



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Orizaba

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

OPCIÓN I.- TESIS

TRABAJO PROFESIONAL

**“ESTUDIO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE
AZÚCARES FERMENTABLES PARA LA PRODUCCIÓN
DE BIOETANOL DE SEGUNDA GENERACIÓN
EMPLEANDO SIMULACIÓN DINÁMICA”**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS
DE LA INGENIERÍA**

PRESENTA:

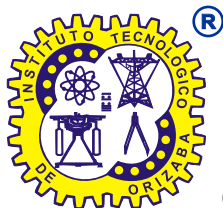
M.C. Luis Antonio Velázquez Herrera

DIRECTOR DE TESIS:

Dra. Leticia López Zamora

CODIRECTOR DE TESIS:

Dr. Eusebio Bolaños Reynoso



ORIZABA, VERACRUZ, MÉXICO.

MAYO 2024



Orizaba, Veracruz, 16/04/2024
Dependencia: División de Estudios de
Posgrado e Investigación
Asunto: Autorización de Impresión
OPCION: I

C. LUIS ANTONIO VELÁZQUEZ HERRERA
Candidato a Grado de Doctor en:
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
P R E S E N T E.-

De acuerdo con el Reglamento de Titulación vigente de los Centros e Institutos Tecnológicos Federales del Tecnológico Nacional de México, de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora le hizo respecto a su Trabajo Profesional titulado:

**"ESTUDIO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE AZÚCARES FERMENTABLES
PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOETANOL DE SEGUNDA GENERACIÓN
EMPLEANDO SIMULACIÓN DINÁMICA"**

Comunico a Usted que este Departamento concede su autorización para que proceda a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®
CIENCIA - TÉCNICA - CULTURA®


DRA. OFELIA LANDETA ESCAMILLA
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN





Orizaba, Veracruz, **Marzo 20, de 2024.**
Asunto: **Revisión de trabajo escrito**

C. OFELIA LANDETA ESCAMILLA
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
P R E S E N T E.-

Los que suscriben, miembros del jurado, han realizado la revisión de la Tesis del (la) C.

LUIS ANTONIO VELÁZQUEZ HERRERA

La cual lleva el título de:

**"ESTUDIO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE AZÚCARES FERMENTABLES PARA LA
PRODUCCIÓN DE BIOETANOL DE SEGUNDA GENERACIÓN EMPLEANDO SIMULACIÓN
DINÁMICA"**

Y concluyen que se acepta.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®
CIENCIA - TÉCNICA - CULTURA®

PRESIDENTE: DRA. LETICIA LÓPEZ ZAMORA

SECRETARIO: DR. EUSEBIO BOLAÑOS REYNOSO

VOCAL: DR. ALEJANDRO ALVARADO LASSMAN

VOCAL: DR. GALO RAFAEL URREA GARCÍA

VOCAL: DR. ALBINO MARTÍNEZ SIBAJA

VOCAL: DRA. MARÍA GUADALUPE AGUILAR
USCANGA

FIRMA

FIRMA

FIRMA

FIRMA

FIRMA

FIRMA

TA-09 -18



DEDICATORIAS

A ti mi Dios por haberme permitido cumplir esta meta, por nunca dejarme caer ante la adversidad, por darme el valor, la fuerza de voluntad y paciencia para ver este sueño cumplido.

A mi madre Aídee Herrera Hernández por apoyarme siempre en cada uno de mis objetivos, por ser la luz de mi camino y por ser la voz de sabiduría cuando necesito un buen consejo. Por motivarme a nunca rendirme y ser mejor persona cada día por eso y muchas cosas más gracias mamá te amo.

A mi querida familia, Josefina Hernández, Julio Herrera, Laura Keiko Herrera, Antonio Alfonso, por estar siempre acompañándome a todo momento, por sacarme una sonrisa cada que tenía un momento turbio en mi caminar por este camino que fue el Doctorado en Ciencias de la Ingeniería. Igual hago mención a mi actual compañera mi mascota Kimba por su amor incondicional.

Hago una mención especial, a mis dos primos, que más que primos son mis hermanos Luis Ángel Alfonso Herrera y Jessica Alfonso Herrera por el apoyo brindado durante este recorrido, sin olvidar las historias que hemos vivido juntos. Gracias totales.

Quiero agradecer especialmente a dos seres queridos que ya no están conmigo en este mundo terrenal, pero su recuerdo siempre estará dentro de mi corazón a mi abuelo Guillermo Herrera por fungir durante mi infancia como padre, así mismo a mi tía Alejandra Herrera, fue un golpe muy duro tu partida, pero sé que desde donde quiera que estés celebras conmigo la obtención de mis metas, un abrazo hasta el cielo.

A mi amor incondicional Kary, por estar conmigo en las buenas y en las malas, por escucharme en todo momento cada que iba a claudicar, por todas las aventuras que hemos vivido juntos, me siento agradecido

con la vida por haberte conocido. Por muchas aventuras contigo hasta la muerte te amo.

A mis dos mejores amigas que siempre hicieron que diera lo mejor de mí, evitando que dejara el camino de la ciencia y la investigación la Dra. Mariana G. Peña Juárez y la Dra. Ruby Sheila Gines Palestino, gracias por escucharme durante los días y noches de preocupación e incertidumbre siempre estaré agradecido con ustedes eternamente. Así mismo a un gran amigo y tocayo Luis Ángel Flores que igual me escucho y brindo apoyo durante el proceso y por pláticas científicas nocturnas, que sigan esas pláticas.

A mis amigos del Instituto Tecnológico de Orizaba, en especial a mi amiga Mariela Rosales Peralta porque siempre creyó en mí te quiero mucho, agradecido con mi amigo José Luis Morales Martínez (CheLuis) por sus sabios consejos brindados durante la estancia en el laboratorio de plantas piloto, a mi compañera de laboratorio Marlene Jiménez Rosas por el apoyo brindado durante mi estancia en el programa del Doctorado en Ciencias de la Ingeniería.

Dedicatoria especial a mi amigo y sensei, Dr. José Ángel Cobos Murcia por las asesorías brindadas llevadas a cabo siempre por las madrugadas, gracias por compartir tu conocimiento siempre de manera sencilla y humilde. Mil gracias amigo.

A mis asesores de tesis Dra., Leticia López Zamora y Dr. Eusebio Bolaños Reynoso por aceptarme en su grupo de trabajo en el laboratorio de Plantas Piloto, gracias por brindarme su acertada asesoría y valiosos comentarios para que este proyecto saliera adelante.

Gracias a mis revisores Dr. Albino Martínez Sibaja, Dr. Alejandro Alvarado Lassman, Dr. Galo Rafael Urrea García y Dra. María Guadalupe Aguilar Uscanga, por revisar este trabajo de investigación.

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencia y Tecnologías por otorgar el apoyo económico para el desarrollo del presente proyecto y alcanzar el grado académico.

ÍNDICE

	Pág
Lista de figuras	I
Lista de tablas	IV
Resumen	VII
Abstract	VIII
Introducción	1
Planteamiento del problema	3
Justificación	5
Hipótesis	6
Objetivos	7
Contribución al conocimiento	8
 Capítulo I Antecedentes	 9
 Capítulo 2 Estado del arte	 15
2. La biomasa lignocelulósica	15
2.1 La biomasa lignocelulósica	15
2.1.1 Hemicelulosa	15
2.1.2 Lignina	16
2.1.3 Celulosa	17
2.2 El bagazo de caña de azúcar	18
2.3 Pretratamientos de la biomasa lignocelulósica	18
2.3.1 Pretratamiento ácido	19
2.3.2 Pretratamiento alcalino	20
2.3.3 Tratamiento enzimático	20
2.4 Simulación dinámica	21
2.5 Cinética química de la producción de azúcares fermentables	22
2.5.1 Mecanismos de reacción del pretratamiento ácido	23

2.5.2 Mecanismos de reacción del pretratamiento alcalino	24
2.5.3 Mecanismos de reacción del tratamiento enzimático	25
2.6 Sistemas de control MPC	26
2.6.1 Ecuaciones de diseño de controlador MPC lineal	28
2.7 Análisis económico del proceso	30
2.7.1 Análisis Benchmarking	33
2.7.2 Costos indirectos de producción	33
2.7.3 Inversión diferida	34
2.7.4 Costos directos de producción	36
2.7.5 Costos de los insumos de producción	37
2.7.6 La TIR en el análisis económico	38
2.7.7 El VPN en un análisis económico	39
 CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA	 40
3.1 Modelos matemáticos de la etapa ácida	40
3.1.1 Desarrollo del simulador del módulo ácido	41
3.1.2 Parámetros cinéticos iniciales de la etapa ácida	42
3.1.3 Simulación dinámica de la etapa ácida	43
3.1.4 Sistema de control MPC de la hidrólisis ácida	43
3.1.4.1. Diseño del control MPC lineal sin restricciones	47
3.1.4.2 Diseño del control MPC lineal con restricciones	48
3.1.4.3 Comparativa entre el control MPC lineal y controles convencionales	49
3.1.5 Validación del pretratamiento ácido	49
3.1.6 Obtención de parámetros cinéticos de la etapa ácida	49
3.2 Modelos matemáticos de la etapa la alcalina	50
3.2.1 Desarrollo del simulador alcalino	51
3.2.2 Parámetros cinéticos iniciales de la etapa alcalina	51
3.2.3 Simulación dinámica de la etapa alcalina	52
3.2.4 Validación del pretratamiento alcalino	53
3.2.5 Obtención de parámetros cinéticos de la etapa alcalina	53

3.3 Modelos matemáticos de la etapa enzimática	53
3.3.1 Desarrollo del módulo enzimático	53
3.3.2 Parámetros cinéticos iniciales de la etapa enzimática	54
3.3.3 Simulación dinámica de la etapa enzimática	54
3.3.4 Validación del pretratamiento enzimático	55
3.3.5 Obtención de parámetros cinéticos de la etapa enzimática	56
3.4 Métodos analíticos	56
3.4.1 Caracterización del material lignocelulósico	56
3.4.2 Espectroscopia infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)	56
3.4.3 Análisis térmico diferencial (TGA)	56
3.4.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	57
3.4.5 Difracción de rayos X para muestras alcalinas	57
3.5 Análisis económico del proceso	57
3.5.1 Análisis Benchmarking del proceso de azúcares fermentables	59
3.5.2 Costos de mano de obra	59
3.5.3 Gastos indirectos de producción	59
3.5.4 Gastos directos de producción	60
3.5.5 Cálculo de la tasa interna de retorno (TIR)	60
3.6.6 Valor presente neto (VPN)	61
 CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	 62
4.1 Caracterización del bagazo de caña de azúcar	62
4.2 Simulación de la etapa ácida	65
4.3 Validación experimental de la etapa ácida	67
4.3.1 Ajuste de parámetros cinéticos	68
4.4 Resultados de la simulación de la etapa alcalina	74
4.4.1 Validación experimental pretratamiento alcalino	75
4.4.2 Ajuste de parámetros cinéticos de la etapa alcalina	76
4.5 Resultados de la simulación de la etapa enzimática	78
4.5.1 Validación experimental pretratamiento enzimático	80

4.5.2 Ajuste de parámetros cinéticos de la etapa enzimática	81
4.6. Resultados del sistema de control MPC de la etapa ácida	83
4.6.1 Resultados del controlador MPC lineal de temperatura con restricciones	86
4.6.2 Comparativa entre sistemas de control convencionales contra sistemas de control MPC	88
4.7 Estudios complementarios etapa ácida	90
4.7.1 Microscopia electrónica de barrido (MED)	90
4.7.2 FTIR de la etapa ácida	91
4.7.3 Análisis térmico diferencial por TGA	91
4.8 Estudios complementarios etapa alcalina	92
4.8.1 Morfología (MEB)	92
4.8.2 Grado de cristalinidad (DRX)	93
4.8.3 FTIR de la degradación de lignina	94
4.8.4 Análisis termogravimétrico diferencial de la etapa alcalina TGA	95
4.9 FTIR del pretratamiento enzimático	96
4.10 Análisis económico del proceso de producción de azúcares fermentables	97
4.10.1 Análisis Benchmarking	97
4.10.2 Costos indirectos de producción	100
4.10.3 Costos de mano de obra directa	101
4.10.4 Costos de mano de obra directa	102
4.10.5 Gastos directos de producción hidrólisis alcalina	104
4.10.6 Gastos directos de producción hidrólisis enzimática	105
CONCLUSIONES	109
RECOMENDACIONES	112
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114
PRODUCTOS ACADÉMICOS	128

