



SEP

SES

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“PRODUCCIÓN DE AZÚCARES REDUCTORES A PARTIR DE
LOS RESIDUOS DE LA AVENA MEDIANTE HIDRÓLISIS CON
ÁCIDO DILUIDO”**

**OPCIÓN I:
TESIS PROFESIONAL**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA:
MARÍA GUADALUPE CRUZ FLORES
No. CONTROL:
09280120**

**ASESOR:
DRA. MARÍA DEL CARMEN CARREÑO DE LEÓN
CO- ASESOR:
MTRO. JULIO CÉSAR GÓMORA HERNÁNDEZ**



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano"

Metepec, Edo. de México, 12 /noviembre/ 2019
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOQUÍMICA
D.I.Q.B-340-1181/2019

ING. MIGUEL ÁNGEL TERRAZAS MAGAÑA
JEFE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES
PRESENTE

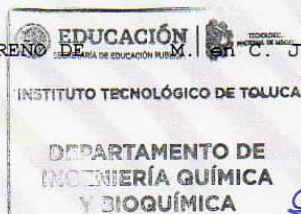
Por medio de la presente, le comunico que la Comisión Revisora designada para analizar el Trabajo Profesional, Opción I: **TESIS PROFESIONAL**, denominado: "PRODUCCIÓN DE AZÚCARES REDUCTORES A PARTIR DE LOS RESIDUOS DE LA AVENA MEDIANTE HIDRÓLISIS CON ÁCIDO DILUIDO", que presenta la C. MARIA GUADALUPE CRUZ FLORES, con No. Control 09280120, pasante de la carrera de INGENIERÍA QUÍMICA; para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesarias para proceder a la impresión de este.

A T E N T A M E N T E

"Educación, integridad y ciencia"



DRA. MARIA DEL CARMEN CARREÑO LEÓN
ASESOR



CO- ASESOR

DR. FREDY CUELLAR ROBLES
REVISOR

DR. NICOLÁS FLORES ALAMO
REVISOR

MFMQ/stt



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7206
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00
e-mail: info@toluca.tecnm.mx, www.toluca.tecnm.mx



Número de registro: RFEIL-072
Fecha de inicio: 2017-04-10
Término de la certificación:





EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Metepec, Edo. de México, **12/noviembre/2019**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TRABAJO PROFESIONAL

C. MARIA GUADALUPE CRUZ FLORES
PASANTE DE LA CARRERA DE
INGENIERÍA QUÍMICA

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica, dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó, con respecto a su trabajo profesional en la OPCIÓN I: TESIS PROFESIONAL, con el tema denominado: "PRODUCCIÓN DE AZUCARES REDUCTORES A PARTIR DE LOS RESIDUOS DE LA AVENA MEDIANTE HIDRÓLISIS CON ÁCIDO DILUIDO". La División de Estudios Profesionales concede su autorización para que proceda la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

"Educación, integridad y ciencia"


ING. MIGUEL ÁNGEL TERRAZAS MAGAÑA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
PROFESIONALES



MATM*mppd*



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección 1017221-2087205, Subd. Académica 2087207



AGRADECIMIENTOS

Antes que nada agradecer a **DIOS** porque me dio la fuerza necesaria para poder llegar hasta donde estoy y así poder lograr uno de mis objetivos que es obtener el título profesional de ingeniera química.

A mis **PADRES** que a lo largo de mi vida nunca han dejado de apoyarme a pesar de que he cometido demasiados errores nunca han dejado de confiar y creer en mí y siempre me han brindado su mano para una nueva oportunidad de seguir adelante.

PAPÁ, MAMÁ todo o que soy y lo que tengo en esta vida es gracias a ustedes nunca me han negado nada y siempre me han llevado por el camino del bien, jamás dejaré de darle gracias a Dios por haberme dado a ustedes como padres. Este logro es completamente dedicado a ustedes, ahora puedo llamarme ingeniera por mi esfuerzo y gracias a su apoyo.

A mi **HERMANO**, Checo ya que a pesar de ser el hermano menor siempre ha sido un ejemplo y guía para mí. Gracias por el apoyo, comprensión, consejos y regaños de siempre. Gracias por estar siempre en los momentos importantes de mi vida.

A mi mejor amiga y compañera de tesis **ARGELIA** ya que sin ti este logro para ambas no hubiese sido posible, fuiste parte de mi motivación para realizarlo. Gracias porque a lo largo de este tiempo todas las veces que quise renunciar siempre me motivaste a seguir hasta el final. **FELICIDADES** amiga, ¡Lo logramos!

A la **DRA. MARIA DEL CARMEN CARREÑO DE LEÓN** y **DR. NICOLÁS FLORES ÁLAMO** y maestro **JULIO CÉSAR HERNÁNDEZ GÓMORA** por su calidad de docentes para guiarme, por sus enseñanzas, tiempo y paciencia hacia mí. Gracias por aceptarme y ayudarme a que se realizara esta tesis.

RESUMEN

La hidrólisis ácida de los materiales lignocelulósicos ha sido la tecnología más utilizada para la obtención de azúcares reductores. En este trabajo se realizó el proceso de obtención de azúcares reductores a partir del bagazo de avena utilizando tres ácidos diferentes HCl, H₂SO₄ y H₃PO₄ diluidos a la misma concentración de 2.21 M, y se analizó la influencia de dos variables independientes, el tiempo de reacción y la temperatura de hidrólisis.

La determinación cuantitativa de azúcares reductores se realizó por Espectrofotometría de UV-VIS por el método del ácido 3,5- dinitrosalisílico (DNS), usando glucosa como azúcar estándar. Así mismo, se desarrolló un estudio cinético y termodinámico para encontrar las mejores condiciones de hidrólisis, basado en el modelo cinético de Saeman considerando dos etapas, la primera asociada a la producción de azúcares (k_1) y la segunda a la descomposición de los mismos (k_2).

Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), en las micrografías se observaron partículas fibrosas de forma irregular, observando que el ácido sulfúrico, que mostró la mayor producción de azúcares reductores fue el que tuvo cambios morfológicos drásticos. La Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS),mostró que los elementos en mayor proporción fueron C, O, Al, K y Si, seguido de los elementos Cl y Ca y la Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) permitió identificar los principales grupos funcionales y los cambios que suceden en la degradación de la celulosa y hemicelulosa presente en la avena.

La energía de activación para la hidrólisis con H₂SO₄ fue de 69.33 KJ/mol, $\Delta H=66.23$ KJ/mol, $\Delta S= -139.28$ J/mol, $\Delta G=118.14$ KJ/mol. Las condiciones óptimas de hidrólisis fueron: tiempo de reacción 90 minutos, temperatura 110 °C, ácido sulfúrico, alcanzando un rendimiento de 37.81 g de azúcar /100 g de avena.

ÍNDICE

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS	3
1.1 Residuos agrícolas	3
1.2 Biomasa lignocelulósica	3
1.3 Tratamientos de la lignocelulosa	5
1.3.1 Tipos de pre-tratamiento	6
1.4 Producción de azúcares mediante hidrólisis ácida.....	10
1.5 Factor de Severidad Combinado	10
1.6 Modelos cinéticos para la hidrólisis ácida.....	11
1.7 Principio de funcionamiento de la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	12
1.8 Principio de funcionamiento de la microscopía electrónica de barrido (MEB).....	13
2. METODOLOGÍA	14
2.1 Obtención y caracterización del bagazo de avena	15
2.1.1 Extracción de intermediarios orgánicos	15
2.1.2 Determinación de holocelulosa.....	16
2.1.3 Determinación de lignina.....	16
2.2 Hidrólisis ácida	17
2.3 Análisis del hidrolizado	18
2.3.1 Determinación de furfural.....	18
2.3.2 Determinación de azúcares reductores	18

2.3.3 Determinación de Factor de severidad combinado (FSC)	19
2.3.4 Estudio cinético y termodinámico de la hidrólisis ácida	19
2.4 Análisis del sólido hidrolizado	21
2.4.1 Análisis por MEB	21
2.4.2 Análisis por FTIR	21
3. RESULTADOS	22
3.1 Caracterización del bagazo de avena	22
3.2 Hidrólisis ácida del bagazo de avena	22
3.2.1 Producción de azúcares reductores	22
3.2.2 Producción de furfural	24
3.2.3 Efecto del FSC sobre la producción de azúcares	26
3.2.4 Efecto del FSC sobre la producción de furfural	27
3.2.5 Estudio cinético y termodinámico	28
3.2.6 Análisis MEB y EDS del bagazo de avena antes y después del tratamiento ácido	32
3.2.7 Análisis FTIR del bagazo de avena antes y después del tratamiento ácido	34
4. CONCLUSIONES.....	37
5. FUENTES DE CONSULTA.....	38

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 Esquema de productos obtenidos a partir de las diferentes fracciones de la biomasa lignocelulósica	4
Figura 2.1 Metodología establecida para el trabajo de investigación	14
Figura 2.2 Reducción del ácido 3-5 dinitrosalisílico para la cuantificación de azúcares	18
Figura 3.1 Producción de azúcares reductores a partir de a) HCl, b) H ₂ SO ₄ y c) H ₃ PO ₄ a las tres temperaturas de operación 90,100 y 110 °C	24
Figura 3.2 Producción de furfural a partir de a) HCl, b) H ₂ SO ₄ y c) H ₃ PO ₄ a las tres temperaturas de operación 90,100 y 110 °C	25
Figura 3.3 Producción de azúcares reductores a partir de la avena en función del FSC a) HCl, b) H ₂ SO ₄ y c) H ₃ PO ₄ a las tres temperaturas de operación 90,100 y 110 °C	26
Figura 3.4 Producción de furfural a partir de la avena en función del FSC a) HCl, b) H ₂ SO ₄ y c) H ₃ PO ₄ a las tres temperaturas de operación 90,100 y 110 °C.....	28
Figura 3.5 Datos experimentales de la producción de azúcares a partir del bagazo de avena mediante hidrólisis con a) HCl, b) H ₂ SO ₄ y c) H ₃ PO ₄ ajustados el modelo cinético de Saeman	29
Figura 3.6 Micrografías del bagazo de avena a) antes del tratamiento y después de la hidrólisis a 110 °C y 300 minutos utilizando b) HCl c) H ₂ SO ₄ y d) H ₃ PO ₄ a una magnificación de 100 X	33
Figura 3.7 Espectro FTIR para la avena antes (S/H) y después del proceso de hidrólisis ácida	35

INTRODUCCIÓN

El cultivo de avena (*Avena sativa* L.) destaca en México como una fuente importante de alimento para la industria pecuaria; cerca de 80% de la producción nacional se destina para consumo como forraje verde, henificado y grano forrajero como forraje, el otro 20% se considera ya material de residuo, el cual podemos considerar como residuo orgánico agrícola (Espitia *et al.*, 2012).

Los residuos sólidos de cualquier origen siguen siendo un problema no solamente ambiental, sino también económico y social, ya que tanto consumidores como productores asumen costos y consecuencias de la disposición final de dichos residuos por su cantidad, usualmente los residuos agrícolas son dispuestos en rellenos sanitarios o en tiraderos a cielo abierto, contribuyendo a la contaminación atmosférica por la generación de gases de efecto invernadero derivados de la actividad microbiana, siendo el CH₄ el más dañino, ya que tiene un potencial de calentamiento global de entre 72 y 105 veces superior al CO₂ (Dióxido de carbono) (Howarth, 2009).

Actualmente el mundo está en crisis de materias primas, particularmente hablando, el sector energético se desenvuelve en la explotación de recursos no renovables y por lo tanto finitos. Los desechos agrícolas son residuos que se generan a gran escala y que necesitan de nuevas alternativas de aprovechamiento. Por lo que es necesaria la búsqueda y utilización de nuevas fuentes de recursos y productos químicos, y una solución es el uso de esta biomasa y en particular la biomasa lignocelulósica.

La lignocelulosa es el principal componente de la pared celular de los residuos agrícolas, esta biomasa es la más prometedora para solucionar los problemas actuales de energía y materias primas. La biomasa lignocelulósica mediante tratamientos de hidrólisis ácida permite obtener etanol (biocombustible o bioetanol) susceptible de uso como combustible para vehículos de transporte y otros

subproductos valorizables.

El presente trabajo tiene como objetivo primordial recolectar, caracterizar y evaluar la producción de azúcares reductores mediante la hidrólisis ácida del bagazo de avena, así como determinar los parámetros cinéticos y termodinámicos de la hidrólisis ácida, empleando como base hipotética que el tipo de ácido utilizado para la producción de azúcares a la misma concentración molar, tiene un impacto diferente sobre los residuos de la avena, además de que un incremento en la temperatura del ácido y en el tiempo de reacción favorece la producción tanto de azúcares reductores como de furfural.

El presente trabajo está conformado por tres apartados, en el primero se presentan los fundamentos relacionados con la recuperación de azúcares a partir de biomasa lignocelulósica, los antecedentes y la cinética de la hidrólisis ácida, el apartado dos muestra la metodología utilizada para la producción de azúcares. Finalmente, el apartado tres muestra los resultados obtenidos y la discusión de los mismos.

