Tablas 17, 18 y 19 representan el ajuste de los experimentos tratados con 1% ácido, 1% biomasa a diferentes temperaturas mediante mínimos cuadrados para encontrar los valores óptimos de $f_{\text{límite}}$ y k_1 .

En las Tablas 17 a 25 se muestran los resultados experimentales (TOC y f experimental en función del tiempo) y el valor de f ajustado. Se calcula también el (SSE). En las Figuras 26 a 28 se representan tanto los valores de f experimental como f ajustado para cada conjunto de condiciones experimentales.

Tabla 17. Experimento 1 (1% ácido, 1% Biomasa a 100 °C) con f límite 0,409; $k_1= 1,242E-1 \text{ min}^{-1}$

Tiempo (min)	TOC % P/P	f	f ajustado	SSE
0	0	0,00	0,000	0E+00
6	14,08	0,25	0,215	1E-03
12	16,98	0,30	0,317	2E-04
18	19,49	0,35	0,365	3E-04
24	20,55	0,37	0,388	5E-04
30	21,87	0,39	0,399	8E-05
36	22,10	0,39	0,404	1E-04
42	22,23	0,40	0,407	1E-04
48	24,34	0,43	0,408	7E-04
60	25,91	0,46	0,409	3E-03
90	21,51	0,38	0,409	6E-04
				6,76E-03

Tabla 18 Experimento 2 (1% ácido, 1% Biomasa a 120 °C) con f límite 0,499; $k_1= 2,06E-1 \text{ min}^{-1}$

Tiempo(min)	TOC % P/P	f	f ajustado	SSE
0	0	0	0,000	0,00E+00
6	22,03	0,39	0,354	1,53E-03
12	23,86	0,43	0,457	9,65E-04
18	23,80	0,42	0,487	3,85E-03
24	25,09	0,45	0,496	2,27E-03
30	26,83	0,48	0,498	3,59E-04
36	26,85	0,48	0,499	3,75E-04
42	28,73	0,51	0,499	1,98E-04
48	30,06	0,54	0,499	1,43E-03
60	30,13	0,54	0,499	1,51E-03
90	31,09	0,56	0,499	3,14E-03
				1,56E-02

Tabla 19. Experimento 3 (1% ácido, 1% Biomasa a 150 °C) con f límite 0,520; $k_1= 2,34E-1 \text{ min}^{-1}$

Tiempo(min)	TOC % P/P	f	f ajustado	SSE
0	0	0,00	0,000	0,00E+00
6	24,08	0,43	0,392	1,44E-03
12	24,23	0,43	0,489	3,12E-03
18	26,24	0,47	0,512	1,91E-03
24	27,37	0,49	0,518	8,66E-04
30	27,24	0,49	0,520	1,10E-03
36	28,49	0,51	0,520	1,25E-04
42	28,07	0,50	0,520	3,55E-04
48	29,17	0,52	0,520	7,80E-07
60	32,07	0,57	0,520	2,77E-03
90	35,05	0,63	0,520	1,12E-02
				2,29E-02

Las Tablas 20, 21 y 22 representan el ajuste de los experimentos tratados con 1,5 % ácido, 1% biomasa a diferentes temperaturas, mediante mínimos cuadrados para encontrar los valores óptimos de $f_{\text{límite}}$ y k_1

Tabla 20. Experimento 4 (1,5% ácido, 1% Biomasa a 100 °C) con $f_{\text{límite}}$ 0,478; $k_1= 1,05E-1 \text{ min}^{-1}$

Tiempo(min)	TOC % P/P	f	f ajustado	SSE
0	0	0,00	0,000	0,00E+00
6	17,02	0,30	0,224	6,37E-03
12	18,12	0,32	0,343	3,83E-04
18	20,54	0,37	0,407	1,58E-03
24	23,52	0,42	0,440	4,10E-04
30	23,72	0,42	0,458	1,19E-03
36	25,61	0,46	0,468	1,06E-04
42	27,01	0,48	0,473	9,37E-05
48	27,14	0,48	0,475	8,54E-05
60	28,01	0,50	0,478	5,15E-04
90	28,51	0,51	0,478	9,47E-04
				1,17E-02

Tabla 21. Experimento 5 (1,5% ácido, 1% Biomasa a 120 °C) con $f_{\text{límite}}$ 0,582; $k_1= 8,79E-2 \text{ min}^{-1}$

Tiempo(min)	TOC % P/P	f	f ajustado	SSE
0	0	0,00	0,000	0,00E+00
6	19,23	0,34	0,239	1,10E-02
12	22,05	0,39	0,379	2,04E-04
18	23,75	0,42	0,463	1,49E-03
24	25,05	0,45	0,512	4,15E-03
30	27,87	0,50	0,541	1,84E-03
36	29,76	0,53	0,558	6,87E-04
42	31,76	0,57	0,568	3,37E-07
48	33,67	0,60	0,574	7,60E-04
60	34,53	0,62	0,579	1,38E-03
90	34,63	0,62	0,582	1,32E-03
				2,28E-02

Tabla 22. Experimento 6 (1,5% ácido, 1% Biomasa a 150 °C) con f límite 0,572; $k_1= 1,28E-1 \text{ min}^{-1}$

Tiempo(min)	TOC % P/P	f	f ajustado	SSE
0	0	0,00	0,000	0,00E+00
6	22,63	0,40	0,306	9,63E-03
12	23,85	0,43	0,448	5,00E-04
18	25,67	0,46	0,514	3,11E-03
24	27,01	0,48	0,545	3,92E-03
30	27,85	0,50	0,559	3,84E-03
36	29,49	0,53	0,566	1,55E-03
42	33,03	0,59	0,569	4,38E-04
48	34,18	0,61	0,570	1,60E-03
60	34,83	0,62	0,571	2,56E-03
90	35,54	0,63	0,572	3,98E-03
				3,11E-02

Las Tablas 23, 24 y 25 representan el ajuste de los experimentos tratados con 1,5 % ácido, 1,5 % biomasa a diferentes temperaturas mediante mínimos cuadrados para encontrar los valores óptimos de $f_{\text{límite}}$ y k_1

Tabla 23. Experimento 7 (1,5% ácido, 1,5% Biomasa a 100 °C) con f límite 0,436; $k_1= 1,88E-1 \text{ min}^{-1}$

Tiempo(min)	TOC % P/P	f	f ajustado	SSE
0	0	0,00	0,000	0,00E+00
6	18,71	0,33	0,295	1,51E-03
12	20,01	0,36	0,391	1,12E-03
18	21,78	0,39	0,422	1,07E-03
24	21,74	0,39	0,432	1,89E-03
30	23,29	0,42	0,435	3,58E-04
36	24,01	0,43	0,436	5,13E-05
42	24,24	0,43	0,436	1,15E-05
48	25,35	0,45	0,436	2,63E-04
60	26,25	0,47	0,436	1,05E-03
90	27,74	0,50	0,436	3,48E-03
				1,08E-02

Tabla 24. Experimento 8 (1,5% ácido, 1,5% Biomasa a 120 °C) con f límite 0,395; $k_1= 1,67E-1 \text{ min}^{-1}$

Tiempo(min)	TOC % P/P	f	f ajustado	SSE
0	0	0,00	0,000	0,00E+00
6	17,36	0,31	0,258	2,68E-03
12	17,41	0,31	0,348	1,36E-03
18	17,59	0,31	0,379	4,18E-03
24	19,30	0,34	0,389	2,01E-03
30	20,00	0,36	0,393	1,29E-03
36	20,10	0,36	0,394	1,25E-03
42	22,25	0,40	0,395	6,35E-06
48	23,38	0,42	0,395	5,11E-04
60	25,83	0,46	0,395	4,38E-03
90	25,90	0,46	0,395	4,54E-03
				2,22E-02

Tabla 25. Experimento 9 (1,5% ácido, 1,5% Biomasa a 150 °C) con f límite 0,429; $k_1= 2,64E-1 \text{ min}^{-1}$

Tiempo(min)	TOC % P/P	f	f ajustado	SSE
0	0	0,00	0,000	0,00E+00
6	20,12	0,00	0,000	3,22E-04
12	21,38	0,36	0,341	8,77E-04
18	21,46	0,38	0,411	1,81E-03
24	23,39	0,38	0,426	1,23E-04
30	23,73	0,42	0,429	3,11E-05
36	24,79	0,42	0,429	1,75E-04
42	25,19	0,44	0,429	4,13E-04
48	25,03	0,45	0,429	3,08E-04
60	24,63	0,45	0,429	1,08E-04
90	24,69	0,44	0,429	1,31E-04
				4,30E-03

La Figura 26, muestra el ajuste de f , para todas las condiciones experimentales.

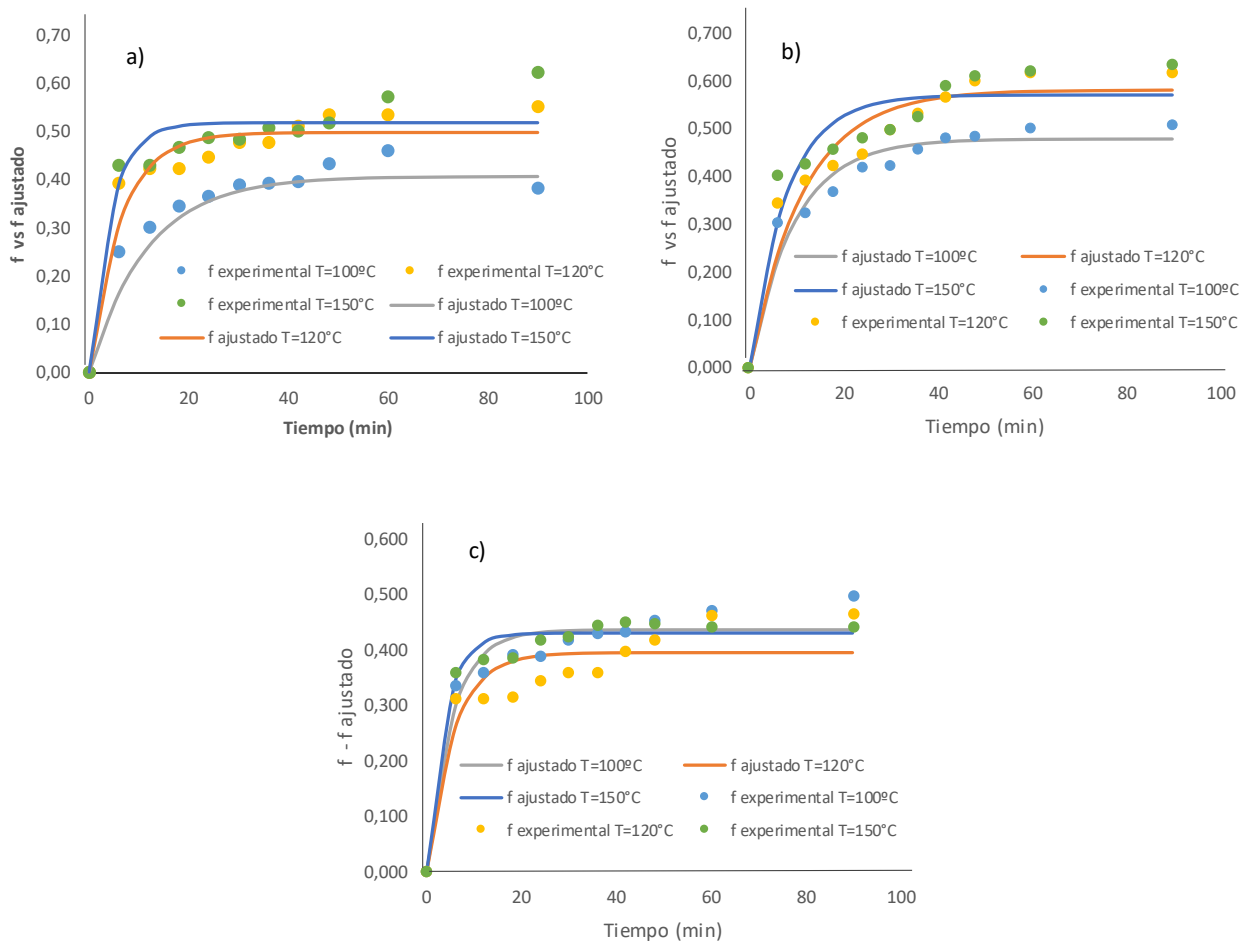


Figura 26. Factores de licuefacción experimentales y ajustados para: a) 1% ácido, 1% biomasa, b) 1,5 % ácido, 1% biomasa c) 1,5 % ácido, 1,5 % biomasa a 100°C,120°C y 150°C

4.2.1 Discusión

La cascarilla de arroz a diferencia del grano, no se encuentra bien caracterizada ni estandarizada. En la literatura se encuentran diversas composiciones que se dividen según el método utilizado para su determinación, o bien la diferencia entre las variedades utilizadas. Así, en un estudio [177] se presenta un margen de variación de celulosa entre el 28 al 36%, hemicelulosa 12% y lignina entre 9 al 20%. Otros autores, por su parte, coinciden en que la composición promedio de la cascarilla de arroz es de alrededor de 35 a 40% de celulosa, 15 al 20% de hemicelulosa y del 20 al 25% de lignina [178] valores que se encuentran más aproximados a los valores obtenidos en este estudio.

A fin de facilitar la discusión de los resultados, en la Tabla 26 se muestran los valores de constantes cinéticas y $f_{\text{límite}}$ para las distintas condiciones experimentales.

Tabla 26. Constantes cinéticas en relación a $f_{\text{límite}}$, de acuerdo a cada condición experimental

Experimento	Parámetro	$f_{\text{límite}}$	$k_1 \text{ min}^{-1}$	$k_2 \text{ min}^{-1}$	$k_3 \text{ mi}^{-1}$	$k_4 \text{ min}^{-1}$
1	1% ácido, 1% biomasa, 100°C	0,409	8,58E-02	1,47E-02	4,80E-05	3,93E-05
2	1% ácido, 1% biomasa, 120°C	0,499	1,58E-01	1,73E-02	2,29E-05	5,99E-05
3	1% ácido, 1% biomasa, 150°C	0,520	2,35E-01	2,51E-02	1,54E-05	9,11E-05
4	1,5% ácido, 1% biomasa, 100°C	0,478	1,05E-01	1,41E-02	8,12E-05	1,33E-05
5	1,5% ácido, 1% biomasa, 120°C	0,582	8,79E-02	1,18E-02	3,68E-05	6,25E-05
6	1,5% ácido, 1% biomasa, 150°C	0,572	1,28E-01	1,46E-02	9,70E-05	4,37E-05
7	1,5% ácido, 1,5% biomasa, 100°C	0,436	1,88E-01	1,28E-02	8,02E-05	3,97E-05
8	1,5% ácido, 1,5% biomasa, 120°C	0,395	1,77E-01	3,08E-01	9,56E-05	4,12E-05
9	1,5% ácido, 1,5% biomasa, 150°C	0,429	2,64E-01	2,56E-02	5,35E-05	3,08E-05

En relación al cálculo del factor de licuefacción (f) también denominado grado de solubilización [149] o simplemente conversión [148], para el experimento 1 se observa que el valor ajustado de $f_{\text{límite}}$ es de 0,409 (40,9%) mientras que para los experimentos 2 y 3 estos valores se incrementan a 0,499 (40,99%) y 0,520 (52%) respectivamente. Si se considera que estos experimentos poseen el mismo valor de ácido y cantidad de biomasa, este incremento de la conversión podría deberse al aumento de la temperatura y tiempo. Sin embargo, al examinar los experimentos 4, 5 y 6, en donde se incrementa la relación ácido/ biomasa, se observa que el experimento 4 presenta un $f_{\text{límite}}$ de 0,478, el experimento 5 un $f_{\text{límite}}$ de 0,582 mientras que el experimento 6 un $f_{\text{límite}}$ de 0,572 a pesar de tener una temperatura superior al experimento 5. Del mismo, modo para los experimentos 7, 8 y 9, en donde se vuelve a incrementar la relación ácido/biomasa, se observa sin embargo que el incremento de ácido reduce la conversión al aumentar la temperatura, y la temperatura va perdiendo influencia al incrementar la relación ácido/biomasa.

Por otra parte, se observa que el tiempo de hidrólisis es la variable que tiene una mayor influencia en el rendimiento del proceso de hidrólisis. Este hecho se puede corroborar en estudios similares respecto a generación de glucosa a partir de celulosa hidrolizada [102]. En todos los casos se observa que, en los 10 minutos iniciales, la conversión se incrementa rápidamente, para luego ralentizarse hasta alcanzar su valor máximo.

Ajuste de la concentración de Oligosacáridos C_B

La concentración de C_B , se calculó mediante la ecuación 2.25, en la cual se conocen los valores previos de C_{A0} y C_A , mientras que C_C y C_D fueron determinadas por análisis. La concentración de C_B fue ajustada utilizando la ecuación 2.26, para lo cual se variaron $(k_2 + k_4)$ minimizando el (SSE) entre C_B y C_B ajustado.

Las concentraciones de C_B y C_B ajustado fueron expresadas en g de oligosacáridos por cada 100g de Celulosa + Hemicelulosa.

Concentración de Azúcares Reductores Totales C_C

La concentración de azúcares reductores totales C_C fue determinado mediante análisis, empleando el método de Miller (DNS), la concentración de C_C , fue expresada en g de ART por cada 100 g de Celulosa + Hemicelulosa solubles.

Ajuste de la concentración de productos de degradación C_D

La concentración de productos de degradación C_D (furfural e hidroximetilfurfural) fue determinada mediante análisis, empleando las ecuaciones 2.7 y 2.8.

Para la determinación de las constantes k_3 y k_4 se emplearon las ecuaciones 2.27 y 2.29. Las cuales fueron ajustadas utilizando Microsoft Solver, para lo cual se variaron los valores de k_3 y k_4 simultáneamente, de modo que se minimice la SSE entre los valores calculados con la ecuación 2.29 y 2.27.

Finalmente, la determinación de k_2 resulta de la diferencia entre $(k_2 + k_4)$ del ajuste de C_B y k_4 , determinada en este último ajuste.

La Tabla 27 muestra el ajuste en la degradación de Celulosa + Hemicelulosa para: 1% ácido, 1% Biomasa a 100°C.

Tabla 27. Ajuste de la concentración de Celulosa + Hemicelulosa C_A

Tiempo	C_A *	C_A ajustado *	SSE
0	40,91	40,91	0,00E+00
6	15,78	19,42	1,33E+01
12	10,59	9,22	1,87E+00
18	6,10	4,38	2,98E+00
24	4,22	2,08	4,58E+00
30	1,86	0,99	7,70E-01
36	1,45	0,47	9,56E-01
42	1,21	0,22	9,76E-01
48	-2,55	0,11	7,06E+00
60	-5,35	0,02	2,89E+01
90	2,50	0,00	6,25E+00
			6,76E+01

* g celulosa+hemicelulosa/100g de biomasa soluble

La Tabla 28 muestra el ajuste en la generación de Oligosacáridos para: 1% ácido, 1% Biomasa a 100°C.

Tabla 28. Ajuste de la concentración de oligosacáridos C_B

Tiempo	C_B *	C_B ajustado *	SSE
0	0,00	0,00	0,00E+00
6	22,09	20,43	2,76E+00
12	23,42	28,36	2,45E+01
18	26,21	30,52	1,86E+01
24	25,26	30,06	2,31E+01
30	25,09	28,50	1,16E+01
36	22,47	26,53	1,65E+01
42	22,88	24,46	2,52E+00
48	25,10	22,46	6,97E+00
60	27,70	18,81	7,90E+01
90	12,43	11,98	2,02E-01
			1,86E+02

* g oligosacáridos/100 g de biomasa soluble

La Tabla 29 muestra el ajuste en la producción de azúcares reductores totales para: 1% ácido, 1% Biomasa a 100°C.

Tabla 29. Concentración de azúcares reductores totales C_c

Tiempo	C_c *
0	0,00
6	3,04
12	6,91
18	8,60
24	11,44
30	13,96
36	17,00
42	16,83
48	18,36
60	18,56
90	25,98

* g azúcares reductores totales/100g de biomasa soluble

La Tabla 30 muestra el ajuste en la generación de productos de degradación para: 1% ácido, 1% Biomasa a 100°C.

Tabla 30. Ajuste de la concentración de productos de degradación C_D

Tiempo	C_D *	$(dC_D/dt)/C_C$ **	$(dC_D/dt)/C_C$ ***	SSE
0	0,00	0,00	0,00	0,00
6	8,70E-04	6,59E-06	9,08E-06	6,18E-12
12	8,08E-04	4,16E-06	3,65E-06	2,61E-13
18	1,00E-03	3,64E-06	2,65E-06	9,77E-13
24	1,14E-03	2,78E-06	1,78E-06	1,00E-12
30	1,19E-03	2,24E-06	1,29E-06	8,98E-13
36	1,27E-03	1,79E-06	9,18E-07	7,60E-13
42	1,50E-03	1,69E-06	7,85E-07	8,20E-13
48	1,37E-03	1,48E-06	5,88E-07	7,87E-13
60	1,49E-03	1,28E-06	3,23E-07	9,16E-13
90	1,84E-03	7,66E-07	-2,31E-07	9,94E-13
				1,36E-11

* g productos de degradación/100g de biomasa soluble

** Ajuste realizado mediante la ecuación 2.29

*** Ajuste polinómico

La Tabla 31 muestra el ajuste en la degradación de Celulosa + Hemicelulosa para: 1% ácido, 1% Biomasa a 120°C.