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Molécula del biopolímero de la hemicelulosa, con grupos metilos y acetilos (Martín y Manzanares, 1994)	16
Figura 2.2	Molécula del biopolímero de lignina	17
Figura 2.3	Estructura molecular de la celulosa	17
Figura 2.4	Diagrama de flujo del proceso de obtención de azúcares fermentables	19
Figura 2.5	Representación cinética de los modelos matemáticos en un reactor por lotes	21
Figura 2.6	Mecanismo de reacción de la etapa enzimática	25
Figura 2.7	Esquema de un controlador MPC	28
Figura 3.1	Interface del simulador ACIDHYDROCHEM	42
Figura 3.2	Interface del simulador ALKALYHYDROCHEM	52
Figura 3.3	Interface del simulador ENZIMATICHYDROCHEM	54
Figura 3.4	Diagrama de bloques del proceso de producción de azúcares fermentables	58
Figura 4.1	Caracterización morfológica del BCA a diferentes aumentos empleando microscopía electrónica de barrido	62
Figura 4.2	Caracterización del BCA mediante TGA/DGT y FT-IR a) estudio termogravimétrico del BCA; b) análisis de los principales grupos funcionales del BCA	64
Figura 4.3	Perfiles de concentración y de remoción de hemicelulosa	66
Figura 4.4	Perfiles de concentración de xilosa	67
Figura 4.5	Datos experimentales de remoción de hemicelulosa vs datos simulados	68

Figura 4.6	Datos experimentales de generación de xilosa vs datos simulados	69
Figura 4.7	Ajuste de datos experimentales a modelos cinéticos; a) modelo de primer orden; b) modelo de segundo orden	69
Figura 4.8	Ajuste de datos simulados a un modelo de pseudo-primer orden	70
Figura 4.9	Perfil de concentración de los productos de degradación simulados (· · · ·), datos experimentales (■), ajuste experimental de los productos de degradación (-)	71
Figura 4.10	Comparativa entre datos experimentales y perfiles simulados	73
Figura 4.11	Perfiles de porcentaje de degradación de lignina	75
Figura 4.12	Datos experimentales de la etapa alcalina vs datos simulados	76
Figura 4.13	Figura 4.13. Ajuste de datos experimentales entre modelos cinéticos de reacción; a) primer orden; b) segundo orden	77
Figura 4.14	Comparación de concentración de lignina simulados contra datos experimentales	79
Figura 4.15	Perfiles de concentración de glucosa simulados a diferentes condiciones de operación	80
Figura 4.16	Comparación entre datos experimentales vs simulados de la etapa enzimática	81
Figura 4.17	Ajuste de la cinética enzimática al modelo de Michaelis-Menten	82
Figura 4.18	Respuesta a lazo abierto de la etapa de ácida	84
Figura 4.19	Respuesta a lazo cerrado empleando un control MPC lineal	84
Figura 4.20	Sistema de control MPC lineal con perturbación en la respuesta	86
Figura 4.21	Prueba de funcionalidad de las restricciones	87
Figura 4.22	Comparación entre el comportamiento de un sistema MPC lineal sin restricciones contra un sistema con restricciones ambientales	88

Figura 4.23	Comparativa entre sistemas de control MPC lineal contra métodos de control clásico	89
Figura 4.24	Micrografías del pretratamiento ácido en diferentes tiempos de operación.	90
Figura 4.25	Espectros infrarrojos de la cinética del BCA	91
Figura 4.26	Análisis termogravimétrico del BCA hidrolizado empleando ácidos diluidos; a) TGA de la cinética del BCA; b) DTG del BCA	92
Figura 4.27	Imágenes de SEM de la cinética alcalina a diferentes tiempos de reacción	93
Figura 4.28	Análisis FTIR a diferentes tiempos de reacción de la cinética de remoción de lignina empleando álcalis	95
Figura 4.29	Análisis termogravimétrico de la cinética de degradación de materiales lignocelulósicos mediante hidrólisis alcalina; a) análisis termogravimétrico a $t = 9h$; b) comparación de la pérdida de masa a diferentes tiempos de reacción	96
Figura 4.30	FTIR de la cinética enzimática	96
Figura 4.31	Grafica de punto de equilibrio del proceso de producción	107

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1	Parámetros cinéticos de la etapa ácida	42
Tabla 3.2	Condiciones de operación de la hidrólisis ácida	43
Tabla 3.3	Análisis de las variables controlables del proceso de hidrólisis ácida	44
Tabla 3.4	Parámetros de sintonía del controlador MPC	48
Tabla 3.5	Parámetros cinéticos del proceso de deslignificación	52
Tabla 3.6	Condiciones de operación de la hidrólisis alcalina	53
Tabla 3.7	Parámetros cinéticos del proceso enzimático	55
Tabla 3.8	Condiciones de operación de la hidrólisis enzimática	55
Tabla 4.1	Caracterización de componentes lignocelulósicos del BCA	63
Tabla 4.2	Resultados de la simulación ácida con base al diseño Box Benhken	65
Tabla 4.3	Comparación de resultados contra datos experimentales	67
Tabla 4.4	Comparación entre constantes cinéticas halladas y reportadas	71
Tabla 4.5	Resultados de la simulación ácida con base al diseño Box Benhken con parámetros ajustados de datos experimentales	72
Tabla 4.6	Productos secundarios generados a partir del pretratamiento ácido	73
Tabla 4.7	Resultados de la simulación alcalina con base al diseño Box Benhken	74
Tabla 4.8	Comparación entre constantes cinéticas halladas y reportadas	77
Tabla 4.9	Resultados de la simulación alcalina con base al diseño Box Benhken con parámetros ajustados	78
Tabla 4.10	Resultados de la simulación enzimática con base al diseño Box Benhken	79
Tabla 4.11	Resultados de la simulación enzimática con base al diseño Box Benhken con parámetro ajustado	83

Tabla 4.12	Criterios de rendimiento de un controlador MPC lineal con diferentes parámetros de sintonía	85
Tabla 4.13	Criterios de rendimiento de un controlador MPC lineal con diferentes parámetros de sintonía	86
Tabla 4.14	Comparación de criterios de rendimiento entre controladores convencionales y el control MPC lineal de temperatura	89
Tabla 4.15	Grado de cristalinidad y tamaño de cristalito de la celulosa a partir del bagazo de caña de azúcar pretratado con álcalis a diferentes tiempos de reacción	94
Tabla 4.16	Análisis benchmarking de la xilosa	97
Tabla 4.17	Análisis benchmarking de la glucosa	98
Tabla 4.18	Análisis benchmarking del ácido acético	98
Tabla 4.19	Análisis benchmarking del glicerol	99
Tabla 4.20	Análisis benchmarking del xilitol	99
Tabla 4.21	Costos de mano de obra indirecta	100
Tabla 4.22	Costos indirectos de administración	101
Tabla 4.23	Costos de mano de obra directa	102
Tabla 4.24	Suministros para la etapa de hidrolizados ácido	102
Tabla 4.25	Gastos de operación a un año de la etapa ácida	103
Tabla 4.26	Ganancia total anual de los productos de valor agregado de la etapa ácida	103
Tabla 4.27	Suministros para la etapa de hidrolizado alcalino	104
Tabla 4.28	Gastos de operación a un año de la etapa alcalina	105
Tabla 4.29	Ganancia total anual de los productos de valor agregado de la etapa alcalina	105

Tabla 4.30	Suministro para la etapa de hidrolizado enzimático	106
Tabla 4.31	Gastos de operación a un año de la etapa enzimática	106
Tabla 4.32	Ganancia total anual de los productos de valor agregado de la etapa enzimática	106

RESUMEN

Estudio del proceso de obtención de azúcares fermentables para la producción de bioetanol de segunda generación empleando simulación dinámica

Elaborada por: M.C. Luis Antonio Velázquez Herrera

Dirigida por: Dra. Leticia López Zamora
Dr. Eusebio Bolaños Reynoso

Palabras Clave: *Simulación dinámica, azúcares fermentables, hidrólisis ácida, hidrólisis alcalina, hidrólisis enzimática*

La alta demanda de combustible a nivel mundial ha llevado a los investigadores a desarrollar nuevas fuentes de energía renovable a partir de residuos lignocelulósicos, como el bioetanol de segunda generación, reduciendo el impacto ambiental causado por los combustibles convencionales. Sin embargo, la complejidad de estudiar el proceso de transformación de residuos lignocelulósicos en azúcares fermentables conlleva al uso de simuladores de procesos dinámicos que predicen el comportamiento de las etapas críticas (hidrólisis ácida, alcalina y enzimática) a fin de encontrar condiciones operativas aumentando la deslignificación de la materia prima y la concentración de xilosa y glucosa. En este proyecto de investigación, se desarrollaron módulos de simulación en el software Julia Languages resolviendo los modelos matemáticos del proceso utilizando el método de Rosenbrock. Los resultados del simulador fueron validados experimentalmente con técnicas analíticas, presentando una variabilidad del 2.68 al 2.92%. Las condiciones que mejoraron la eliminación de hemicelulosa fueron una concentración de ácido sulfúrico del 4% v/v, una relación sólido-líquido (LSR) de 4:1 %v/w y un tiempo de operación de 70 minutos, obteniendo una eliminación de hemicelulosa del 96.91% mientras se mantenía una concentración de xilosa de 42.33 g/L. Además, en relación con la etapa alcalina, las condiciones que mejoraron el proceso de deslignificación fueron una concentración de peróxido del 4% v/v, una LSR de 14:1 %v/w y un tiempo de operación de 50 horas, presentando un porcentaje de eliminación del 90.17%. Finalmente, las condiciones enzimáticas que mejoraron la generación de glucosa fueron una carga enzimática del 6% p/p, una LSR de 4:1 %v/w y un tiempo de residencia de 40 horas con una concentración de glucosa de 46.55 g/L. De manera similar, se propuso un controlador de temperatura lineal MPC para estabilizar el proceso de hidrólisis ácida en un punto de ajuste de 121.1°C; los criterios de ajuste que permiten estabilizar la variable de control fueron un horizonte de control de 2 y una tasa de predicción de horizonte de 20, minimizando las perturbaciones del sistema en un 26.5%. El desarrollo de los módulos de simulación y los resultados de la presente investigación serán cruciales para el estudio y el escalamiento de plantas de producción de bioetanol 2G a partir de residuos lignocelulósicos en la zona del estado de Veracruz, México, permitiendo seleccionar variables de operación que disminuyan los gastos de operación y producción.

ABSTRACT

Study of the process of obtaining fermentable sugars for the production of second-generation bioethanol using dynamic simulation

By: M.Sc. Luis Antonio Velázquez Herrera

Advisor: PhD. Leticia López Zamora

PhD. Eusebio Bolaños Reynoso

Keywords: *Dynamic simulation, fermentable sugars, acid hydrolysis, alkaline hydrolysis, enzymatic hydrolysis*

The high demand for fuel worldwide has led researchers to develop new renewable energy sources from lignocellulosic waste, such as second-generation bioethanol, reducing the environmental impact caused by conventional fuels. However, the complexity of studying the process of transforming lignocellulosic waste into fermentable sugars leads to the use of dynamic process simulators that predict the behavior of the critical stages (acid, alkaline, and enzymatic hydrolysis) in order to find operating conditions that increase delignification of the raw material and the concentration of xylose and glucose. In this research project, simulation modules were developed in the Julia Languages software by solving the mathematical models of the process using the Rosenbrock method. The simulator results were experimentally validated with analytical techniques, presenting a 2.68 to 2.92% variability. The conditions that improved the removal of hemicellulose were a sulfuric acid concentration of 4% v/v, a solid-liquid ratio (LSR) of 4:1% v/w, and an operation time of 70 minutes, obtaining hemicellulose removal of 96.91% while maintaining a xylose concentration of 42.33 g/L. Furthermore, about the alkaline stage, the conditions that improved the delignification process were a peroxide concentration of 4% v/v, an LSR of 14:1 %v/w and an operation time of 50 hours, presenting an elimination percentage of 90.17%. Finally, the enzymatic conditions that improved glucose generation were an enzyme load of 6% w/w, an LSR of 4:1% v/w, and a residence time of 40 hours with a glucose concentration of 46.55 g/L. Similarly, an MPC linear temperature controller was proposed to stabilize the acid hydrolysis process at a set point of 121.1°C. The adjustment criteria for stabilizing the control variable were a control horizon of 2 and a horizon prediction rate of 20, minimizing system disturbances by 26.5%. The development of the simulation modules and the results of this research will be crucial for the study and scaling of 2G bioethanol production plants from lignocellulosic waste in the area of the state of Veracruz, Mexico, allowing the selection of operating variables that reduce operating and production expenses.