1. FUNDAMENTOS

1.1 Residuos agrícolas

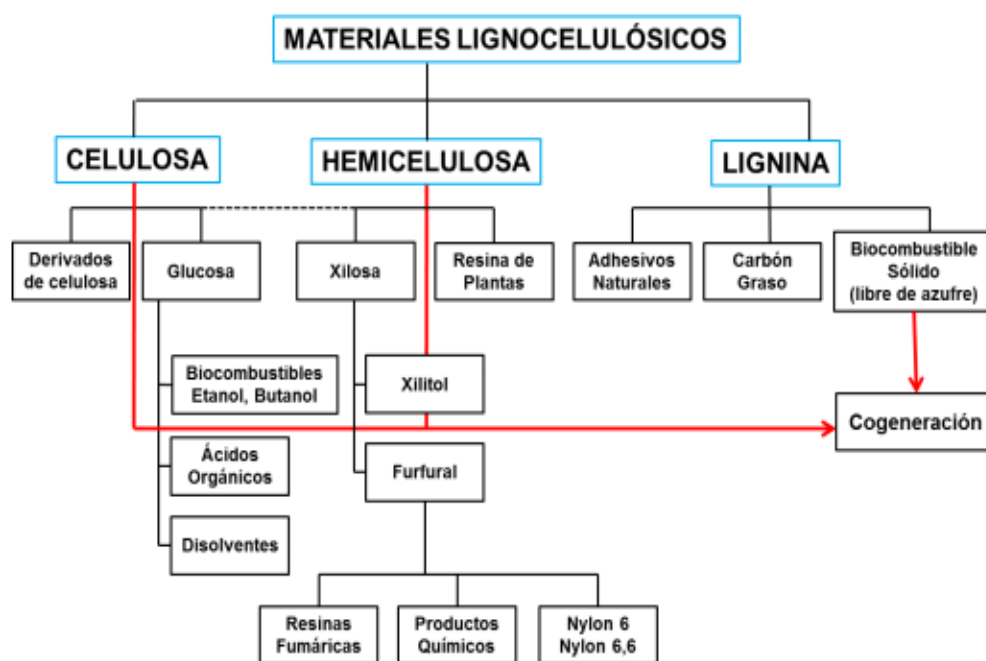
Los residuos agrícolas, son los residuos generados en el entorno natural y lo integran un grupo heterogéneo de productos compuestos por las plantas, o parte de ellas, también comprende los residuos de los animales generados en las explotaciones ganaderas intensivas. Como consecuencia de la actividad agrícola, se genera una gran cantidad de residuos. Algunos como raíces, hojas o frutos se descomponen y se integran en el suelo mejorando las propiedades agronómicas del suelo cultivado. Otros residuos integrados por tallos y, en general, por la parte aérea de la planta, se aprovechan en ganadería e industria. Por último, se producen algunos residuos que no se aprovechan en la zona en que son generados, y que es preciso eliminar para facilitar las labores agrícolas (Cuadros, 2017).

Los residuos agrícolas presentan los inconvenientes derivados de su producción limitada en cuanto a cantidad y período de su producción durante el año, así como de la dispersión con la que se encuentran. Presentan, sin embargo, las siguientes ventajas: facilidad de delignificación, accesibilidad de sus carbohidratos, no presentan glucómananos. Su fracción hemicelulósica está relacionada con el xilano y es, por tanto, más susceptible de extracción alcalina e hidrólisis ácida que la celulosa y puede ser eliminada con facilidad en caso de ser conveniente (Martin *et al.*, 2009).

1.2 Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica es una matriz compuesta principalmente por ésteres extraíbles, proteínas, carbohidratos, celulosa, hemicelulosa, lignina y material mineral. Es un heteropolímero complejo y el componente estructural de las plantas. Se encuentra en residuos agrícolas, industriales, forestales, municipales, pastos de crecimiento rápido, material vegetal del mar y biomasa proveniente de zonas semiáridas. La energía almacenada en sus componentes, hacen de la lignocelulosa un compuesto con un enorme potencial biotecnológico. La celulosa, hemicelulosa y la lignina forman estructuras llamadas microfibrillas, organizadas en macrofibras que regulan la estabilidad de la pared celular de las plantas (Arellano, 2015).

Para un mejor entendimiento de lo que es la biomasa lignocelulósica y poder aprovecharla, se debe de conocer cuáles son los componentes principales en las paredes celulares, en la figura 1.1 se muestra el esquema de productos que se pueden obtener a partir de las diferentes fracciones de la biomasa lignocelulósica (Morales,2015).



Fuente: Álvarez, 2012

Figura 1.1. Esquema de productos obtenidos a partir de las diferentes fracciones de la biomasa lignocelulósica

a) Celulosa

La celulosa está compuesta por subunidades de D-glucosa unidas por un enlace glucosídico β 1-4. La celulosa en una planta se compone de piezas con una estructura cristalina. Las capas de celulosa se juntan y forman las llamadas fibrillas de celulosa o paquetes de celulosa, estas fibrillas de celulosa son en su mayoría independientes y están débilmente unidas entre sí a través de puentes de hidrógeno (Cortés, 2014).

a) Hemicelulosa

La hemicelulosa está compuesta por polímeros de diferentes azúcares con cadenas más cortas y ramificadas, lo que la hace más amorfa y más fácil de hidrolizar en sus azúcares constituyentes en comparación con la celulosa. En estado natural tiene un grado de polimerización que no excede a los 200 monómeros. Su papel es suministrar la unión entre la lignina y la celulosa para proporcionar rigidez a la pared celular y son insolubles en agua. Los monosacáridos principales que se encuentran en las hemicelulosas son glucosa, manosa y galactosa que son hexosas y xilosa y arabinosa que son pentosas (Domínguez *et al.*, 2011).

a) Lignina

La lignina se encuentra en la biomasa entre un 10 y 30 % dependiendo de la especie vegetal. Detrás de celulosa y hemicelulosa, es el tercer biopolímero más abundante en la tierra. Se encuentra principalmente en la lámina media de la pared celular y en las capas de la pared celular formando junto con la hemicelulosa una matriz alrededor de las microfibras de la celulosa (Vázquez, 2015).

1.3 Tratamientos de la lignocelulosa

Para poder procesar adecuadamente los materiales lignocelulósicos es necesario someterlos a pretratamientos para poder favorecer la hidrólisis de la celulosa. La lignocelulosa es altamente resistente a la hidrólisis, ya que el conjunto de celulosa, hemicelulosa y lignina, están unidos entre sí por enlaces covalentes, diversos puentes intermoleculares y fuerzas de van der Waals. El fin de someter a pretratamientos al material vegetal es facilitar la hidrólisis principalmente de la celulosa ya que la conformación natural, llamada cristalina, es muy resistente a la hidrólisis. Los pretratamientos promueven la generación de regiones amorfas en la celulosa las cuales son más susceptibles a la hidrólisis (Kumar *et al.*, 2008).

Existen diversos procesos para llegar al mismo fin, uno de estos procesos es el tratamiento mecánico en el cual el material lignocelulósico se somete a un proceso de molienda para lograr

la reducción del tamaño de partícula y la cristalinidad; aumentando el área de la superficie, reduciendo el grado de polimerización y facilitando un aumento en la velocidad del tratamiento de hidrólisis debido a que se reduce el tiempo de digestión en un rango de un 23 a 59 %; pero en función al rendimiento total de la etapa de hidrólisis solo se logra de un 5 a 25% de rendimiento; dependiendo de la biomasa a utilizar, y el tiempo de molienda empleada para la reducción del tamaño de partícula (Sugimoto *et al.*, 2008).

Otro tipo de pre-tratamiento es el térmico, donde la biomasa lignocelulósica se calienta. Si la temperatura aumenta por encima de 150-180 °C, partes de la biomasa lignocelulósica como la hemicelulosa y poco después la lignina, comenzarán a solubilizarse dejando a la celulosa más expuesta para ser hidrolizada. Pasando los 180 °C se produce una reacción exotérmica, que solubiliza a la hemicelulosa favoreciendo formación de ácidos que pueden catalizar a la hidrólisis (Yu *et al.*, 2007).

También se utilizan tratamientos ácidos y alcalinos, los cuales promueven de la misma forma, la solubilización de la lignina y principalmente la hemicelulosa, teniendo como mismo propósito el del tratamiento térmico. En ocasiones se puede optar por tratamientos oxidativos, con la adición de agentes oxidantes como ácido peracético, peróxido de hidrógeno u ozono, con el objetivo de afectar a la lignina y hemicelulosa y promover la accesibilidad a la celulosa para su hidrólisis. A excepción de los tratamientos mecánicos, los tratamientos químicos (ácidos, álcalis u oxidación) se pueden combinar con los térmicos para poder aumentar la susceptibilidad de la celulosa durante la hidrólisis (Zeeman, 2009).

1.3.1 Tipos de pre-tratamiento

Los métodos de pre-tratamiento pueden ser clasificados en físicos, químicos, biológicos y combinados. Estos últimos han tomado gran relevancia durante los últimos años debido a su alta eficiencia, sin embargo, los costos de operación son un impedimento para su aplicación industrial (Ballesteros, 2000).

a) **Pre-tratamientos físicos:** se refiere a aquellos métodos que no usan químicos o microorganismos durante el proceso de pretratamiento. El pre-tratamiento físico puede aumentar el área de superficie accesible y el tamaño de los poros, y disminuir la cristalinidad y los grados de polimerización de la celulosa. Los principales tratamientos físicos son los mecánicos, irradiación, explosión de vapor, explosión de fibra de amoniaco, explosión con dióxido de carbono (CO₂) y pirolisis por impulsos de campo eléctrico los cuales son utilizados para mejorar la biodegradabilidad de los residuos orgánicos (Tahezadeh *et al.*, 2008).

Explosión con CO₂

Es un tratamiento similar al de explosión por vapor y explosión de fibra de amoniaco. Se utiliza esta metodología con CO₂ supercrítico porque requiera de menor temperatura y un gasto menor que con la explosión de amoniaco. Esta temperatura más baja impide que se produzca la descomposición de monosacáridos (Morales, 2015).

b) **Pre-tratamientos químicos:** dentro de los pre-tratamientos químicos se encuentran el ácido y el alcalino, los cuales son abordados a continuación.

Pre-tratamiento alcalino. Los pre-tratamientos alcalinos son realizados mediante el uso de bases tales como hidróxido de sodio, potasio, calcio y amonio, los cuales son eficaces en la alteración de la estructura de la lignina, por lo tanto aumenta la accesibilidad enzimática a la celulosa y hemicelulosa y aumenta el tamaño del poro lo que facilita la difusión de las enzimas hidrolíticas. Suelen llevarse a cabo con NaOH al 8-12% (p/p), en el rango de 80-120°C y durante 30-60 minutos. Presentan algunas desventajas como son las pérdidas inevitables de un 30 a un 35% de la materia seca inicial (Reséndiz *et al.*, 2018).

Pre-tratamiento ácido. Involucra la adición de ácidos diluidos o concentrados a la biomasa en proceso catalizados por temperatura. Dicho tratamiento puede realizarse a temperatura baja y alta, el proceso a alta concentración de ácido presenta algunas ventajas sobre el proceso con ácido diluido, tales como mayor índice de depolimerización de carbohidratos,

mínima formación de inhibidores y la no restricción para el uso de biomasa, sin embargo, las condiciones de operación deben ser controladas a fin de evitar corrosión (Cao *et al.*, 2018).

El tratamiento con ácido diluido es uno de los métodos más utilizados en la pre-hidrólisis de lignocelulosa siendo el ácido sulfúrico y el fosfórico los más empleados, este último presenta algunas ventajas como son su baja toxicidad, baja corrosión y bajo costo, además de que los productos derivados de su neutralización pueden ser aprovechados. La principal desventaja del tratamiento con ácido diluido es la descomposición térmica de hexosas y pentosas que da como resultado la formación de furfural e hidroximetil furfural, sustancias que inhiben la actividad metabólica de los microorganismos (Lenihan *et al.*, 2010).

Los pre-tratamientos con ácido sulfúrico diluido se hacen en proporción del 1 al 3 %v/v en relación a la biomasa lignocelulósica seca. Las temperaturas y los tiempos de pretratamiento varían según las técnicas utilizadas. El objetivo de este pretratamiento es aumentar la superficie de la celulosa accesible a las enzimas, gracias a la extracción de la fracción hemicelulósica. Sin embargo, tienen poco efecto sobre el grado de cristalinidad de la celulosa (Sánchez *et al.*, 2018).

c) Pre-tratamientos biológicos: Los pre tratamientos biológicos han sido principalmente probados con hongos que degradan la lignina y la celulosa, y en menor medida la hemicelulosa. En este tratamiento el material lignocelulósico se somete a la acción de determinados microorganismos, como los hongos de podredumbre blanca o marrón, siendo los hongos blancos los más efectivos. Los hongos excretan enzimas lignolíticas, tales como la lignina peroxidasa y lacasa. La biomasa es inoculada a temperatura ambiente junto con el hongo, y mantenida por varias semanas durante el pre tratamiento. Durante ese tiempo la celulosa y la hemicelulosa pueden ser degradadas conjuntamente con la lignina (Isroi, 2011).