Tabla 31. Ajuste de la concentración de Celulosa + Hemicelulosa C_A

Tiempo	C_A *	C_A ajustado *	SSE
0	49,91	49,91	0,00E+00
6	10,57	14,48	1,53E+01
12	7,31	4,20	9,65E+00
18	7,42	1,22	3,85E+01
24	5,11	0,35	2,27E+01
30	2,00	0,10	3,59E+00
36	1,97	0,03	3,75E+00
42	-1,40	0,01	1,98E+00
48	-3,77	0,00	1,43E+01
60	-3,89	0,00	1,51E+01
90	-5,60	0,00	3,14E+01
			1,56E+02

* g celulosa+hemicelulosa/100g de biomasa soluble

La Tabla 32 muestra el ajuste en la generación de Oligosacáridos para: 1% ácido, 1% Biomasa a 120°C.

Tabla 32. Ajuste de la concentración de oligosacáridos C_B

Tiempo	C_B *	C_B ajustado *	SSE
0	0,000	0,000	0,00E+00
6	35,579	33,213	5,60E+00
12	35,885	39,431	1,26E+01
18	26,919	38,170	1,27E+02
24	26,440	35,055	7,42E+01
30	26,989	31,684	2,20E+01
36	25,784	28,494	7,35E+00
42	25,483	25,583	1,00E-02
48	26,809	22,958	1,48E+01
60	23,255	18,480	2,28E+01
90	21,575	10,741	1,17E+02
			4,03E+02

* g oligosacáridos/100g de biomasa soluble

La Tabla 33 muestra el ajuste en la producción de azúcares reductores totales para: 1% ácido, 1% Biomasa a 120°C.

Tabla 33. Concentración de azúcares reductores totales C_C

Tiempo	C_C *
0	0,000
6	3,765
12	6,719
18	15,570
24	18,357
30	20,923
36	22,159
42	25,826
48	26,873
60	30,540
90	33,933

* g azúcares reductores totales/100g de biomasa soluble

La Tabla 34 muestra el ajuste en la generación de productos de degradación para: 1% ácido, 1% Biomasa a 120°C.

Tabla 34. Ajuste de la concentración de productos de degradación C_D

Tiempo	C_D *	(dCD/dt)/CC**	(dCD/dt)/CC***	SSE
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
6	1,10E-03	1,09E-05	1,23E-05	2,06E-12
12	1,21E-03	7,34E-06	6,37E-06	9,40E-13
18	1,32E-03	3,23E-06	2,52E-06	5,11E-13
24	1,53E-03	2,58E-06	1,94E-06	4,12E-13
30	1,66E-03	2,11E-06	1,53E-06	3,33E-13
36	1,63E-03	1,83E-06	1,28E-06	3,02E-13
42	1,96E-03	1,48E-06	9,60E-07	2,67E-13
48	2,13E-03	1,31E-06	7,89E-07	2,74E-13
60	2,41E-03	1,01E-06	4,58E-07	3,08E-13
90	2,67E-03	6,66E-07	1,18E-07	3,01E-13
				5,71E-12

* g productos de degradación/100g de biomasa soluble

** Ajuste realizado mediante la ecuación 2.29

*** Ajuste polinómico

La Tabla 35 muestra el ajuste en la degradación de Celulosa + Hemicelulosa para: 1% ácido, 1% Biomasa a 150°C.

Tabla 35. Ajuste de la concentración de Celulosa + Hemicelulosa C_A

Tiempo	C_A *	C_A ajustado *	SSE
0	52,01	52,01	0,00E+00
6	9,01	12,80	1,44E+01
12	8,74	3,15	3,12E+01
18	5,14	0,78	1,91E+01
24	3,13	0,19	8,66E+00
30	3,36	0,05	1,10E+01
36	1,13	0,01	1,25E+00
42	1,89	0,00	3,55E+00
48	-0,09	0,00	7,80E-03
60	-5,26	0,00	2,77E+01
90	-10,59	0,00	1,12E+02
			2,29E+02

* g celulosa+hemicelulosa/100g de biomasa soluble

La Tabla 36 muestra el ajuste en la generación de Oligosacáridos para: 1% ácido, 1% Biomasa a 150°C.

Tabla 36. Ajuste de la concentración de oligosacáridos C_B

Tiempo	C_B *	C_B ajustado *	SSE
0	0,000	0,000	0,00E+00
6	37,590	35,770	3,32E+00
12	31,130	39,568	7,12E+01
18	30,231	36,195	3,56E+01
24	28,030	31,661	1,32E+01
30	21,024	27,358	4,01E+01
36	21,917	23,560	2,70E+00
42	19,053	20,268	1,48E+00
48	18,692	17,432	1,59E+00
60	18,818	12,892	3,51E+01
90	23,043	6,064	2,88E+02
			4,93E+02

* g oligosacáridos/100g de biomasa soluble

La Tabla 37 muestra el ajuste en la producción de azúcares reductores totales para: 1% ácido, 1% Biomasa a 150°C.

Tabla 37. Concentración de azúcares reductores totales C_C

Tiempo	C_C *
0	0,000
6	5,399
12	12,135
18	16,628
24	20,839
30	27,617
36	28,958
42	31,063
48	33,399
60	38,448
90	39,548

* g azúcares reductores totales/100g de biomasa soluble

La Tabla 38 muestra el ajuste en la generación de productos de degradación para: 1% ácido, 1% Biomasa a 150°C.

Tabla 38. Ajuste de la concentración de productos de degradación C_D

Tiempo	C_D *	$(dCD/dt)/CC^{**}$	$(dCD/dt)/CC^{***}$	SSE
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
6	3,43E-03	1,40E-05	1,47E-05	5,04E-13
12	3,41E-03	7,36E-06	6,47E-06	7,81E-13
18	3,41E-03	5,23E-06	4,68E-06	2,97E-13
24	3,52E-03	3,93E-06	3,70E-06	5,41E-14
30	3,48E-03	2,89E-06	2,77E-06	1,62E-14
36	3,47E-03	2,55E-06	2,61E-06	4,62E-15
42	3,57E-03	2,23E-06	2,41E-06	3,40E-14
48	3,65E-03	1,97E-06	2,22E-06	6,29E-14
60	3,78E-03	1,60E-06	1,89E-06	8,32E-14
90	3,89E-03	1,25E-06	1,75E-06	2,53E-13
				2,09E-12

* g productos de degradación/100g de biomasa soluble

** Ajuste realizado mediante la ecuación 2.29

*** Ajuste polinómico

La figura 27 muestra el comportamiento de la degradación de la celulosa + hemicelulosa en los diferentes componentes y subproductos de hidrólisis de cascarilla de arroz, entre los datos experimentales y datos ajustados a 100°C;120°C y 150°C, para 1% ácido, 1% biomasa.

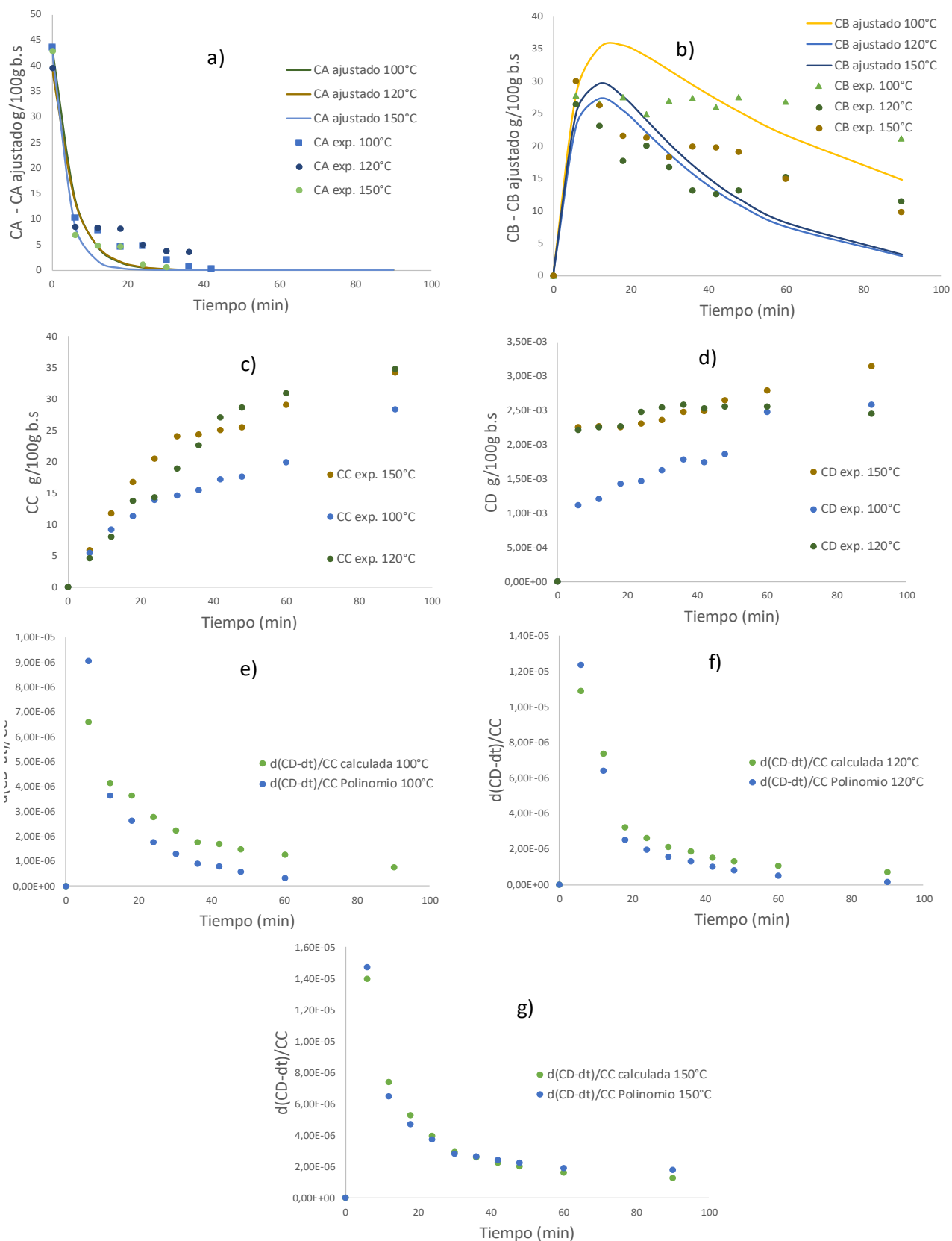


Figura 27. Evolución de la hidrólisis de cascarilla de arroz: a) degradación de (celulosa + hemicelulosa), b) generación de oligosacáridos, c) producción de azúcares reductores totales, d) generación de productos de degradación, e,f,g) derivada de C_D calculada, frente a polinómica para 100°C;120°C y 150°C, respectivamente para 1% ácido, 1% biomasa.

La Tabla 39 muestra el ajuste en la degradación de Celulosa + Hemicelulosa para: 1,5% ácido, 1% Biomasa a 100°C.

Tabla 39. Ajuste de la concentración de Celulosa + Hemicelulosa C_A

Tiempo	C_A *	C_A ajustado *	SSE
0	47,840	47,84	0,00E+00
6	17,451	25,43	6,37E+01
12	15,478	13,52	3,83E+00
18	11,158	7,19	1,58E+01
24	5,845	3,82	4,10E+00
30	5,487	2,03	1,19E+01
36	2,108	1,08	1,06E+00
42	-0,394	0,57	9,37E-01
48	-0,619	0,31	8,54E-01
60	-2,183	0,09	5,15E+00
90	-3,074	0,00	9,47E+00
			1,17E+02

* g celulosa+hemicelulosa/100g de biomasa soluble

La Tabla 40 muestra el ajuste en la generación de Oligosacáridos para: 1,5% ácido, 1% Biomasa a 100°C.

Tabla 40. Ajuste de la concentración de oligosacáridos C_B

Tiempo	C_B *	C_B ajustado *	SSE
0	0,000	0,000	0,00E+00
6	26,225	21,272	2,45E+01
12	22,636	30,655	6,43E+01
18	24,568	33,892	8,69E+01
24	26,329	34,020	5,92E+01
30	25,650	32,640	4,89E+01
36	28,767	30,589	3,32E+00
42	29,309	28,301	1,02E+00
48	27,104	25,994	1,23E+00
60	26,028	21,697	1,88E+01
90	21,807	13,561	6,80E+01
			3,76E+02

* g oligosacáridos/100g de biomasa soluble

La Tabla 41 muestra el ajuste en la producción de azúcares reductores totales para: 1,5% ácido, 1% Biomasa a 100°C.

Tabla 41. Concentración de azúcares reductores totales C_C

Tiempo	C_C *
0	0,000
6	4,163
12	9,725
18	12,114
24	15,665
30	16,702
36	16,964
42	18,922
48	21,353
60	23,992
90	29,104

* g azúcares reductores totales/100g de biomasa soluble

La Tabla 42 muestra el ajuste en la generación de productos de degradación para: 1,5% ácido, 1% Biomasa a 100°C.

Tabla 42. Ajuste de la concentración de productos de degradación C_D

Tiempo	C_D *	(dCD/dt)/CC**	(dCD/dt)/CC***	SSE
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
6	1,08E-03	1,08E-03	7,27E-06	1,11E-05
12	1,02E-03	1,02E-03	4,87E-06	4,40E-06
18	1,06E-03	1,06E-03	4,43E-06	3,24E-06
24	1,13E-03	1,13E-03	3,67E-06	2,27E-06
30	1,36E-03	1,36E-03	3,40E-06	1,92E-06
36	1,85E-03	1,85E-03	3,21E-06	1,67E-06
42	2,22E-03	2,22E-03	2,84E-06	1,31E-06
48	2,34E-03	2,34E-03	2,49E-06	9,93E-07
60	2,38E-03	2,38E-03	2,11E-06	5,84E-07
90	2,69E-03	2,69E-03	1,57E-06	-1,37E-07
				3,300E-11

* g productos de degradación/100g de biomasa soluble

** Ajuste realizado mediante la ecuación 2.29

*** Ajuste polinómico

La Tabla 43 muestra el ajuste en la degradación de Celulosa + Hemicelulosa para: 1,5% ácido, 1% Biomasa a 120°C.

Tabla 43. Ajuste de la concentración de Celulosa + Hemicelulosa C_A

Tiempo	C_A *	C_A ajustado *	SSE
0	58,23	58,23	0,00E+00
6	23,89	34,37	1,10E+02
12	18,85	20,28	2,04E+00
18	15,83	11,97	1,49E+01
24	13,50	7,06	4,15E+01
30	8,46	4,17	1,84E+01
36	5,08	2,46	6,87E+00
42	1,51	1,45	3,37E-03
48	-1,90	0,86	7,60E+00
60	-3,42	0,30	1,38E+01
90	-3,61	0,02	1,32E+01
			2,28E+02

* g celulosa+hemicelulosa/100g de biomasa soluble

La Tabla 44 muestra el ajuste en la generación de Oligosacáridos para: 1,5% ácido, 1% Biomasa a 120°C.

Tabla 44. Ajuste de la concentración de oligosacáridos C_B

Tiempo	C_B *	C_B ajustado *	SSE
0	0,000	0,000	0,00E+00
6	28,087	22,695	2,91E+01
12	28,603	34,072	2,99E+01
18	27,438	38,948	1,32E+02
24	26,610	40,152	1,83E+02
30	29,999	39,337	8,72E+01
36	31,932	37,465	3,06E+01
42	32,832	35,094	5,12E+00
48	34,995	32,541	6,02E+00
60	32,515	27,515	2,50E+01
90	32,285	17,478	2,19E+02
			7,48E+02

* g oligosacáridos/100g de biomasa soluble

La Tabla 45 muestra el ajuste en la producción de azúcares reductores totales para: 1,5% ácido, 1% Biomasa a 120°C.

Tabla 45. Concentración de azúcares reductores totales C_C

Tiempo	C_C *
0	0,000
6	6,258
12	10,773
18	14,963
24	18,116
30	19,771
36	21,217
42	23,888
48	25,134
60	29,136
90	29,555

* g azúcares reductores totales/100g de biomasa soluble

La Tabla 46 muestra el ajuste en la generación de productos de degradación para: 1,5% ácido, 1% Biomasa a 120°C.

Tabla 46. Ajuste de la concentración de productos de degradación C_D

Tiempo	C_D *	(dCD/dt)/CC**	(dCD/dt)/CC***	SSE
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
6	1,17E-03	4,20E-06	7,41E-06	1,03E-11
12	1,23E-03	3,72E-06	3,97E-06	6,34E-14
18	1,15E-03	3,15E-06	2,62E-06	2,76E-13
24	1,37E-03	2,75E-06	1,97E-06	6,12E-13
30	1,53E-03	2,51E-06	1,62E-06	8,01E-13
36	1,89E-03	2,28E-06	1,34E-06	8,93E-13
42	2,18E-03	1,98E-06	1,04E-06	8,83E-13
48	2,41E-03	1,80E-06	8,43E-07	9,12E-13
60	2,62E-03	1,44E-06	4,81E-07	9,16E-13
90	2,88E-03	1,07E-06	-1,35E-07	1,46E-12
				1,716E-11

* g productos de degradación/100g de biomasa soluble

** Ajuste realizado mediante la ecuación 2.29

*** Ajuste polinómico

La Tabla 47 muestra el ajuste en la degradación de Celulosa + Hemicelulosa para: 1,5% ácido, 1% Biomasa a 150°C.

Tabla 47. Ajuste de la concentración de Celulosa + Hemicelulosa C_A

Tiempo	C_A *	C_A ajustado *	SSE
0	57,16	57,16	0,00E+00
6	16,75	26,57	9,63E+01
12	14,58	12,35	5,00E+00
18	11,32	5,74	3,11E+01
24	8,93	2,67	3,92E+01
30	7,44	1,24	3,84E+01
36	4,51	0,58	1,55E+01
42	-1,83	0,27	4,38E+00
48	-3,88	0,12	1,60E+01
60	-5,04	0,03	2,56E+01
90	-6,31	0,00	3,98E+01
			3,11E+02

* g celulosa+hemicelulosa/100g de biomasa soluble

La Tabla 48 muestra el ajuste en la generación de Oligosacáridos para: 1,5% ácido, 1% Biomasa a 150°C.

Tabla 48. Ajuste de la concentración de oligosacáridos C_B

Tiempo	C_B *	C_B ajustado *	SSE
0	0,000	0,000	0,00E+00
6	33,418	28,880	2,06E+01
12	29,730	39,465	9,48E+01
18	29,946	41,827	1,41E+02
24	28,735	40,618	1,41E+02
30	26,921	37,976	1,22E+02
36	28,282	34,873	4,34E+01
42	33,233	31,739	2,23E+00
48	33,420	28,757	2,17E+01
60	30,033	23,472	4,30E+01
90	29,228	14,017	2,31E+02
			8,62E+02

* g oligosacáridos/100g de biomasa soluble

La Tabla 49 muestra el ajuste en la producción de azúcares reductores totales para: 1,5% ácido, 1% Biomasa a 150°C.

Tabla 49. Concentración de azúcares reductores totales C_C

Tiempo	C_C *
0	0,000
6	6,991
12	12,847
18	15,895
24	19,499
30	22,798
36	24,370
42	25,752
48	27,617
60	32,163
90	34,237

* g azúcares reductores totales/100g de biomasa soluble

La Tabla 50 muestra el ajuste en la generación de productos de degradación para: 1,5% ácido, 1% Biomasa a 150°C.

Tabla 50. Ajuste de la concentración de productos de degradación C_D

Tiempo	C_D *	(dCD/dt)/CC**	(dCD/dt)/CC***	SSE
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
6	3,36E-03	8,82E-06	1,13E-05	6,24E-12
12	3,09E-03	6,79E-06	6,10E-06	4,76E-13
18	3,44E-03	5,94E-06	4,87E-06	1,13E-12
24	3,51E-03	4,88E-06	3,93E-06	9,08E-13
30	3,53E-03	4,08E-06	3,32E-06	5,70E-13
36	3,62E-03	3,63E-06	3,08E-06	3,05E-13
42	3,68E-03	3,25E-06	2,88E-06	1,35E-13
48	3,86E-03	2,88E-06	2,65E-06	5,05E-14
60	4,07E-03	2,28E-06	2,23E-06	2,75E-15
90	4,06E-03	1,66E-06	1,97E-06	9,40E-14
				9,915E-12

* g productos de degradación/100g de biomasa soluble

** Ajuste realizado mediante la ecuación 2.29

*** Ajuste polinómico

La figura 28 muestra el comportamiento de la degradación de la celulosa + hemicelulosa en los diferentes componentes y subproductos de hidrólisis de cascarilla de arroz, entre los datos experimentales y datos ajustados a 100°C;120°C y 150°C, para 1,5% ácido, 1% biomasa.