INTRODUCCIÓN

El bioetanol de segunda generación ha marcado un hito significativo en la búsqueda de alternativas sostenibles y renovables a los combustibles fósiles. A diferencia de la primera generación de bioetanol, que se produce principalmente a partir de cultivos de grado alimenticio como maíz o caña de azúcar, el bioetanol de segunda generación se obtiene a partir de materias primas no alimentarias, residuos agrícolas, forestales o industriales.

La producción de bioetanol de segunda generación a partir de desechos agroindustriales utiliza diversas tecnologías avanzadas, como las hidrólisis ácida, alcalina, enzimática y la fermentación de biomasa lignocelulósica, a fin de descomponer materiales fibrosos tales como paja, residuos de madera, bagazo de caña de azúcar y otros tipos de materia prima en azúcares fermentables. Estos procesos permiten aprovechar una gama amplia de materias primas reduciendo considerablemente la presión sobre cultivos destinados a la alimentación y, al mismo tiempo, ofreciendo una solución de mayor sostenibilidad desde el punto de vista ambiental.

Sin embargo, a pesar de sus prometedores beneficios, la implementación exitosa del bioetanol de segunda generación enfrenta desafíos tecnológicos, económicos y regulatorios. La optimización de los procesos de producción, la mejora de la eficiencia y la reducción de costos en áreas críticas de desarrollo son puntos cruciales para extrapolar la producción de azúcares fermentables para la generación de bioetanol 2G a nivel planta piloto o industrial.

Es por ello, que la implementación y desarrollo de simuladores en softwares de programación de alto nivel es de suma importancia a fin de estudiar las variables críticas del proceso que permitan incrementar el porcentaje de remoción de hemicelulosa y lignina facilitando la producción de azúcares fermentables tales como xilosa y glucosa, teniendo como base los modelos matemáticos del proceso. La principal ventaja del desarrollo de simuladores es que permiten la introducción de modelos cinéticos en donde existe una interacción de diversos biopolímeros, compuestos y modelos matemáticos que no se encuentran disponibles en un simulador comercial convencional.

Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo de investigación consiste en estudiar el comportamiento de cada una de las etapas del proceso (hidrólisis ácida, alcalina y enzimática) a fin de hallar las condiciones de operación que permitan incrementar la concentración de azúcares fermentables (xilosa y glucosa) que se producen a partir de residuos lignocelulósicos de bagazo de caña de azúcar, para ello se desarrolló un simulador de procesos en modo dinámico empleando el software de alto nivel Julia Language versión 1.8.3 para estudiar las variables que se consideran cruciales como lo son la relación líquido-sólido, la concentración de ácido sulfúrico, la concentración de peróxido de hidrogeno, la carga enzimática y el tiempo de residencia. La validación de las condiciones obtenidas a partir del simulador es crucial a fin de conocer la variabilidad que existe entre datos experimentales y simulados, asimismo, para reajustar las constantes cinéticas mejorando la predicción del simulador de procesos.

Los alcances del presente trabajo consistieron en establecer condiciones de operación en cada una de las etapas del proceso que incrementen la concentración de azúcares fermentables para la generación de bioetanol 2G, de igual forma, ajustar las constantes cinéticas de los mecanismos de reacción para mejorar el grado de predicción del simulador. Asimismo, se propuso establecer un control de temperatura MPC lineal para la etapa ácida a fin de mantener los rangos de operación dentro del set point seleccionado, evitando de esta forma una incineración del material lignocelulósico y la degradación de los azúcares fermentables. Finalmente, se propuso un análisis económico con el objetivo de analizar la viabilidad de operar en forma continua las etapas de producción de azúcares fermentables en una planta piloto de bioetanol de segunda generación.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la actualidad se han realizado diferentes investigaciones con la finalidad de reducir el costo de la producción de bioetanol a partir de materiales lignocelulósicos. Al presente, no se han encontrado parámetros adecuados que permitan reducir el costo de producción a nivel planta piloto e industrial y minimizar los desechos producidos en los pretratamientos. Una opción viable es el tratamiento químico y enzimático, mediante enzimas comerciales y autóctonas, sin embargo, la adquisición de ellas no es sencilla, debido a su alto costo de producción lo que impide realizar pruebas a gran escala a fin de determinar que variables (presión, temperatura, tiempo de operación, RLS, velocidad de agitación, concentración de ácido sulfúrico (C_A), concentración de peróxido de hidrógeno (C_{PE}), carga enzimática, entre otras) son las más influyentes en la producción de azúcares fermentables. Los simuladores comerciales como Aspen Hysys y Aspen Plus, entre otros, permiten analizar procesos petroquímicos y farmacéuticos de una forma adecuada, sin embargo, presentan ciertas limitantes en la simulación de una biorrefinerías y procesos biológicos debido a la falta de una base de datos de compuestos lignocelulósicos, así como modelos termodinámicos que permitan desarrollar un estudio con mayor profundidad.

Realizar un estudio empleando una simulación en estado dinámico a través del planteamiento de balances de materia y energía expresados en forma de EDO's de cada etapa del proceso permitió analizar la influencia de las variables involucradas en el proceso de obtención de azúcares fermentables a través del tiempo y las perturbaciones que estas pueden generar a la variable de respuesta, de igual forma se consideró el análisis de grados de libertad con el objetivo de establecer los lazos de control viables para lograr la correcta instrumentación de la planta piloto. Para llevar a cabo la validación experimental y el ajuste cinético fue necesario tomar en cuenta las condiciones de operación obtenidas a partir de los resultados del simulador, verificando con diferentes técnicas analíticas la degradación de fibras detergentes como la hemicelulosa, la lignina y la celulosa.

Por otra parte, el análisis económico de producción del proceso de obtención de azúcares fermentables permitió conocer la viabilidad de escalar el proceso a nivel planta piloto y a nivel industrial.

JUSTIFICACIÓN

Con la finalidad de mejorar el rendimiento y reducir los costos del proceso de producción de bioetanol de segunda generación a partir de residuos lignocelulósicos en México, es importante desarrollar un modelo matemático que permita estudiar el comportamiento de cada una de las etapas que intervienen en la obtención de azúcares fermentables (hidrólisis ácida, alcalina y enzimática). El desarrollo del modelo matemático permitió crear un simulador y su interfase gráfica en estado dinámico del proceso de obtención de azúcares fermentables (glucosa) logrando estudiar y optimizar las variables que afectan directamente al proceso las cuales son: el tiempo de residencia en cada una de las etapas, la C_A , la C_{PE} , la carga enzimática y la relación líquido-sólido (RLS).

La simulación del proceso de azúcares fermentables resulta de interés por 3 motivos: (1) encontrar parámetros óptimos de operación que maximicen la obtención de glucosa para la producción de bioetanol 2G, minimizando los residuos que se generan en cada una de las etapas del proceso, (2) contribuir al desarrollo de tecnología que permita incrementar la eficiencia y contribuir a establecer lazos de control adecuados que permitan automatizar de forma adecuada la planta piloto de producción de bioetanol de segunda generación ubicada en el Instituto Tecnológico de Veracruz y (3) realizar un análisis económico que permita conocer la viabilidad de escalar el proceso a nivel industrial.

HIPOTESIS

El desarrollo del simulador de procesos permitirá hallar mejores condiciones de operación que maximicen la concentración de azúcares fermentables (xilosa y glucosa) para producir bioetanol 2G. Así mismo, el diseño de un sistema de control MPC lineal adecuado dará paso a mejorar la automatización de plantas de producción de bioetanol a nivel piloto e industrial, logrando estabilizar la temperatura del reactor de hidrólisis ácida evitando la degradación de azúcares fermentables. Por otra parte, el desarrollo de un análisis económico dará a conocer la viabilidad de escalar los procesos a nivel industrial, pretratando grandes cantidades de material lignocelulósico.

OBJETIVOS

Realizar el estudio del proceso de producción de azúcares fermentables mediante simulación dinámica, involucrando un sistema de control adecuado para la hidrólisis ácida, con la finalidad de evaluar las condiciones de operación para escalar el proceso de obtención de bioetanol de segunda generación a partir de residuos lignocelulósicos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desarrollar y resolver un modelo matemático del proceso de obtención de azúcares fermentables (hidrólisis ácida, alcalina y enzimática) a partir de residuos lignocelulósicos para estudiar el comportamiento y las variables que interactúan en el proceso, empleando un software de programación para desarrollar un simulador dinámico del proceso de generación de glucosa.
- Realizar el análisis de grados de libertad para establecer el número de lazos de control adecuado con el fin de proponer un sistema de control adecuado para la planta piloto de segunda generación.
- Determinar las mejores condiciones de operación de cada una de las etapas del proceso de obtención de azúcares fermentables, con la finalidad de incrementar el rendimiento de producción de glucosa y reducir los desechos generados en cada una de las etapas.
- Validar experimentalmente las variables determinadas con el simulador dinámico a nivel laboratorio.
- Realizar el análisis económico del proceso para determinar la viabilidad de escalarlo a nivel planta industrial a un costo redituable que permita la producción y la venta de bioetanol de segunda generación a un precio accesible.

CONTRIBUCIÓN AL CONOCIMIENTO

Dentro de las principales contribuciones de la presente investigación al conocimiento científico son estudiar y predecir el comportamiento de cada una de las etapas del proceso de producción de azúcares fermentables a partir de residuos lignocelulósicos, a través de simulación dinámica de procesos, manipulando las variables críticas de operación (C_A , C_{PH} , C_E , RLS y t) a fin de hallar las condiciones que incrementen de forma significativa las concentraciones de xilosa, glucosa, así como el grado de remoción de la fracción de hemicelulosa y lignina. La validación mediante diferentes técnicas analíticas permitió hacer el cálculo, reajuste y propuesta de nuevas constantes cinéticas para el bagazo de caña de azúcar a fin de mejorar las predicciones del proceso. Los módulos de simulación desarrollados permitirán a la industria del bioetanol 2G estudiar sus procesos a fin de mejorarlos. Por otro lado, en la parte de desarrollo tecnológico se propuso un sistema de control MPC lineal para controlar la temperatura dentro del reactor de hidrólisis ácida con el objetivo de evitar las perturbaciones que puedan calcinar la materia prima y los productos con valor agregado. Finalmente, se analizó la factibilidad de producir bioetanol de segunda generación nivel industrial en México a través de un estudio económico.

CAPÍTULO 1

CAPITULO 1. ANTECEDENTES

En la actualidad el consumo de energía alrededor del mundo ha ido incrementándose paulatinamente, provocando el decremento de combustibles fósiles, así como también el incremento de costos de los productos derivados del petróleo, liberación de gases de efecto invernadero los cuales contribuyen al calentamiento global (Haghighi *et al.*, 2013; Aditiya *et al.*, 2016; Qijin *et al.*, 2019).

Se han estudiado diferentes fuentes de producción de energía alternativa basados en recuperar y pretratar residuos lignocelulósicos para la producción de azúcares fermentables que pueden emplearse para la producción de bioetanol de segunda generación utilizando tres etapas dentro del proceso (hidrólisis ácida, alcalina y enzimática). Sin embargo, el obtener parámetros cinéticos que permitan su escalamiento de nivel laboratorio a planta piloto, y el establecimiento de un sistema de control de la temperatura dentro de los reactores de hidrólisis ácida, a obligando a los científicos a desarrollar simuladores de procesos a partir de modelos mecanísticos para estudiar el comportamiento del proceso de producción de azúcares fermentables de manera satisfactoria.

Gómez *et al.* (2012), realizaron una simulación en Aspen Plus la etapa de hidrólisis ácida del proceso de fraccionamiento del bagazo de caña de azúcar, buscando como objetivo principal un acercamiento al funcionamiento del proceso a escala real. Se utilizó una RLS de 2:1 de agua mezclado con 12.5 Kg de ácido sulfúrico concentrado.