En la tabla 1.1 se muestran las ventajas y desventajas de los diferentes procesos de pretratamientos para la biomasa lignocelulósica.

Tabla 1.1 Ventajas y desventajas de los procesos de pretratamiento de la biomasa lignocelulósica.

Procesos de Pre tratamiento	Ventajas	Desventajas
Tratamientos físicos		
Fragmentación Mecánica y Pirolisis	• Reduce la cristalinidad de la celulosa.	• Mayor consumo de energía de la que se puede obtener de la biomasa.
Explosión de vapor	• Degradación de la hemicelulosa, y transformación de la lignina. • Costo efectivo.	• Destrucción de una porción de fracción de Xilano. • Ruptura incompleta de la lignina. • Generación de compuestos inhibidores de microorganismos.
Explosión de fibra de amoniaco	• Aumenta la superficie de acceso. Costo efectivo. • No forma compuestos inhibidores para las etapas siguientes.	• No es suficiente para biomasa con alto contenido en lignina.
Explosión con CO ₂	• Reduce el contenido de lignina. • No produce residuos tóxicos.	• No es eficiente para biomasa con alto contenido en lignina.
Pirolisis por impulsos de campo eléctrico	• Obtención de productos gaseosos y líquidos en condiciones ambientales. • Altera las células vegetales • Requiere un equipamiento simple.	• Temperatura elevada • Producción de ceniza. • El proceso está todavía en desarrollo.
Tratamientos químicos		
Hidrólisis ácida	• Hidroliza la hemicelulosa a xilosa y otros azúcares. • Altera la estructura de la lignina.	• Corrosión del equipo • Formación de sustancias tóxicas. • Alto costo.
Hidrólisis alcalina	• Elimina la hemicelulosa y la lignina; aumenta la superficie del acceso.	• Requiere largos tiempos de residencia. • Formación de sales irrecuperables y que se incorporan a la biomasa.
Tratamientos biológicos		
Biológicos	• Degrada la lignina y la hemicelulosa • Requiere poca energía.	• Hidrólisis lenta.

Fuente: Vázquez, 2015

1.4 Producción de azúcares mediante hidrólisis ácida

La producción de azúcares a partir de biomasa lignocelulósica ha sido estudiada durante los últimos años. De acuerdo con Chandler *et al.* (2012), quienes estudiaron la hidrólisis del bagazo de caña de azúcar, la temperatura tiene un efecto significativo sobre la producción de azúcares reductores, además observaron la presencia de furfural, hidroximetil furfural, ácido acético y compuestos fenólicos a partir de reacciones de degradación asociadas tanto a pentosas como a hexosas derivadas de la hidrólisis de la hemicelulosa y la celulosa respectivamente. La conversión total de azúcares reductores, expresados como glucosa fue de 306,07 g/kg de bagazo seco.

Lenihan *et al.* (2010), estudiaron el efecto de la temperatura y de la concentración del ácido sobre la producción de azúcares a partir de cáscara de papa, concluyendo que un incremento en la concentración del ácido favorece a la producción de azúcares, mientras que un aumento en la temperatura, incrementa la descomposición térmica de los azúcares.

1.5 Factor de severidad combinado

El Factor de Severidad Combinado (FSC) se define como el efecto combinado de la temperatura, acidez y tiempo de reacción en el tratamiento ácido. El FSC puede determinarse aplicando un cociente entre la cantidad total de azúcares y los inhibidores presentes en un hidrolizado, sin embargo anteriormente se ha propuesto una expresión matemática que correlaciona a las tres variables principales del proceso de hidrólisis; temperatura, pH y tiempo de reacción, dentro de un único valor. El FSC parte del concepto de severidad propuesto para los tratamientos por explosión de vapor, sin embargo, se ha adaptado y utilizado en los tratamientos ácidos involucrando el efecto del pH. El FSC puede determinarse mediante la Ecuación 1.1 (Pappas *et al.*, 2014).

$$FSC = \log \left[te^{\left(\frac{T-100}{14.75}\right)} \right] - pH \quad \text{Ec.1.1}$$

En donde, t es el tiempo de contacto en minutos, T es la temperatura de operación, 100 la temperatura de referencia expresada en °C y pH el valor obtenido en el hidrolizado al término de la hidrólisis.

1.6 Modelos cinéticos para la hidrólisis ácida

Los modelos propuestos en la literatura utilizan reacciones pseudo-homogéneas irreversibles de primer orden. En 1945, Saeman propuso un modelo cinético considerando dos etapas, la primera asociada a la producción de azúcares (k_1) y la segunda a la descomposición de los mismos (k_2). La Ecuación 1.2 muestra el modelo propuesto por Saeman.

$$M = \left[\frac{K_1 P_0}{K_2 - K_1} \right] (e^{-K_1 t} - e^{K_2 t}) \quad \text{Ec. 1.2}$$

Donde M es la concentración del monómero, P_0 es la concentración del polímero, ambas pueden expresarse en términos de g/L o g azúcar / g sustrato y k_1 y k_2 tienen ambas unidades recíprocas de tiempo (min^{-1}).

Un modelo alternativo llamado el modelo de dos fracciones se usa a menudo para describir la reacción cinética y se prueba contra el modelo de Saeman. Este modelo considera que solo reacciona una fracción del polímero. Esta se llama la fracción rápida, y la fracción que no reacciona o reacciona lentamente se llama fracción lenta. La relación entre ellas es el parámetro α . La Ecuación 1.3 muestra el modelo de dos fracciones (Lenihan *et al.* 2010).

$$M = \alpha \left[\frac{K_1 P_0}{K_2 - K_1} \right] (e^{-K_1 t} - e^{K_2 t}) \quad \text{Ec. 1.3}$$

Cuando los datos experimentales no muestran la etapa de deshidratación térmica de los azúcares, el modelo de Saeman puede reducirse a la ecuación cinética de primer orden, la cual se muestra en la Ecuación 1.4.

$$M = P_0(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Ec.1.4}$$

En donde M es la concentración de azúcares reductores (g de azúcar / 100 g de materia prima), P_0 la concentración inicial de holocelulosa (g de holocelulosa / 100 g de materia prima), t el tiempo de contacto (min) y k_1 la constante cinética (min^{-1}).

1.7 Principio de funcionamiento de la Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia FTIR es el método por el cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio. La IR se basa en que las moléculas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias (modos normales vibracionales). O sea que, una molécula puede absorber la energía de fotones en el rango energético de IR en el caso en que exista una diferencia en el momento bipolar de la molécula mientras ocurre un movimiento vibracional rotacional y cuando la frecuencia asociada con la radiación resuena con el movimiento vibracional (Piqué *et al.*, 2012).

La región infrarroja consta de tres regiones según el rango de longitud de onda: infrarrojo cercano (780-2500 nm o 12800-4000 cm^{-1}), infrarrojo medio (2500-25,000 nm o 4000–400 cm^{-1}) e infrarrojo lejano (25,000-1000,000 nm o 400-10 cm^{-1}). La espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) es un método eficiente para estudiar la cristalinidad y la formación de enlaces de hidrógeno en la celulosa amorfa. La estructura especialmente ordenada de celulosa en el sistema de fibras, o la distribución de la orientación de la celulosa, también se puede estudiar por esta técnica (Miller, 2001).

1.8 Principio de funcionamiento de la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica para estudiar la superficie de los sólidos, con una mayor resolución y profundidad, razones por las cuales esta técnica nos da una impresión tridimensional real. Su funcionamiento se basa en un haz de electrones que barre la superficie de la muestra y genera una imagen punto a punto de ella, proporcionando información directa de las estructuras que oscilan entre 0.2 y 200 nm (Vilchis, 2013).

2. METODOLOGÍA

La metodología general del presente trabajo se muestra en la Figura 2.1.

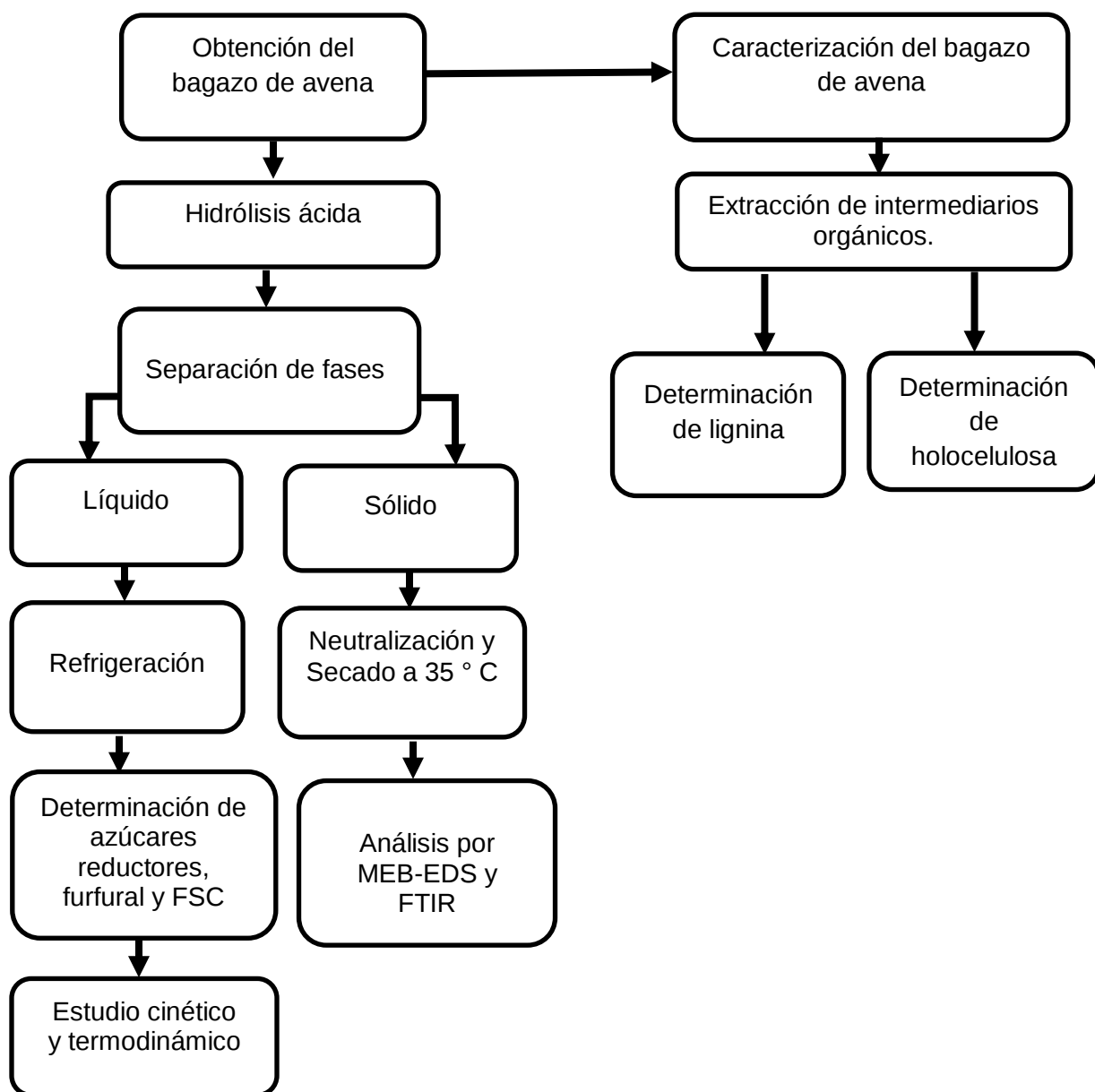


Figura 2.1 Metodología establecida para el trabajo de investigación

2.1 Obtención y caracterización del bagazo de avena

El bagazo de avena utilizado en el presente trabajo se obtuvo de cultivos que no tuvieron contacto con fertilizantes químicos y plaguicidas. El bagazo de avena se secó a temperatura ambiente, se trituró y se tamizó recuperando las partículas menores a 250 μm para determinar su contenido de holocelulosa y lignina. Para determinar los principales grupos funcionales, el bagazo de avena se analizó mediante FTIR. El análisis de la morfología y de la composición elemental se llevó a cabo en un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) utilizando bajo vacío y diferentes aumentos. La remoción de los compuestos interferentes conocidos como extractivos se realizó mediante una extracción sólido-líquido utilizando solventes polares (Etanol-Tolueno).

2.1.1 Extracción de intermediarios orgánicos

Para hacer la determinación de holocelulosa y lignina se eliminaron los compuestos intermediarios conocidos como extractivos. Los extractivos consisten de materiales que son solubles en solventes polares y su eliminación se hizo de acuerdo con el método estándar para la preparación de la madera libre de extraíbles ASTM D1105-56 reportado por (Colín *et al.*, 2007).

Se pesaron 9.5 gramos de bagazo de avena, utilizando papel filtro se fabricó un cartucho de extracción, posteriormente se colocaron los 9.5 gramos de bagazo de avena dentro del cartucho para ponerlo a reflujo en un extractor Soxhlet con 120 mL de una mezcla 1:2 etanol-tolueno (40-80 mL).