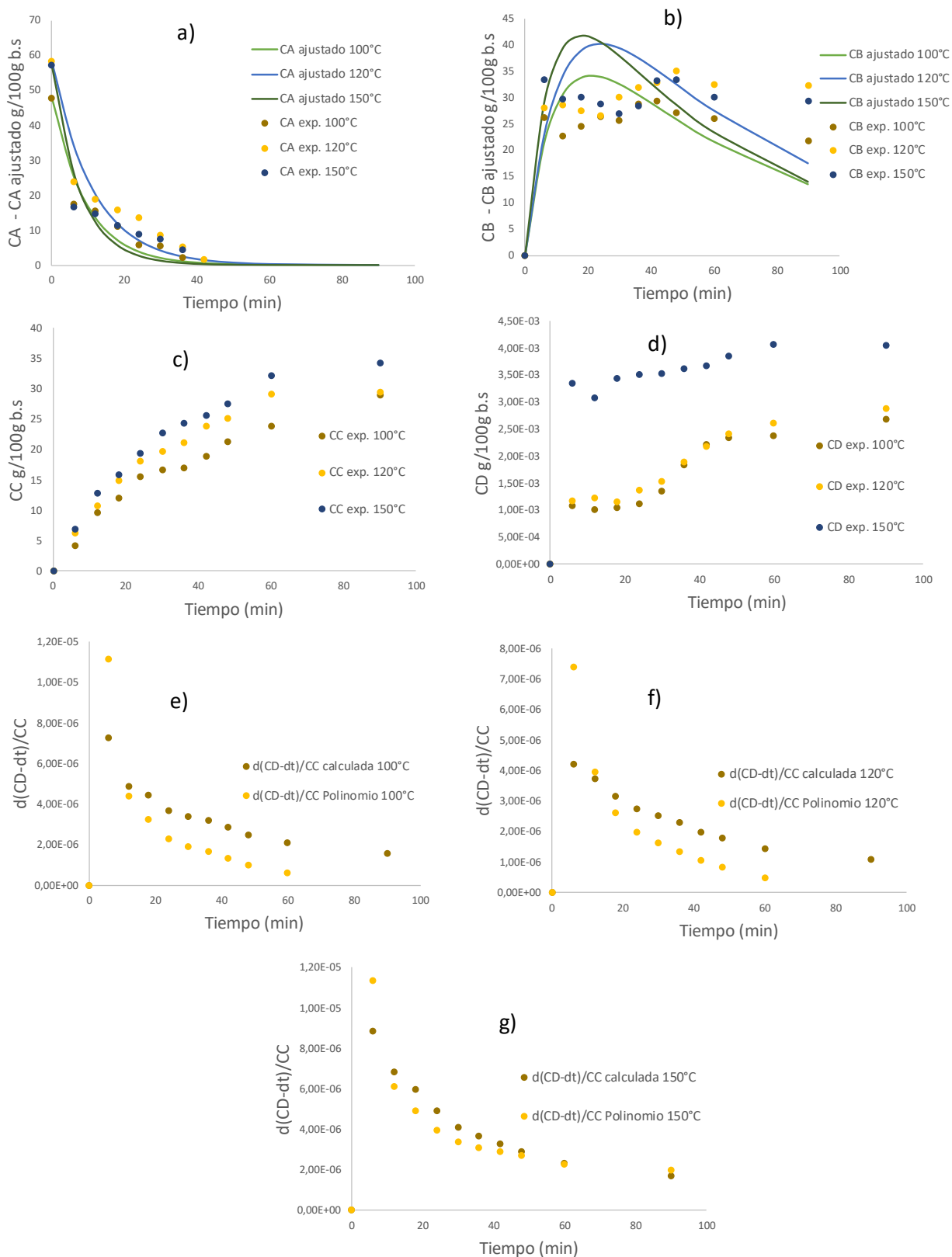


Figura 28. Evolución de la hidrólisis de cascarilla de arroz: a) degradación de (celulosa + hemicelulosa), b) generación de oligosacáridos, c) producción de azúcares reductores totales, d) generación de productos de degradación, e,f,g) derivada de C_D calculada, frente a polinómica para 100°C;120°C y 150°C, respectivamente para 1,5 % ácido, 1% biomasa.

La Tabla 51 muestra el ajuste en la degradación de Celulosa + Hemicelulosa para: 1,5% ácido, 1,5% Biomasa a 100°C.

Tabla 51. Ajuste de la concentración de Celulosa + Hemicelulosa C_A

Tiempo	C_A *	C_A ajustado *	SSE
0	43,643	43,64	0,00E+00
6	10,224	14,12	1,51E+01
12	7,908	4,57	1,12E+01
18	4,746	1,48	1,07E+01
24	4,822	0,48	1,89E+01
30	2,046	0,15	3,58E+00
36	0,766	0,05	5,13E-01
42	0,355	0,02	1,15E-01
48	-1,616	0,01	2,63E+00
60	-3,236	0,00	1,05E+01
90	-5,896	0,00	3,48E+01
			1,08E+02

* g celulosa+hemicelulosa/100 g de biomasa soluble

La Tabla 52 muestra el ajuste en la generación de oligosacáridos para: 1,5% ácido, 1,5% Biomasa a 100°C.

Tabla 52. Ajuste de la concentración de oligosacáridos C_B

Tiempo	C_B *	C_B ajustado *	SSE
0	0,000	0,000	0,00E+00
6	27,862	28,185	1,04E-01
12	26,596	35,159	7,33E+01
18	27,516	35,435	6,27E+01
24	24,926	33,696	7,69E+01
30	27,000	31,443	1,97E+01
36	27,379	29,154	3,15E+00
42	26,029	26,970	8,86E-01
48	27,561	24,931	6,91E+00
60	26,886	21,290	3,13E+01
90	21,197	14,341	4,70E+01
			3,22E+02

* g oligosacáridos/100g de biomasa soluble

La Tabla 53 muestra el ajuste en la producción de azúcares reductores totales para: 1,5% ácido, 1,5% Biomasa a 100°C.

Tabla 53. Concentración de azúcares reductores totales C_C

Tiempo	C_C *
0	0,000
6	5,556
12	9,139
18	11,380
24	13,894
30	14,596
36	15,497
42	17,257
48	17,697
60	19,991
90	28,340

* g azúcares reductores totales/100g de biomasa soluble

La Tabla 54 muestra el ajuste en la generación de productos de degradación para: 1,5% ácido, 1,5% Biomasa a 100°C.

Tabla 54. Ajuste de la concentración de productos de degradación C_D

Tiempo	C_D *	(dCD/dt)/CC**	(dCD/dt)/CC***	SSE
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
6	1,11E-03	6,12E-06	8,35E-06	4,96E-12
12	1,21E-03	4,75E-06	4,68E-06	4,30E-15
18	1,42E-03	3,93E-06	3,44E-06	2,32E-13
24	1,47E-03	3,15E-06	2,56E-06	3,50E-13
30	1,62E-03	2,85E-06	2,19E-06	4,32E-13
36	1,78E-03	2,54E-06	1,83E-06	5,05E-13
42	1,75E-03	2,19E-06	1,44E-06	5,62E-13
48	1,86E-03	2,01E-06	1,20E-06	6,65E-13
60	2,48E-03	1,63E-06	7,00E-07	8,60E-13
90	2,57E-03	1,00E-06	-1,41E-07	1,30E-12
				9,877E-12

* g productos de degradación/100g de biomasa soluble

** Ajuste realizado mediante la ecuación 2.29

*** Ajuste polinómico

La Tabla 55 muestra el ajuste en la degradación de Celulosa + Hemicelulosa para: 1,5% ácido, 1,5% Biomasa a 120°C.

Tabla 55. Ajuste de la concentración de Celulosa + Hemicelulosa C_A

Tiempo	C_A *	C_A ajustado *	SSE
0	39,50	39,50	0,00E+00
6	8,50	14,54	3,66E+01
12	8,42	5,36	9,38E+00
18	8,10	1,97	3,76E+01
24	5,05	0,73	1,87E+01
30	3,79	0,27	1,24E+01
36	3,61	0,10	1,23E+01
42	-0,23	0,04	7,00E-02
48	-2,25	0,01	5,14E+00
60	-6,62	0,00	4,38E+01
90	-6,74	0,00	4,54E+01
			2,21E+02

* g celulosa + hemicelulosa/100g de biomasa soluble

La Tabla 56 muestra el ajuste en la generación de oligosacáridos para: 1,5% ácido, 1,5% Biomasa a 120°C.

Tabla 56. Ajuste de la concentración de oligosacáridos C_B

Tiempo	C_B *	C_B ajustado *	SSE
0	0,000	0,000	0,00E+00
6	26,359	22,436	1,54E+01
12	23,066	26,897	1,47E+01
18	17,642	25,384	5,99E+01
24	20,048	22,206	4,66E+00
30	16,772	18,858	4,35E+00
36	13,199	15,817	6,85E+00
42	12,636	13,194	3,11E-01
48	13,184	10,981	4,86E+00
60	15,192	7,586	5,78E+01
90	11,436	3,001	7,11E+01
			2,40E+02

* g oligosacáridos/100g de biomasa soluble

La Tabla 57 muestra el ajuste en la producción de azúcares reductores totales para: 1,5% ácido, 1,5% Biomasa a 120°C.

Tabla 57. Concentración de azúcares reductores totales C_C

Tiempo	C_C *
0	0,000
6	4,645
12	8,018
18	13,758
24	14,408
30	18,943
36	22,694
42	27,093
48	28,570
60	30,927
90	34,803

* g azúcares reductores totales/100g de biomasa soluble

La Tabla 58 muestra el ajuste en la generación de productos de degradación para: 1,5% ácido, 1,5% Biomasa a 120°C.

Tabla 58. Ajuste de la concentración de productos de degradación C_D

Tiempo	C_D *	(dCD/dt)/CC**	(dCD/dt)/CC***	SSE
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
6	2,21E-03	1,16E-05	1,28E-05	1,30E-12
12	2,25E-03	8,37E-06	7,33E-06	1,08E-12
18	2,26E-03	5,02E-06	4,23E-06	6,27E-13
24	2,48E-03	4,35E-06	4,00E-06	1,23E-13
30	2,54E-03	3,14E-06	3,01E-06	1,64E-14
36	2,58E-03	2,47E-06	2,49E-06	1,17E-16
42	2,52E-03	2,01E-06	2,06E-06	2,61E-15
48	2,56E-03	1,78E-06	1,93E-06	2,29E-14
60	2,55E-03	1,47E-06	1,75E-06	7,50E-14
90	2,45E-03	1,12E-06	1,47E-06	1,20E-13
				3,369E-12

* g productos de degradación/100g de biomasa soluble

** Ajuste realizado mediante la ecuación 2.29

*** Ajuste polinómico

La Tabla 59 muestra el ajuste en la degradación de Celulosa + Hemicelulosa para: 1,5% ácido, 1,5% Biomasa a 150°C.

Tabla 59. Ajuste de la concentración de Celulosa + Hemicelulosa C_A

Tiempo	C_A *	C_A ajustado *	SSE
0	42,95	42,95	0,00E+00
6	7,03	8,82	3,22E+00
12	4,77	1,81	8,77E+00
18	4,63	0,37	1,81E+01
24	1,19	0,08	1,23E+00
30	0,57	0,02	3,11E-01
36	-1,32	0,00	1,75E+00
42	-2,03	0,00	4,13E+00
48	-1,76	0,00	3,08E+00
60	-1,04	0,00	1,08E+00
90	-1,15	0,00	1,31E+00
			4,30E+01

* g celulosa + hemicelulosa/100g de biomasa soluble

La Tabla 60 muestra el ajuste en la generación de oligosacáridos para: 1,5% ácido, 1,5% Biomasa a 150°C.

Tabla 60. Ajuste de la concentración de oligosacáridos C_B

Tiempo	C_B *	C_B ajustado *	SSE
0	0,000	0,000	0,00E+00
6	30,006	24,391	3,15E+01
12	26,329	29,241	8,48E+00
18	21,606	27,596	3,59E+01
24	21,284	24,141	8,16E+00
30	18,263	20,501	5,01E+00
36	19,925	17,195	7,45E+00
42	19,842	14,344	3,02E+01
48	19,145	11,938	5,19E+01
60	14,876	8,247	4,39E+01
90	9,863	3,263	4,36E+01
			2,66E+02

* g oligosacáridos/100g de biomasa soluble

La Tabla 61 muestra el ajuste en la producción de azúcares reductores totales para: 1,5% ácido, 1,5% Biomasa a 150°C.

Tabla 61. Concentración de azúcares reductores totales C_C

Tiempo	C_C *
0	0,000
6	5,912
12	11,841
18	16,712
24	20,473
30	24,108
36	24,338
42	25,134
48	25,553
60	29,104
90	34,227

* g azúcares reductores totales/100g de biomasa soluble

La Tabla 62 muestra el ajuste en la generación de productos de degradación para: 1,5% ácido, 1,5% Biomasa a 150°C.

Tabla 62. Ajuste de la concentración de productos de degradación C_D

Tiempo	C_D *	(dCD/dt)/CC**	(dCD/dt)/CC***	SSE
0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
6	2,25E-03	4,14E-05	2,37E-06	1,52E-09
12	2,26E-03	2,48E-05	-1,86E-06	7,10E-10
18	2,26E-03	1,66E-05	-3,47E-06	4,03E-10
24	2,31E-03	1,19E-05	-4,59E-06	2,72E-10
30	2,35E-03	8,60E-06	-5,39E-06	1,96E-10
36	2,47E-03	7,17E-06	-6,82E-06	1,96E-10
42	2,48E-03	5,81E-06	-8,04E-06	1,92E-10
48	2,64E-03	4,77E-06	-9,31E-06	1,98E-10
60	2,78E-03	2,93E-06	-1,07E-05	1,85E-10
90	3,15E-03	1,05E-06	-1,43E-05	2,36E-10
				4,108E-09

* g productos de degradación/100g de biomasa soluble

** Ajuste realizado mediante la ecuación 2.29

*** Ajuste polinómico

La Figura 29 muestra el comportamiento de la degradación de la celulosa + hemicelulosa en los diferentes componentes y subproductos de hidrólisis de cascarilla de arroz, entre los datos experimentales y datos ajustados a 100°C;120°C y 150°C, para 1,5% ácido, 1,5% biomasa.

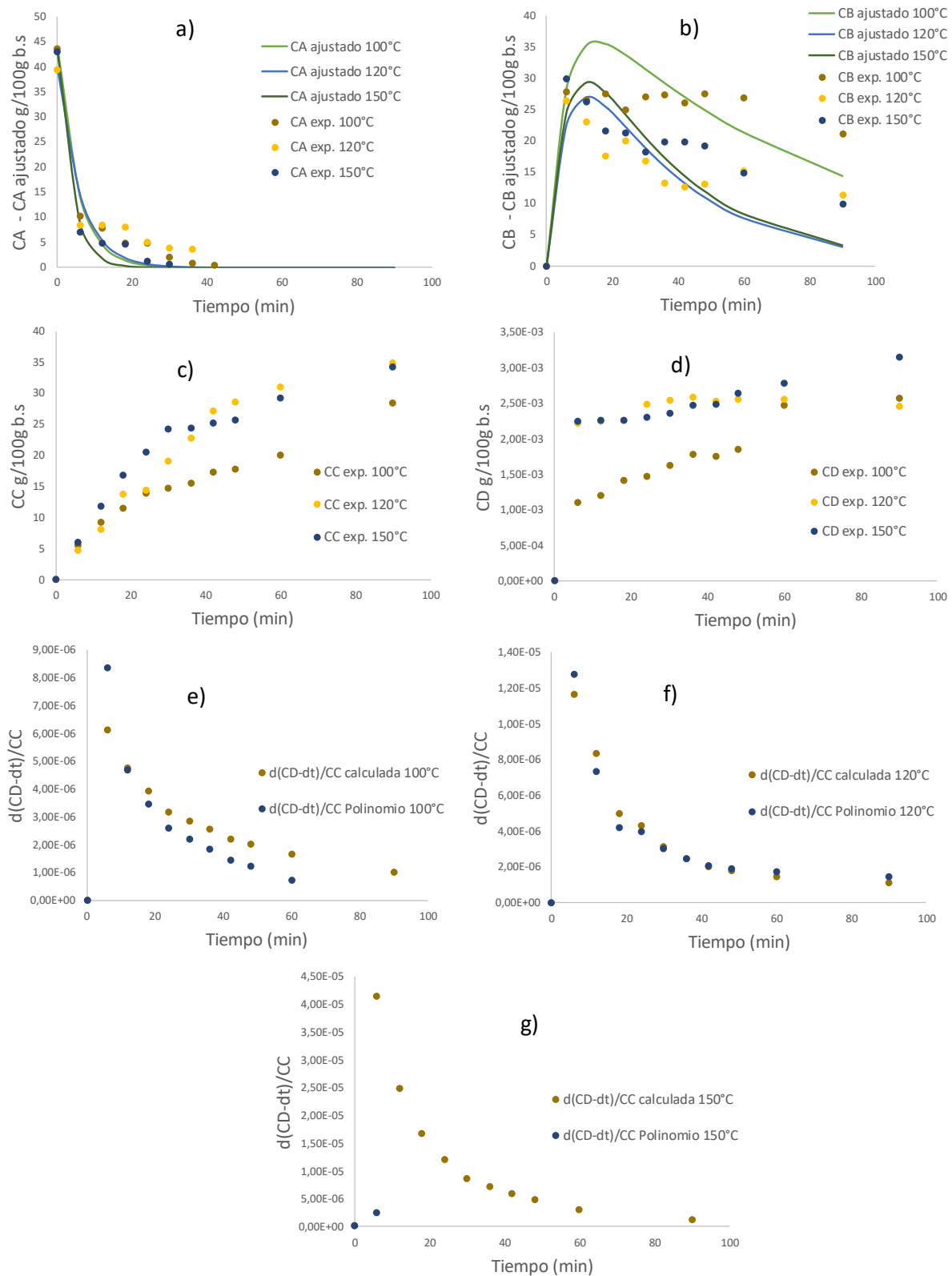


Figura 29. Evolución de la hidrólisis de cascarilla de arroz: a) degradación de (celulosa + hemicelulosa), b) generación de oligosacáridos, c) producción de azúcares reductores totales, d) generación de productos de degradación, entre datos experimentales y ajustados a 100°C;120°C y 150°C, para 1,5% ácido, 1,5% biomasa.

4.3.2 Constantes cinéticas

En la tabla 63 se muestran las constantes cinéticas obtenidas en los ajustes anteriores.

Tabla 63. Constantes cinéticas para los diferentes parámetros experimentales

Parámetros	Experimento	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})	k_3 (min^{-1})	k_4 (min^{-1})
1% ácido;1% biomasa; 100°C	1	1,24E-01	1,50E-02	3,37E-07	9,31E-07
1% ácido;1% biomasa; 120°C	2	2,06E-01	1,80E-02	2,86E-07	1,20E-06
1% ácido;1% biomasa; 150°C	3	2,34E-01	2,51E-02	9,45E-07	1,96E-06
1,5% ácido;1% biomasa; 100°C	4	1,05E-01	1,58E-02	1,00E-06	1,22E-06
1,5% ácido;1% biomasa; 120°C	5	8,79E-02	1,55E-02	4,65E-07	1,02E-06
1,5% ácido;1% biomasa; 150°C	6	1,28E-01	1,72E-02	8,74E-07	1,92E-06
1,5% ácido;1,5% biomasa; 100°C	7	1,88E-01	1,31E-02	4,33E-07	1,12E-06
1,5% ácido;1,5% biomasa; 120°C	8	1,67E-01	3,09E-02	9,27E-07	2,21E-06
1,5% ácido;1,5% biomasa; 150°C	9	2,64E-01	2,55E-02	1,00E-07	1,00E-05

4.3.3 Energías de activación y factor preexponencial

El ajuste de las constantes cinéticas mostradas en la Tabla 63 a la ecuación de Arrhenius, permite obtener los valores de la energía de activación y factor pre-exponencial para cada constante cinética (Tabla 64). Los ajustes correspondientes se muestran en la Figura 30.

Tabla 64. Parámetros cinéticos de la degradación de celulosa, en sus componentes

Parámetros	Celulosa	—————▶	Oligosacáridos
	ko, min-1		Ea, kJ/mol
(1% ácido,1%biomasa)	24,31		16,09
(1,5% ácido,1%biomasa)	0,62		5,83
(1,5% ácido,1,5%biomasa)	3,57		9,37
	Oligosacáridos	—————▶	ART
	ko, min-1		Ea, kJ/mol
(1% ácido,1%biomasa)	1,15		13,50
(1,5% ácido,1%biomasa)	0,03		2,39
(1,5% ácido,1,5%biomasa)	2,91		16,09
	ART	—————▶	Productos de degradación
	ko, min-1		Ea, kJ/mol
(1% ácido,1%biomasa)	2,65E-03		28,53
(1,5% ácido,1%biomasa)	4,24E-07		-1,83
(1,5% ácido,1,5%biomasa)	1,02E-012		-41,81
	Oligosacáridos	—————▶	Productos de degradación
	ko, min-1		Ea, kJ/mol
(1% ácido,1%biomasa)	5,33E-4		19,77
(1,5% ácido,1%biomasa)	6,54E-5		12,78
(1,5% ácido,1,5%biomasa)	137,60		58,07

La figura 30 muestra los ajustes a los parámetros cinéticos calculados en la hidrólisis de cascarilla de arroz.