De Souza *et al.* (2013), simularon en Aspen Hysys el proceso de hidrolizado ácido de la cascara de banana utilizando el modelo UNIQUAC siendo el más apropiado debido a las propiedades apolares de los componentes lignocelulósicos, en el estudio se utilizó un reactor de conversión, utilizando como condiciones de trabajo 120 °C, una concentración de 2 % p/p de ácido sulfúrico y un tiempo de residencia de 15 min, presentando una conversión xilosa de aproximadamente 36 %.

Sánchez – Sánchez y Ricárdez – Sandoval (2013), desarrollaron una metodología para establecer un control predictivo basado en un modelo no lineal con incertidumbre de un reactor CSTR, La metodología implicó establecer los modelos mecanísticos a partir de los balances de materia y energía del sistema, seleccionando como variables de control la temperatura T y la concentración del reactivo A. Concluyendo que un sistema de control MPC es más efectivo al estabilizar el set point que un sistema de control convencional.

Archambault *et al.* (2014), desarrollaron un modelo para estudiar las cinéticas y la transferencia de masa involucrada en el proceso de hidrólisis del bagazo de caña empleando reactores de pistón de flujo continuo, flujo a contracorriente, flujo contracorriente discreta y configuraciones parciales de reactores flujo continuo, dando como mejor resultado las configuraciones de reactores por lotes y reactores de flujo pistón.

Angarita (2015), desarrolló un modelo matemático semi – mecanístico de multi reacción del pretratamiento enzimático del bagazo de caña de azúcar. El modelo incluye parámetros como la capacidad enzimática de absorción, la formación de xilosa, la inhibición del producto final y la reactividad del sustrato. Concluyendo que el modelo propuesto predice de forma confiable del proceso de producción de glucosa por lotes.

Arivalagan *et al.* (2015), desarrollaron un sistema de control MPC de temperatura para un reactor tipo tanque agitado (CSTR). El modelado del reactor fue llevado a cabo en Matlab en donde se determinó su espacio de estados, posteriormente fue importado a la herramienta MPC tool box empleada por Matlab para sintonizar controladores tipo MPC, concluyendo que el controlador diseñado a partir de los modelos del proceso predice y controla de manera satisfactoria los cambios de temperatura dentro del reactor.

Kumar *et al.* (2015), modelaron el pretratamiento ácido del bagazo de caña de azúcar empleando ácido sulfúrico diluido. Concluyendo que aproximadamente un 88 % de los azúcares presentados en materia prima puede ser recuperado con una mínima formación de compuestos tóxicos como lo es el hidroximetil furfural (HMF). La mejor concentración de

azúcar en forma de xilosa fue de 49.7 gL^{-1} a condiciones de operación de 100°C , una concentración de ácido sulfúrico de 8 % y una RLS de 4:1.

Kamzon y Abderafi (2017), simularon el proceso de hidrólisis ácida empleando ácidos diluidos, utilizando el simulador de procesos COCO y su herramienta COFE. Los datos simulados fueron validados contra datos experimentales obtenidos de trabajos previos, los resultados mostraron una generación de xilosa del 77.63 % y una concentración de HMF de aproximadamente 3 g/L.

Vegi y Shastri (2017), adaptaron los modelos matemáticos del pretratamiento ácido a partir de la literatura, en donde asociaron los balances de materia y energía con el objetivo de desarrollar el modelo para un reactor de hidrólisis en modo batch, los resultados de la simulación mostraron un incremento de la producción de xilosa en un 6.7 y 8.8 %.

Kähm y Vassiliadis (2018), implementaron un sistema de control predictivo de temperatura en un reactor tipo batch, debido a que este controlador logra estabilizar en un menor tiempo la respuesta del proceso en comparación con los sistemas de control convencionales. El sistema de control MPC fue planteado a partir de los modelos mecanísticos del proceso con los cuales se determinó el espacio de estados en tiempo discreto del proceso, así como también se planteó el problema de optimización con el cual se encontrarán los valores futuros del sistema.

Tizazu y Moholkar (2018), estudiaron las características cinéticas y termodinámicas de la reacción de hidrólisis ácida del bagazo de caña de azúcar, determinando los perfiles de formación de xilosa en un rango de temperaturas de 100°C – 130°C y un periodo de tratamiento de 0 a 120 min utilizando el modelo bifásico de Saeman, el cual involucra la generación de xilosa y de hidróximetil furfural.

Ascencio *et al.* (2019), realizaron una investigación del proceso de producción de azúcares fermentables empleando en un pre – tratamiento con ácido nítrico e hidróxido de sodio a concentraciones de 1% (p/v) para posteriormente ser tratado con vía enzimática a través de la enzima comercial Cellic CTec 2 de Novozyme. Los resultados obtenidos a partir de esta

investigación fueron una remoción de hemicelulosa, posterior al pre – tratamiento ácido del 100%, y una remoción de lignina al término del pre – tratamiento alcalino del 70.63%.

Fenila y Shastri (2019), optimizaron la etapa de hidrólisis enzimática de la biomasa lignocelulósica en reactores de mezcla no ideal, en donde el reactor fue dividido en 36 compartimientos conectados con recirculación, cada compartimiento fue modelado por separado como un reactor de mezcla no ideal. La optimización del proceso bajo esta configuración incremento el rendimiento en 3.19% y 6.63%, respectivamente, después de considerar el mezclado no ideal.

Chandel *et al.* (2019), realizaron un análisis económico de un proceso de producción simple del etanol celulósico, a partir del bagazo de caña de azúcar seco de 100 toneladas por día, desde una perspectiva del mercado brasileño. El análisis económico del presente estudio reveló que el costo de fabricación de etanol de segunda generación brasileña es cercano a los 1.33 USD/L. Los costos fijos y variables aportaron 57% y 24% en los costos de manufactura del bioetanol 2G con un alto índice de retorno a un periodo de 31 años y un valor presente neto negativo.

Sadhukhan *et al.* (2019), investigaron la viabilidad económica y medio ambiental de producir bioetanol a partir de biomasa lignocelulósica mexicana incluyendo madera y especies de pasto, diferentes tipos de bagazo y residuos de cultivos. En el presente trabajo el precio mínimo del etanol oscilo entre 2.05 \$/gal y 2.87 \$/gal. Basado en el precio de venta las mejores materias primas para la producción de bioetanol de segunda generación la clasificación mostró que la cascarilla, los residuos leñosos (bagazo de caña) y la pulpa de café son las mejores materias primas para producirlo y extrapolarlo a una biorrefinería integrada.

Areeya *et al.* (2020), estudiaron control predictivo basado en modelos, establecido a partir de los modelos semi mecánicos del proceso de generación de azúcares fermentables producidos a través de una ruta enzimática en un reactor batch. Se determinó que un sistema de control convencional PID no garantiza la controlabilidad del sistema. Por lo tanto,

usualmente en la actualidad se ha optado por cambiar los controles tradicionales por sistemas de control predictivo basado en modelos, en este proyecto se eligió un controlador GMC demostrando que este controlador presenta un mayor rendimiento en comparación del controlador PID.

Fenila y Shastri (2020), optimizaron el proceso de producción de glucosa a partir de biomasa lignocelulósica, planteando un problema de optimización estocástica y control óptimo, tomando en cuenta como variable de decisión la temperatura de operación, con la finalidad de maximizar la concentración de glucosa al término del proceso. La temperatura se redujo de 323.34 K a 317.07 K en un tiempo de 12 h, incrementando la concentración de glucosa un 7.7%.

Jiménez – Villota *et al.* (2020), plantearon una metodología para modelar y estimar los parámetros cinéticos del proceso de obtención de azúcares fermentables empleando bagazo de caña de azúcar. La metodología propuesta está compuesta por tres etapas: proceso experimental, aproximaciones basadas en el modelo fenomenológico semi – físico y la estimación de parámetros. La experimentación se llevó a cabo a condiciones de operación de 50 °C, pH 4.8, 130 rpm en 74h. con base a los datos experimentales se propuso un modelo matemático en donde se incluyen diferentes variables y parámetros como: complejo enzimático, pH, temperatura y productos de inhibición. El modelo matemático presentó un porcentaje de error aceptable del 10%.

Arnata *et al.* (2020), realizaron una cinética a diferentes tiempos de la etapa ácida del sago, con la finalidad de degradar las fibras de hemicelulosa y lignina produciendo y mejorando la formación de nano cristales de celulosa. La degradación de las fibras de la biomasa fue seguida a través de análisis de espectroscopia infrarroja, microscopia electrónica de barrido, y difracción de rayos X corroborando la degradación del contenido de lignina, hemicelulosa y la reducción de tamaño de las partículas de sago. Hallando que a tiempos de operación altos causan un decremento del rendimiento de obtención de celulosa debido al efecto térmico.

Davaritouchaee *et al.* (2020), estudiaron el proceso de deslignificación de la biomasa lignocelulósica y el rendimiento de la hidrólisis enzimática a través de modelos cinéticos de primer orden desarrollado en dos etapas de oxidación, indicando que los pretratamientos de anión radical superóxido de dos pasos y radical superóxido-hidroxilo fueron los pretratamientos más efectivos degradando efectivamente la lignina e incrementando la liberación de azúcares. Ambos pretratamientos resultaron en una disminución del contenido de lignina del 46% y un aumento del 85.75% de recuperación de glucano.

Domínguez – Gómez *et al.* (2021), estudiaron el efecto que tienen los pretratamientos ácidos y alcalinos empleando H_2O_2 debido a su factibilidad de hacer el escalamiento a nivel industrial. En este trabajo se realizó un diseño de experimentos por superficies de respuesta y Tween 80 para mejorar el rendimiento de la etapa enzimática del bagazo de olote. Las condiciones óptimas de la etapa ácida fueron 33 min, una concentración de ácido de 1.53% v/v, obteniendo un rendimiento de xilosa del 89.9% y removiendo un 83.2% de hemicelulosa. Por otra parte, las condiciones que mejoran la hidrólisis alcalina fueron una concentración de H_2O_2 de 5%, una relación líquido – sólido de 13.47:1 v/w y un tiempo de residencia de 20.7 h. El pretratamiento ácido removió un 83% de hemicelulosa del bagazo de olote, y el pretratamiento alcalino removió un 56.8% de lignina, produciendo un rendimiento de 71% de glucosa.

CAPÍTULO 2

CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE

2. La biomasa lignocelulósica

2.1 La biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósicos proveniente del sector agro-industrial, presenta una composición rica en hemicelulosa (25 – 35%), lignina (17 – 21%) y celulosa (39 – 65%) (Nochebuena *et al.*, 2013; Domínguez-Gómez *et al.*, 2023; Panakkal *et al.*, 2021; Madhuri *et al.*, 2022). Dentro de la biomasa lignocelulósica se consideran diferentes tipos de desechos; como el bagazo de caña de azúcar, bagazo de sorgo dulce, bagazo de café, cascarilla de arroz diferentes maderas duras y blandas (Martín y Manzanares, 1994; Partida-Sedas *et al.*, 2016; Morales-Martínez *et al.*, 2020).

Estos biopolímeros que pueden ser procesados y transformados en productos de valor agregado como los azúcares fermentables, las cuales pueden someterse a un proceso fermentativo para la obtención de xilitol y etanol de segunda generación (Vallejos *et al.*, 2017; Soares *et al.*, 2017). Sin embargo, por efecto de la temperatura y un alto tiempo de residencia las diferentes etapas de pretratamiento existen la formación de compuestos secundarios de degradación e inhibición tales como; furfural, 5-hidroximetil furfural (5-HMF), ácido acético y glicerol.

2.1.1 Hemicelulosa

Las hemicelulosas son polisacáridos que se caracterizan por contener dentro de su estructura diferentes cadenas de azúcares tales como: D-xilosa, D-manosa, D-glucosa, L-arabinosa etc. Las hemicelulosas se consideran biopolímeros ramificados, por lo tanto, son de consistencia amorfa con un alto grado de polimerización de polimerización de hasta 200 unidades de azúcar (da Silva *et al.*, 2020). La hemicelulosa es el biopolímero que constituye una gran parte de los componentes principales del esqueleto de las paredes celulares de plantas y residuos maderables, así como también por diferentes grupos funcionales como ácidos uránicos, grupos acetilos, que al solubilizarse forman ácido acético y ácido glucorónico.