Al término de la extracción se secó el cartucho durante dos días en la estufa de circulación forzada a una temperatura de 40 °C, posteriormente se colocó el cartucho a reflujo con 120 mL de agua destilada hasta que no se observó coloración en el bulbo. Se secó en la estufa a 40 °C durante dos días.

2.1.2 Determinación de holocelulosa

En tres frascos diferentes, se pesó 1 gramo de muestra seca y libre de extractivos (M_1), en cada frasco se añadieron 0.3 gramos de clorito de sodio en 32 mL de agua destilada y dos gotas de ácido acético y la mezcla se colocó en agua a una temperatura de 75 °C durante 4 horas. Cada 30 minutos se agitaron los frascos y cada hora se le agregaron 0.32 gramos de clorito de sodio y 2 gotas de ácido acético. Transcurridas 4 horas los frascos se dejaron enfriar a temperatura ambiente, las muestras sometidas a reacción se filtraron utilizando papel filtro previamente pesado (M_3). El sólido remanente se lavó con 200 mL de agua destilada y 100 mL de acetona. El papel filtro se secó en una estufa a 40 °C durante 3 días, se colocó dentro de un desecador y posteriormente se pesó (M_2). La Ecuación 2.1 muestra el cálculo para la determinación del porcentaje de holocelulosa.

$$\%Hol = \frac{(M_3 - M_2)}{M_1} * 100 \quad \text{Ec.2.1}$$

Dónde:

%Hol: Porcentaje de holocelulosa

M_1 : Peso de la muestra seca en g

M_2 : Peso del papel filtro en g

M_3 : Peso del papel filtro y muestra después de secado en g

2.1.3 Determinación de lignina

La determinación de lignina se realizó de acuerdo al método ASTM D1106 – 56 reportado por Colín et al., 2007. Se pesaron triplicados de 1g de muestra seca y libre de extractivos (M_1) en un vaso de precipitado de 250 mL, 25 mL de una solución de ácido sulfúrico al 72% (v/v) y 2.5 mL de ácido bromhídrico al 40% (v/v) se agregaron a las muestras y estas se dejaron reposar durante 2 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se les agregaron 100 mL de agua destilada y se hirvieron las soluciones durante 5 minutos. La muestra contenida en el vaso de precipitado se filtró con papel filtro previamente pesado (M_2) y se lavó con agua destilada hasta

obtener un pH neutro. El sólido se secó en una estufa durante un periodo de 24 horas a 45 °C. La ecuación 2.2 presenta el cálculo para la determinación del porcentaje de lignina.

$$\%Lig = \frac{(M_3 - M_2)}{M_1} * 100 \quad \text{Ec. 2.2}$$

Dónde:

%Lig: Porcentaje de lignina

M₁: Peso de la muestra seca en g

M₂: Peso del papel filtro en g

M₃: Peso del papel filtro y muestra después de secado en g

2.2 Hidrólisis Ácida

La hidrólisis ácida se llevó a cabo con tres ácidos diferentes HCl, H₂SO₄ y H₃PO₄, a la concentración de 2.21 M y a las temperaturas de 90, 100 y 110 °C durante 300 minutos de tiempo de reacción.

Cada una de las muestras se preparó mezclando 1 g de bagazo de avena con 15 mL de solución ácida dentro de frascos viales de 25 mL, posteriormente los sistemas se colocaron en una estufa de recirculación forzada a la temperatura de operación deseada y se dejaron reaccionar, dos muestras se tomaron cada 30 minutos hasta llegar a los 300 minutos. Al término de la hidrólisis los sistemas se dejaron enfriar a temperatura ambiente, las fases se separaron mediante filtración y en la fase líquida (hidrolizado) se determinó el pH, FSC, furfural y contenido de azúcares reductores. La fase sólida se lavó con agua destilada caliente para remover el exceso de iones atribuidos al ácido, se secaron durante 24 horas a 35 °C y se caracterizaron mediante las técnicas de FTIR y MEB-EDS.

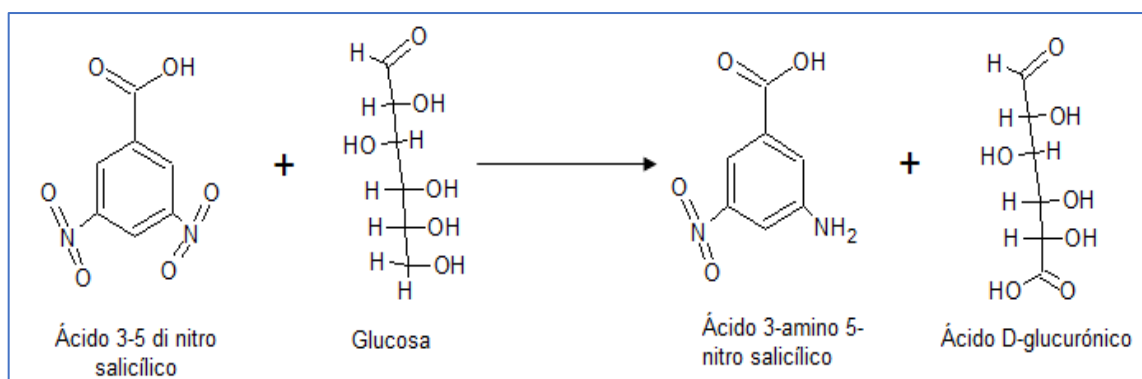
2.3 Análisis del hidrolizado

2.3.1 Determinación de Furfural

Las muestras empleadas para la determinación de furfural fueron los hidrolizados obtenidos en cada uno de los experimentos, los cuales se diluyeron 1:150 con agua destilada y se analizaron mediante espectroscopía UV-Vis a una longitud de onda de 277 nm. Se utilizó Furfural grado analítico para la curva de calibración.

2.3.2 Determinación de azúcares reductores

Para la cuantificación de azúcares reductores se utilizó el método del ácido 3-5 dinitro salicílico (DNS) reportado por Miller (1959), el cual de acuerdo con Chaplin (1986), se basa en la reducción del ácido 3-5 dinitro salicílico por los azúcares cíclicos que poseen un grupo carbonilo en su estructura (azúcar reductor) al ácido 3-amino 5-nitrosalicílico, cuya presencia puede detectarse por la lectura de absorbancia en la zona de 540 a 570 nm. La Figura 2.2 muestra la reacción redox llevada a cabo para la cuantificación de azúcares reductores mediante DNS.



Fuente Miller 1959

Figura 2.2 Reducción del ácido 3-5 dinitro salicílico para la cuantificación de azúcares

El reactivo DNS se preparó agregando 30 g de tartrato de sodio y potasio tetra-hidratado en una solución 1 M de NaOH, posteriormente se agregó 1 g de ácido dinitro salicílico, se aforó con agua destilada hasta un volumen final de 100 mL y se almacenó en ausencia de luz.

Las muestras empleadas para la determinación de azúcares reductores fueron los hidrolizados, de los cuales se tomaron 200 μL y se diluyeron con agua destilada hasta un volumen final de 3 mL.

En el caso del H_3PO_4 las alícuotas obtenidas se ajustaron a un pH superior a 8 con NaOH, el ajuste del pH se realizó solo para el H_3PO_4 debido a su carácter de ácido débil y triprótico a fin de evitar precipitación y decoloración del reactivo DNS.

Posteriormente se tomaron 500 μL del sobrenadante y se mezclaron en un tubo de vidrio de 12 mL con 500 μL de reactivo DNS. Los tubos se colocaron en baño María a 92°C durante 5 minutos, después se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se diluyeron con 10 mL de agua destilada. La absorbancia se determinó contra un blanco utilizando una longitud de onda de 540 nm mediante espectroscopia UV-VIS. Para la curva de calibración se utilizó glucosa como azúcar de referencia.

2.3.3 Determinación del Factor de Severidad Combinado (FSC)

Previo a la determinación del factor de severidad combinado se realizó la medición de pH a todos los hidrolizados utilizando un potenciómetro marca “Hanna HI2221”. La determinación del factor de severidad se calculó utilizando la Ecuación 1.1 previamente descrita.

2.3.4 Estudio cinético y termodinámico de la hidrólisis ácida

Los datos de la producción de azúcares obtenidos en cada uno de los experimentos se ajustaron al modelo cinético de Saeman descrito anteriormente en la Ecuación 1.2 utilizando una regresión no lineal en el software Origin 8.6.

Las constantes de velocidad obtenidas a partir del modelo cinético fueron utilizadas para el cálculo de los parámetros termodinámicos tales como la Energía de activación (E_a), Factor de frecuencia (A), cambio en la Entalpía (ΔH), cambio en la Entropía (ΔS) y Energía libre de Gibbs

(ΔG). Para el cálculo de la E_a y del A se utilizó la ecuación de Arrhenius, la forma exponencial y lineal de dicha ecuación se muestra en las Ecuaciones 2.3, 2.4.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Ec. 2.3}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Ec. 2.4}$$

Donde k es la constante cinética (min^{-1}), A el factor de frecuencia (min^{-1}), E_a la energía de activación (J mol^{-1}), R la constante de los gases ideales ($8.3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T la temperatura absoluta (K). Un gráfico que correlaciona a T^{-1} en el eje de las X y a $\ln k$ en el eje de las Y permite calcular los parámetros termodinámicos a partir de la pendiente; E_a/R y de la ordenada al origen; $\ln(A)$.

El cálculo de ΔH y de ΔS se realizó con ayuda de la ecuación de Eyring, cuya forma lineal se muestra en la Ecuación.2.5

$$\ln \left(\frac{k}{T} \right) = \ln \frac{k_B}{h_p} + \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Ec. 2.5}$$

Donde R y T tienen el mismo significado y unidades que en la ecuación de Arrhenius, k es la constante cinética (seg^{-1}), K_B la constante de Boltzmann ($1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), h_p la constante de Planck ($6.6261 \times 10^{-34} \text{ J seg}$), ΔS el cambio en la entropía ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y ΔH el cambio en la entalpía (J mol^{-1}). La gráfica de $\ln(k/T)$ en función de $1/(RT)$ permite calcular los valores de ΔS y de ΔH a partir de la ordenada al origen y de la pendiente de la línea recta respectivamente. Finalmente, ΔG se calculó a partir de la relación termodinámica mostrada en la Ecuación 2.6.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Ec. 2.6

2.4 Análisis del sólido hidrolizado

2.4.1 Análisis por MEB

Los cambios en la morfología del material atribuidos a la hidrólisis ácida se observaron con ayuda de un Microscopio Electrónico de Barrido marca “*Jeol JSM-6610LV*” con bajo vacío a 30 Pa y 20 KV sin baño de oro y sobre un soporte de carbón. La Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) se utilizó para determinar la composición elemental de las muestras de interés, en un espectrómetro marca Oxford Instruments con un cañón para EDS X-act.

2.4.2 Análisis por FTIR

Los residuos agrícolas antes y después de la hidrólisis ácida se secaron a 45°C durante 24 horas y estos se trituraron con ayuda de un mortero. Las muestras se analizaron en un espectrómetro FTIR marca “*Varian 640*” utilizando un rango espectral de 600 a 4000 cm⁻¹, 16 escaneos y una resolución de 4 cm⁻¹.

3. RESULTADOS

En el presente capítulo se discute la caracterización de los residuos de la avena antes y después de los tratamientos, la producción de azúcares reductores y furfural, así como la determinación de los parámetros cinéticos y termodinámicos del proceso.

3.1 Caracterización del bagazo de avena

El análisis realizado en la caracterización de la avena nos arroja que el componente con mayor contenido en la biomasa lignocelulósica de la misma es la holocelulosa con un porcentaje de 60.05 ± 1.22 y el componente que se encuentra en menor porcentaje es la lignina 33.25 ± 2.68 .

3.2 Hidrólisis ácida del bagazo de avena

La hidrólisis ácida del bagazo de avena se hizo utilizando tres ácidos diferentes HCl, H₂SO₄ y H₃PO₄ a la misma concentración de 2.21 M y a 3 temperaturas diferentes 90, 100 y 110°C.

3.2.1 Producción de azúcares reductores

La producción de azúcares reductores a partir del bagazo de avena se evaluó utilizando HCl, H₂SO₄ y H₃PO₄ a la misma concentración de 2.21 M y a tres temperaturas diferentes 90, 100 y 110 °C, la cual se muestra en la figura 3.1. Tanto para el HCl como para el H₂SO₄ se observa que la máxima producción de azúcares reductores fue obtenida a una temperatura de 110 °C, con un tiempo de reacción de 60 minutos para HCl y 90 minutos para H₂SO₄, la máxima producción de azúcar fue de 24.56 y 37.81 g de azúcar /100 g de avena respectivamente.