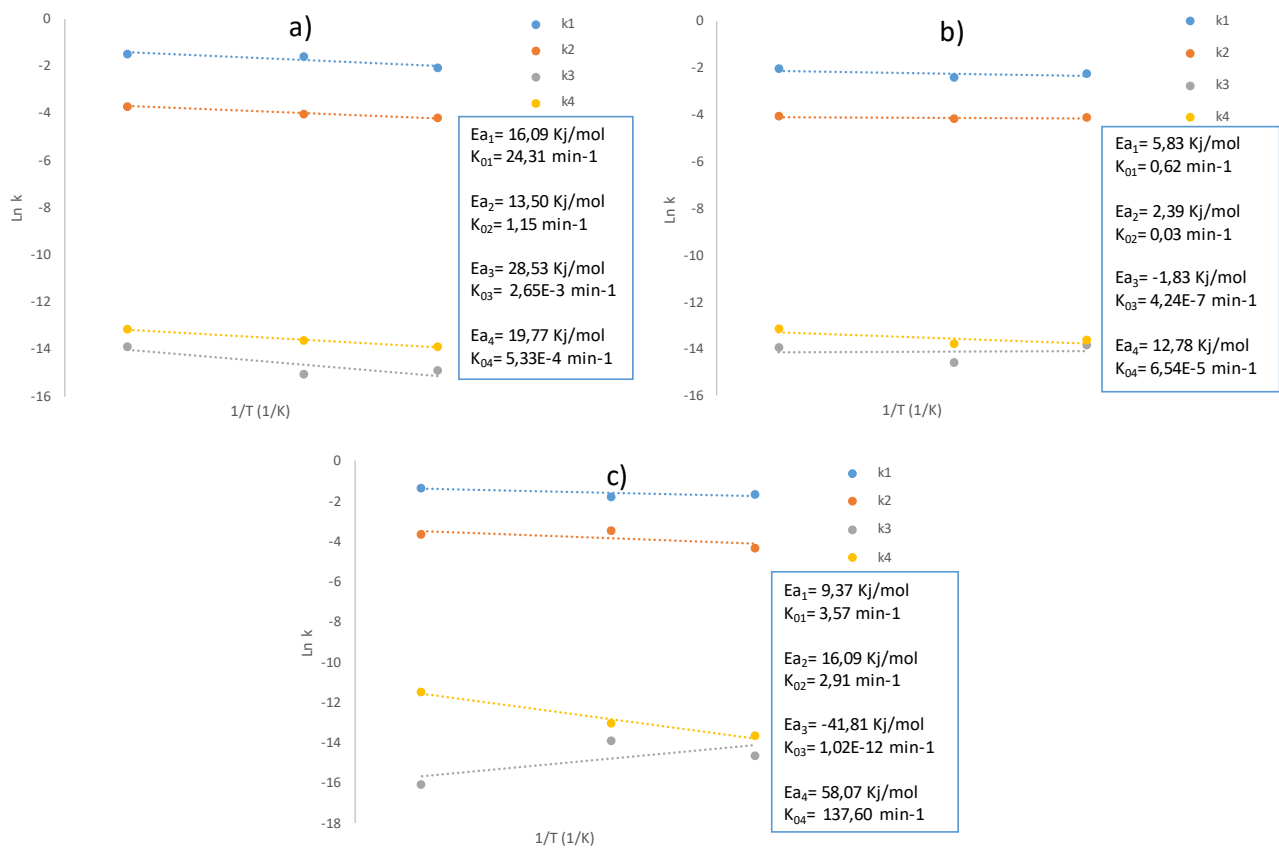


Figura 30. Energías de activación y factor preexponencial para: a) 1% ácido, 1% biomasa, b) 1,5 % ácido 1% biomasa, c) 1,5 % ácido 1,5% biomasa.

4.3.4 Efecto de la temperatura

El rendimiento de la hidrólisis se expresa para fines de este estudio como el porcentaje de azúcares reductores obtenidos por cada 100 g de celulosa + hemicelulosas solubles. En este sentido, la temperatura presenta un efecto directo en la generación de azúcares reductores, incrementándose para una misma relación de ácido/biomasa. Así, para la condición experimental (1% ácido; 1% biomasa) el valor de azúcares reductores a 100 °C se incrementa de 25,98% a un valor de 33,93% a 120°C y 39,54% a 150°C. Del mismo modo, para la condición (1,5 % ácido y 1% biomasa), los azúcares reductores presentan valores de 29,10%; 29,55%; 34,23% a 100°C; 120°C y 150°C respectivamente. Finalmente, para la condición (1,5% ácido y 1,5% biomasa), los azúcares reductores presentan valores de 28,34%; 34,80 y 34,22% para 100°C; 120°C y 150°C, respectivamente.

En cuanto a la generación de oligosacáridos como producto intermedio de hidrólisis, se observa que al incrementar la temperatura éstos disminuyen con excepción de la condición (1,5 % ácido; 1% biomasa). Finalmente, los productos de degradación tienden a incrementarse al aumentar la temperatura. Sin embargo, los valores obtenidos en todo el proceso de hidrólisis resultan no significativos por tal motivo, no son influyentes en el balance general de materia.

4.3.5 Efecto de la cantidad de biomasa

La generación de azúcares reductores totales en relación a la cantidad de biomasa es directamente proporcional al comparar las condiciones experimentales (1,5 % ácido; 1% biomasa) y (1,5 % ácido; 1,5% biomasa), con excepción de los experimentos llevado a cabo a 100°C en donde al incrementar la cantidad de biomasa el total de azúcares disminuye.

A 120°C, la cantidad de azúcares reductores se incrementa de 29,55% a 34,80% al incrementar la cantidad de biomasa de 1 a 1,5%. Mientras que, a 150°C la cantidad de azúcares reductores se mantiene constante en un 34,23%.

En cuanto a la generación de oligosacáridos se observa que, al incrementar la cantidad de biomasa de 1 a 1,5% y manteniendo una temperatura constante de 100°C, éstos se incrementan de 13,56% a 14,34%.

Sin embargo, este comportamiento cambia drásticamente al incrementar la temperatura. Así, a 120°C la cantidad de oligosacáridos pasa de 17,47% a 3%. Del mismo modo, a 150°C la cantidad de oligosacáridos pasa de 14,01% a 3,26%.

Para el caso de productos de degradación, al incrementar la cantidad de biomasa de 1 a 1,5%, se observa un incremento de éstos tanto para 100°C, 120°C y 150°C. Sin embargo, las cantidades obtenidas no son significativas.

4.3.6 Efecto de la concentración de ácido

El efecto de la cantidad de ácido en la generación de azúcares reductores al comparar las condiciones (1% ácido; 1% biomasa) y (1,5% ácido; 1% biomasa) de los experimentos llevado a cabo a 100°C presentan un incremento de 25,98% a 29,10%. Sin embargo, al realizar los experimentos a 120°C, la cantidad de reductores disminuye de 33,93% a 29,55% de azúcares; y a 150°C de igual manera se reducen de 39,54% a 34,23%.

En cuanto a los oligosacáridos se observa que, al incrementar la cantidad de ácido de 1% a 1,5%, para 100°C, éstos incrementan de 11,98% a 13,56%. Mientras que, para 120°C también existe

un incremento de 10,74% a 17,47%. Finalmente, para una temperatura de 150°C, la cantidad de oligosacáridos también incrementa de 6,06% a 14,01%. Lo cual indica una relación directa entre el incremento de oligosacáridos con el aumento de ácido.

Para el caso de productos de degradación, la relación es directamente proporcional al incremento de ácido. Sin embargo, las cantidades no presentan valores significativas.

4.3.7 Efecto de la variación de tiempo

La variación del tiempo en el proceso de hidrólisis ácida resulta significativa en todos los casos, ya sea en la producción de azúcares reductores, generación de oligosacáridos, así como en la generación de productos de degradación. Así, cuando se analizan los resultados de la producción de oligosacáridos para (1 % ácido; 1% biomasa), se observa que el incremento va desde los 6 min hasta los 30 min de hidrólisis, luego la producción disminuye. En otra parte, al analizar la generación de azúcares reductores se observa que éstos incrementan constantemente con el tiempo. En relación a la cantidad de productos de degradación, también incrementan con el paso del tiempo, sin embargo la cantidad no es significativa en todo el proceso.

Para (1,5 % ácido; 1% biomasa) se observa que la producción máxima de oligosacáridos se alcanza alrededor de los 48 minutos, para luego disminuir paulatinamente; mientras que la generación de azúcares reductores se incrementa constantemente con el tiempo, del mismo modo la generación de productos de degradación.

En la condición (1,5 % ácido; 1,5% biomasa) la producción máxima de oligómeros se alcanza antes de la media hora de proceso para luego disminuir, mientras que la producción de azúcares reductores se incrementa con el tiempo, para el caso de los productos de degradación en cambio, al incrementar el tiempo la concentración de éstos también aumenta.

Constantes cinéticas y energías de activación

Las constantes cinéticas de cada condición experimental se describen en la Tabla 63, en donde se obtuvieron 4 constantes cinéticas para cada condición experimental, cada una a diferente temperatura.

(1% ácido;1% biomasa, 100°C,120°C,150°C)

Las constantes cinéticas que describen la conversión de celulosa y hemicelulosa en oligosacáridos (k_1), se incrementaron directamente con el aumento en la temperatura. Así, para los 100°C el valor es de $k_1= 1,24E-01 \text{ min}^{-1}$, para los 120°C $k_1= 2,06E-01 \text{ min}^{-1}$ y para 150°C, $k_1= 2,34E-01 \text{ min}^{-1}$.

Por otro lado, los valores determinados para las energías de activación se muestran en la figura 30. Así, la energía de activación para k_1 fue $E_{a1}= 16,09 \text{ kJ/mol}$ y el factor preexponencial $k_{01}= 24,31 \text{ min}^{-1}$.

Las constantes cinéticas que describen la conversión de oligosacáridos en azúcares reductores (k_2), se incrementan con el aumento de temperatura, aquí el valor a 100°C es de $k_2= 1,50E-02 \text{ min}^{-1}$, para los 120°C, $k_2= 1,80E-02 \text{ min}^{-1}$, y para 150°C, $k_2= 2,51E-02 \text{ min}^{-1}$.

Los valores determinados para la energía de activación mediante la ecuación de Arrhenius, fueron para k_2 fue $E_{a2}=13,50 \text{ kJ/mol}$ y el factor preexponencial $k_{02}= 1,15 \text{ min}^{-1}$.

La velocidad de reacción en la descomposición de azúcares reductores hacia productos de degradación (furfural e hidroximetilfurfural), se ralentizó al incrementar de 100°C a 120°C, pero aumentó al incrementar la temperatura a 150°C. Así, la constante cinética k_3 al trabajar a 100°C fue $k_3= 3,37E-07 \text{ min}^{-1}$, para 120°C, $k_3= 2,86E-07 \text{ min}^{-1}$, y para 150°C, $k_3= 9,45E-07 \text{ min}^{-1}$.

Los valores para la energía de activación para k_3 fueron $E_{a3}= -28,53 \text{ kJ/mol}$ y el factor preexponencial fue $k_{03}= 2,65E-03 \text{ min}^{-1}$.

Finalmente, la fracción de oligosacáridos que pasan directamente a productos de degradación presentaron velocidades de reacción que se incrementaron con el aumento de temperatura, así la constante cinética k_4 a 100°C fue $k_4= 9,31E-07 \text{ min}^{-1}$, para 120°C $k_4= 1,20E-06 \text{ min}^{-1}$, y para 150°C $k_4= 1,96E-06 \text{ min}^{-1}$.

Los valores para la energía de activación para k_4 fueron $E_{a4}= 19,77 \text{ kJ/mol}$ y el factor preexponencial fue $k_{04}= 05,33E-04 \text{ min}^{-1}$.

(1,5 % ácido;1% biomasa, 100°C,120°C,150°C)

Las constantes cinéticas que describen la conversión de celulosa y hemicelulosa en oligosacáridos (k_1), presentaron variabilidad con el aumento en la temperatura. Así, para los

100°C el valor fue de $k_1 = 1,05E-01 \text{ min}^{-1}$, luego para los 120°C $k_1 = 8,79E-02 \text{ min}^{-1}$ y para 150°C $k_1 = 1,28E-01 \text{ min}^{-1}$, siendo éste, el más alto.

Por otra parte, los valores determinados para las energías de activación se muestran en la Figura 30 así, la energía de activación para k_1 fue $E_{a1} = 5,83 \text{ kJ/mol}$ y el factor preexponencial $k_{01} = 0,62 \text{ min}^{-1}$.

Las constantes cinéticas que describen la conversión de oligosacáridos en azúcares reductores (k_2), presentaron variabilidad con el aumento de temperatura, aquí el valor a 100°C fue $k_2 = 1,58E-02 \text{ min}^{-1}$, para los 120°C $k_2 = 1,55E-02 \text{ min}^{-1}$, y para 150°C $k_2 = 1,72E-02 \text{ min}^{-1}$, siendo éste el más alto.

Los valores determinados para la energía de activación mediante la ecuación de Arrhenius, fueron para k_2 fue $E_{a2} = 2,39 \text{ kJ/mol}$ y el factor preexponencial $k_{02} = 0,03 \text{ min}^{-1}$.

La velocidad de reacción en la descomposición de azúcares reductores hacia productos de degradación (furfural e hidroximetilfurfural), presentó variabilidad a medida que se incrementó la temperatura. Así, la constante cinética k_3 al trabajar a 100°C fue $k_3 = 1,00E-06 \text{ min}^{-1}$, para 120°C, $k_3 = 4,65E-07 \text{ min}^{-1}$, y para 150°C, $k_3 = 8,74E-07 \text{ min}^{-1}$, siendo esta última la más alta.

Los valores para la energía de activación para k_3 fueron $E_{a3} = -1,83 \text{ kJ/mol}$ y el factor preexponencial fue $k_{03} = 4,24E-07^4 \text{ min}^{-1}$.

Finalmente, la fracción de oligosacáridos que pasan directamente a productos de degradación presentaron velocidades de reacción variables con el aumento de temperatura, así la constante cinética k_4 al trabajar a 100°C fue $k_4 = 1,22E-06 \text{ min}^{-1}$, para 120°C $k_4 = 1,02E-06 \text{ min}^{-1}$, y para 150°C $k_4 = 1,92E-06 \text{ min}^{-1}$.

Los valores para la energía de activación para k_4 fueron $E_{a4} = 12,78 \text{ kJ/mol}$ y el factor preexponencial fue $k_{04} = 6,54E-05 \text{ min}^{-1}$.

(1,5 % ácido; 1,5 % biomasa, 100°C, 120°C, 150°C)

Las constantes cinéticas que describen la conversión de celulosa y hemicelulosa en oligosacáridos (k_1), aumentan con la temperatura, así para los 100°C el valor fue de $k_1 = 1,88E-01 \text{ min}^{-1}$, para los 120°C, $k_1 = 1,67E-01 \text{ min}^{-1}$, y para 150°C, $k_1 = 2,64E-01 \text{ min}^{-1}$.

Mientras que los valores determinados para las energías de activación se muestran en la Figura 30, así la energía de activación para k_1 fue $E_{a1} = 9,37$ kJ/mol y el factor preexponencial $k_{01} = 3,57$ min⁻¹.

Las constantes cinéticas que describen la conversión de oligosacáridos en azúcares reductores (k_2), presentaron un máximo a 120°C, aquí el valor a 100°C fue $k_2 = 1,31E-02$ min⁻¹, para los 120°C, $k_2 = 3,09E-02$ min⁻¹ y a 150°C fue $k_2 = 2,55E-02$ min⁻¹.

Los valores determinados para la energía de activación mediante la ecuación de Arrhenius, fueron para k_2 fue $E_{a2} = 16,09$ kJ/mol y el factor preexponencial $k_{02} = 2,91$ min⁻¹.

La velocidad de reacción en la descomposición de azúcares reductores hacia productos de degradación (furfural e hidroximetilfurfural), disminuye con el incremento de la temperatura, así la constante cinética k_3 al trabajar a 100°C fue $k_3 = 4,33E-07$ min⁻¹, para 120°C, $k_3 = 9,27E-07$ min⁻¹, y para 150°C, $k_3 = 1,00E-07$ min⁻¹, siendo esta última condición la que dio el valor más bajo.

Los valores para la energía de activación para k_3 fueron $E_{a3} = -41,81$ kJ/mol y el factor preexponencial fue $k_{03} = 1,02E-12$ min⁻¹.

Finalmente, la fracción de oligosacáridos que pasan directamente a productos de degradación presentaron velocidades de reacción que aumentan con la temperatura. Así, la constante cinética k_4 al trabajar a 100°C fue $k_4 = 1,12E-06$ min⁻¹, para 120°C, $k_4 = 2,21E-06$ min⁻¹, siendo la más alta para 150°C, $k_4 = 1,00E-05$ min⁻¹.

Los valores para la energía de activación para k_4 fueron $E_{a4} = 58,07$ kJ/mol y el factor preexponencial fue $k_{04} = 137,60$ min⁻¹.

4.3.8 Discusión

4.3.8.1 Temperatura

En los resultados se estableció que el aumento de la temperatura y cantidad de biomasa favorece la generación de azúcares reductores. Este hecho es coherente con los resultados de otros estudios sobre hidrólisis de diferentes biomásas en las cuales se trabajan con concentraciones de ácido similares, como es el caso del jacinto de agua que al tratar a 121°C genera 14,9 g ART/100 g de materia seca [79]. Otro estudio evidencia el incremento de la producción de azúcares reductores con el aumento de la temperatura, cuando al tratar residuos de naranja a 100°C y 1% de ácido durante 1 hora, genera 11,8 g/l de ART, mientras que a 125°C, a la misma concentración de ácido, se producen 14,5g/l de ART[180].

4.3.8.2 Cantidad de ácido

En relación a la cantidad de ácido utilizado en los procesos de hidrólisis de biomasa. al incrementar la concentración de éste, incrementa la conversión a azúcares reductores cuando la temperatura es de 100°C. Para el caso de los oligosacáridos, éstos incrementan al aumentar la concentración de ácido. Estudios similares demuestran que, al incrementar la concentración de ácido para la misma temperatura, se incrementa el grado de conversión a azúcares reductores [81],[83]. Del mismo modo al comparar bajo condiciones de temperatura y tiempos iguales de hidrólisis, el incremento de la concentración de ácido incrementa la concentración de azúcares reductores [84]. Sin embargo, los resultados del estudio también presentan valores de conversión a azúcares reductores que disminuyen conforme se incrementa la temperatura, como los experimentos de las condiciones (1 % ácido; 1% biomasa) y (1,5 % ácido; 1% biomasa) llevados a 120°C y 150°C. Respecto a esto, se encontró en la bibliografía que para biomosas similares al aumentar la temperatura y concentración de ácido, la conversión a azucares también disminuye, como el caso del rastrojo de maíz que presenta una conversión a azúcares de 86% a 160°C y 1,2% de ácido, mientras que la conversión disminuye a 84,5% a 190°C y 4% de ácido [181]. O bien para la paja de trigo, la cual al ser tratada con una concentración de 0,05% de ácido sulfúrico, a 180°C presenta una conversión de 52,7% a glucosa. Mientras que al ser tratada con una concentración mayor de ácido sulfúrico al 0,3% convierte el 47,55 % a glucosa [182].

4.3.8.3 Tiempo de operación

El tiempo representa un factor significante en todo el proceso de hidrólisis: los rendimientos a reductores, oligómeros y productos de degradación van incrementando con el tiempo hasta alcanzar un nivel máximo. Así, cuando se comparan todas las condiciones experimentales, el tiempo en el cual se consigue un nivel más alto en reductores va desde los 30 min a los 48 min, tiempos que concuerdan con lo descrito en la literatura para hidrólisis con ácidos diluidos [64],[75].

4.3.8.4 Constantes cinéticas y energías de activación

Las constantes cinéticas determinadas para cada condición experimental presentan variabilidad respecto a la literatura reportada, aunque no ha sido posible realizar la comparación directa debido a que la información no correspondió exactamente a la biomasa utilizada ni a las condiciones de operación propuestas. Sin embargo, para fines analíticos se ha establecido una

forma comparativa respecto de biomasa y condiciones semejantes de tratamiento. Así la Tabla 65 presenta un resumen de constantes cinéticas en procesos de hidrólisis lignocelulósica para diferentes biomasa.

Tabla 65. Parámetros cinéticos comparativos entre diferente biomasa, bajo hidrólisis ácida.

Parámetros cinéticos		biomasa	T (°C)	%H ₂ SO ₄	Referencia
k₁	8,75E-02	mazorca de maíz	190	0	[183]
	8,79E-02	cascarilla de arroz	120	1,5	*
	2,19E-02	cáscaras de cacao	210	1,5	[184]
	2,83E-02	paja de trigo	34	2	[185]
k₂	1,97E-02	mazorca de maíz	175	0	[183]
	1,55E-02	cascarilla de arroz	120	1,5	*
	2,85E-02	cáscaras de cacao	210	1,5	[184]
	6,08E-03	paja de trigo	34	2	[185]
k₃	6,37E-04	mazorca de maíz	145	0	[183]
	1,00E-06	cascarilla de arroz	100	1,5	*
k₄	2,08E-03	mazorca de maíz	145	0	[183]
	1,96E-06	cascarilla de arroz	150	1	*

*realizado en este estudio

En estos resultados se aprecia que las velocidades en la degradación de celulosa k_1 , son similares entre la cascarilla de arroz y la mazorca de maíz, aunque las concentraciones de ácido y temperaturas son diferentes. Se observa que aparentemente al incrementar la concentración de ácido, la velocidad disminuye, mientras que la variación de temperatura no tiene siempre el mismo efecto sobre las velocidades de reacción.