Estos grupos funcionales tienen como principal objetivo mantener unidas las moléculas de celulosa y lignina, (Aditiya *et al.*,2016; Arnata *et al.*, 2020).

La Figura 2.1 muestra la celda unitaria de una molécula de hemicelulosa, en donde se observan la estructura de las celdas unitarias que corresponden a grupos acetilos, metilos, así como diferentes grupos de xilanos que son los que se encargan de producir la xilosa. Por otra parte, el grupo acetilo que se observa en la molécula de hemicelulosa es el encargado de generar el ácido acético que se considera un producto de degradación (Martín y Manzanares, 1994).

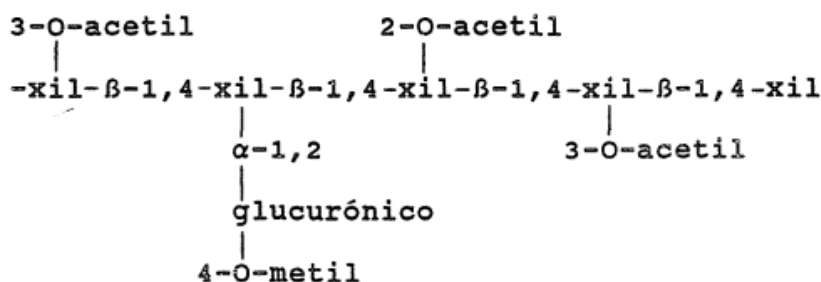


Figura 2.1. Molécula del biopolímero de la hemicelulosa, con grupos metilos y acetilos
(Martín y Manzanares, 1994)

2.1.2 Lignina

La lignina es un biopolímero que comprende la pared celular maderable de los residuos lignocelulósicos, con la principal característica de dar soporte y rigidez a la materia prima. La lignina tiene una composición estructural con grupos funcionales de dobles enlace carbono oxígeno C=O de los grupos acetilo, carbonilo, enlaces éster del grupo carboxílico, así como también grupos metoxi (-OCH₃) y enlaces C=C y C=O de los compuestos aromáticos presentes en la molécula de lignina. En la Figura 2.2 se muestra la estructura de una celda unitaria del biopolímero de lignina por (Lee *et al.*, 2017; Bing-Hui *et al.*, 2021; Panakkal *et al.*, 2021) en donde es posible observar grupos funcionales de OH unidos a los grupos aromáticos que se extienden a lo largo de la cadena polimérica.

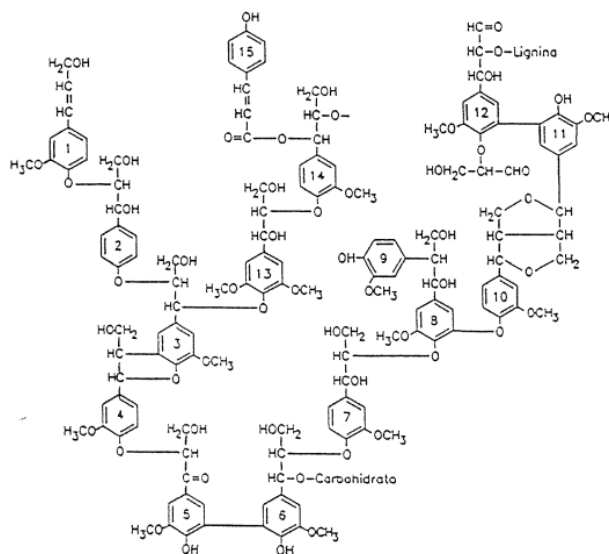


Figura 2.2. Molécula del biopolímero de lignina.

2.1.3 Celulosa

Es un biopolímero compuesto principalmente por unidades de D-anhidroglucopiranosas unidas por enlaces β -1,4 glicosídico. Sin embargo, sus propiedades fisicoquímicas, como sus funciones en la naturaleza vienen determinadas por la agregación de sus moléculas en estructuras de tipo fibroso y naturaleza cristalina. Esta se encuentra presente dentro de la materia vegetal entre un 20 – 40%. A lo largo de los enlaces glucosídicos se encuentran una gran cantidad de unidades de glucosa unidos entre si formando la celda unitaria de la celulosa Furlong *et al.*, (2019) tal y como se muestra en la Figura 2.3.

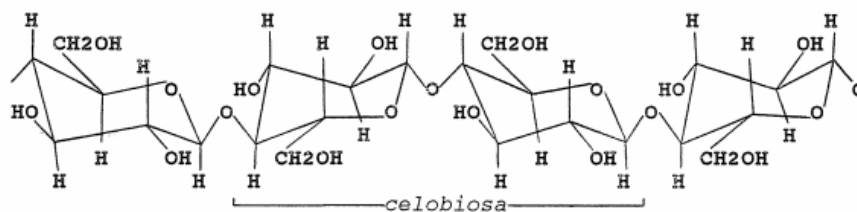


Figura 2.3 Estructura molecular de la celulosa

2.2 El bagazo de caña de azúcar

El bagazo de caña proveniente de los ingenios azucareros es considerado como uno de los mayores subproductos de la agroindustria en México generándose aproximadamente entre 0.1 a 0.15 toneladas en peso seco por cada tonelada de caña de azúcar procesada y debido a que la mitad de este residuo no es aprovechado genera un alto índice de contaminación al medio ambiente (Sentíes-Herrera *et al.*, 2019).

De acuerdo a informes estadísticos que se reportan desde el año 2016 hasta la actualidad México tiene una alta productividad de caña de azúcar de 6,360 millones de toneladas colocándolo en séptimo lugar a nivel mundial, siendo el estado de Veracruz el más destacado en producción de caña de azúcar con 20.80 millones de toneladas anuales.

El bagazo de caña de azúcar viene siendo una de las principales fuentes de biomasa lignocelulósica para producir bioetanol de segunda generación, debido a su alta composición en celulosa representando un 40-55%, hemicelulosa 24-40% y lignina de 18-25% (Guerrero *et al.*, 2017; Karagoz *et al.*, 2019; Jiménez-Villota *et al.*, 2020). Estos biopolímeros pueden ser empleados para la obtención de azúcares fermentables y su posterior uso como materia prima para la producción de bioetanol 2G y xilitol (Nochebuena, 2013).

La generación de azúcares fermentables, para la producción de bioetanol a partir de los desechos de caña de azúcar se obtienen a partir de un proceso que involucra tres etapas: pretratamiento ácido, alcalino y enzimático, teniendo como fin solubilizar las fracciones de hemicelulosa y lignina, exponiendo de esta manera a la celulosa a ataques enzimáticos o bacterianos que permitan su desdoble en glucosa.

2.3 Pretratamientos de la biomasa lignocelulósica

El principal objetivo de los pretratamientos son: i) lograr reducir el tamaño de la partícula de la materia prima mediante métodos físicos de trituración y extrusión a fin de tener un tamaño que pueda ser manejado con facilidad dentro de los reactores de pretratamiento, (ii) incrementar la exposición de las fibras lignocelulósicas mejorando de esta manera el rendimiento de la producción de azúcares fermentables empleando procesos de pre-hidrólisis

ácida y alcalina; (iii) proveer un mejor acceso para las enzimas comerciales y autóctonas a la celulosa con la finalidad de hidrolizarlo y generar glucosa (Aditiya *et al.*, 2016). La Figura 2.4 muestra cada una de las etapas del proceso de producción de azúcares fermentables, en donde se ven involucradas las tres etapas de pretratamiento.

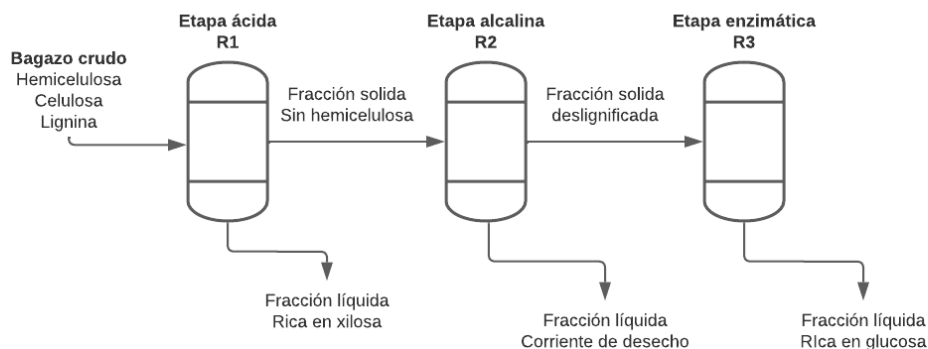


Figura 2.4 Diagrama de flujo del proceso de obtención de azúcares fermentables

2.3.1 Pretratamiento ácido

El pretratamiento usando diferentes ácidos ya sea concentrados o diluidos puede ser llevado a altas temperaturas ($> 160\text{ }^{\circ}\text{C}$) o a temperaturas relativamente bajas ($< 160^{\circ}\text{C}$), teniendo la finalidad de solubilizar la hemicelulosa transformándola en xilosa, trazas de glucosa y algunos productos de degradación (PD) tales como furfural, 5-hidroximetil furfural, glicerol y ácido acético el cual es obtenido de los grupos acetilo que se encuentran presente en las celdas unitarias de la hemicelulosa. Gracias a su bajo consumo de H_2SO_4 y a su alto rendimiento de conversión oscilando entre un 90% es uno de los tratamientos más utilizados en las biorrefinerías (Nochebuena, 2013; Wijaya *et al.*, 2014; Delfín – Ruíz *et al.*, 2019; Vardhan *et al.*, 2020). Usualmente, los procesos ácidos se llevan a cabo en reactores tipo Batch a temperaturas bajas entre $110\text{-}121^{\circ}\text{C}$ debido a la reducción de gasto energético y disminución de los productos de degradación que se forman durante el proceso.

La remoción de una cantidad alta de hemicelulosa a través del pretratamiento ácido conlleva a un incremento en la porosidad de la biomasa lignocelulósica que es atribuido a la remoción de las cadenas poliméricas de hemicelulosa que se diluyen en glucanos y xilanos, así como también, se diluyen trazas de lignina, formando cavidades bien definidas a lo largo de la estructura de la biomasa que son producto de la separación de las celdas unitarias que

componen los polímeros de hemicelulosa y lignina dando acceso a los microorganismos a la celulosa (Guarneros, *et al* 2019; Soares *et al.*, 2017; Song *et al.*, 2020).

2.3.2 Pretratamiento alcalino

La hidrólisis alcalina es utilizada ampliamente en laboratorios y plantas industriales, para incrementar el grado de digestión de la celulosa presente en la biomasa lignocelulósica mejorando sus propiedades mecánicas y fisicoquímicas, solubilizando la lignina en estado sólido contenida en la biomasa en lignina líquida. Esta etapa se lleva a condiciones medio ambientales (26°C) y comúnmente se usan como reactivos sulfito de sodio, hidróxido de amonio y peróxido de oxígeno con una solución amortiguadora de NaOH con una concentración 10 M ajustando el pH en 11.5. Bajo estas condiciones se logran romper los enlaces intermoleculares existentes entre los ésteres fenólicos de la matriz de carbohidratos, modificando la estructura de la biomasa, resultando la solubilización casi total de la lignina (Castañón – Rodríguez *et al.*, 2015; Itzcoatl *et al* 2020; Obeng *et al.*, 2019; Nochebuena *et al.*, 2014; Tavares *et al.*, 2018). Al término de este pretratamiento la materia prima pretratada tiene en su composición mayoritaria a la fracción de celulosa, modificando la estructura de las fibras de celulosa.

2.3.3 Tratamiento enzimático

Los azúcares fermentables se obtienen a partir de una ruta enzimática, en donde, el complejo enzimático comercial que es una mezcla de compuestos altamente avanzados conocidos como GH61 entre celulasas, β -glucosidasas, hemicelulasas, altamente eficientes que se encargan de romper la matriz polimétrica compleja de la celulosa en celobiosa y glucosa monomérica la cual puede fermentarse en bioetanol, mejorando significativamente el rendimiento de conversión (Jiménez – Villota *et al.*, 2020; Fenila y Shastri, 2020). La hidrólisis enzimática usualmente es llevada a cabo en reactores batch a una temperatura de operación de 50 °C en un periodo de operación de 40 – 72 h (Terán – Hilaes *et al.*, 2015; Partida – Sedas *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2017). El resultado de este pretratamiento es un rendimiento alto en glucosa, consumiendo un alto porcentaje de celulosa dejando como residuo fragmentos de celulosa cristalina que no pudo ser transformada en su totalidad.