La producción de azúcares mediante hidrólisis ácida con HCl ha sido estudiada anteriormente por (Bustos *et al.*, 2003) quienes utilizaron bagazo de caña de azúcar como materia prima, reportando azúcares como xilosa, glucosa y arabinosa, observaron que el rendimiento a 300 minutos varió en un rango de 44.9-56.9 %. Reportaron que la concentración de xilosa más alta obtenida fue de 23.5 g/L en un experimento durante 40 min, que corresponde al 100.5% de la

concentración potencial. En experimentos realizados a 122 °C y 128 °C observaron que la concentración de xilosa alcanzó un valor máximo y luego disminuyó con el tiempo de reacción, lo que sugiere una reacción de descomposición, probablemente a furfural. Este comportamiento también fue observado en el presente trabajo, en la Figura 3.1 se puede ver que para los ácidos HCl y H₂SO₄ después de los 90-120 minutos de contacto, la producción de azúcar disminuyó, sugiriendo una descomposición térmica de los azúcares y una formación de otros compuestos tales como furfural y 5-hidroximetilfurfural, lo cual es similar a lo reportado anteriormente por Sinhg *et al.* (2013).

Para el caso del H₃PO₄ se observó que al igual que los otros ácidos, la mayor producción de azúcares se alcanzó a las mismas condiciones de temperatura (110 °C) con la diferencia de que para este ácido el tiempo de contacto fue más prolongado, 270 minutos. La máxima producción de azúcares para H₃PO₄ fue de 29.80 g de azúcar / 100 g de avena. La producción de azúcares por hidrólisis con ácido fosfórico mostró una estabilidad en las curvas, lo cual se puede asociar a la naturaleza del H₃PO₄ que es un ácido débil en comparación con el HCl y el H₂SO₄. La producción de azúcares más baja fue de 11.14 g de azúcar / 100 g de avena, corresponde al experimento realizado con H₃PO₄ después de 300 minutos, a la temperatura de 90 °C.

Se observó que para los tres ácidos a la temperatura de 90 °C la curva de producción de azúcares se estabilizó, esto sugiere que la descomposición de los azúcares a esta temperatura es lenta y por eso muestra esta tendencia.

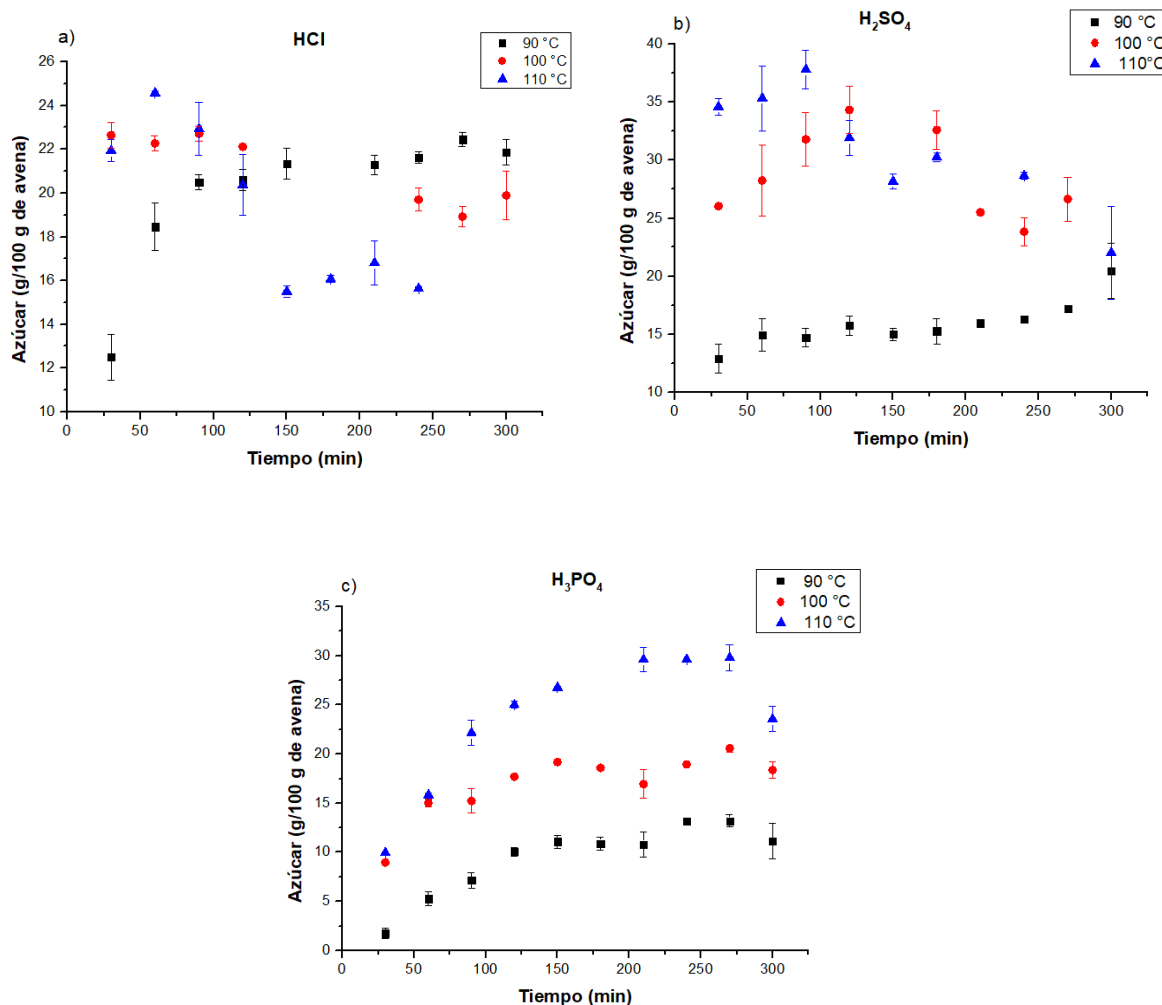


Figura 3.1 Producción de azúcares reductores a partir de a) HCl, b) H₂SO₄ y c) H₃PO₄ a las tres temperaturas de operación 90,100 y 110 °C

3.2.2 Producción de furfural

La máxima producción de furfural fue 1729.33 ppm obtenida para el experimento realizado con HCl después de 270 minutos y a una temperatura de 110 °C. La producción más baja fue de 283.57 ppm para el experimento con H₃PO₄ después de 300 minutos y a la temperatura de 90 °C. Se puede observar que en todos los casos el incremento en la producción de furfural va de la mano con el incremento de la temperatura y tiempos de reacción, siendo el HCl el que presenta los rendimientos más altos de furfural, pero bajos rendimientos de producción de azúcares reductores. Esto lo podemos asumir a que existe una degradación en los azúcares

por lo que es recomendable tiempos de reacción cortos y temperaturas no tan severas para una mayor recolección de azúcares reductores.

La generación de furfural, es derivado de la producción de azúcares (azúcar de 5 carbonos), a medida que se realiza la hidrólisis ácida se ataca químicamente no solo a la lignina, sino que también a los carbohidratos a distintas velocidades de reacción, por ello el tiempo al cual se alcanza la máxima producción de azúcares no es el mismo que para el furfural. La figura 3.2 muestra la producción de furfural a partir de los tres ácidos a las tres temperaturas.

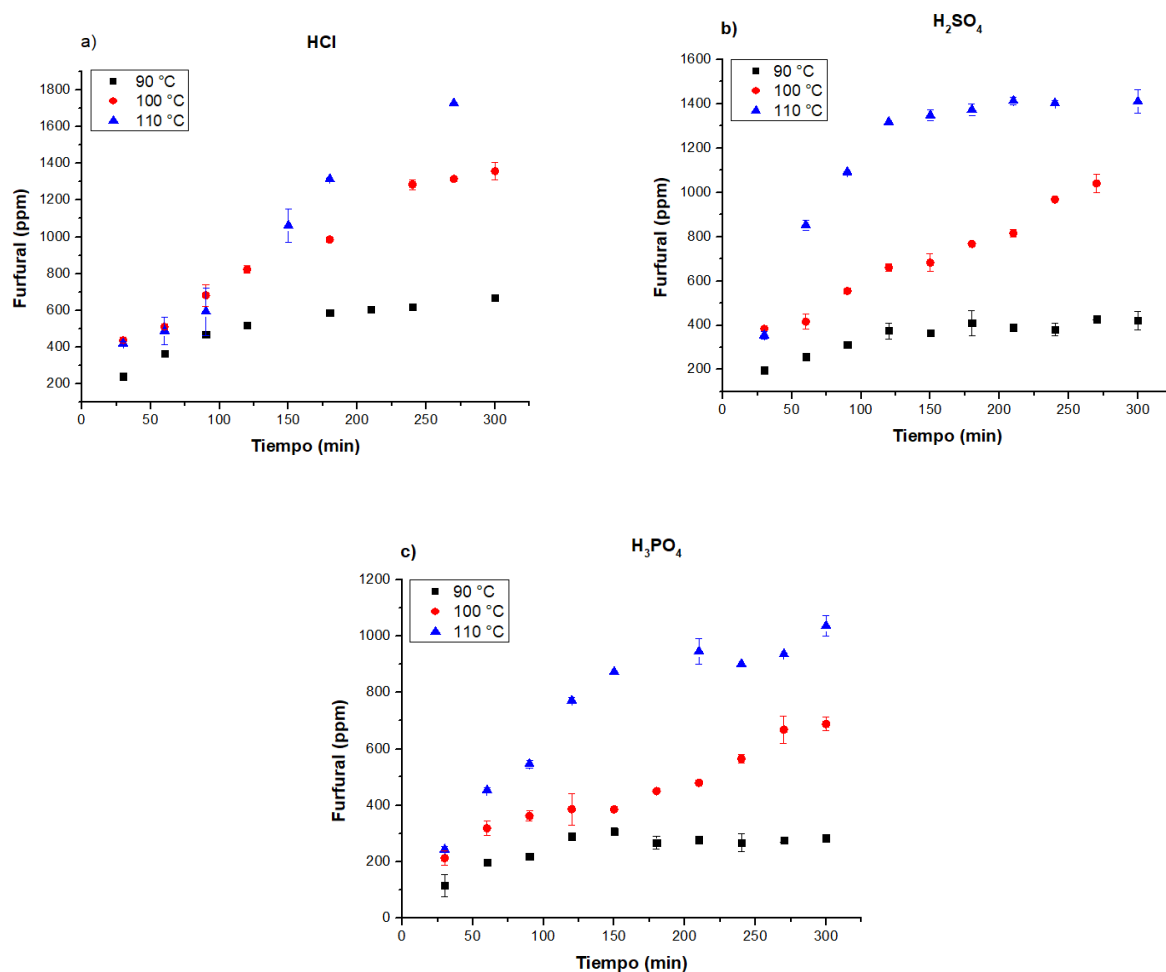


Figura 3.2 Producción de furfural a partir de a) HCl, b) H₂SO₄ y c) H₃PO₄ a las tres temperaturas de operación 90, 100 y 110 °C

3.2.3 Efecto del FSC sobre la producción de azúcares

El pH y el FSC se determinaron en cada uno de los hidrolizados para los tres ácidos. Los valores más altos del FSC fueron los obtenidos a la temperatura de 110 °C, se observó que los valores más altos también fueron los obtenidos para HCl, sin embargo no fue el ácido que presentó el mayor rendimiento en cuanto a la producción de azúcares, esto puede ser atribuido a las condiciones de hidrólisis, a la naturaleza del material lignocelulósico, la concentración del ácido y las temperaturas empleadas.

Los cambios ocurridos en el rendimiento de producción de azúcares están muy relacionados con la variación en los valores de FSC calculado en la fracción líquida, los cuales aumentan a medida que el tiempo de contacto y la temperatura incrementan.

A la temperatura de 110 °C, un incremento en el tiempo de contacto conduce a valores del FSC de alrededor de 2.4, 3.2 y 3.5 para H_3PO_4 , HCl y H_2SO_4 , respectivamente, éstos últimos dos dan lugar a fenómenos de degradación de los azúcares, disminuyendo por tanto el rendimiento de recuperación.

Los más altos rendimientos de azúcares reductores se presentan a valores de FSC más bajos, siendo el del H_2SO_4 (FSC =2.6) el que presenta un mayor rendimiento.

La tendencia más estable en función al FSC se presenta para la hidrólisis con H_3PO_4 debido a su calidad de ácido débil, ya que necesita condiciones más severas de reacción para que se pueda observar un aumento en la producción de azúcares.

En la figura 3.3 se muestra el FSC calculado para cada una de las temperaturas en función de la producción de azúcares.