Para la constante cinética k_2 de igual manera el incremento de concentración de ácido, tiende a disminuir la velocidad de reacción, y el incremento en la temperatura también tiende a incrementar la velocidad.

La velocidad de reacción hacia productos de degradación (k_3) es variable entre algunas biomasa con la puntualización de que no se trabajan bajo las mismas condiciones. En este caso al comparar las constantes de velocidad, es menor para la cascarilla de arroz que para la mazorca de maíz.

Finalmente, el paso de oligosacáridos directamente a productos de degradación (k_4) no se encuentra adecuadamente descrito en la literatura. El estudio realizado por [183] muestra un mecanismo similar de descomposición de oligosacáridos derivados del xilano directamente a furfural, en donde las velocidades de reacción presentan variabilidad respecto al caso de estudio.

Las energías de activación en la degradación lignocelulósica se presentan en la Tabla 64. Los valores obtenidos presentan variabilidad referente a la concentración de ácido y biomasa para los rangos de temperatura 100,120 y 150°C. Como lo explica la ecuación de Arrhenius modificada en relación a la variación de la velocidad frente a la temperatura y concentración de ácido[142]. Aquí se observa que el incremento de la cantidad de ácido es directamente proporcional a la velocidad de reacción para una determinada temperatura, y por lo tanto la energía de activación disminuye.

En este sentido, al revisar la degradación total de la celulosa hasta productos de degradación, los resultados muestran que, al incrementar la cantidad de ácido, se obtienen (E_a) menores, lo cual concuerda con lo descrito por la ecuación modificada de Arrhenius. Sin embargo, en algunos casos se obtienen valores negativos de la (E_a). Estudios sugieren que energías de activación bajas se producen por una sucesión de etapas elementales, las cuales han pasado a ser controlantes en la velocidad de reacción[186]. Como por ejemplo la transferencia de materia, aunque esto no justifica el valor negativo de la energía de activación, si el valor real es bajo, el resultado experimental puede ser negativo debido al error experimental.

Datos concordantes con la ecuación de Arrhenius los tenemos en el caso del paso de oligosacáridos a azúcares, con el descenso de la (E_a) al incrementar la concentración de 1 a 1,5 % de ácido, manteniendo constante la cantidad de biomasa al 1%.

Otro dato interesante es comparar la energía de activación para la hidrólisis de paja de arroz en una muestra sin tratamiento ácido llevada a cabo con agua a alta temperatura (160-220°C) en donde se obtuvo un valor de 68,76 kJ/mol [187] frente a 16,09 kJ/mol obtenidos en este estudio para el paso de oligosacáridos a azúcares reductores llevada a 150°C, lo cual demostraría el efecto positivo de la utilización de ácido.

4.4 MODELADO CINÉTICO DE LA GENERACIÓN DE BIOGAS

4.4.1 Cuantificación de biogás generado

En las Tablas 66 a 69 se presentan los resultados experimentales obtenidos en la fermentación anaerobia de hidrolizado de cáscara de arroz.

Tabla 66. Experimento 1: biogás generado (ml) para un tiempo de incubación de 20 días

Volumen hidrolizado (ml)	300		
Inóculo bovino (g/l)	8		
Temperatura(°C)	35		
Nutrientes(g/l)	0		
Tiempo (días)	Biogás generado	Réplica	d_{Biogás}/dt
1	0	0	
2	0	0	0
3	0,4	0,4	0,4
4	1	0,8	0,6
5	1,8	1,6	0,8
6	2,6	2,1	0,8
7	3,5	3,2	0,9
8	4,4	4,5	0,9
9	5,5	5,8	1,1
10	6,8	6,7	1,3
11	8,1	7,9	1,3
12	9,6	10,1	1,5
13	11,3	12,1	1,7
14	13,2	13,4	1,9
15	15,2	15,4	2
16	17,4	17,2	2,2
17	20,7	19,7	3,3
18	24,1	23,8	3,4
19	26,9	26,7	2,8
20	27,8	28,8	0,9
R² experimento-réplica	0,99		

Tabla 67. Experimento 2: biogás generado (ml) para un tiempo de incubación de 20 días

Volumen hidrolizado (ml)	300		
Inóculo bovino (g/l)	5		
Temperatura(°C)	35		
Nutrientes(g/l)	2		
Tiempo (días)	Biogás generado	Réplica	d_{Biogás}/dt
1	0	0	
2	0	0	0
3	0,6	0,3	0,6
4	1,3	0,9	0,7
5	2,1	1,7	0,8
6	3	2,5	0,9
7	3,9	3,4	0,9
8	4,9	4,1	1
9	6	5,8	1,1
10	7,3	6,7	1,3
11	8,6	8,2	1,3
12	10,1	10,3	1,5
13	11,9	11,7	1,8
14	13,8	13,7	1,9
15	16,2	15,4	2,4
16	19,4	18,7	3,2
17	22,7	21,6	3,3
18	25,1	23,7	2,4
19	27,5	26,8	2,4
20	28,5	27,6	1
R² experimento-réplica	0,99		

Tabla 68. Experimento 3: biogás generado (ml) para un tiempo de incubación de 20 días

Volumen hidrolizado (ml)	300		
Inóculo bovino (g/l)	5		
Temperatura(°C)	35		
Nutrientes(g/l)	0		
Tiempo (días)	Biogás generado	Réplica	d_{Biogás}/dt
1	0	0	
2	0	0	0
3	0	0,2	0
4	0,4	0,8	0,4
5	1	1,2	0,6
6	1,6	2,1	0,6
7	2,3	2,4	0,7
8	3,1	2,9	0,8
9	4,1	4,5	1
10	5,3	5,7	1,2
11	6,5	6,9	1,2
12	7,9	8,4	1,4
13	9,5	10,6	1,6
14	11,7	11,5	2,2
15	14,2	13,7	2,5
16	16,8	14,6	2,6
17	19,4	16,9	2,6
18	23,1	19,7	3,7
19	24,6	23,7	1,5
20	25	24,7	0,4
R² experimento-réplica	0,99		

Tabla 69. Experimento 4: biogás generado (ml) para un tiempo de incubación de 20 días

Volumen hidrolizado (ml)	300		
Inóculo bovino (g/l)	8		
Temperatura(°C)	35		
Nutrientes(g/l)	2		
Tiempo (días)	Biogás generado	Réplica	d_{Biogás}/dt
1	0	0	
2	0	0	0
3	0,6	0,4	0,6
4	1,3	1,2	0,7
5	2,1	1,8	0,8
6	3	2,4	0,9
7	4,1	3,5	1,1
8	5,3	4,7	1,2
9	6,5	6,2	1,2
10	8,1	7,8	1,6
11	10,1	9,3	2
12	11,9	10,7	1,8
13	14,2	12,4	2,3
14	16,3	14,8	2,1
15	18,2	16,7	1,9
16	21,9	20,4	3,7
17	24,4	22,4	2,5
18	26,9	25,7	2,5
19	28,5	26,8	1,6
20	29,1	28,2	0,6
R² experimento-réplica	0,99		

4.4.2 Modelado cinético

El modelado cinético usó la serie de 4 experimentos descritos en las Tablas 66,67,68 y 69. Los cuales fueron ajustados a los modelos cinéticos de Gompertz modificado (MG), función de transferencia (TF) y función logística (LF) mediante mínimos cuadrados. Para lo cual, se dieron valores a $P_{m\acute{a}x}$, $R_{m\acute{a}x}$ y λ , para minimizar SSE.

Las Tablas 70,71,72 y 73 muestran el ajuste realizado a cada experimento.

Tabla 70. Ajuste al experimento 1 frente a los modelos cinéticos MG, TF y LF

Tiempo (días)	Experimento 1	MODELOS CINETICOS					
		MG	SSE	TF	SSE	LF	SSE
1	0	0,4	1,63E-01	-4,3	1,82E+01	0,8	5,99E-01
2	0	0,6	3,72E-01	-2,8	7,62E+00	1,0	9,73E-01
3	0,4	0,9	2,43E-01	-1,3	2,75E+00	1,3	7,31E-01
4	1	1,3	7,34E-02	0,2	5,69E-01	1,6	3,52E-01
5	1,8	1,8	1,45E-03	1,7	2,66E-03	2,0	4,80E-02
6	2,6	2,4	4,67E-02	3,3	4,24E-01	2,6	2,37E-03
7	3,5	3,2	1,20E-01	4,8	1,57E+00	3,2	8,25E-02
8	4,4	4,1	9,81E-02	6,3	3,45E+00	4,0	1,38E-01
9	5,5	5,2	9,33E-02	7,8	5,11E+00	5,0	2,27E-01
10	6,8	6,5	9,86E-02	9,3	6,06E+00	6,2	3,30E-01
11	8,1	8,0	1,79E-02	10,8	7,10E+00	7,7	1,97E-01
12	9,6	9,6	1,28E-03	12,3	7,12E+00	9,3	7,28E-02
13	11,3	11,5	3,67E-02	13,8	6,11E+00	11,3	2,38E-03
14	13,2	13,5	1,07E-01	15,3	4,30E+00	13,4	4,28E-02
15	15,2	15,7	2,82E-01	16,8	2,49E+00	15,8	3,20E-01
16	17,4	18,1	4,77E-01	18,3	7,73E-01	18,3	7,69E-01
17	20,7	20,6	1,24E-02	19,8	8,42E-01	20,9	3,01E-02
18	24,1	23,2	7,96E-01	21,3	7,92E+00	23,5	3,87E-01
19	26,9	25,9	9,44E-01	22,8	1,69E+01	26,0	7,87E-01
20	27,8	28,7	8,66E-01	24,3	1,23E+01	28,4	3,70E-01
SSE			2,42E-01		5,58E+00		3,23E-01
R_{máx} (ml/día)		2,93		1,50		2,61	
P_{máx} (ml)		103,23		545521,23		42,29	
λ (días)		10,23		3,84		9,02	
V_{biogás} (ml)		28,73		27,16		27,92	
R²		0,999		0,965		0,998	

Tabla 71. Ajuste al experimento 2 frente a los modelos cinéticos MG, TG y LF

MODELOS CINETICOS							
Tiempo (días)	Experimento 2	MG	SSE	TF	SSE	LF	SSE
1	0	0,4	1,68E-01	-4,2	1,79E+01	0,8	6,38E-01
2	0	0,6	4,00E-01	-2,7	7,08E+00	1,0	1,05E+00
3	0,6	0,9	1,17E-01	-1,1	2,87E+00	1,3	5,11E-01
4	1,3	1,4	3,60E-03	0,5	6,89E-01	1,7	1,46E-01
5	2,1	1,9	3,81E-02	2,0	4,20E-03	2,1	2,07E-03
6	3	2,6	1,63E-01	3,6	3,61E-01	2,7	7,39E-02
7	3,9	3,5	2,02E-01	5,2	1,60E+00	3,5	1,98E-01
8	4,9	4,5	1,76E-01	6,7	3,35E+00	4,4	3,00E-01
9	6	5,7	9,15E-02	8,3	5,27E+00	5,4	3,03E-01
10	7,3	7,1	3,82E-02	9,9	6,56E+00	6,8	2,80E-01
11	8,6	8,7	1,04E-02	11,4	7,99E+00	8,3	6,96E-02
12	10,1	10,5	1,48E-01	13,0	8,36E+00	10,2	2,97E-03
13	11,9	12,4	2,95E-01	14,6	7,06E+00	12,2	1,01E-01
14	13,8	14,6	5,84E-01	16,1	5,39E+00	14,5	4,91E-01
15	16,2	16,8	3,97E-01	17,7	2,21E+00	17,0	5,68E-01
16	19,4	19,2	3,16E-02	19,3	2,15E-02	19,5	1,20E-02
17	22,7	21,7	9,63E-01	20,8	3,54E+00	22,1	3,74E-01
18	25,1	24,3	6,44E-01	22,4	7,38E+00	24,6	2,42E-01
19	27,5	26,9	3,18E-01	23,9	1,26E+01	27,0	2,58E-01
20	28,5	29,6	1,24E+00	25,5	8,91E+00	29,2	4,64E-01
MSE			3,01E-01		5,46E+00		3,04E-01
R _{máx} (ml/día)		2,70		1,57		2,58	
P _{máx} (ml)		86,64		4645220,24		40,45	
λ (días)		9,01		3,70		8,45	
V _{biogás} (ml)		29,61		27,39		28,99	
R ²		0,998		0,968		0,998	

Tabla 72. Ajuste al experimento 3 frente a los modelos cinéticos MG, TF y LF

MODELOS CINETICOS							
Tiempo (días)	Experimento 3	MG	SSE	TF	SSE	LF	SSE
1	0	0,4	1,68E-01	-4,6	2,15E+01	0,3	1,22E-01
2	0	0,6	4,00E-01	-3,2	1,04E+01	0,5	2,24E-01
3	0	0,9	1,17E-01	-1,8	3,25E+00	0,6	4,10E-01
4	0,4	1,4	3,62E-03	-0,4	6,16E-01	0,9	2,16E-01
5	1	1,9	3,80E-02	1,0	1,01E-03	1,2	2,72E-02
6	1,6	2,6	1,63E-01	2,4	7,20E-01	1,6	1,29E-03
7	2,3	3,5	2,02E-01	3,9	2,45E+00	2,1	4,37E-02
8	3,1	4,5	1,75E-01	5,3	4,76E+00	2,8	1,03E-01
9	4,1	5,7	9,14E-02	6,7	6,75E+00	3,7	1,87E-01
10	5,3	7,1	3,81E-02	8,1	7,93E+00	4,8	2,55E-01
11	6,5	8,7	1,05E-02	9,5	9,20E+00	6,2	9,28E-02
12	7,9	10,5	1,48E-01	10,9	9,30E+00	7,9	1,01E-04
13	9,5	12,4	2,96E-01	12,4	8,21E+00	9,9	1,42E-01
14	11,7	14,6	5,84E-01	13,8	4,34E+00	12,1	1,78E-01
15	14,2	16,8	3,97E-01	15,2	9,99E-01	14,6	1,26E-01
16	16,8	19,2	3,16E-02	16,6	3,37E-02	17,1	7,57E-02
17	19,4	21,7	9,63E-01	18,0	1,87E+00	19,6	2,80E-02
18	23,1	24,3	6,44E-01	19,4	1,33E+01	21,9	1,39E+00
19	24,6	26,9	3,17E-01	20,9	1,39E+01	24,0	3,05E-01
20	25	29,6	1,24E+00	22,3	7,38E+00	25,9	8,01E-01
MSE			3,01E-01		6,35E+00		2,36E-01
R_{máx} (ml/día)		2,70		1,42		2,53	
P_{máx} (ml)		86,65		945273,35		32,93	
λ (días)		9,02		4,27		9,25	
V_{biogás} (ml)		29,61		26,43		26,14	
R²		0,998		0,956		0,998	

Tabla 73. Ajuste al experimento 4 frente a los modelos cinéticos MG, TF y LF

MODELOS CINETICOS							
Tiempo (días)	Experimento 4	MG	SSE	TF	SSE	LF	SSE
1	0	0,2	5,97E-02	-4,3	1,89E+01	0,7	5,39E-01
2	0	0,4	1,97E-01	-2,7	7,10E+00	1,0	9,45E-01
3	0,6	0,8	2,41E-02	-1,0	2,51E+00	1,3	4,68E-01
4	1,3	1,2	7,79E-03	0,7	3,64E-01	1,7	1,54E-01
5	2,1	1,8	6,51E-02	2,4	7,69E-02	2,2	1,46E-02
6	3	2,7	1,02E-01	4,1	1,12E+00	2,9	9,85E-03
7	4,1	3,7	1,31E-01	5,7	2,69E+00	3,8	1,12E-01
8	5,3	5,0	7,55E-02	7,4	4,49E+00	4,8	2,03E-01
9	6,5	6,5	1,37E-03	9,1	6,76E+00	6,2	9,86E-02
10	8,1	8,3	2,55E-02	10,8	7,19E+00	7,8	9,19E-02
11	10,1	10,2	4,91E-03	12,5	5,58E+00	9,7	1,69E-01
12	11,9	12,2	1,14E-01	14,1	5,03E+00	11,8	2,92E-03
13	14,2	14,4	5,14E-02	15,8	2,63E+00	14,2	3,82E-04
14	16,3	16,7	1,61E-01	17,5	1,45E+00	16,7	1,89E-01
15	18,2	19,0	6,77E-01	19,2	9,68E-01	19,3	1,20E+00
16	21,9	21,4	2,94E-01	20,9	1,07E+00	21,8	1,14E-02
17	24,4	23,7	5,26E-01	22,5	3,44E+00	24,1	6,83E-02
18	26,9	25,9	9,11E-01	24,2	7,15E+00	26,3	4,12E-01
19	28,5	28,1	1,24E-01	25,9	6,73E+00	28,1	1,52E-01
20	29,1	30,3	1,35E+00	27,6	2,29E+00	29,68	3,35E-01
MSE			2,45E-01		4,38E+00		2,58E-01
R_{máx} (ml/día)		2,34		1,68		2,56	
P_{máx} (ml)		54,19		306521,14		35,65	
λ (días)		6,86		3,59		7,47	
V_{biogás} (ml)		30,26		27,59		29,68	
R²		0,999		0,977		0,999	

La Figura 31, ilustra gráficamente la generación de biogás entre los datos experimentales y modelos cinéticos ajustados por mínimos cuadrados mediante regresión no lineal.

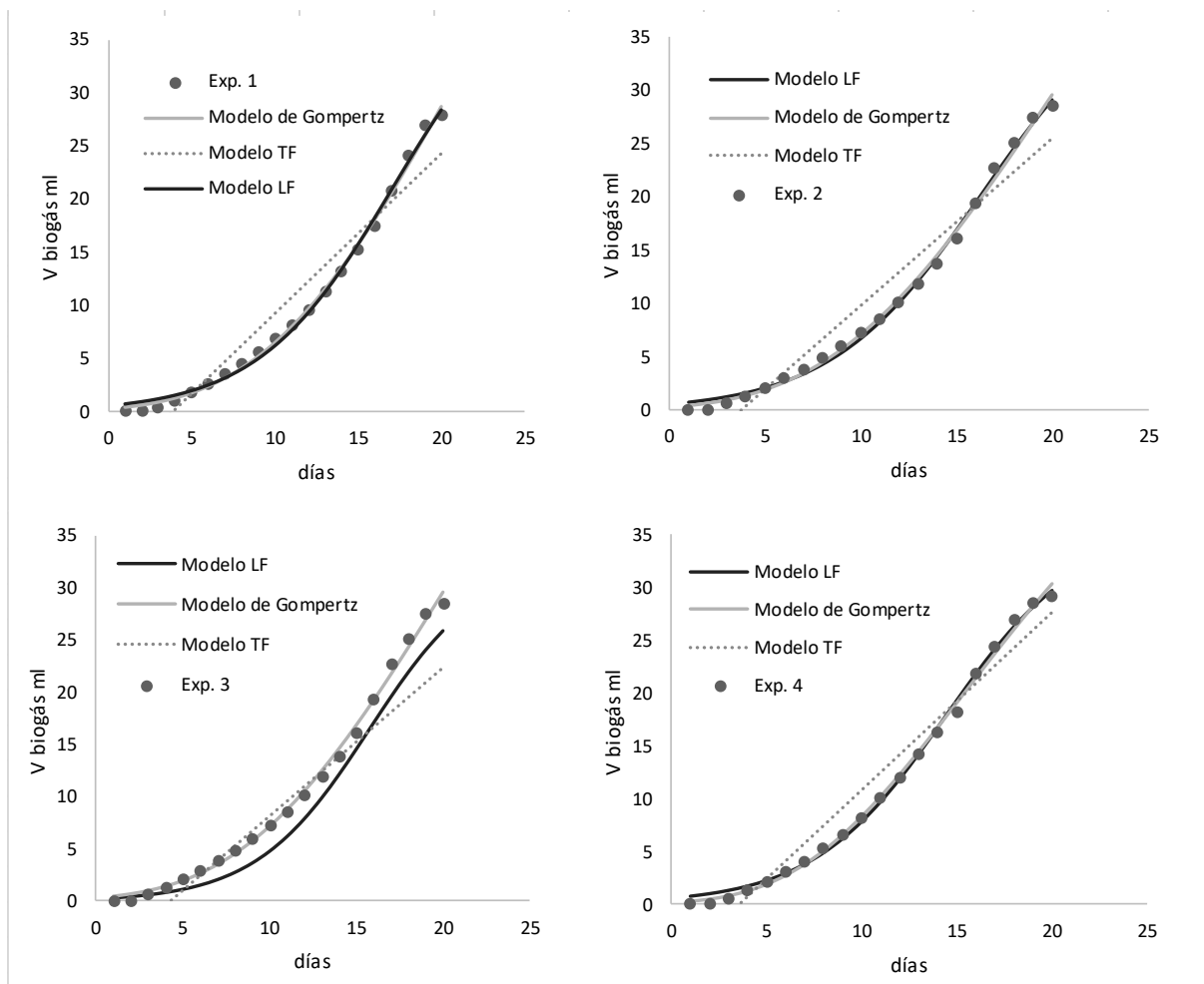


Figura 31. Modelos cinéticos respecto datos experimentales

4.4.3 Composición del inóculo bovino

En relación al inóculo utilizado, este fue obtenido en la granja de la Universidad Politécnica Salesiana, ubicada en el cantón Paute provincia del Azuay. Para lo cual, se detalla la composición promedio en la Tabla 74.