2.4 Simulación dinámica

En ingeniería química el estudio del comportamiento dinámico de los procesos es justificable para comprender y analizar diversas situaciones reales que ocurren en condiciones fuera del estado estable. Algunos reactores químicos (similares a los que se ocupan en la producción de azúcares fermentables) trabajan en forma discontinua (modo batch), en donde, diferentes reacciones químicas se desarrollan con el transcurso del tiempo para a partir de un producto A generar una reacción en serie que de B y C. La Figura 2.5 representa el comportamiento de una reacción en serie similar a la que ocurre con los desechos lignocelulósicos en donde se observa un descenso de la concentración de A conforme se van produciendo los reactivos B y C (Canales y Melo, 2019).

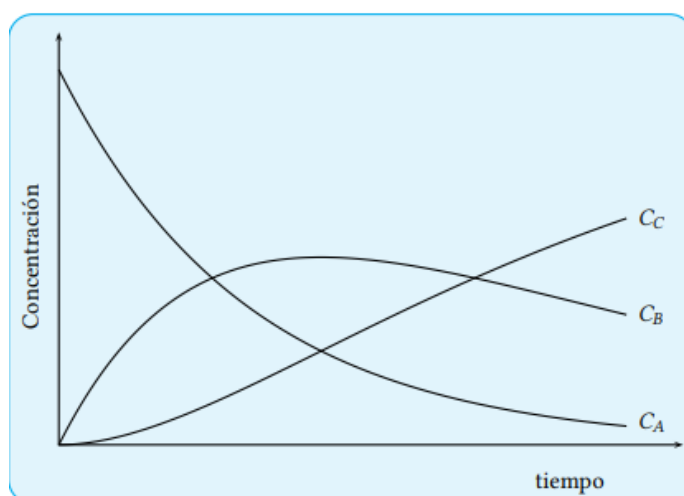


Figura 2.5. Representación cinética de los modelos matemáticos en un reactor por lotes.

La simulación dinámica de procesos y el análisis de modelos son herramientas que se utilizan para obtener un panorama general del comportamiento con respecto al tiempo de los sistemas en la rama de la ingeniería. Estos simuladores permiten la prueba de nuevas operaciones unitarias, condiciones de operación que permitan optimizar de manera adecuada los recursos, así como también, reunir información y conocimiento de perturbaciones que llegaran a existir dentro de un sistema (Ganter de Moura *et al.*, 2023).

Una manera precisa de simular adecuadamente los procesos es mediante la solución de un modelo dinámico (Harrington y Tumay, 2000; Canales y Melo 2019). Los modelos son un

componente esencial de la simulación debido a que con dicho conjunto de ecuaciones es posible predecir el comportamiento de diferentes procesos químicos tales como: farmacéuticos, metalúrgicos, electroquímicos, petroquímicos y biorrefinerías de primer y segunda generación entre otros. Los sistemas de modelos dinámicos donde existe una sola variable independiente (el tiempo) involucran ecuaciones diferenciales ordinarias, autodenominándose como sistemas dinámicos de parámetros agrupados.

2.5 Cinética química de la producción de azúcares fermentables

La cinética de la hidrólisis de las fibras lignocelulósicas es afectada principalmente por un gran número de factores relacionados con las características de alimentación de la materia prima como: la forma y tamaño de partícula, estructura, composición y la estructura química de diferentes componentes, así como también las condiciones de operación como lo son: tiempo de hidrólisis, temperatura, presión e intensidad de mezclado. Sin embargo, muchos investigadores han presentado diversas dificultades al modelar la cinética de la hidrólisis de materiales lignocelulósicos debido a su complejidad y a factores como 1) protección contra ataques químicos y biológicos a la estructura celular de las fibras, 2) dificultad en el acceso de protones durante la hidrólisis de la materia prima a causa de la lignina hidrofóbica, 3) interacción entre más componentes formados a partir de compuestos secundarios indeseados, 4) presencia de enlaces robustos entre unidades de glucosa, grupos acetilos presentes en la molécula de hemicelulosa, ácido uránico, otros azúcares como manosa, galactosa, 5) exposición variable de la superficie de hemicelulosa al ataque químico durante la reacción (Kumar *et al.*, 2015).

Los modelos cinéticos que describen el comportamiento de las etapas de producción de azúcares fermentables usualmente son modelados a partir de un modelo cinético de pseudo primer orden propuesto por Saeman, (1945), sin embargo, se ha reportado por Megawati *et al.*, (2020) que la degradación de fibras puede ser ajustada a un modelo de segundo orden con facilidad las etapas ácida y alcalina del proceso.

El análisis de la cinética de la hidrólisis ácida de residuos lignocelulósicos ha sido presentado por diversos investigadores, sin embargo, el modelo desarrollado por Saeman, (1945) es un

modelo sintetizado que originalmente se aplicó a la hidrólisis ácida de la celulosa, tal como sigue:



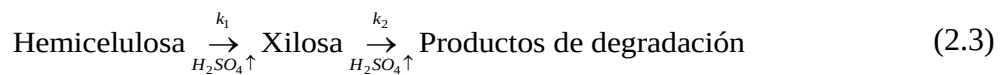
El modelo presentado en la ecuación 2.1 ha sido extendido para la hidrólisis de la hemicelulosa en residuos lignocelulósicos procedentes de la agroindustria. Este modelo de pseudo primer orden puede ser escrito de forma general (Ec. 2.2) para la hidrólisis de polisacáridos tales como: homopolímeros, xilano, manano y arabino (Kumar *et al.*, 2015) para diferentes materiales lignocelulósicos.



2.5.1 Mecanismos de reacción del pretratamiento ácido

Los pretratamientos empleando ácidos diluidos y concentrados se rigen de complejos mecanismos de reacción en donde se involucran una serie de reacciones heterogéneas irreversibles de pseudo primer orden con respecto a la formación de productos y de segundo orden en la degradación de las fibras lignocelulósicas (Lenihan *et al.*, 2010; Kumar *et al.*, 2015; Tizazu y Moholkar 2018).

Dichos mecanismos de pseudo primer orden están basados en el modelo de Saeman (1945). El mecanismo de reacción general de la etapa ácida (Ec. 2.3) muestra que la hemicelulosa puede ser degradada en xilosa como principal producto de valor agregado, sin embargo, también existe la formación de productos secundarios como el furfural, 5-HMF, glicerol y ácido acético.



El modelado matemático (Ec. 2.4-2.6) describe el comportamiento fenomenológico de la etapa de hidrólisis ácida (Vegi y Shastri, 2017; Tizazu y Moholkar, 2018, Verma y Shastri 2020) considerando que el proceso de remoción de la fracción hemicelulósica se lleva a cabo en un reactor batch enchaquetado sin agitación.

$$\frac{dC_H}{dt} = -k_1 C_H \phi_{Ac} \quad (2.4)$$

$$\frac{dC_X}{dt} = k_1 C_H \phi_{Ac} - k_2 C_X \quad (2.5)$$

$$\frac{dC_{PD}}{dt} = k_1 C_H - k_2 C_{PD} \phi_{Ac} \quad (2.6)$$

Donde, C_H es la concentración de hemicelulosa (gL^{-1}), C_X es la concentración de xilosa (gL^{-1}), C_{PD} es la concentración de productos de degradación (gL^{-1}), k_1 y k_2 son las constantes cinéticas de la hemicelulosa y la xilosa (min^{-1}) y ϕ_{Ac} es el efecto que tiene la RLS en el proceso ácido (adimensional).

2.5.2 Mecanismos de reacción del pretratamiento alcalino

La remoción de lignina empleando álcalis, se lleva a cabo siguiendo una cinética similar a la de la etapa ácida, siguiendo el modelo mecanístico de Saeman (1945), debido a que la lignina es un biopolímero que debe solubilizarse con el objetivo de dejar expuesta a la celulosa a un ataque enzimático. La ecuación 2.7 muestra el modelo cinético de la hidrólisis alcalina.



El modelo matemático (Ec. 2.8) que describe el comportamiento de la remoción de lignina es planteado con base en los modelos utilizados por Jaramillo (2013) y Cornes (2013). Tomando en cuenta que el proceso se lleva a cabo en un reactor batch a una temperatura de 26°C manteniendo un pH constante de 11.5.

$$\frac{dC_L}{dt} = -k_L C_L \phi_{Al} \quad (2.8)$$

donde, C_L es la concentración de lignina (gL^{-1}), k_L es la constante de velocidad de reacción del proceso de degradación de lignina (min^{-1}) y ϕ_{Al} es el factor donde se involucra la relación líquido-sólido de la hidrólisis alcalina (adimensional).

2.5.3 Mecanismos de reacción del tratamiento enzimático

El modelo cinético de la hidrólisis enzimática es complicado debido al comportamiento heterogéneo del sustrato y las múltiples actividades enzimáticas que se presentan (Chien – Tai *et al.*, 2014; Vegi y Shastri, 2017; Jiménez – Villota *et al.*, 2020). En Figura 2.6 cada reacción enzimática es inhibida por los azúcares que son generados (glucosa, celobiosa, galactosa, manosa, xilosa, arabinosa), sin embargo, con el objetivo de simplificar el modelo solo se toman en cuenta los azúcares que predominan en la etapa enzimática que son la celobiosa y la glucosa (Kadam *et al.*, 2004; Angarita *et al.*, 2015; Furlong *et al.*, 2019; Fenila y Shastri, 2020).

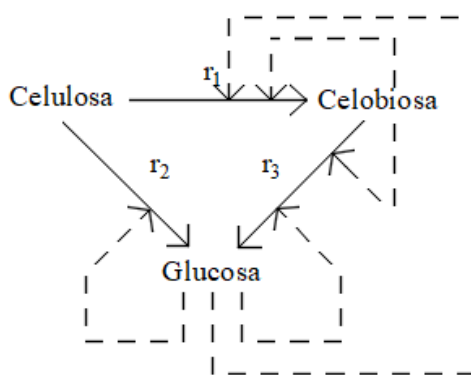


Figura 2.6. Mecanismo de reacción de la etapa enzimática

donde, V_{Max} es la velocidad máxima ($\text{g L}^{-1} \text{min}^{-1}$), V es la velocidad ($\text{g L}^{-1} \text{min}^{-1}$), K_m es la constante de Michaelis-Menten (min^{-1}) y $[S]$ es la concentración de sustrato (gL^{-1}).

Los modelos matemáticos que describen el comportamiento de la etapa enzimática (Ec. 2.9 – 2.11) se establecen a partir de los modelos cinéticos de Kadam *et al.*, (2004), Vegi y Shastri, (2017), Furlong *et al.*, (2019) y los balances de materia y energía del proceso (Fenila y Shastri, 2020; Jiménez – Villota *et al.*, 2020), considerando que las reacciones enzimáticas se llevan a cabo en un reactor batch a 50°C . Los efectos de inhibición por celobiosa son incluidos dentro de las ecuaciones del proceso.

$$\frac{dC_C}{dt} = - \left(\frac{K_1 C_C \exp(-\lambda)}{1 + \frac{C_B}{K_{1B}} + \frac{C_G}{K_{1G}}} \right) \phi - \left(\frac{K_2 C_B \exp(-\lambda)}{1 + \frac{C_G}{K_{2G}} + \frac{C_B}{k_m}} \right) \phi \quad (2.9)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = 1.056 \left(\frac{K_2 C_B \exp(-\lambda)}{1 + \frac{C_G}{K_{2G}} + \frac{C_B}{k_m}} \right) \phi + 1.111 \left(\frac{K_3 C_C \exp(-\lambda)}{1 + \frac{C_B}{K_{1B}} + \frac{C_G}{K_{1G}}} \right) \phi \quad (2.10)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = 1.056 \left(\frac{K_1 C_C \exp(-\lambda)}{1 + \frac{C_B}{K_{1B}} + \frac{C_G}{K_{1G}}} \right) \phi - \left(\frac{K_2 C_B \exp(-\lambda)}{1 + \frac{C_G}{K_{2G}} + \frac{C_B}{k_m}} \right) \phi \quad (2.11)$$

donde, C_C es la concentración de celulosa (gL^{-1}), C_B es la concentración de celobiosa (gL^{-1}), C_G es la concentración de glucosa (gL^{-1}), K_1 es el cambio máximo de hidrólisis de celulosa a celobiosa (min^{-1}), K_{1B} constante de inhibición de celulosa por celobiosa (gL^{-1}), K_{1G} y K_{2G} son las constantes de inhibición de celulosa y β -glucosidasa por glucosa (gL^{-1}), K_2 es la constante de cambio específico de la hidrólisis de celobiosa a glucosa (min^{-1}), K_3 es la constante del cambio específico máximo de hidrólisis celulosa a glucosa (min^{-1}), k_m es la constante de inhibición por celobiosa por β -glucosidasa (gL^{-1}), λ es la constante de desactivación enzimática (adimensional).