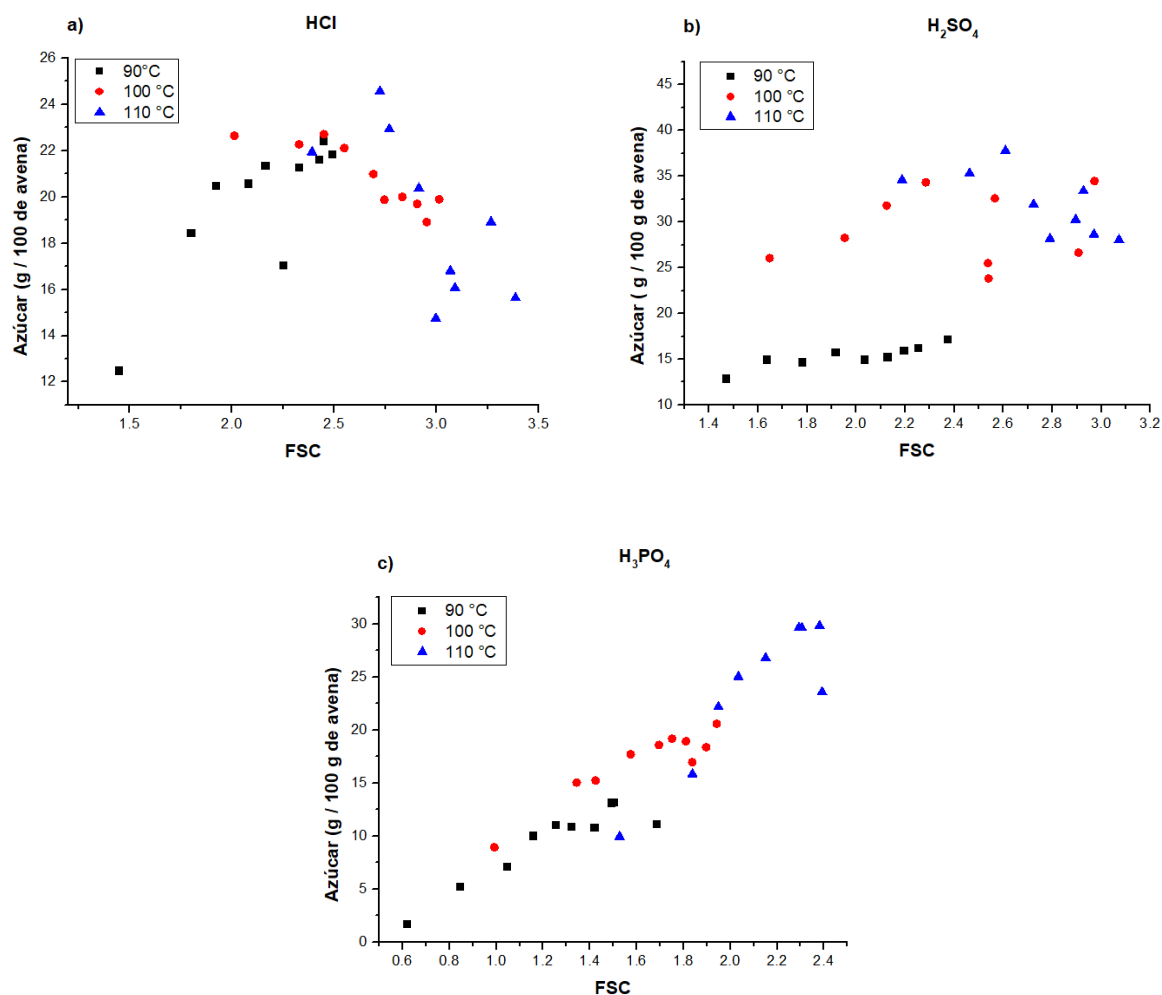


Figura 3.3 Producción de azúcares reductores a partir de la avena en función del FSC a) HCl, b) H₂SO₄ y c) H₃PO₄ a las tres temperaturas de operación 90, 100 y 110 °C

3.2.4 Efecto del FSC sobre la producción de furfural

En la figura 3.4 se muestra la cantidad de furfural en función del FSC calculado para cada una de las temperaturas, se obtuvo el mayor rendimiento con HCl a 110 °C el cual fue de 1729.33 ppm, mientras que el rendimiento más bajo fue de 283.57 ppm para el experimento con H₃PO₄ a 90 °C. De acuerdo con el comportamiento observado se puede inferir que a mayor factor de severidad habrá una mayor producción de furfural.

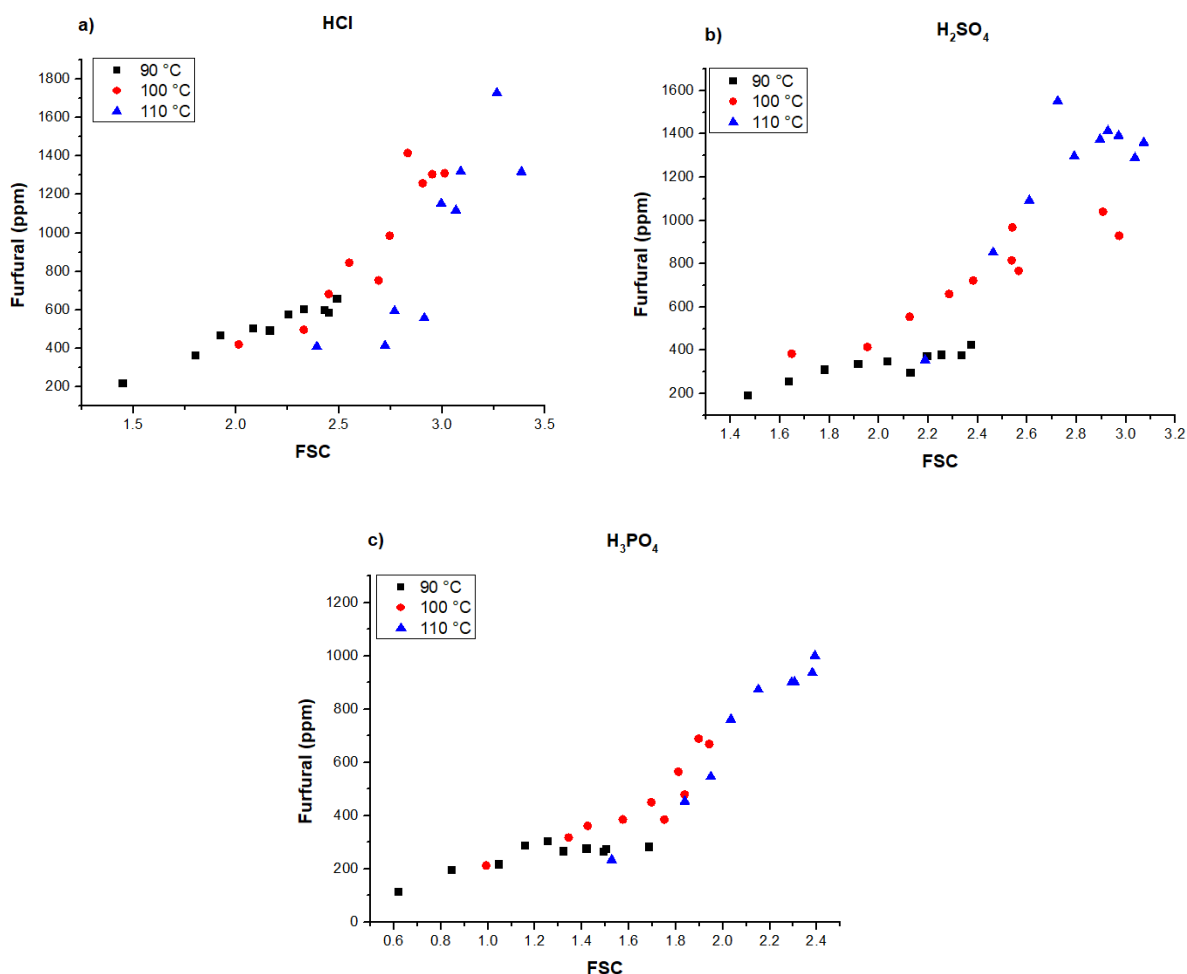


Figura 3.4 Producción de furfural a partir de la avena en función del FSC a) HCl, b) H₂SO₄ y c) H₃PO₄ a las tres temperaturas de operación 90, 100 y 110 °C

3.2.5 Estudio cinético y termodinámico

Debido a que el tamaño de partícula empleada para la hidrólisis fue menor a 250 μm , el análisis cinético se llevó a cabo sin considerar la influencia de la transferencia de masa en el proceso. Los datos de la producción de azúcares obtenidos con HCl, H₂SO₄ y H₃PO₄ se ajustaron al modelo cinético de Saeman (Ec. 1.2), utilizando una regresión no lineal en el software Origin 8.6. La Figura 3.5 muestra los datos experimentales de producción de azúcares ajustados al modelo de Saeman.

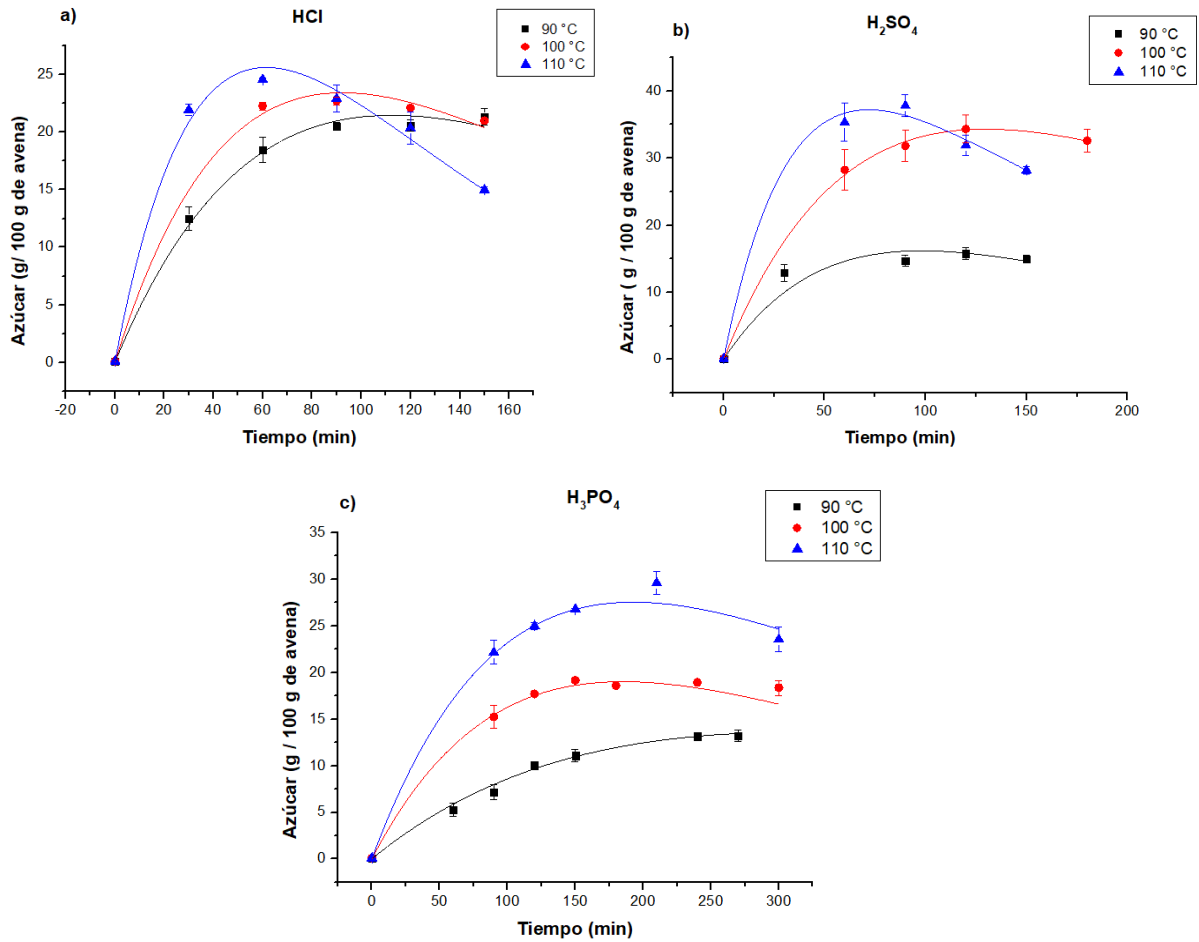


Figura 3.5 Datos experimentales de la producción de azúcares a partir de bagazo de avena mediante hidrólisis con a) HCl, b) H₂SO₄ y c) H₃PO₄ ajustados al modelo cinético de Saeman

Las constantes cinéticas calculadas a partir del modelo de Saeman pueden ser usadas para calcular la relación entre ambas (k_r), la cual muestra el efecto de la temperatura y de la concentración del ácido, posteriormente dicha relación puede utilizarse para determinar el tiempo óptimo de reacción para la producción de azúcares (Ec. 3.1).

$$t_{\text{opt}} = \frac{1}{k_2(k_r - 1)} \ln(k_r) \quad \text{Ec. 3.1}$$

Los parámetros cinéticos y estadísticos obtenidos a partir del modelo de Saeman, así como el tiempo óptimo de reacción para la hidrólisis con cada uno de los ácidos se resumen en la Tabla 3.1

Tabla 3.1 Parámetros cinéticos y estadísticos determinados a partir del modelo de Saeman para la hidrólisis del bagazo de avena

Ácido	°C	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	kr	R ²	T _{opt} (min)	Azu _{máx} (g / 100 g de avena)
HCl	90	8.65 x10 ⁻³	9.16 x 10 ⁻³	0.94	0.993	112.33	21.46
	100	1.15 x 10 ⁻²	1.02 x 10 ⁻²	1.13	0.995	92.36	23.43
	110	1.89 x 10 ⁻²	1.38 x 10 ⁻²	1.36	0.99	61.55	25.62
H₂SO₄	90	7.57 x10 ⁻³	1.33 x 10 ⁻²	0.57	1	97.99	16.17
	100	1.25 x 10 ⁻²	4.31 x 10 ⁻³	2.90	1	129.89	34.31
	110	2.52x 10 ⁻²	6.67 x 10 ⁻³	3.78	1	71.82	37.19
H₃PO₄	90	1.99 x10 ⁻³	4.64 x 10 ⁻³	0.42	0.999	319.46	13.64
	100	4.66 x 10 ⁻³	6.21 x 10 ⁻³	0.75	0.998	185.26	19.01
	110	6.54x 10 ⁻²	4.04 x 10 ⁻³	1.61	0.999	192.68	27.57

Los valores de las constantes cinéticas k_1 y k_2 así como los rendimientos incrementaron en función de la temperatura, el tiempo óptimo de reacción más bajo fue el calculado en el experimento realizado con HCl a 110 °C, sin embargo este tiempo no presenta el mayor rendimiento, el máximo rendimiento obtenido fue con el experimento realizado con H₂SO₄ a 110 °C y un tiempo óptimo de 71.82 minutos, este tiempo óptimo sugiere que la máxima producción de azúcar se alcanza en un corto tiempo de reacción ya que después de los 90 minutos tal como se observa en la (Figura 3.1b) habrá una descomposición térmica de los azúcares, dicho experimento alcanzó un rendimiento de 37.19 (g de azúcar / 100 g de avena), el rendimiento menor se presentó para el experimento realizado con H₃PO₄ a 90 °C.