Tabla 74: Composición de estiércol de bovino, Holstein en la provincia del Azuay, Ecuador [188]

Ganado	Humedad (%)	Sólidos totales (%)	Sólidos volátiles (%)	Carbono (%)	Nitrógeno (%)	Relación C/N
Bovino	86	14	80	30,6	1,7	18

4.4.4 Discusión

Los resultados de los experimentos en relación a los ajustes mediante los 3 modelos cinéticos, presentan diferencias en varios parámetros, de modo que se puede observar que algunos modelos presentan mejores ajustes. Por tanto, explican de mejor manera el fenómeno de digestión anaerobia.

Volumen de biogás generado:

Al comparar el resultado del volumen de biogás generado en cada modelo cinético, se observa en el experimento 1, que el modelo MG presentó mayor volumen (28,73 ml) en relación a los modelos TF (27,16 ml) y LF (27,92 ml). Por otro lado, al analizar el experimento 2, el modelo MG presentó un volumen de (29,61ml), mayor a los modelos TF (27,3 ml) y LF (28,99 ml). Para el experimento 3, el modelo de MG presentó un volumen de 29,61 ml, mayor a los volúmenes de los modelos TF (27,39 ml) y LF (28,99 ml).

Finalmente, en el experimento 4 el modelo MG presentó mayor volumen (30,26 ml), que los modelos TF (27,59 ml) y LF (29,68 ml). Por lo tanto, en base a la cantidad de biogás, el modelo de MG, generó el mayor volumen en el experimento 4.

Si se considera que, el experimento 4 usó 3 g de muestra seca, al referirlo a 1 kg, se obtendrían $0,01\text{m}^3/\text{kg}$ (m.s). Este resultado, es comparable a la cantidad de biogás reportado en la literatura para cáscaras de arroz [106]. En otro estudio, se reporta un mayor rendimiento de biogás para cascaras de arroz, $0,039\text{ m}^3/\text{kg}$ mediante tratamiento térmico, a 120°C [189]. Sin embargo, también se han reportado rendimientos similares al obtenido en ese estudio. Es así, que en [178],[190] la cantidad de biogás obtenida para cascaras de arroz es de $0,013\text{m}^3/\text{kg}$, a una temperatura de inoculación de 45°C y 55 días de tiempo de digestión. Mientras que, otro estudio reporta que al tratar residuos de cascara de arroz molido con inóculo de vaca, el rendimiento acumulado de biogás fue de $0,018\text{ m}^3/\text{kg}$ [191].

Por lo tanto, el rendimiento obtenido en este estudio, podría estar influenciado por el tiempo de digestión, y posiblemente, por las condiciones del inóculo, en referencia a adaptación, o cantidad. Sin embargo, estudios revelan que, el proceso puede ser mejorado, mediante un adecuado pretratamiento [113].

El efecto que presenta la cantidad de inóculo, sobre el volumen de biogás, al comparar los experimentos 1 y 3, en donde varía solo la cantidad de inóculo, demuestran que, al incrementar el inóculo, el volumen de biogás disminuyó de 29,61 ml en el experimento 3 a 28,73 ml en el experimento 1. Esto ocurrió en el modelo MG. Sin embargo, en los modelos LF y TF, al

incrementar la cantidad de inóculo, incrementó el volumen de biogás de 26,43 ml a 27,16 ml en el modelo TF, y de 24,14 ml a 27,92 ml en el modelo LF.

En relación a la cantidad de nutrientes, en los experimentos 1 y 4, en donde la cantidad de inóculo permaneció constante, los resultados demostraron que, al incrementar la cantidad de éstos, el volumen de biogás aumentó de 28,73 ml a 30,26 ml, en el modelo MG, en el modelo TF de 27,16 ml a 27,59 ml y de 27,92 ml a 29,68 ml en el modelo LF.

Los coeficientes de determinación R^2 de los modelos cinéticos MG y LF, presentaron los mejores ajustes R^2 0,99 en relación al modelo TF. Aunque, la literatura reporta al modelo MG como el más recomendado para predecir la cantidad de gas generado, el modelo LF brindó un ajuste satisfactorio para el caso de estudio. Este hecho se corrobora en [192], en el cual, se utiliza el modelo LF para simular la generación de biogás, con ajustes entre R^2 0,97 y R^2 0,99 entre el desarrollo experimental y modelo ajustado, mientras que el modelo de TF fue el menos satisfactorio.

Producción acumulada máxima de biogás (P_{max})

Al comparar la producción acumulada de biogás, se observa en los 4 experimentos que el ajuste al modelo TF presentó mayor cantidad potencial de biogás, referente a los modelos de MG y LF. Aunque los tres modelos presentaron correlaciones superiores a R^2 0,95 frente a los datos experimentales, el modelo TF sobreestimó la producción de biogás, como lo demuestra [193] en donde especifica la alta sensibilidad de este modelo frente a los parámetros cinéticos, lo que originaría un sobredimensionamiento en el diseño del reactor. Además, este dato haría que dicho modelo no sea aplicable a este tipo de residuo como lo demuestra [130], en donde al usarse el modelo TF en residuos de grasas, no fue aconsejado por presentar datos de cantidad acumulada de metano alejados de los datos experimentales.

El efecto de la cantidad de inóculo al comparar únicamente los modelos MG y TF entre los experimentos 1 y 3 en donde se varió la cantidad de inóculo, demuestran que, al incrementar la cantidad de éste, también incrementa la producción acumulada de biogás, de 86,65 ml a 103,23 ml para el modelo MG, y de 32,93 ml a 42,29 ml para el modelo LF.

En cuanto al efecto de la cantidad de nutrientes sobre el valor de $P_{m\acute{a}x}$, al comparar, los experimentos 1 y 4, en donde la cantidad de inóculo permaneció constante, se evidenció que, al incrementar la cantidad de nutrientes, el valor de $P_{m\acute{a}x}$ disminuyó de 103,23 ml a 54,19 ml en el modelo MG, mientras que en el modelo LF pasó de 42,29 ml a 32,93 ml.

Tasa de producción máxima de biogás (R_{max})

Los resultados demuestran que, el modelo MG presentó la mayor velocidad producción diaria con excepción del experimento 4, en el que la mayor tasa de producción de biogás, fue para el modelo LF. En los demás casos el modelo TF presentó la menor tasa de producción diaria.

En el experimento 1, los modelos de MG y LF presentaron los valores más altos de tasa de producción, con 2,93 ml/día y 2,61 ml/día respectivamente. Mientras que el modelo TF presentó el valor más bajo de $R_{m\acute{a}x}$ en el experimento 3 con 1,42 ml/día.

En la literatura se ha encontrado que para biomásas similares, como la de maíz, estos parámetros han sido ligeramente superiores, al comparar los mismos modelos de MG y LF. Es así, que en [194] para datos ajustados, se presentan valores de $R_{m\acute{a}x}$ de 3,80 ml/día y 3,73 ml/día para MG y LF respectivamente. De la misma manera, en otro estudio se reporta valores para $R_{m\acute{a}x}$ entre 3,29 ml/día a 4,14 ml/día para digestiones realizadas con mezclas residuales de arroz, utilizando inóculo de vaca, en un tiempo de digestión de 20 días, modeladas con MG [195].

Sin embargo, estudios también demuestran que se puede obtener valores más altos de $R_{m\acute{a}x}$ en digestiones con cascarilla de arroz, al trabajar con diferentes inóculos, como por ejemplo lodos activados [196].

Sobre el efecto de la cantidad de inóculo sobre la tasa de producción máxima de biogás, se demuestra que, al incrementar ésta, también incrementó el valor de $R_{m\acute{a}x}$, de 2,70 ml/día a 2,93 ml/día, para el modelo MG y de 2,53 ml/día a 2,61 ml/día para el modelo LF, en los experimentos 1 y 3.

Mientras que, en relación a la cantidad de nutrientes, en donde se compararon los experimentos 1 y 4, se demostró que, al incrementar éstos, también lo hizo el valor de $R_{\text{máx}}$, el cual pasó de 2,34 ml/día a 2,93 ml/día, para el modelo MG y de 2,56 ml/día a 2,61 ml/día para el modelo LF.

Tiempo de la fase de latencia (λ)

Los resultados en relación a la fase de latencia mostraron que, el modelo MG, presentó los valores más altos (10,23 días) que los modelos TF y LF en los 4 experimentos. Mientras que el modelo TF presentó los valores más bajos (3,59 días). Este comportamiento es similar a lo reportado en la literatura, en donde, en procesos de digestión anaerobia en co-digestión de residuos municipales con aceites vegetales, se obtuvieron fases de latencia de 8,9 días, empleando el modelo MG con inóculo mesófilo [197]. Sin embargo, estos valores fase de latencia obtenidos, son relativamente altos frente a estudios que emplearon mezclas de residuos orgánicos en co-digestión con lodos residuales, en donde, se obtuvieron valores de fase de latencia de 1,074 días; 0,409 días y 1,229 días para los modelos MG, LF Y TF respectivamente [198].

También se han reportado estudios, en donde se disminuyó el período de latencia de residuales de cascarilla de arroz en digestión anaerobia, con la adición de enzimas amilasas en el medio [199].

Otro estudio demostró que, la fase de latencia para cascarilla de arroz en digestión anaerobia pasó de 8 días a 1,31 días, utilizando microalgas en combinación con inóculo bovino y purines biodigestados [200].

El obtener valores elevados de fase de latencia, se podría explicar por que el inóculo utilizado no está aclimatado al medio, o bien, no se adapta a la naturaleza bioquímica del sustrato, por lo que este periodo se podría reducir mediante un proceso previo de aclimatación del inóculo, como lo sugiere [201].

Respecto al efecto de la cantidad de inóculo sobre la duración de la fase de latencia, al comparar los experimentos 1 y 3, aumenta de 9,02 días a 10,23 días en el modelo MG. Sin embargo, en los modelos TF y LF disminuyen de 4,27 días a 3,84 días y de 9,25 días a 9,02 días respectivamente.

En cuanto al efecto causado por la cantidad de nutrientes, al comparar los experimentos 1 y 4, se determinó que, al incrementar la cantidad de éstos, el período de latencia disminuye para los 3 modelos, pasando de 10,23 días a 6,86 días para el modelo MG, de 3,84 días a 3,59 días para el modelo TFR y de 9,02 días a 7,47 días para el modelo LF.

Estimación energética aportada por el biogás generado

Tomando el experimento 4 para efectos de cálculo, la cantidad de energía bruta a obtenerse por el biogás generado resulta:

- Para el año 2020 último reporte de producción de arroz: 1336520 Tm, (ver Tabla 4).
- La cascarilla de arroz comprende el 22% del arroz cultivado (ver Tabla5), por tanto: 294030 Tm, (2,94E8 kg)
- Contenido energético del biogás: 6,5 kWh/m³ [118]

$$V_{potencial\ biogás} = \frac{0,01m^3\ biogás}{kg\ cascarilla} \times \frac{2,94E^8\ kg\ cascarilla}{año} = 2940300 \frac{m^3\ biogás}{año}$$

$$Energía = 2940300 \frac{m^3\ biogás}{año} \times 6,5 \frac{kWh}{m^3\ biogás} \times \frac{0,001MWh}{1Kwh} = 19111,97 \frac{MWh}{año}$$

5 CAPÍTULO V. RESUMEN Y CONCLUSIONES

5.1 RESUMEN

Esta investigación se enmarca dentro del ámbito energético, más específicamente en el campo de la eficiencia y búsqueda de nuevas alternativas, que han surgido ante la necesidad de dotar a la matriz energética ecuatoriana, de nuevas fuentes alternativas a los combustibles fósiles, que claramente irán disminuyendo su producción con el paso de los años.

La valorización de subproductos provenientes del cultivos transitorios y permanentes ha promovido la investigación de nuevas fuentes energéticas renovables como: el biogás, cuya investigación no ha sido muy difundida en el país hasta ahora, en cuanto a sus rendimientos, procesos de obtención e industrialización. Por lo cual, se plantea obtenerlo a partir de un residuo con alto potencial en Ecuador, como lo es la cascarilla de arroz, con la ventaja que ésta tiene frente a otros productos residuales como, por ejemplo: el volumen que genera, así como la disposición y disponibilidad en la que se encuentra, agregando un valor añadido a su utilización como fuente energética.

El objetivo principal de esta investigación es maximizar la generación de biogás en una reacción de digestión anaerobia, utilizando los azúcares reductores obtenidos previa reacción de hidrólisis de la cascarilla de arroz.

Para lo cual, se han realizado experimentos de hidrólisis modificando variables como temperatura, cantidad de ácido y biomasa, y estableciendo un modelo cinético de pseudoprimer orden para cada reacción. Además, se ha determinado la conversión celulósica, así como las concentraciones de cada producto y subproducto de la reacción. Finalmente, se han realizado ajustes cinéticos por mínimos cuadrados utilizando el software Solver de Excel, para cada condición experimental, a fin de determinar la ecuación cinética que brinda la mejor correlación. Estos experimentos también han servido para determinar las condiciones experimentales que maximizan la producción de azúcares reductores.

Con el hidrolizado, se ha procedido a realizar la digestión anaerobia. Para lo cual, se han utilizado 3 modelos cinéticos previa revisión bibliográfica, como son MG, TF y LF. Para los tres modelos se ajustaron las constantes cinética de la digestión anaerobia, utilizando el método de mínimos cuadrados.

Finalmente, se han obtenido los resultados tanto en la hidrólisis como en la digestión anaerobia, y han sido comparados con los reportados en la bibliografía para residuos iguales o similares.

Esto ha permitido establecer los parámetros de reacción que se deben seguir para poder maximizar los productos deseados en una reacción de hidrólisis, así como en la generación de biogás por digestión anaerobia.

5.2 CONCLUSIONES

A continuación, se presentan las conclusiones más importantes dentro de esta investigación

5.2.1 Caracterización fisicoquímica de la cascarilla de arroz

Los resultados obtenidos en el análisis de la cascarilla de arroz, conducen a las siguientes conclusiones:

- La composición lignocelulósica de la variedad estudiada, se enmarca dentro de la composición típica reportada en la literatura para cascarilla de arroz.
- El contenido de celulosa y lignina en la cascarilla, son los parámetros más semejantes entre las variedades cultivadas de arroz.

5.2.2 Cálculo del factor de licuefacción

Los cálculos realizados en base a la experimentación, en referencia al factor de licuefacción, exponen las siguientes conclusiones:

- Se evidencia un aumento del grado de licuefacción de los RLCA con el incremento de la temperatura hasta alcanzar los 150°C (52%), cuando los parámetros corresponden a 1% de ácido y 1% de biomasa. Sin embargo, al incrementar la cantidad de ácido al 1,5%, la licuefacción máxima no es proporcional a la temperatura, y su valor límite se la obtiene a 120°C (58,2%). Finalmente, al incrementar la cantidad de biomasa y ácido hasta 1,5%, el grado de licuefacción máximo se lo obtiene a 100°C, en donde su valor límite es (43,6%). Esto implica que, la variable preponderante implicada en la variación del factor de licuefacción es la concentración de ácido, seguida de la temperatura y la variable que menos afecta a la variación de f es la cantidad de biomasa. Esto se puede corroborar al comparar condiciones similares en donde se varía únicamente la concentración de ácido como el experimento 1: (1% ácido, 1% biomasa, 100°C) con un $f_{\text{límite}}$ de 40,9%, frente al experimento 4: (1,5% ácido, 1% biomasa, 100°C) con un $f_{\text{límite}}$ de 47,8% y con el experimento 7: (1,5%, ácido, 1,5%, biomasa, 100°C) con un $f_{\text{límite}}$ de 43,6%. Por lo tanto, se podría proponer incrementar la cantidad de ácido para obtener mayores conversiones

de los RLCA. Sin embargo, esto podría afectar a la posterior generación de azúcares reductores debido al incremento de los productos de degradación como furfural e hidroximetilfurfural descritos en la literatura como inhibidores del crecimiento microbiano. Por lo cual, se abre la posibilidad a realizar estudios más enfocados a este detalle con el fin de ofrecer más alternativas de interés en la optimización y rendimiento del proceso.

5.2.3 Modelo cinético de hidrólisis ácida

Los resultados obtenidos en el modelado cinético, conducen a las siguientes conclusiones:

- La velocidad de descomposición de la celulosa + hemicelulosa es proporcional al aumento de la temperatura, cantidad de ácido y biomasa
- La temperatura y el tiempo, son las variables más influyentes en la generación de azúcares reductores
- Los mayores rendimientos en la generación de azúcares reductores, se obtienen para las siguientes condiciones:
 - 1% de concentración de ácido
 - 1% de cantidad de biomasa
 - Temperatura de 150°C
 - Tiempo de reacción de 90 minutos
- En todas las condiciones de operación, la generación de productos de degradación resulta insignificante, por lo cual no afectaría al balance de masa
- Las constantes cinéticas del proceso de hidrólisis de los RLCA, k_1 , k_2 , son comparables respecto a las reportadas en la bibliografía, para biombras semejantes en condiciones de operación similares, no así las constantes k_3 y k_4 .
- Se obtiene una mayor energía de activación para la degradación de celulosa bajo las condiciones 1% ácido, 1% biomasa. Si bien, estas condiciones generan mayor cantidad del producto deseado (ART), el valor superior de E_a podría indicar que dicha reacción se optimizaría con el uso de catalizador.
- Se han obtenido valores negativos de E_a s en la generación de productos de degradación, es decir un proceso exotérmico, en el paso de ART a productos de degradación.

5.2.4 Modelo cinético de generación de biogás

Los resultados obtenidos en el modelado cinético, conducen a las siguientes conclusiones:

- La correlación obtenida para las 4 condiciones de digestión anaerobia, presentan buen ajuste entre datos experimentales y réplicas.
- El mayor rendimiento en la generación de biogás se obtiene para las siguientes condiciones:
 - Volumen de hidrolizado de 300 ml
 - Inóculo bovino: 8 g/l
 - Temperatura: 35°C
 - Nutrientes: 2 g/l
- La cantidad de nutrientes e inóculo, son directamente proporcionales a la cantidad de biogás generado.
- Los modelos MG y LF, presentan los mejores ajustes, frente al modelo TF.
- El modelo de MG, predice el rendimiento más alto de volumen de biogás.
- Al comparar el valor de $P_{máx}$, el modelo de MG, presenta un potencial de producción mayor al modelo LF, mientras que, en todos los casos experimentales, el modelo TF sobreestima dicho potencial, como lo corrobora la literatura, haciendo inadecuada la utilización de este modelo para el caso de estudio.
- En relación a la cantidad energética disponible del biogás generad a partir de RLCA, el valor obtenido de unos 19000 MWh/año indica un potencial considerable a tenerse en cuenta para futuros estudios respecto al aprovechamiento de esta biomasa mediante este proceso, sin embargo, se debe considerar que no toda la cascarilla se encuentra disponible debido a varios usos paralelos como, por ejemplo: sector avícola, agrícola e industrial.

5.2.5 Conclusión final

Como conclusión final, en esta investigación se ha logrado realizar un doble proceso para valorizar energéticamente los RLCA, a través de hidrólisis ácida y posterior digestión anaerobia para la obtención de biogás, maximizando la generación de ART del proceso de hidrólisis y se ha deducido un modelo cinético apropiado para la estimación de biogás.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Posso, “Energía y ambiente: pasado, presente y futuro. Parte dos: sistema Energético basado en energías alternativas,” *Geoenseñanza*, vol. 7, no. 1, pp. 54–73, 2002.
- [2] V. Barros, *Cambio climático global*, Segunda. Buenos Aires: Libros del Zorzal, 2005.
- [3] J. Oviedo, M. Baddi, and O. Serrato, “History and Use of Renewable Energies,” *International Journal of Good Conscience*, vol. 10, no. 1, pp. 1–18, 2015.
- [4] A. Romero and A. Galán, “La biomasa de los cultivos en el ecosistema. Sus beneficios agroecológicos,” *Cultivos Tropicales*, vol. 35, no. 1, 2014.
- [5] J. Fernández, *Energía de la Biomasa*. Thomson-Paraninfo, 2003.
- [6] G. San Miguel *et al.*, *Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética*, Ediciones Paraninfo. Madrid, 2015.
- [7] F. Nogués, D. García, and A. Rezeau, *Energía de la Biomasa*, vol. 1. Zaragoza, 2010.
- [8] M. Guerrero and M. Losada, “Conversión biológica de la energía solar,” *Mundo científico*, vol. 3, no. 26, pp. 616–630, 1983.
- [9] A. Romero, “Aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía alternativa a los combustibles fósiles,” *Revista de la Real Académica de Ciencias Exactas Física y Naturales*, vol. 104, no. 2, pp. 331–345, 2010.
- [10] M. Perdices and M. Celemín, *Fuentes de energía para el futuro*. Ministerio de Educación, 2008.
- [11] Agencia Energética del Gobierno Vasco, “Biomasa,” 2022. <https://www.eve.eus/Actuaciones/Actuaciones/Biomasa?lang=es-es>
- [12] A. Abril and E. Navarro, *Etanol a partir de biomasa lignocelulósica*. Aleta Ediciones , 2012.
- [13] Instituto Nacional de Preinversión, *Atlas Bioenergético de la Republica del Ecuador*. ESIN Consultora SA, 2014.
- [14] N. Ayala-Mendivil, G. Sandoval, N. Ayala-Mendivil, and G. Sandoval, “Bioenergía a partir de residuos forestales y de madera,” *Madera y bosques*, vol. 24, no. SPE, 2018.