2.6 Sistemas de control MPC

El control de procesos basado en modelos se ha vuelto importante en las últimas décadas. Sin embargo, para comprender mejor el fenómeno de los procesos que varían en el tiempo cuantitativamente, es esencial relacionarlos con su comportamiento dinámico mediante modelos mecanísticos (Ellis y Christofides, 2014; Arellano – Garcia *et al.*, 2020). Los procesos químicos están sujetos a perturbaciones externas y parámetros inciertos, generando variabilidad en los sistemas de control, aunque en la actualidad el sistema de control en lazo cerrado puede ser empleado para reducir dicha variabilidad en los sistemas de control, este

no es tan efectivo como si se empleara una estrategia de control moderna como el control predictivo basado en modelos (Ricardez-Sandoval *et al.*, 2009).

El control predictivo basado en modelos matemáticos (MPC), es una estrategia de control moderna que emplea múltiples modelos matemáticos del proceso, compensando los efectos dinámicos indeseados que pueden afectar la controlabilidad del proceso como podrían ser tiempos de retardo y tiempo muerto, esta estrategia de control permite de igual manera involucra restricciones físicas y comportamientos no lineales del proceso (Ocampo-Martínez 2010); los controladores para este tipo de control dependen de los modelos dinámicos del proceso en cuestión, por lo tanto, las mediciones actuales pueden ser empleadas para predecir el comportamiento de las variables en el futuro (Grüne *et al.*, 2010; Seborg *et al.*, 2016).

El principal objetivo del control predictivo basado en modelos es predecir la trayectoria de control futura de la variable manipulada “u” con la finalidad de optimizar el futuro comportamiento de la salida de la planta “y”. Existen tres enfoques generales para diseñar un control predictivo, cada enfoque usa una única estructura de modelo (Wang, 2009).

- FIR: Finite Response Pulse
- DMC: Dynamic Matrix Control
- GPC: Generalized Predictive Control

Los procesos llevados a cabo en reactores tipo batch son de vital importancia para la industria química, ya que una vasta cantidad de productos químicos son producidos en este tipo de reactores. Una de las principales ventajas de usar reactores batch y semi batch es la flexibilidad que presentan al diseñar un sistema de control automático (Kähm y Vassiliadis, 2018). En la Figura 2.7 se presenta el esquema de un controlador MPC.

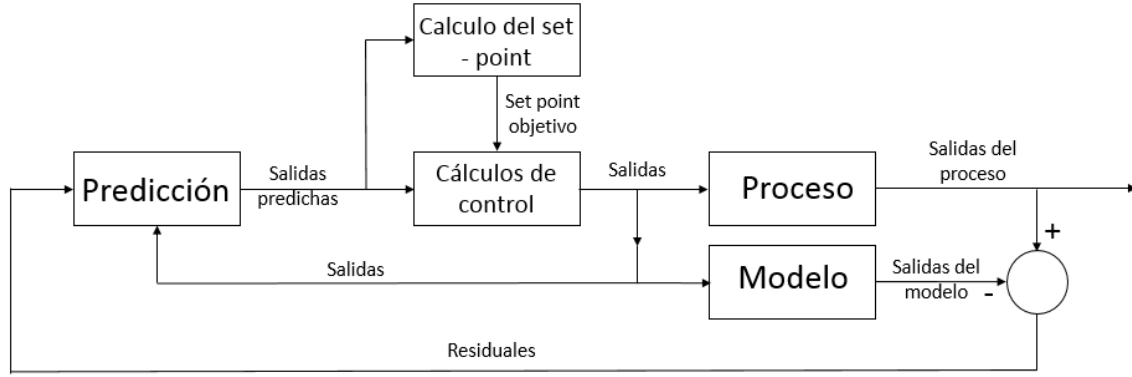


Figura 2.7. Esquema de un controlador MPC

2.6.1 Ecuaciones de diseño de controlador MPC lineal

Las ecuaciones que describen la etapa ácida para el desarrollo del controlador MPC en el espacio de estados se establecen a continuación (Wang, 2009).

$$x_m(k+1) = A_m(k) + B_m U(k) \quad (2.12)$$

$$y(k) = C_m x_m(k) \quad (2.13)$$

Donde, A_m es la matriz de variables de estado, B_m es la matriz de variables de entrada, C_m es la matriz de variables de salida, $x_m(k)$ son las variables de estado, $y(k)$ son las señales de salida, $u(k)$ es la señal de control. Ajustando matemáticamente la ecuación 2.12 se agregan los instantes pasados de la acción de control, por lo tanto, se obtiene la ecuación 2.14:

$$x_m(k+1) - x_m(k) = A_m(x_m(k) - x_m(k-1)) + B_m U(k-1) \quad (2.14)$$

La expresión 2.14 puede ser expresada en términos de sus incrementos en ambos lados, por lo tanto, esta puede reacomodarse como sigue:

$$\Delta x_m(k+1) = A_m \Delta x_m(k) + B_m \Delta U(k) \quad (2.15)$$

La entrada del sistema en la ecuación anterior está dada por el término $\Delta U(k)$, para relacionar la entrada con el vector de variables de estado $\Delta x_m(k)$ y con la salida del sistema $y(k)$ siendo necesario crear un nuevo vector de variables de estado (Ec. 2.16) como sigue:

$$x(k) = \begin{bmatrix} \Delta x_m(k)^T \\ y(k) \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

La ecuación de salida del sistema (Ec 2.13), igual fue modificada agregando la operación de diferenciación en ambos lados, obteniéndose la ecuación 2.17:

$$y(k+1) = C_m \Delta x_m(k+1) + y(k) \quad (2.17)$$

Sustituyendo en la ecuación 2.17 el valor $\Delta x_m(k+1)$, el cual está dado por la ecuación 2.15 se obtiene la expresión:

$$y(k+1) = C_m A_m \Delta x_m + C_m B_m \Delta U(k) + y(k) \quad (2.18)$$

Donde ΔU es el vector secuencial de parámetros para el control. Finalmente, el espacio de estados aumentado para diseñar los controladores MPC lineales de temperatura para la etapa de hidrólisis ácida, son:

$$\begin{bmatrix} \Delta x_m(k+1) \\ y(k+1) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_m & O_m^T \\ C_m A_m & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta x_m(k) \\ y(k) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} B_m \\ C_m B_m \end{bmatrix} \Delta U(k) \quad (2.19)$$

De la misma forma, se modificó la ecuación de las salidas del sistema, por lo tanto, se obtiene la siguiente ecuación:

$$y(k) = \begin{bmatrix} O_m & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta x_m(k) \\ y(k) \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

Donde, O_m es un vector fila con dimensiones n_1

2.7 Análisis económico del proceso

El análisis económico se centra en evaluar la viabilidad y rentabilidad del proceso de obtención de azúcares fermentables a partir del bagazo de caña. Involucra la estimación de costos de materias primas, reactivos, enzimas, energía, mano de obra y equipos, así como la proyección de ingresos por la venta de los azúcares obtenidos y subproductos. También es necesario considerar los factores relacionados con la disponibilidad de bagazo de caña, su costo de adquisición y el marco regulatorio aplicable al sector de biocombustibles.

Debido a que el bioetanol de segunda generación es uno de los biocombustibles más importantes en la contribución económica a nivel mundial aportando un 65% a la producción de biocombustibles es necesario realizar diversos análisis económicos con la finalidad de conocer la viabilidad de escalar el proceso a nivel planta piloto o industrial (Sadhukhan *et al.*, 2019). La biomasa tiene un alto potencial para producir energía renovable, en México existe una amplia variedad de residuos agroindustriales que pueden ser utilizados para a generación de bioetanol de segunda generación tales como el bagazo de caña de azúcar, jatrofa, bagazo de sorgo dulce.

El valor económico de un recurso se basa principalmente en mecanismos de decisión en donde se analiza el mejor uso y oportunidades que ofrece la materia prima en cuestión. Debido a que los residuos lignocelulósicos generados a partir de las agroindustrias son materias primas abundantes y baratas tienen un alto potencial para ser empleados en la producción de azúcares fermentables que pueden ser transformadas en bioetanol de segunda generación (Florián *et al.*, 2015).

Sin embargo, el bajo costo de los combustibles fósiles en México no ha permitido el crecimiento del desarrollo de los biocombustibles de manera continua, por consecuencia el precio del bioetanol se duplica en comparación al precio de la gasolina que es importada hacia México lo que dificulta el desarrollo de biorrefinerías y producción en masa de bioetanol de segunda generación de manera industrial (Núñez, 2022).

México este situado como la cuarta economía en el hemisferio oeste solo por detrás de países tales como Estados Unidos, Canadá y Brasil (Núñez, 2022), sin embargo, México es el menor productor de biocombustibles de la región mientras que Estados Unidos y Brasil son los principales productores de bioetanol en el continente americano. Brasil es uno de los principales exponentes desde 1975 produciendo grandes cantidades de bioetanol a partir de la biomasa como sustituto de la gasolina para proveer fortalecimiento a la economía brasileña. En México se han desarrollado modelos económicos en donde se involucran los costos de producción de los biocombustibles a partir de bagazo de caña de azúcar y de agave contra los costos de producción de los combustibles fósiles con la finalidad de conocer la viabilidad al reemplazo de la gasolina por bioetanol de segunda generación (Núñez, 2022).

El análisis económico de las etapas de hidrólisis ácida, alcalina y enzimática para la obtención de azúcares fermentables a partir de bagazo de caña es fundamental para evaluar la viabilidad técnica y financiera de este proceso, así como su contribución al desarrollo sostenible y la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero en el sector energético (Amezcuza-Allieri *et al.*, 2019; Baral *et al.*, 2021; Nuñez, 2022). La viabilidad económica del bioetanol de segunda generación en México está en proceso de desarrollo y exploración (Nuñez, 2022). El bioetanol de segunda generación se produce a partir de materias primas no alimentarias y residuos agrícolas o forestales, en contraste con el bioetanol de primera generación que se obtiene de cultivos alimentarios como maíz o caña de azúcar (Da Silva Martins *et al.*, 2020) En cuanto a la viabilidad económica, este ofrece ventajas potenciales significativas:

- Sostenibilidad y reducción de la competencia con alimentos: al utilizar residuos agrícolas o forestales como materia prima, el bioetanol de segunda generación puede evitar la competencia directa con la producción de alimentos, lo que podría tener un impacto positivo en la seguridad alimentaria (Huang *et al.*, 2020).
- Mayor eficiencia en el uso de recursos: dado que utiliza residuos y materiales no alimentarios, el bioetanol de segunda generación puede aprovechar recursos que de otra manera podrían desecharse o no utilizarse plenamente, lo que aumenta su eficiencia (Buckeridge y De Souza, 2017).

- Reducción de emisiones de gases de efecto invernadero: la producción y uso de bioetanol de segunda generación puede contribuir a la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero al aprovechar materiales con una menor huella de carbono.

Sin embargo, también hay desafíos asociados con la viabilidad económica del bioetanol de segunda generación en México:

- Costos de producción: la tecnología y la infraestructura para la producción de bioetanol de segunda generación pueden ser más complejas y costosas que las utilizadas en la producción de bioetanol de primera generación, lo que puede afectar su competitividad económica Sadhukhan *et al.*, 2019.
- Escalabilidad: aunque el potencial para la producción de bioetanol de segunda generación es prometedor, todavía se encuentra en etapas iniciales de desarrollo en muchos lugares, lo que podría afectar su disponibilidad y rentabilidad a gran escala.
- Marco regulatorio y políticas: la falta de un marco regulatorio claro y políticas específicas para el fomento de biocombustibles de segunda generación podría limitar su desarrollo y expansión en el mercado.