Los resultados obtenidos sugieren que tanto la temperatura como el tiempo de reacción tienen influencia en la producción de los azúcares. De acuerdo a los datos obtenidos se puede decir que el H_2SO_4 es el ácido que brinda las mejores condiciones para la obtención de los azúcares reductores.

En la tabla 3.2 se muestran los parámetros termodinámicos de la producción de azúcares mediante hidrólisis ácida del bagazo de avena, calculados para cada uno de los ácidos.

Tabla 3.2 Parámetros termodinámicos de la producción de azúcares mediante hidrólisis ácida del bagazo de avena

Ácido	Cte.	R ² Arrhenius	R ² Eyring	Ea (kJ/mol)	A (min ⁻¹)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J /mol)	ΔG _{prom} (KJ/mol)
HCl	K ₁	0.971	0.966	45.15	2.59 x10 ⁴	42.05	-204.63	118.40
	K ₂	0.920	0.896	23.76	2.31 x10 ¹	20.66	-263.01	118.8
H₂SO₄	K ₁	0.988	0.987	69.33	6.85 x10 ⁷	66.23	-139.28	118.14
H₃PO₄	K ₁	0.949	0.944	69.07	1.85 x10 ⁸	65.97	-150.01	121.95

Los valores de la energía de activación obtenidos en este trabajo son similares a los reportados por otros autores (Yat *et al.* , 2008 ; Tizazu *et al.*, 2018), encontraron que la Ea para el zacate y el bagazo de caña de azúcar utilizando H_2SO_4 fueron de 70.75 KJ/mol, 60.33-61.14 KJ/mol respectivamente, esto quiere decir que a pesar de que el material utilizando es diferente se pueden tomar con confiabilidad los datos obtenidos ya que son valores cercanos que se encuentran dentro del rango reportado por estos autores.

El cambio en la energía libre de Gibbs que ocurre en cualquier proceso e indica la espontaneidad del mismo. En este caso, la E_a , ΔH y ΔG fueron positivos, mientras que ΔS fue negativo, de acuerdo a la teoría del complejo activado los valores positivos de la energía libre de Gibbs (ΔG) indican que la reacción no es espontánea y ΔH muestra la naturaleza endotérmica de la misma. Los valores negativos de ΔS se atribuyen a una alta cantidad de energía en los reactivos previo a la formación del complejo que promueve la producción de azúcares.

La E_a para la constante k_2 obtenida con el HCl resultó menor en comparación con la calculada con k_1 , este comportamiento sugiere que la reacción favorecida bajo las condiciones de operación propuestas es la descomposición térmica de los azúcares. A fin de incrementar la producción de azúcares con HCl para su posterior uso es necesario modificar la temperatura de reacción, la concentración y el tiempo de hidrólisis.

3.2.6 Análisis MEB y EDS del bagazo de avena antes y después del tratamiento ácido

Los cambios morfológicos en la avena debidos a la hidrólisis ácida se analizaron mediante MEB utilizando un bajo vacío de 30 Pa y un potencial de 20 kV. El bagazo de avena previo al tratamiento ácido mostró en su mayoría estructuras rígidas y homogéneas, algunas fibrillas se encontraron fragmentadas debido a la trituración mecánica a la cual fue sometida la muestra de bagazo. Al término de la hidrólisis ácida se observaron fibrillas fragmentadas y desordenadas, así como formación de poros en algunas partes de la muestra causada principalmente por la solubilización de la hemicelulosa y de la lignina, lo cual es similar a lo reportado anteriormente utilizando otros tipos de biomasa lignocelulósica (Li *et al.*, 2016; Sahoo *et al.*, 2018). Tal y como se observa en la (Figura 3.6b) la hidrólisis con ácido clorhídrico fue la que mayor impacto tuvo sobre el bagazo de avena, ya que en dicha micrografía se observó la mayor cantidad de poros y fibrillas desordenadas a lo largo de la macro-fibrilla de carbohidratos. La hidrólisis con ácido sulfúrico resultó eficiente para la producción de azúcares reductores y también para alterar la morfología de la avena (Figura 3.6c), sin embargo, pese al alto rendimiento de producción de azúcares, la formación de poros y la distribución desordenada de fibrillas fue menor en comparación con el ácido clorhídrico.

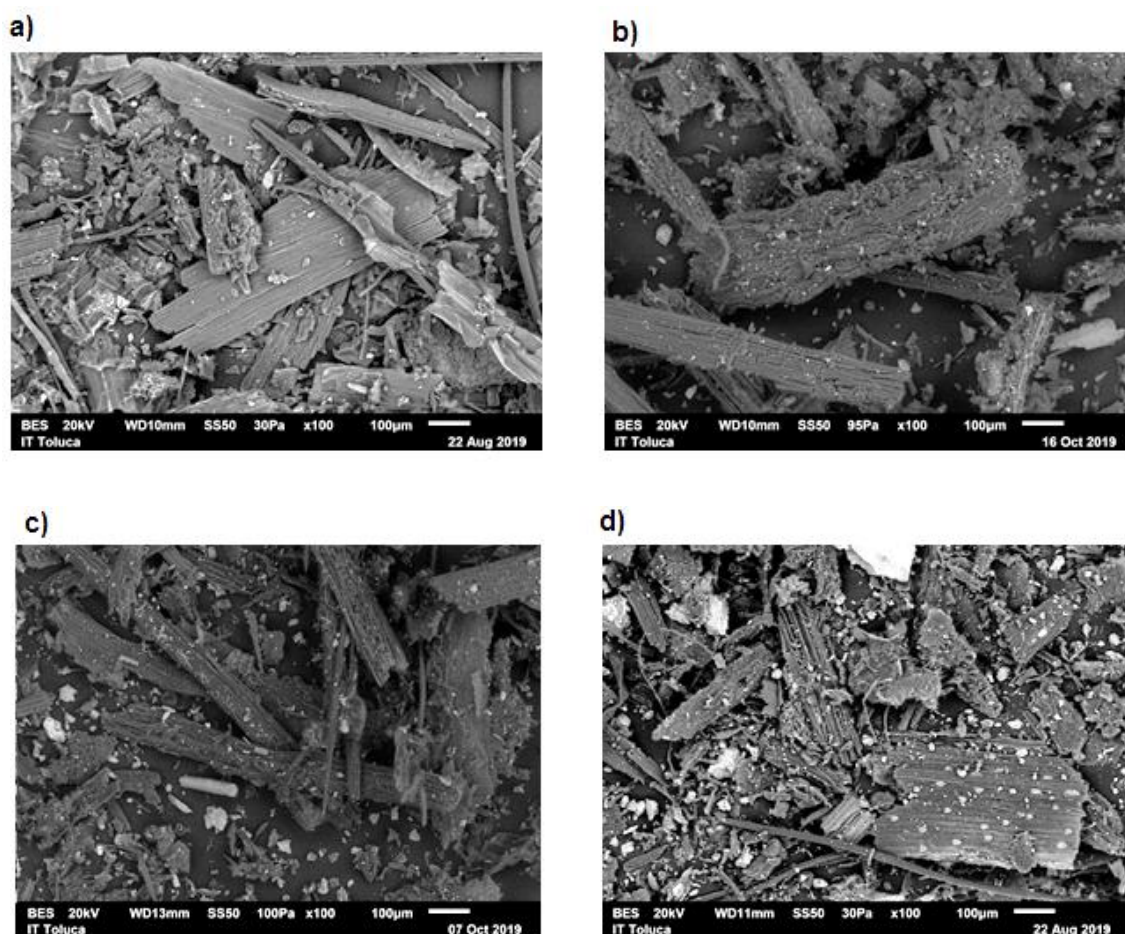


Figura 3.6 Micrografías del bagazo de avena a) antes del tratamiento y después de la hidrólisis a 110 °C y 300 minutos utilizando b) HCl, c) H₂SO₄ y d) H₃PO₄ a una magnificación de 100X.

El ácido fosfórico tuvo el menor impacto sobre la morfología de la avena (Figura 3.6d), ya que las macro-fibrillas de carbohidratos no mostraron una gran cantidad de fisuras ni poros, lo cual puede atribuirse a la baja disociación del ácido en solución acuosa. Las partículas blanquecinas observadas en cada una de las micrografías pueden asociarse con el silicio y los elementos metálicos que están presentes en la avena en forma de micronutrientes.

Las muestras de avena tomadas antes y después de la hidrólisis con los diferentes ácidos a la temperatura de 110 °C y 300 minutos de tiempo de contacto se caracterizaron mediante la técnica de EDS para determinar el porcentaje atómico de los principales elementos presentes. Tal y como se observa en la Tabla 3.3 el porcentaje atómico del C aumentó y el del O

disminuyó después de los tratamientos con ácido clorhídrico y sulfúrico. Los porcentajes atómicos del C y O determinados para la avena sin tratamiento e hidrolizada con ácido fosfórico resultaron similares entre sí, mientras que el contenido de Al, Si y Ca aumentó después de la hidrólisis con ácido fosfórico. Con base al análisis EDS, se puede decir que las partículas blanquecinas observadas en las micrográficas de la Figura 3.6 corresponden a una mezcla de los elementos Al, Si y Ca, mientras que para la avena sin tratamiento los elementos Cl y K están presentes de manera adicional en dichas partículas. De acuerdo con (Li *et al.* 2016), el Si puede estar presente en forma de SiO_2 .

Tabla 3.3. Análisis elemental del bagazo de avena antes y después de la hidrólisis con distintos ácidos a 110 °C y 300 minutos

Elemento	Porcentaje atómico			
	Sin hidrolizar	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
C	62.82 ± 2.48	68.91 ± 0.59	66.34 ± 0.42	61.74 ± 0.16
O	34.86 ± 2.06	29.7 ± 0.52	31.43 ± 0.11	34.65 ± 0.33
Al	0.42 ± 0.005	0.35 ± 0.015	0.98 ± 0.35	0.82 ± 0.10
Si	1.24 ± 0.2	0.76 ± 0.06	1.14 ± 0.05	2.45 ± 0.23
Cl	0.06 ± 0.02	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
K	0.46 ± 0.23	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Ca	0.16 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.135 ± 0.005	0.27 ± 0.07

3.2.7 Análisis FTIR del bagazo de avena antes y después del tratamiento ácido

La técnica FTIR fue utilizada para investigar los cambios debido al proceso de hidrólisis ácida que sufre la estructura química de la avena utilizada para la producción de azúcares reductores. Estos cambios suceden comúnmente debido a la degradación de la hemicelulosa y celulosa en la biomasa utilizada.