- [15] M. Guo, W. Song, and J. Buhain, “Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 42, pp. 712–725, 2015.
- [16] Bioenergy IEA, *Global Wood Pellet Industry Market and Trade Study*. París: Task 40: Sustainable International Bioenergy trade, 2011.
- [17] M. Taherzadeh and K. Keikhosro, “Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review,” *Bioresources*, vol. 2, no. 3, pp. 472–499, 2007.
- [18] Coordinación de Energías Renovables, *Energías Renovables 2008 - Energía Biomasa*. Tecnología de la Información, 2008.
- [19] J. Quintero and L. Quintero, “Biomasa: Métodos de producción, potencial energético y medio ambiente,” *revistasdigitales.uniboyaca.edu.co*, vol. 2, no. 2, pp. 28–44, 2015.
- [20] C. Quispe, C. Coronado, and J. Carvalho, “Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 27, pp. 475–493, 2013.
- [21] U. Bardi, “Peak oil, 20 years later: Failed prediction or useful insight?,” *Energy Res Soc Sci*, vol. 48, pp. 257–261, Feb. 2019.
- [22] F. Bullón, “El mundo ante el cenit del petróleo,” 2005. <https://www.crisisenergetica.org/staticpages/index.php?page=200509171321310>
- [23] C. Kerschner and I. Capellán-Pérez, “Peak-Oil and Ecological Economics 1,” *Routledge Handbook of Ecological Economics: Nature and Society.*, pp. 425–435, Nov. 2017.
- [24] M. Hubbert, *Nuclear energy and the fossil fuels*, vol. 95. Houston: TX: Shell Development Company, Exploration and Production Research Division, 1956.
- [25] B. Dudley, “BP Energy Outlook,” 2018. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2018.pdf>
- [26] J. López, “La crisis energética mundial: una oportunidad para Colombia,” *Dyna (Medellin)*, vol. 17, no. 147, pp. 103–116, 2005.
- [27] A. Jaecker-Voirol, I. Durand, G. Hillion, B. Delfort, and X. Montagne, “Glycerin for New Biodiesel Formulation,” *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP*, vol. 63, no. 4, pp. 395–404, 2008.

- [28] F. Entrena, *Determinación del potencial solar. ENAC0108*, Primera. Málaga: IC Editorial, 2014.
- [29] M. Badii, A. Guillen, and J. Abreu, “Energías Renovables y Conservación de Energía,” *International Journal of Good Conscience*, vol. 11, no. 1, pp. 141–155, 2016.
- [30] F. Posso, J. Acevedo, and J. Hernández, “El impacto económico de las energías renovables,” *Aibi revista de investigación, administración e ingeniería*, vol. 2, no. 2, pp. 22–26, 2014.
- [31] B. Lohani *et al.*, “REN 21: Global Status Report,” París, 2013.
- [32] European Commission, “Renewable Energy: Progressing towards the 2020 target,” Brussels, 2011.
- [33] F. Ramos, M. Díaz, and M. Villar, “Biocombustibles,” *Asociación Civil Ciencia Hoy*, vol. 147, no. 1, pp. 69–73, 2016.
- [34] A. Cordano, R. D. la C. Sandoval, and F. Jaramillo, “Los Biocombustibles: Desarrollos recientes y tendencias internacionales,” Lima, 36, 2016. [Online]. Available: http://www.osinergmin.gob.pe/seccion/institucional/acerca_osinergmin/estudios_economicos/oficina-estudios-economicos
- [35] Australian Government, “Report of the biofuels taskforce to the Prime Minister,” 2005.
- [36] B. Dudley, “BP Statistical Review of World Energy,” 2019. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf>
- [37] E. Callejas and V. Gasca, “Los biocombustibles,” *El Cotidiano*, no. 157, pp. 75–82, 2009.
- [38] S. Coelho, O. Lucon, and P. Guardabassi, “Biofuels: Advantages and Trade Barriers,” 2005, pp. 1–28.
- [39] C. Ludeña, D. Wilk, and M. Deeb, “Ecuador: Mitigación y Adaptación al Cambio Climático,” 2012.
- [40] V. Paredes, “Estado del Desarrollo de Biocombustibles en el Ecuador,” Guayaquil, Jul. 2015.
- [41] P. Aviléz, A. Orellana, M. Molestina, R. Castro, and G. Burgos, “Revisión a la Sustentabilidad Energética de los Biocombustibles en el Ecuador,” 2018, pp. 333–346.

- [42] J. Ordoñez, “Proyecto Ecopaís,” Quito, Sep. 2016.
- [43] L. Tapia, J. Acevedo, H. Aramendiz, and J. Herrera, “Sustainability in the biofuels supply chains design,” *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, vol. 14, no. 26, 2015.
- [44] I. Awudu, “Uncertainties and sustainability concepts in biofuel supply chain management: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 2, pp. 1359–1368, 2011.
- [45] A. Jagger, “Biofuels for transport in 2050,” *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 5, no. 5, pp. 481–485, Sep. 2011.
- [46] R. Deutschmann and F. Dekker, “From plant biomass to bio-based chemicals: latest developments in xylan research,” *Biotechnol Adv*, vol. 30, no. 6, pp. 1627–1640, 2012.
- [47] P. Kumar, D. Barrett, M. Delwiche, and P. Stroeve, “Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production,” *ACS Publications*, vol. 48, no. 8, pp. 3713–3729, Apr. 2009.
- [48] J. Sánchez, J. Martínez, E. Segura, J. Contreras, M. Medina, and C. Aguilar, “Inmovilización de enzimas lignocelulolíticas en nanopartículas magnéticas,” *Quim Nova*, vol. 37, no. 3, 2014.
- [49] L. García, E. Bordallo, D. Dopico, and D. Cordero, “Obtención de celulosa microcristalina a partir del bagazo de la caña de azúcar,” *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, vol. 47, no. 1, pp. 57–63, 2013.
- [50] P. Prinsen, “Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas,” Universidad de Sevilla, Sevilla, 2010.
- [51] A. Hendriks and G. Zeeman, “Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass,” *Bioresour Technol*, vol. 100, no. 1, pp. 10–18, 2009.
- [52] A. Khan, *Sustainable Bioconversion of Waste to Value Added Products*. Inamuddin, 2021.
- [53] M. Chávez and M. Domine, “Lignina, estructura y aplicaciones: Métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial,” *Avances en Ciencia e Ingeniería*, vol. 4, no. 4, pp. 15–46, 2013.
- [54] Alava Fernanda, M. Vera, T. Poaquiza, J. Cornejo, and G. Castillo, “La producción arrocerá del Ecuador: Caso Samborondón, 2011 – 2015,” *Revista Espacios*, vol. 39, no. 34, 2018.

- [55] INEC, “Encuesta de Superficie y Producción Agropecuaria Continua,” 2020.
- [56] D. García, “Informe de Rendimientos,” 2019.
- [57] I. Urquiza, H. Acero, and J. Rodríguez, “Reemplazar el uso de diesel por cascarilla de arroz empleado para generación de vapor. aspectos técnicos y económicos,” *Revista Tecnológica ESPOL*, 2011.
- [58] ricehusk.com, “Información de cáscara de arroz,” 2022. www.ricehusk.com
- [59] M. A. Echeverría Cruz and O. A. López Mena, “Caracterización Energética de la Cascarilla de Arroz para su Aplicación en la Generación de Energía Termoeléctrica,” 2010. [Online]. Available: <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/2058>
- [60] A. Valverde, B. Sarria, and Monteagudo;Y, “Análisis Comparativo de las Características Físicoquímicas de la Cascarilla de Arroz,” *Scientia Et Technica*, vol. 13, no. 37, pp. 255–260, 2007.
- [61] M. Peláez and Espinoza Juan, *Energías renovables en el Ecuador: Situación actual, tendencias y perspectivas*, Primera., vol. I. Cuenca, 2015.
- [62] R. Sanchez, G. Fayos, A. Arnal, J. Miguel, and S. Fernandez, “Recovery of the Rice Straw Residue Through its Transformation into Bioethanol: Design of the Production Process,” in *22nd International Congress on Project Management and Engineering*, 2018, pp. 1337–1349.
- [63] A. Guarnizo, P. Martínez, and H. Valencia, “Pretratamientos de la Celulosa y Biomasa para la Sacarificación,” *Scientia Et Technica*, vol. 15, no. 42, pp. 284–289, 2009.
- [64] M. J. Taherzadeh and K. Karimi, “Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review,” *Int J Mol Sci*, vol. 9, pp. 1621–1651, 2008.
- [65] M. Taherzadeh and K. Karimi, “Enzymatic-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review.,” *Bioresources*, vol. 2, no. 4, pp. 707–738, 2007.
- [66] A. Guadalupe Hernández-Mendoza, S. Martínez-Hernández, A. Ruiz-Leza, A. Isauro Ortiz-Ceballos, A. A. Castro-Luna, and M. Láinez-González, “Evaluation of Acid-thermal Pretreatments and Enzymatic Saccharification to Obtain Fermentable Sugars from the Juice and Bagasse of Agave Salmiana Leaves,” *Biomass & Sustainability (REB&S)*, vol. 3, no. 1, pp. 67–74, 2022.

- [67] J. M. Roda *et al.*, “Hidrólisis Acida de Celulosa y Biomasa Lignocelulósica Asistida con Líquidos Iónicos,” *Clinical Cancer Research*, vol. 6, no. 10, pp. 3983–3993, 2000.
- [68] J. A. S. Rumiche, A. C. Valdiviezo, and R. I. S. Najar, “Obtención de azúcares reductores por hidrólisis acida a partir de un consorcio de microalgas amazónicas cultivadas en agua residual,” *Revista CIENCIA Y TECNOLOGÍA*, vol. 17, no. 4, pp. 45–51, Nov. 2021.
- [69] Kusmono, R. Listyanda, M. Wildan, and M. Ilman, “Preparation and characterization of cellulose nanocrystal extracted from ramie fibers by sulfuric acid hydrolysis,” *Heliyon*, vol. 6, no. 11, 2020.
- [70] N. Md. Zahir, M. K. Abdullah, N. A. Jabit, and S. Ismail, “Effects of Sulphuric Acid and Speed Rotation on Hydrolysis of Bamboo Sawdust,” *Key Eng Mater*, vol. 908, pp. 448–454, 2022.
- [71] K. Świątek, S. Gaag, A. Klier, A. Kruse, J. Sauer, and D. Steinbach, “Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass: Sugars and Furfurals Formation,” *Catalysts*, vol. 10, no. 4, p. 437, 2020.
- [72] Z. Zhou, D. Liu, and X. Zhao, “Conversion of lignocellulose to biofuels and chemicals via sugar platform: An updated review on chemistry and mechanisms of acid hydrolysis of lignocellulose,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 146, pp. 111–169, 2021.
- [73] A. R. Mankar, A. Pandey, A. Modak, and K. K. Pant, “Pretreatment of lignocellulosic biomass: A review on recent advances,” *Bioresour Technol*, vol. 334, pp. 125–235, 2021.
- [74] M. el Harchi, F. Z. Fakihi Kachkach, and N. el Mtili, “Optimization of thermal acid hydrolysis for bioethanol production from *Ulva rigida* with yeast *Pachysolen tannophilus*,” *South African Journal of Botany*, vol. 115, pp. 161–169, 2018.
- [75] A. Varilla-Mazaba, J. A. Raggazo-Sánchez, M. Calderón-Santoyo, S. del Moral, J. Gómez-Rodríguez, and M. G. Aguilar-Uscanga, “Multi-response optimization of acid hydrolysis in sugarcane bagasse to obtain high xylose concentration,” *Biomass Conversion and Biorefinery 2022*, pp. 1–9, 2022.
- [76] T. C. Hsu, G. L. Guo, W. H. Chen, and W. S. Hwang, “Effect of dilute acid pretreatment of rice straw on structural properties and enzymatic hydrolysis,” *Bioresour Technol*, vol. 101, no. 13, pp. 4907–4913, 2010.

- [77] D. Sahoo, S. B. Ummalyma, A. K. Okram, A. Pandey, M. Sankar, and R. K. Sukumaran, "Effect of dilute acid pretreatment of wild rice grass (*Zizania latifolia*) from Loktak Lake for enzymatic hydrolysis," *Bioresour Technol*, vol. 253, pp. 252–255, 2018.
- [78] R. Lodeng and H. Bergem, "Stabilisation of pyrolysis oils," *Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications*, pp. 193–247, 2018.
- [79] S. Hasan and R. I. Sardar, "A production of bioethanol through the bioconversion of water hyacinth: A review," *International Journal of Advanced Chemistry Research*, vol. 3, no. 2, pp. 25–33, 2021.
- [80] P. Lenihan, A. Orozco, E. O'Neill, M. N. M. Ahmad, D. W. Rooney, and G. M. Walker, "Dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass," *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, no. 2, pp. 395–403, 2010.
- [81] F. Demirel, M. Germec, and I. Turhan, "Fermentable sugars production from wheat bran and rye bran: response surface model optimization of dilute sulfuric acid hydrolysis," *Environ Technol*, pp. 1–22, 2021.
- [82] R. Aguilar, J. A. Ramírez, G. Garrote, and M. Vázquez, "Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse," *J Food Eng*, vol. 55, no. 4, pp. 309–318, 2002.
- [83] A. P. B. Mariano, Y. Unpaprom, and R. Ramaraj, "Hydrothermal pretreatment and acid hydrolysis of coconut pulp residue for fermentable sugar production," *Food and Bioproducts Processing*, vol. 122, pp. 31–40, 2020.
- [84] E. Jayex and M. Sriariyanun, "Visión de la influencia del pretratamiento con ácido sulfúrico y el inhibidor del bagazo de caña de azúcar en la producción de azúcar fermentable y etanol," *Applied Science and Engineering Progress*, vol. 15, 2022.
- [85] I. Lee and J. H. Yu, "The production of fermentable sugar and bioethanol from acacia wood by optimizing dilute sulfuric acid pretreatment and post treatment," *Fuel*, vol. 275, p. 117943, 2020.
- [86] A. Rusanen, K. Lappalainen, J. Kärkkäinen, T. Tuuttila, M. Mikola, and U. Lassi, "Selective hemicellulose hydrolysis of Scots pine sawdust," *Biomass Convers Biorefin*, vol. 9, no. 2, pp. 283–291, 2019.

- [87] G. Moraes, C. Martín, I. Soares, A. Souto, H. Macedo, and C. Moraes, "Dilute mixed-acid pretreatment of sugarcane bagasse for ethanol production," *Biomass Bioenergy*, vol. 35, no. 1, pp. 663–670, 2011.
- [88] G. Ferraz, "Aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos de las plataneras para la producción de bioetanol," Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar, Vigo, 2020. [Online]. Available: <http://calderon.cud.uvigo.es/handle/123456789/424>
- [89] V. Salazar, E. Ledezma, N. Montes, G. Bustos, S. Alemán, and G. Rodríguez, "Aprovechamiento de paja de sorgo RB-cañero para producción de etanol por *Pichia stipitis*," *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, vol. 2, no. 16, pp. 61–67, 2020.
- [90] Y. A. V. Corredor and L. I. P. Pérez, "Aprovechamiento de residuos agroindustriales en el mejoramiento de la calidad del ambiente," *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, pp. 59–72, 2018.
- [91] A. Mishra and S. Ghosh, "Bioethanol production from various lignocellulosic feedstocks by a novel 'fractional hydrolysis' technique with different inorganic acids and co-culture fermentation," *Fuel*, vol. 236, pp. 544–553, 2019.
- [92] J. Deng *et al.*, "Mechanism of lignocellulose modification and enzyme disadsorption for complete biomass saccharification to maximize bioethanol yield in rapeseed stalks," *Sustain Energy Fuels*, vol. 4, no. 2, pp. 607–618, 2020.
- [93] S. Prasad, M. K. Malav, S. Kumar, A. Singh, D. Pant, and S. Radhakrishnan, "Enhancement of bio-ethanol production potential of wheat straw by reducing furfural and 5-hydroxymethylfurfural (HMF)," *Bioresour Technol Rep*, vol. 4, pp. 50–56, 2018.
- [94] S. Zhu, W. Huang, W. Huang, K. Wang, Q. Chen, and Y. Wu, "Pretreatment of rice straw for ethanol production by a two-step process using dilute sulfuric acid and sulfomethylation reagent," *Appl Energy*, vol. 154, pp. 190–196, 2015.
- [95] K. Ohgren, R. Bura, G. Lesnicki, J. Saddler, and G. Zacchi, "A comparison between simultaneous saccharification and fermentation and separate hydrolysis and fermentation using steam-pretreated corn stover," *Process Biochemistry*, vol. 42, no. 5, pp. 834–839, 2007.
- [96] S. Gámez, J. J. González-Cabriales, J. A. Ramírez, G. Garrote, and M. Vázquez, "Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid," *J Food Eng*, vol. 74, no. 1, pp. 78–88, 2006.

- [97] J. F. Saeman, "Kinetics of Wood Saccharification - Hydrolysis of Cellulose and Decomposition of Sugars in Dilute Acid at High Temperature," *Ind Eng Chem*, vol. 37, no. 1, pp. 43–52, 1945.
- [98] J. C. Gomora-Hernandez, M. C. Carreno-De-leon, and N. Flores-Alamo, "Low temperature hydrochloric acid hydrolysis of corn stover. Kinetic, thermodynamics and characterization," *Rev Mex Ing Quim*, vol. 19, no. 3, pp. 1425–1437, 2020.
- [99] J. C. Gómora-Hernández, M. del C. Carreño-de-León, N. Flores-Alamo, M. del C. Hernández-Berriel, and S. M. Fernández-Valverde, "Kinetic and thermodynamic study of corncob hydrolysis in phosphoric acid with a low yield of bacterial inhibitors," *Biomass Bioenergy*, vol. 143, p. 105830, 2020.
- [100] E. Ebikade, J. Lym, G. Wittreich, B. Saha, and D. G. Vlachos, "Kinetic Studies of Acid Hydrolysis of Food Waste-Derived Saccharides," *Ind Eng Chem Res*, vol. 57, no. 51, pp. 17365–17374, 2018.
- [101] M. Mensah, N. Y. Asiedu, F. A. Neba, P. N. Amaniampong, P. Boakye, and A. Addo, "Modeling, optimization and kinetic analysis of the hydrolysis process of waste cocoa pod husk to reducing sugars," *SN Appl Sci*, vol. 2, no. 7, pp. 1–17, 2020.
- [102] A. I. Adeogun, M. A. Idowu, O. B. Oladeji, E. A. Ofudje, and A. O. Akinloye, "Kinetic, Thermodynamic and Optimization Studies of Dilute Acid Hydrolysis of Manihot esculenta Peels for Glucose Production," *Waste and Biomass Valorization 2018 11:3*, vol. 11, no. 3, pp. 817–826, 2018.
- [103] G. P. Naik, A. K. Poonia, and P. K. Chaudhari, "Pretreatment of lignocellulosic agricultural waste for delignification, rapid hydrolysis, and enhanced biogas production: A review," *Journal of the Indian Chemical Society*, vol. 98, no. 10, pp. 100–147, 2021.
- [104] B. Sulbarán-Rangel, J. S. A. Aguirre, L. Breton-Deval, J. del Real-Olvera, and K. J. G. Tun, "Improvement of Anaerobic Digestion of Hydrolysed Corncob Waste by Organosolv Pretreatment for Biogas Production," *Applied Sciences*, vol. 10, no. 8, p. 2785, 2020.
- [105] J. Kainthola, A. S. Kalamdhad, and V. v. Goud, "A review on enhanced biogas production from anaerobic digestion of lignocellulosic biomass by different enhancement techniques," *Process Biochemistry*, vol. 84, pp. 81–90, 2019.

- [106] T. Bond and M. R. Templeton, "History and future of domestic biogas plants in the developing world," *Energy for Sustainable Development*, vol. 15, no. 4, pp. 347–354, 2011.
- [107] N. Scarlat, J. F. Dallemand, and F. Fahl, "Biogas: Developments and perspectives in Europe," *Renew Energy*, vol. 129, pp. 457–472, 2018.
- [108] N. Acosta, J. de Vrieze, V. Sandoval, D. Sinche, I. Wierinck, and K. Rabaey, "Cocoa residues as viable biomass for renewable energy production through anaerobic digestion," *Bioresour Technol*, vol. 265, pp. 568–572, 2018.
- [109] H. Sun, J. Li, X. Cui, W. Stinner, J. Guo, and R. Dong, "Enhancement mechanism of biogas potential from lignocellulosic substrates in the ensiling process via acid-based hydrolysis and biological degradation," *J Clean Prod*, vol. 319, p. 128826, 2021.
- [110] P. Weiland, "Biogas production: Current state and perspectives," *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 85, no. 4, pp. 849–860, 2010.
- [111] B. Singh, Z. Szamosi, Z. Siménfalvi, and M. Rosas-Casals, "Decentralized biomass for biogas production. Evaluation and potential assessment in Punjab (India)," *Energy Reports*, vol. 6, pp. 1702–1714, 2020.
- [112] M. Dehghani, K. Karimi, and M. Sadeghi, "Pretreatment of rice straw for the improvement of biogas production," *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 6, pp. 3770–3775, 2015.
- [113] B. lin Dai, X. jing Guo, D. hai Yuan, and J. ming Xu, "Comparison of different pretreatments of rice straw substrate to improve biogas production," *Waste and Biomass Valorization* 2017 9:9, vol. 9, no. 9, pp. 1503–1512, 2017.
- [114] I. Syaichurrozi, P. K. Villta, N. Nabilah, and R. Rusdi, "Effect of sulfuric acid pretreatment on biogas production from *Salvinia molesta*," *J Environ Chem Eng*, vol. 7, no. 1, p. 102857, 2019.
- [115] S. Sarto, R. Hildayati, and I. Syaichurrozi, "Effect of chemical pretreatment using sulfuric acid on biogas production from water hyacinth and kinetics," *Renew Energy*, vol. 132, pp. 335–350, 2019.
- [116] D. Yang, Y. Zheng, and R. Zhang, "Alkali Pretreatment of Rice Straw for Increasing the Biodegradability," *American Society of Agricultural and Biological Engineers.*, p. 1, 2009.

- [117] A. Abraham *et al.*, “Pretreatment strategies for enhanced biogas production from lignocellulosic biomass,” *Bioresour Technol*, vol. 301, p. 122725, 2019.
- [118] M. Varnero, *Manual de biogás*. Santiago: Proyecto CHI/00/G32, 2011.
- [119] B. Lagrange, “Biomethane. Principes, Techniques,” *Energies Alternatives*, vol. 2, p. 249, 1979.
- [120] R. Camacho, H. S. Villada, and J. L. Hoyos, “Evaluación del estiércol de vaca como inóculo en la digestión anaerobia termófila de residuos sólidos urbanos,” *Información tecnológica*, vol. 28, no. 3, pp. 29–36, 2017.
- [121] G. Glivin, V. Mariappan, M. Premalatha, H. Hareesh Krishnan, and S. Joseph Sekhar, “Comparative study of biogas production with cow dung and kitchen waste in Fiber-Reinforced Plastic (FRP) biodigesters,” *Mater Today Proc*, vol. 52, pp. 2264–2267, 2021.
- [122] M. Mukhuba, A. Roopnarain, M. E. Moeletsi, and R. Adeleke, “Metagenomic insights into the microbial community and biogas production pattern during anaerobic digestion of cow dung and mixed food waste,” *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 95, no. 1, pp. 151–162, 2020.
- [123] M. das Ghatak and P. Mahanta, “Comparison of kinetic models for biogás production rate from saw dust,” *IJRET: International Journal of Research in Engineering and Technology*, vol. 63, p. 35, 2014.
- [124] K. Wang, S. Yun, T. Xing, B. Li, Y. Abbas, and X. Liu, “Binary and ternary trace elements to enhance anaerobic digestion of cattle manure: Focusing on kinetic models for biogas production and digestate utilization,” *Bioresour Technol*, vol. 323, p. 124571, 2021.
- [125] D. Pham Van, G. Hoang Minh, S. Pham Phu, and T. Fujiwara, “A new kinetic model for biogas production from co-digestion by batch mode,” *Vietnam Global J. Environ. Sci. Manage*, vol. 4, no. 3, pp. 251–262, 2018, doi: 10.22034/gjesm.2018.03.001.
- [126] A. A. Rajput, Zeshan, and C. Visvanathan, “Effect of thermal pretreatment on chemical composition, physical structure and biogas production kinetics of wheat straw,” *J Environ Manage*, vol. 221, pp. 45–52, 2018.
- [127] S. Moharir, A. Bondre, S. Vaidya, P. Patankar, Y. Kanaskar, and H. Karne, “Comparative Analysis of the Amount of Biogas Produced by Different Cultures using the Modified

- Gompertz Model and Logistic Model,” *European Journal of Sustainable Development Research*, vol. 4, no. 4, p. em0141, 2020.
- [128] A. Sedighi, M. Karrabi, B. Shahnava, and M. Mostafavinezhad, “Bioenergy production from the organic fraction of municipal solid waste and sewage sludge using mesophilic anaerobic co-digestion: An experimental and kinetic modeling study,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 153, p. 111797, 2022.
- [129] F. Ibieta, A. Serrano, D. Jeison, R. Borja, and F. Feroso, “Effect of cobalt supplementation and fractionation on the biological response in the biomethanization of Olive Mill Solid Waste,” *Bioresour Technol*, vol. 211, pp. 58–64, 2016.
- [130] A. Grosser, “Determination of methane potential of mixtures composed of sewage sludge, organic fraction of municipal waste and grease trap sludge using biochemical methane potential assays. A comparison of BMP tests and semi-continuous trial results,” *Energy*, vol. 143, pp. 488–499, 2018.
- [131] A. Sluiter *et al.*, “Biomass Compositional Analysis Laboratory Procedures,” 2008. [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/bioenergy/biomass-compositional-analysis.html>
- [132] M. Effland, “Modified procedure to determine acid-insoluble lignin in wood and pulp,” *Tappi; (United States)*, vol. 60, no. 10, 1977.
- [133] L. E. Hessler and G. v. Merola, “Determination of Cellulose in Cotton and Cordage Fiber,” *Anal Chem*, vol. 21, no. 6, pp. 695–698, Jun. 1949.
- [134] American Society for Testing and Materials, *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 4. Minnesota, 1983.
- [135] G. L. Miller, “Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar,” *Anal Chem*, vol. 31, no. 3, pp. 426–428, 1959.
- [136] D. Bello, E. Carrera, and Y. Díaz, “Determinación de azúcares reductores totales en jugos mezclados de caña de azúcar utilizando el método del ácido 3, 5 dinitrosalicílico,” *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, vol. 40, no. 2, pp. 45–50, 2006.
- [137] M. Garriga, M. Almaraz, and A. Marchiaro, “Determination of reducing sugars in extracts of *Undaria pinnatifida* (harvey) algae by UV-visible spectrophotometry (DNS method),”

- in *DESARROLLO E INNOVACIÓN EN INGENIERÍA*, Segunda., vol. 2, Medellín, 2017, pp. 1–722.
- [138] M. Kamzon, S. Abderafi, and T. Bounahmidi, “Multi-objective optimization of the first stage dilute sulfuric acidhydrolysis of Moroccan beet pulp,” *Biomass Convers Biorefin*, pp. 1–17, 2021.
- [139] C. Chi, Z. Zhang, H. Chang, and H. Jameel, “Determination of Furfural and Hydroxymethylfurfural Formed From Biomass Under Acidic Conditions,” *Journal of Wood Chemistry and Technology*, no. 29, pp. 265–276, 2009.
- [140] N. Rivera, “Modelo cinético de la hidrólisis del residuo de cosecha cañero,” *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, vol. 20, no. 2, pp. 5–18, 2010.
- [141] J. Santamaría, J. Herguido, M. Menendez, and A. Monzón, *Ingeniería de reactores*, vol. Primero. Editorial Síntesis, 1999.
- [142] F. Carrasco and C. Roy, “Kinetic study of dilute-acid prehydrolysis of xylan-containing biomass,” *Wood Sci Technol*, vol. 26, pp. 189–208, 1992.
- [143] D. R. Thompson and H. E. Grethlein, “Design and Evaluation of a Plug Flow Reactor for Acid Hydrolysis of Cellulose,” *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 18, no. 3, pp. 166–169, 1979.
- [144] X. B. Lu, Y. M. Zhang, Y. Liang, J. Yang, and H. B. Dan, “Modeling and Optimization of the Dilute Sulfuric Acid Treatment on Corn Stover at Low Temperature,” *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, vol. 22, no. 2, pp. 137–142, 2008.
- [145] S. J. Téllez-Luis, J. A. Ramírez, and M. Vázquez, “Modelling of the hydrolysis of sorghum straw at atmospheric pressure,” *J Sci Food Agric*, vol. 82, no. 5, pp. 505–512, 2002.
- [146] Katoh Shingeo and Yoshida Fumitake, *Biochemical Engineering: A Textbook for Engineers, Chemists and Biologists*, 2nd, ilustrada ed., vol. 1. Wiley-VCH, 2015.
- [147] A. Bahari, M. Baig, G. Leeke, S. Bowra, and R. Santos, “Subcritical water mediated hydrolysis of cider spent yeast: Kinetics of HMF synthesis from a waste microbial biomass,” *Ind Crops Prod*, vol. 61, pp. 137–144, 2014.
- [148] G. Brunner, “Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes,” *J Supercrit Fluids*, vol. 47, no. 3, pp. 373–381, 2009.

- [149] T. Rogalinski and T. Ingram, "Hydrolysis of lignocellulosic biomass in water under elevated temperatures and pressures," *J Supercrit Fluids*, vol. 47, no. 1, pp. 54–63, 2008.
- [150] A. Barón and I. Contreras, "Biogás: Importancia y beneficios de energías alternativas en el mundo," *Boletín Semillas Ambientales*, vol. 14, no. 2, pp. 91–98, 2020.
- [151] L. T. Angenent, K. Karim, M. H. Al-Dahhan, B. A. Wrenn, and R. Domínguez-Espinosa, "Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater," *Trends Biotechnol*, vol. 22, no. 9, pp. 477–485, 2004.
- [152] M. González, S. Fabiel, A. Villareal, R. Mendoza, and G. Yañez, "Agroindustrial wastes methanization and bacterial composition in anaerobic digestion," *Rev Argent Microbiol*, vol. 47, no. 3, pp. 229–235, 2015.
- [153] M. Bernal-González, A. Poblano-Flores, and D. Toscano-Pérez, "Ahorro de energía: Uso de reactores anaerobios termofílicos para la obtención de metano a partir de vinazas de ingenios azucareros-alcoholeros. Efecto de la temperatura en el desempeño de las biocomunidades anaerobias," *Tecnología Ciencia Educación*, vol. 27, no. 2, pp. 80–88, 2012.
- [154] IEA, "The outlook for biogas and biomethane to 2040," París, 2020. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/outlook-for-biogas-and-biomethane-prospects-for-organic-growth/the-outlook-for-biogas-and-biomethane-to-2040>
- [155] IEA, "Outlook for biogas and biomethane: Prospects for organic growth," Paris, 2020. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/outlook-for-biogas-and-biomethane-prospects-for-organic-growth/an-introduction-to-biogas-and-biomethane>
- [156] G. Davila-Vazquez, F. Alatraste-Mondragón, A. de León-Rodríguez, and E. Razo-Flores, "Fermentative hydrogen production in batch experiments using lactose, cheese whey and glucose: influence of initial substrate concentration and pH," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 19, pp. 4989–4997, 2008.
- [157] G. Buitrón and C. Carvajal, "Biohydrogen production from Tequila vinasses in an anaerobic sequencing batch reactor: effect of initial substrate concentration, temperature and hydraulic retention," *Bioresour Technol*, vol. 101, no. 23, pp. 9071–9077, 2010.
- [158] A. Donoso-Bravo, E. Perez, and F. Polanco, "Application of simplified models for anaerobic biodegradability tests. Evaluation of pre-treatment processes," *Chemical Engineering Journal*, vol. 160, no. 2, pp. 607–614, 2010.

- [159] C. Pan, Y. Fan, Y. Xing, and H. Hou, “Statistical optimization of process parameters on biohydrogen production from glucose by *Clostridium* sp. Fanp2,” *Tecnología de biorrecursos*, vol. 99, pp. 3146–3154, 2008.
- [160] G. Redzwan and C. Banks, “The use of a specific function to estimate maximum methane production in a batch-fed anaerobic reactor,” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 79, no. 10, pp. 1174–1178, 2004.
- [161] L. Tobares, “La importancia y el futuro del biogás en la Argentina,” *Petrotecnia*, pp. 68–74, 2013.
- [162] M. Alzate, “Evaluación de la influencia de condiciones de operación y pretratamientos en la digestión anaerobia de microalgas,” Universidad de Valladolid, Valladolid, 2014. [Online]. Available: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/dctes?codigo=294937>
- [163] R. Speece, *Anaerobic biotechnology and odor/corrosion control for municipalities and industries*, Ilustrada. Tennessee, 2008.
- [164] I. Paz Hernández, O. G. Martínez, E. Estrada, S. R. Messina Fernández, and C. Escobar Del Pozo, “Evaluación del balance de masa y energía para el diseño de un biodigestor de flujo continuo, para la generación de biogás a partir de biomasa residual de la ciudad de Tepic México,” *VSIIR-REDISA*, pp. 1–6, 2013.
- [165] D. Alonso, Y. Lorenzo, Y. Díaz, R. Sosa, and Y. Angulo, “Tratamiento de residuales porcinos para la producción de biogás,” *ICIDCA sobre los derivados de la caña de azúcar*, vol. 48, no. 3, pp. 16–21, 2014.
- [166] Y. Andrea Quinchía-Jaramillo, J. Pérez-Serna, G. María Doria Herrera, and Y. Sánchez Acosta, “Parámetros de calidad de producción de biogás a partir de pulpa de café,” *Agricolae & Habitat*, vol. 2, pp. 1–30, 2019.
- [167] J. Olvera and J. Islas, “Biodegradación anaerobia de las aguas generadas en el desulpado del café,” *Rev Colomb Biotecnol*, vol. 11, 2010.
- [168] S. Jain, I. W. S. Jain, J. Lee, and Y. Tong, “A comprehensive review on operating parameters methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste,” *Renovable y Sostenible...*, vol. 52, pp. 142–154, 2015.

- [169] J. Lin, J. Zuo, L. Gan, P. Li, F. Liu, and K. Wang, “Effects of mixture ratio on anaerobic co-digestion with fruit and vegetable waste and food waste of China,” *Elsevier*, vol. 23, no. 8, pp. 1403–1408, 2011.
- [170] A. Latif, R. Ghufuran, Z. A. Wahid, A. Ahmad, M. A. Latif, and A. Wahid, “Integrated application of upflow anaerobic sludge blanket reactor for the treatment of wastewaters,” *Water Res.*, vol. 45, no. 16, pp. 4683–4699, 2011.
- [171] J. Trelles and J. Sigüencia, “Cuantificación de biogás generado a partir de Azúcares Reductores Totales (ART) del hidrólizado de la cascarilla de arroz, mediante el modelo de Gompertz,” Universidad de Cuenca, 2019. [Online]. Available: <http://dspace.ucuenca.edu.ec/handle/123456789/32659>
- [172] M. Michelin, H. A. Ruiz, M. de L. T. M. Polizeli, and J. A. Teixeira, “Multi-step approach to add value to corncob: Production of biomass-degrading enzymes, lignin and fermentable sugars,” *Bioresour Technol*, vol. 247, pp. 582–590, 2018.
- [173] S. Behera, R. Arora, N. Nandhagopal, and S. Kumar, “Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 36, pp. 91–106, Aug. 2014.
- [174] G. Zambrano, V. García, C. Cedeño, and U. Alcibar, “Use of rice husk (*Oryza sativa*) for the production of cellulose fibres,” *Polo del conocimiento*, vol. 6, no. 4, pp. 415–427, 2021.
- [175] A. Torres, “Caracterización de la cascarilla de arroz y extracción de celulosa,” UNIVERSIDAD DE LOS ANDES, Bogotá, 2018. [Online]. Available: <https://repositorio.uniandes.edu.co/bitstream/handle/1992/39503/u821604.pdf?sequence=1>
- [176] Y. Apaza and G. Ramirez, “Optimización de la hidrólisis enzimática en cascarilla de arroz(*Oryza sativa*) para la obtención de bioetanol,” UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN DE AREQUIPA, Arequipa, 2021. [Online]. Available: <http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/20.500.12773/12235>
- [177] J. Vargas, P. Alvarado, J. Baudrit, and M. Porras, “Caracterización del subproducto cascarilla de arroz en búsqueda de posibles aplicaciones como materia prima en procesos,” *REVISTA CIENTÍFICA*, vol. 23, 2013.

- [178] Y. Gao, X. Guo, Y. Liu, Z. Fang, M. Zhang, and R. Zhang, “A full utilization of rice husk to evaluate phytochemical bioactivities and prepare cellulose nanocrystals,” *Sci Rep*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2018.
- [179] C. Campos and R. Melo, “Producción de glucosa a partir de celulosa mediante hidrólisis ácida y enzimática,” *celso-foelkel.com.br*, pp. 1–17.
- [180] J. Ayala *et al.*, “Characterization of Orange Peel Waste and Valorization to Obtain Reducing Sugars,” *Moléculas*, vol. 26, pp. 1–14, 2021.
- [181] J. Zhao, X. Tao, J. Li, Y. Jia, and T. Shao, “Enhancement of biomass conservation and enzymatic hydrolysis of rice straw by dilute acid-assisted ensiling pretreatment,” *Bioresour Technol*, vol. 320, p. 124341, 2021.
- [182] W. Tang, X. Wu, C. Huang, Z. Ling, C. Lai, and Q. Yong, “Natural surfactant-aided dilute sulfuric acid pretreatment of waste wheat straw to enhance enzymatic hydrolysis efficiency,” *Bioresour Technol*, vol. 324, p. 124651, 2021.
- [183] G. Garrote, H. Domínguez, and J. Parajo, “Kinetic modelling of corncob autohydrolysis,” *Process biochemistry*, vol. 36, no. 6, pp. 571–578, 2001.
- [184] J. Sigüencia, J. Noboa, J. Sánchez, and F. Posso, “Estimación del potencial de producción de bioetanol a partir de los residuos de la corteza del cacao en Ecuador,” *revistacta.agrosavia.co*, vol. 21, no. 3, pp. 1–20, 2020.
- [185] G. González, J. López-Santín, G. Caminal, and C. Solà, “Dilute acid hydrolysis of wheat straw hemicellulose at moderate temperature: A simplified kinetic model,” *Biotechnol Bioeng*, vol. 28, no. 2, pp. 288–293, 1986.
- [186] O. Levenspiel, *Ingeniería de las reacciones químicas*, Segunda. 2010.
- [187] X. Zhuang *et al.*, “Kinetic study of hydrolysis of xylan and agricultural wastes with hot liquid water,” *Biotechnol Adv*, vol. 27, no. 5, pp. 578–582, 2009.
- [188] A. David, D. Coronel, and M. E. Delgado Fernández, “Valoración de estiércol bovino y porcino en la producción de biogás en un biodigestor de producción por etapas,” 2018. [Online]. Available: <https://dspace.ups.edu.ec/handle/123456789/15445>
- [189] H. Jassim and A. Khalil, “Improving biogas production using different pretreatment of rice husk inoculated with ostrich dung,” *The Journal of Engineering Research (TJER)*, vol. 18, no. 1, pp. 1–11, 2021.

- [190] M. D. Ghatak and P. Mahanata, "Effect of temperature on biogas production from rice straw and rice husk," *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, vol. 377, no. 1, p. 121416, 2018.
- [191] Sholahuddin, Y. Nakamura, and C. Asada, "Effect of Activated Cow Dung as Inoculum on Methane Production of Steam-Exploded Rice Husks," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 12, no. 9, pp. 5019–5028, 2021.
- [192] C. Opurum and C. C. Opurum, "Kinetic study on biogas production from cabbage (*Brassica oleracea*) waste and its blend with animal manure using logistic function model," *J. adv. microbiol*, vol. 21, no. 1, pp. 34–43, 2021.
- [193] B. Parra, A. Bravo, and P. Lozada, "Pre-dimensioning of Small-Scale Anaerobic Reactors of Food Waste Through Biochemical Methane Potential Assays and Kinetic Models," *Bioenergy Res*, vol. 15, no. 1, pp. 573–588, 2022.
- [194] H. Zhang, D. Tian, and Y. Li, "Modelling the Biogas Production Kinetics of Anionic Surfactants Exposed Anaerobic Fermentation Process Using Sigmoidal Growth Functions," *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*, vol. 693, no. 1, p. 12064, 2021.
- [195] P. Rani, M. Bansal, V. Vinayak, and S. Ahmad, "Experimental and kinetic studies on co-digestion of agrifood and sewage sludge for biogas production," *Journal of Taibah University for Science*, vol. 16, no. 1, pp. 147–154, 2022.
- [196] R. Potdukhe, N. Sahu, A. Kapley, and R. Kumar, "Co-digestion of waste activated sludge and agricultural straw waste for enhanced biogas production," *Bioresource Technology Reports*, vol. 15, p. 100769, 2021.
- [197] S. Ponsa, T. Gea, and A. Sánchez, "Anaerobic co-digestion of the organic fraction of municipal solid waste with several pure organic co-substrates," *Biosyst Eng*, vol. 108, no. 4, pp. 352–360, 2011.
- [198] G. Smetana, E. Neczaj, and A. Grosser, "Biomethane Potential of Selected Organic Waste and Sewage Sludge at Different Temperature Regimes," *Energies (Basel)*, vol. 14, no. 14, pp. 1–18, 2021.
- [199] Syafrudin, W. Nugraha, A. Kahirunnisa, B. Ramadan, M. Miftahadi, and S. Yumaroh, "Biogas Production Comparison of Liquid Anaerobic Digestion (L-AD) Methods on Different Enzyme Addition," *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, vol. 623, no. 1, p. 12017, 2021.

- [200] N. Sharma, U. Gupta, and I. Singh, "Co-digestion of euryhaline microalgae *Scenedesmus* sp. MKB. with paddy straw for biogas production," *Environmental Engineering Research*, vol. 28, no. 2, 2022.
- [201] A. Fernández, A. Sánchez, and X. Font, "Anaerobic co-digestion of a simulated organic fraction of municipal solid wastes and fats of animal and vegetable origin," *Biochemical Engineering Journal*, vol. 26, no. 1, pp. 22–28, 2005.