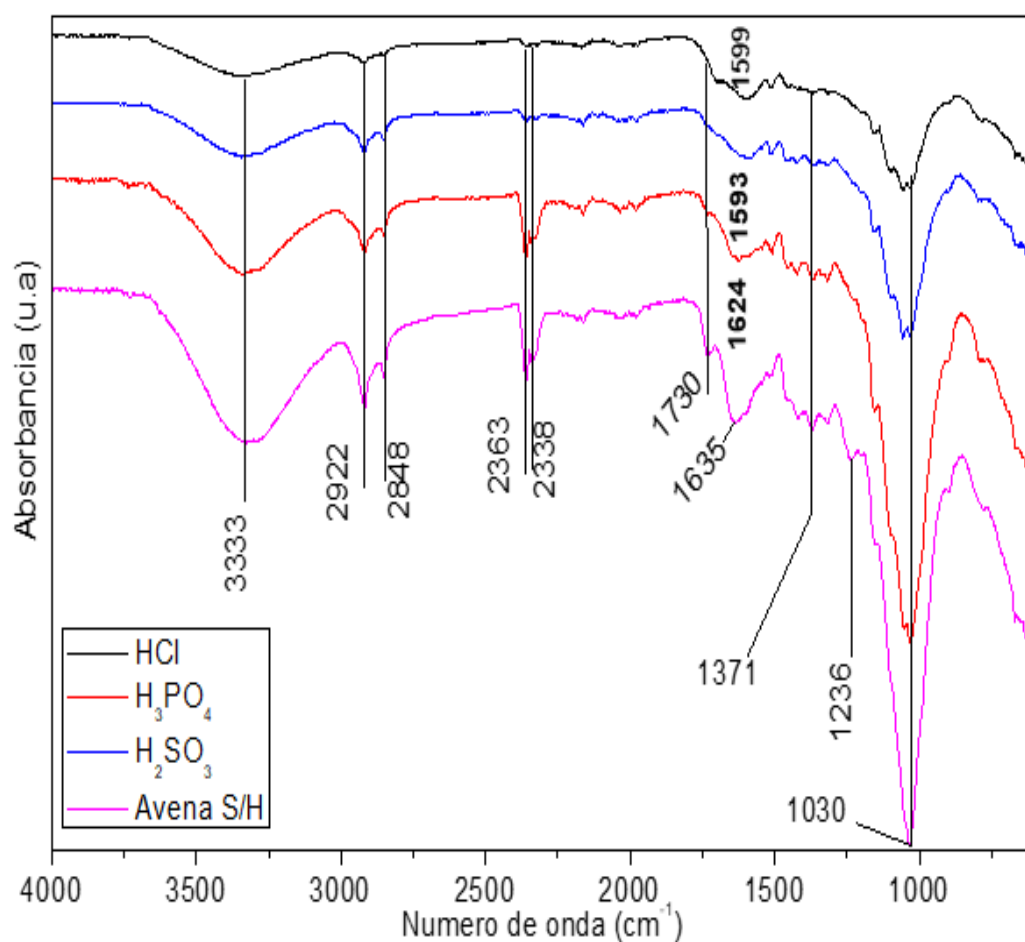


Figura 3.7. Espectro FTIR para la avena antes (S/H) y después del proceso de hidrólisis ácida

Los grupos funcionales principales identificados (Figura 3.7) en la biomasa antes (Avena S/H) de la hidrólisis y después de la misma con cada ácido (HCl, H_3PO_4 y H_2SO_4) se presentan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Grupos funcionales identificados antes y después de la hidrólisis ácida

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
3333	OH Fenoles
2922, 2848	CH, CH_2 Metilo
2363	Si-H silano
2338	P-H fosfina
1730	C=O acetil
1635, 1624, 1593, 1599	C=C
1371	CH_2 , CH_3
1236, 1030	C-O éter

En los espectros de la figura 3.7 se puede observar una disminución en la intensidad de las bandas a 3333 cm^{-1} , esto como consecuencia de la deshidratación del material producto del ataque del ácido (HCl- ácido fuerte, H_3PO_4 y H_2SO_4 ácidos semifuertes). También se observa que las bandas a 2922 cm^{-1} y 2848 cm^{-1} disminuyen quizá debido a la pérdida de compuestos volátiles (Durango *et al.*, 2019). Por otra parte la disminución de intensidad de los picos en un rango de número de onda de 600 a 1500 cm^{-1} , se pueden atribuir a la degradación de la celulosa y hemicelulosa durante la hidrólisis ácida. El pico a 1635 cm^{-1} es característico del anillo aromático de la lignina, además de la disminución en la intensidad cuando se somete a hidrólisis ácida se puede ver que este pico sufre un desplazamiento a número de onda de 1624 cm^{-1} (H_2SO_4), 1593 cm^{-1} (H_3PO_4) y 1599 cm^{-1} (HCl) de acuerdo con lo reportado por Tejado *et al.*, (2007) esto sugiere la descomposición de la lignina.

4. CONCLUSIONES

La avena resultó una materia prima viable para la obtención de azúcares reductores mediante hidrólisis ácida, siendo el experimento con 2. 21 M H_2SO_4 y 110 °C el que mostró mayores rendimientos.

El máximo rendimiento de azúcares reductores en los diferentes experimentos se alcanzó entre los tiempos de reacción de 60 y 90 minutos a una temperatura de 110 °C para HCl y H_2SO_4 , después de este tiempo de reacción se observa una descomposición térmica de los azúcares y por lo tanto una menor producción de los mismos, por lo que se recomienda optimizar el proceso a tiempos de reacción cortos bajo estas condiciones.

El análisis por FTIR permitió identificar los principales grupos funcionales existentes antes y después del tratamiento de hidrólisis, tales como grupos fenólicos (OH), grupo metílico (CH, CH_2), grupos acetil (C=O), entre otros, los cuales están interactuando y absorbiendo energía en esa zona, lo cual sugiere que el tratamiento está siendo eficaz para remover la parte de la hemicelulosa y lignina que presenta la avena.

Las micrografías del bagazo de avena permitieron observar la morfología del material antes y después de la hidrólisis ácida. El HCl tuvo un mayor impacto sobre la morfología del material, mientras que el H_2SO_4 fue el que resultó tener una mayor eficiencia para la producción de azúcares reductores.

Los datos de producción de azúcares de todas las hidrólisis se ajustaron adecuadamente al modelo cinético de Saeman.

Los resultados de entalpía y la energía de activación mostraron que el proceso de la hidrólisis es endotérmico, mientras que la tendencia de la energía libre de Gibbs mostró que es un proceso no espontáneo.

5. FUENTES DE CONSULTA

Álvarez A., Salgado R., García E., Domínguez M., Granados J.M., Aguirre A., Morales A., Herrera P.J. (2012). Aprovechamiento integral de los materiales lignocelulósicos. Revista Iberoamericana de Polímeros. Vol. 13-4,85-96.

Arellano C. (2015). Obtención de bioetanol a partir de materiales lignocelulósicos sometidos a hidrólisis enzimática. Tesis de maestría. Universidad Veracruzana. Orizaba, Veracruz.

Ballesteros I. (2000). Obtención de etanol a partir de biomasa lignocelulósica mediante un proceso de sacarificación y fermentación simultánea (SFS). Tesis doctoral. Universidad de Alcalá de Henares. España.

Bustos G., Ramírez J.A., Garrote G., Vázquez M. (2003). Modeling of the Hydrolysis of Sugar Cane Bagasse with Hydrochloric Acid. Applied Biochemistry and Biotechnology. Vol. 104, 51-68.

Cao L., Chen H., Luo G., Hao S., Zhang S., Chen J. (2018). Optimizing xylose production from pinewood sawdust through dilute phosphoric acid hydrolysis by response Surface methodology. J. Clean Prod, Vol. 178,572-579

Chandler C., Villalobos N., González E., Arenas E., Mármol Z., Ríos J., Aiello Mazzarri C. (2012). Hidrólisis ácida diluida en dos etapas de bagazo de caña de azúcar para la producción de azúcares fermentables. Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal. Vol. 12, 245-253.

Chaplin M. (1986). Monosaccharides: "Carbohydrate Analysis: A Practical Approach". IRL Press (Oxford, England). 1-36.

Colín-Urieta S., Ma. A. Carcía C., López A P., Rutiaga Q. J. G. (2007). Análisis preliminar de la composición química de la madera de *Cordia eleagnoides* DC. 4to. Congreso Forestal, IV Simposio Internacional sobre técnicas agroforestales, III Congreso Internacional de Jóvenes Investigadores DEFORS 2007. La Habana, Cuba. 223.

Cortés W. (2014). Tratamientos Aplicables a materiales lignocelulósicos para la obtención de etanol y productos químicos. *Revista de Tecnología*. Vol.13, 39-44.

Cuadros S. (2017). Residuos agrícolas, forestales y lodos. *Ingeniería y gestión medio ambiental*. Vol. 7, 5-6.

Domínguez M., Álvarez A., Castrejón T., Granados M. (2011). Estudio de la cinética de la hidrólisis ácida del bagazo de la caña de azúcar sin pre-tratamiento para la obtención de azúcares reductores. *Vol. 12(3)*, 153-159.

Durango E., Nakashimaa G. Santiago A., Oliveira L., (2019). Thermogravimetric and ftir analyzes of corn cob pyrolysis. *Quim. Nova*, Vol. 42, 566-569.

Espitia E., Villaseñor H. (2012). Momento óptimo de corte para rendimiento y calidad de variedades de avena forrajera. *Revista mexicana de ciencias agrícolas*, Vol. 3,6.

Howarth Robert. (2009). Methane and Carbon Dioxide Global Warming Potential. (Consultado el 06 de Noviembre de 2014).

Isroi, R. (2011). "Biological pretreatment of lignocelluloses with white-rot fungi and its application: A review". *Bioresources*, Vol 6, 5224-5229.

Kumar, R., Singh, S, Singh, O.V.(2008). Bioconversion of lignocellulosic biomass: Biochemical and molecular perspectives. *Journal of Ind Microbiol Biotechnol.*Vol. 35, 377 - 391.

Lenihan P., Orozco A., O'Neill E., Ahmad M.N.M., Rooney w., Walker G.M. (2010). Dilute Acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Chemical Engineering Journal.* Vol. 156,395-403.

Li P., Cai D., Luo Z., Qin P., Chen C., Wang Y., Zhang C., Wang Z., Tan T. (2016). Effect of acid pretreatment on different parts of corn stalk for second generation ethanol production. *Bioresource Technology*, Vol. 206, 86-92.

Martin C., Secades P. (2009). *Biomasa lignocelulósica: polímeros constitutivos: procesos biológicos de degradación de la lignina.* Madrid: Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas.

Miller C. (2001). *Chemical principles of near infrared technology .Near infrared technology in the agricultural and food industries.* St. Paul, Minnesota, USA: American Association of Cereal Chemists, Inc.; p. 19–37.

Miller G. (1959). Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry.* Vol. 31, 426-428.

Morales S. (2015). *Hidrólisis ácida de celulosa y biomasa lignocelulósica asistida con líquidos iónicos.* Tesis de doctorado. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.

Pappas I. A., Koukoura Z., Tananaki C., Goulas C. (2014). Effect of dilute acid pretreatment severity on the bioconversion efficiency of *Phalaris aquatica* L. Lignocellulosic biomass into fermentable sugars. *Bioresource Technology.* Vol. 166,395-402.

Piqué T., Vázquez A. (2012). Uso de espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento, Vol. 3, 62-71.

Reséndiz L., Téllez L., Rodríguez G., Palos I., Nieto E., Cuarenta J. (2018). Producción de azúcares fermentables a partir del agave Tequilana weber variedad azul. Vol. 1, 226-230.

Saeman J. F. (1945). Kinetics of wood saccharification: Hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature. Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 37, 43-52.

Sahoo D., Ummalyma S. B., Okram A. K., Pandey A., Sankar M., Sukumaran R. K. (2018). Effect of dilute acid pretreatment of wild rice grass (*Zizania latifolia*) from Loktak lake for enzymatic hydrolysis. Bioresource Technology 253, 252-255.

Sánchez J., Solar J., Herguido J. (2018). Hidrólisis ácida de cáscaras de vaina de cacao CNN-51 Optimización del proceso de generación de azúcares reductores. Vol.6.

Singh, D.P.; Trivedi, R.K. (2013). Acid and alkaline pretreatment of lignocellulosic biomass to produce ethanol as biofuel. Int. J. ChemTech Res. Vol 5, 727–734.

Sugimoto, T., Magara, K., Hosoya, S. (2008). Pretreatment for Ethanol Production Using Lignocellulosic Materials. Forestry and Forest Products Research Institute, 12-18.

Taherzadeh M., Keikhosro K. (2008). Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A Review. International Journal of Molecular Sciences. Vol. 9, 1621-1651.

Tejado A., Peña C., Labidi J., Echeverria, J.M., Mondragon I. (2007). Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresource Technology* 98, 1655–1663.

Tizazu B., Moholkar V. (2018). Kinetic and thermodynamic analysis of dilute acid hydrolysis of sugarcane bagasse. *Bioresource Technology* 250 ,197–203

Vázquez O. (2015). Etanol lignocelulósico, a partir de cascarilla de café, por medio de hidrólisis química-enzimática y fermentación. Tesis de maestría. Universidad Veracruzana.

Vilchis J. (2013). Adsorción de Pb(II) presente en solución acuosa sobre hidroxiapatitas de calcio, estroncio y barrio. Tesis para obtener el grado de Maestra en ciencias ambientales, facultad de Química, Toluca Edo. De México. 87.

Yat S.C., Berger A., Shonnard D.R. (2008). Kinetic characterization for dilute sulfuric acid hydrolysis of timber varieties and switchgrass. *Bioresour Technol.*; 99:3855–3863.

Yu, Z., Zhang, H. (2007). Pretreatments of cellulose pyrolysate for ethanol production. *Biomass and bioenergy*, 210-214.

Zeeman G. (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, Vol. 100, 8.