Por lo tanto, la viabilidad económica del bioetanol de segunda generación en México presenta una perspectiva alentadora debido a sus ventajas potenciales en términos de sostenibilidad y reducción de la competencia con alimentos. Sin embargo, para que esta tecnología se desarrolle plenamente y se convierta en una opción económica y sostenible, se requerirá inversión en investigación y desarrollo, apoyo gubernamental y el establecimiento de políticas adecuadas que fomenten su adopción y crecimiento en el mercado.

Huang *et al.*, (2020) indican que extrapolar el proceso de producción de bioetanol de segunda generación puede ser afectada debido a los costos que se producen a través de los insumos de los reactivos químicos mostrando que el monto represento más de un 50% del costo total

por litro empleado, sin embargo, el proceso a nivel industrial puede ser beneficiado al considerarse los diferentes productos secundarios que pueden generarse en cada etapa del proceso de obtención de bioetanol de segunda generación tales como la inulina y el xilitol los cuales son empleados en la industria farmacéutica y alimenticia (Buckeridge y De Souza, 2017).

2.7.1 Análisis Benchmarking

El análisis benchmarking es una técnica de gestión empresarial que consiste en comparar y evaluar el rendimiento de una empresa, proceso, producto o servicio con los estándares y mejores prácticas del mercado, identificando áreas de mejora y oportunidades para aumentar la eficiencia y la competitividad (Inman *et al.*, 2002; Espinoza *et al.*, 2019).

El término "benchmarking" proviene de la palabra "benchmark" que significa punto de referencia o estándar. El objetivo principal del análisis benchmarking es identificar y aprender de las organizaciones o empresas que tienen un desempeño excepcional en una determinada área o proceso, con el fin de implementar mejoras y lograr resultados similares o superiores (Espinoza *et al.*, 2019).

El análisis de benchmarking es una herramienta valiosa para mejorar la competitividad y eficiencia de las organizaciones, ya que permite aprender de otras empresas exitosas y adoptar prácticas que han demostrado ser efectivas en un contexto similar. Sin embargo, es importante tener en cuenta que no todas las prácticas de benchmarking son aplicables en todos los casos, ya que cada empresa tiene sus propias circunstancias y desafíos únicos. Por lo tanto, el benchmarking debe utilizarse como una guía y fuente de inspiración, adaptando las mejores prácticas a las necesidades y recursos de la organización en cuestión (Hernández y Cano, 2017; Briones-Veliz *et al.*, 2021).

2.7.2 Costos indirectos de producción

Los costos indirectos, también conocidos como costos comunes o gastos generales, son aquellos costos empresariales que no pueden ser directamente atribuidos a un producto o servicio específico de manera fácil y precisa. Estos costos no están vinculados directamente

a la producción de un bien o la prestación de un servicio en particular, sino que son compartidos por múltiples actividades o productos dentro de una organización (Kaplan y Anderson, 2004; Arias *et al.*, 2010).

Los costos indirectos no son fácilmente identificables y cuantificables en relación con un solo artículo o servicio debido a que no tienen una asociación directa y evidente con un producto específico o una línea de producción. En cambio, se distribuyen entre varios productos o servicios utilizando algún criterio de asignación, como horas de mano de obra, consumo de energía, área ocupada o incluso ventas. Algunos ejemplos comunes de costos indirectos incluyen (Arias *et al.*, 2010):

- Gastos generales de la empresa, como alquiler de oficinas y equipos, seguros, servicios públicos y mantenimiento de instalaciones.
- Sueldos y salarios del personal de administración y dirección, que supervisan múltiples líneas de producción o servicios.
- Costos de marketing y publicidad, que pueden beneficiar a varios productos o líneas de negocio.
- Gastos relacionados con la gestión de recursos humanos y contabilidad.
- Costos de investigación y desarrollo compartidos entre diferentes productos o proyectos.
- Gastos de tecnología de la información y sistemas informáticos utilizados en toda la empresa.
- Gastos de depreciación de activos compartidos entre diversas áreas de la empresa.

La adecuada asignación y control de los costos indirectos es crucial para una contabilidad precisa y una evaluación adecuada de la rentabilidad de los productos o servicios. En muchos casos, se utilizan métodos de distribución basados en estimaciones razonables y criterios justos para asignar estos costos de manera equitativa entre las diferentes actividades o productos de la empresa (Gutiérrez-Castañeda *et al.*, 2014).

2.7.3 Inversión diferida

La inversión diferida, también conocida como gasto aplazado o gasto diferido, se refiere a los desembolsos de dinero que una empresa realiza en un momento determinado, pero cuyos beneficios o uso se extienden en el tiempo a lo largo de varios periodos contables (Brealey *et al.*, 2017). Estos gastos no se reconocen de inmediato como gastos en el estado de resultados, sino que se amortizan o reconocen gradualmente durante el período en el que se utilizan o se benefician. Algunos ejemplos comunes de inversiones diferidas incluyen:

- Gastos de investigación y desarrollo (I+D): cuando una empresa realiza inversiones significativas en actividades de investigación y desarrollo, los costos asociados se pueden clasificar como gastos diferidos y se amortizan a lo largo del tiempo.
- Gastos de publicidad y marketing: algunas empresas incurren en grandes gastos en campañas publicitarias o estrategias de marketing que proporcionarán beneficios a lo largo del tiempo. Estos gastos pueden considerarse inversiones diferidas y se reconocen gradualmente en función de su vida útil estimada.
- Gastos de pre-operación: cuando una empresa está en proceso de iniciar una nueva operación o proyecto, puede incurrir en gastos de preparación, como capacitación de personal, gastos de apertura o promociones iniciales. Estos gastos pueden tratarse como inversiones diferidas y amortizarse durante el período en que se espera que generen ingresos.
- Costos de activos intangibles: algunos costos relacionados con activos intangibles, como patentes, licencias o derechos de autor, pueden clasificarse como inversiones diferidas y se amortizan a lo largo de su vida útil estimada.

La amortización de la inversión diferida se refleja en los estados financieros a través de la cuenta de resultados en forma de gastos amortizados o depreciables, lo que afecta los ingresos netos y el resultado final de la empresa en cada período contable (Ross *et al.*, 2019).

Es importante destacar que la amortización de inversiones diferidas sigue principios contables específicos y requiere estimaciones precisas sobre la vida útil de los activos o los beneficios que se obtendrán. Los métodos y políticas de amortización varían según las

regulaciones contables y las prácticas comerciales aplicables a cada empresa (Ross *et al.*, 2019).

2.7.4 Costos directos de producción

Los costos directos de producción son aquellos gastos que están directamente relacionados con la fabricación o producción de bienes o servicios en una empresa. Estos costos son fácilmente identificables y se pueden atribuir directamente a un producto específico, lo que diferencia de los costos indirectos que no se pueden asignar directamente a un producto o servicio en particular (Garrison *et al.*, 2012; Drury, 2015). Los costos directos de producción pueden variar según el tipo de industria o empresa, pero algunos ejemplos comunes incluyen:

- **Materias primas:** los costos de las materias primas utilizadas para fabricar un producto, como el costo de la madera para una empresa de muebles o el costo del acero para una empresa de construcción.
- **Mano de obra directa:** los salarios y beneficios pagados a los trabajadores directamente involucrados en el proceso de producción, como los operadores de maquinaria o los ensambladores.
- **Energía y combustible:** los costos de energía eléctrica, gas, petróleo u otros combustibles necesarios para operar los equipos de producción.
- **Envases y embalajes:** los costos de los envases y materiales de embalaje utilizados para proteger y presentar los productos terminados.
- **Comisiones de ventas directas:** en algunas empresas, los costos de las comisiones pagadas a los vendedores directamente relacionados con las ventas de productos específicos también se pueden considerar costos directos.

Es importante tener una contabilidad precisa de los costos directos de producción, ya que esto permite calcular el costo unitario de cada producto o servicio producido. El conocimiento de los costos directos también ayuda a la toma de decisiones gerenciales, como establecer precios de venta, evaluar la rentabilidad de un producto o identificar áreas donde se pueden aplicar mejoras de eficiencia para reducir costos (Garrison *et al.*, 2012).

2.7.5 Costos de los insumos de producción

Los costos de insumos son los gastos asociados a la adquisición de los materiales, componentes o servicios necesarios para llevar a cabo la producción de bienes o la prestación de servicios en una empresa. Estos insumos son elementos esenciales para el funcionamiento del proceso productivo y, por lo tanto, tienen un impacto directo en los costos de producción de una empresa (Garrison *et al.*, 2012; Ross *et al.*, 2019).

Los costos de insumos pueden variar según el tipo de industria o negocio, pero algunos ejemplos comunes incluyen:

- **Materias primas:** los materiales básicos utilizados en la fabricación de productos, como el acero en la industria de la construcción, el algodón en la industria textil o el petróleo en la industria petroquímica.
- **Componentes y partes:** los elementos utilizados para ensamblar productos, como chips electrónicos en la fabricación de dispositivos electrónicos o motores en la industria automotriz.
- **Energía y combustible:** los costos asociados con la compra de energía eléctrica, gas, petróleo u otros combustibles necesarios para operar maquinaria y equipos.
- **Mano de obra:** los costos laborales relacionados con la contratación de trabajadores para la producción o prestación de servicios.
- **Servicios externos:** los costos de servicios subcontractados que complementan la producción, como servicios de logística, mantenimiento o limpieza.
- **Envases y embalajes:** los costos de los materiales utilizados para proteger y presentar los productos terminados antes de su distribución.

El manejo adecuado de los costos de insumos es esencial para mantener la competitividad y rentabilidad de una empresa. Los directivos deben evaluar y controlar constantemente estos costos, buscando oportunidades para reducir gastos, negociar mejores precios con proveedores o mejorar la eficiencia en el uso de los insumos (Brealey *et al.*, 2017).

Los costos de insumos también pueden verse afectados por factores externos, como fluctuaciones en los precios de las materias primas, cambios en la demanda o modificaciones en las regulaciones gubernamentales. Por lo tanto, es fundamental para las empresas mantenerse informadas sobre el entorno económico y tomar decisiones estratégicas en función de estos factores para garantizar una gestión eficiente de los costos de insumos (Ross *et al.*, 2019).

2.7.6 La TIR en el análisis económico

La TIR, o Tasa Interna de Retorno, es un concepto financiero utilizado para evaluar la rentabilidad de una inversión o proyecto. Representa la tasa de crecimiento interno que igualaría el valor presente de los flujos de efectivo futuros generados por el proyecto con el costo inicial de la inversión. En otras palabras, la TIR es la tasa de rendimiento anual a la cual el proyecto o inversión no generaría ni ganancias ni pérdidas, y se considera el punto en el cual el valor presente neto (VPN) de los flujos de efectivo es igual a cero (Pratt y Grabowski, 2017).

La TIR es una herramienta importante en la toma de decisiones financieras, ya que permite comparar la rentabilidad de diferentes proyectos y seleccionar aquellos que puedan ofrecer la mayor tasa de retorno sobre la inversión. Sin embargo, en algunos casos, puede haber múltiples tasas de retorno y ciertas limitaciones en su uso, como problemas de reinversión de flujos de efectivo y supuestos subyacentes en el modelo financiero (Brigham y Houston, 2016; Pratt y Grabowski, 2017).

Cuando se analiza un proyecto de inversión, se calcula la TIR comparándola con la tasa de descuento o costo de capital. Si la TIR es mayor que la tasa de descuento, el proyecto se considera rentable y potencialmente valioso para llevar a cabo. Por el contrario, si la TIR es menor que la tasa de descuento, el proyecto se considera poco atractivo (Pratt y Grabowski, 2017).

2.7.7 El VPN en un análisis económico

El Valor Presente Neto (VPN) es una medida financiera utilizada para evaluar la rentabilidad de una inversión o proyecto. Representa la diferencia entre el valor presente de los flujos de efectivo futuros generados por el proyecto y el monto inicial de la inversión. En otras palabras, el VPN es una forma de determinar si una inversión es viable y si generará beneficios económicos para la empresa o individuo que la realiza. Para calcular el VPN se siguen los siguientes pasos: 1) estimar flujos de efectivo futuros, estos se proyectan los flujos de ingresos y egresos que se espera que el proyecto genere a lo largo de su vida útil, tomando en cuenta los costos de la inversión inicial, los ingresos que el proyecto genera y los costos de operación; 2) determinar la tasa de descuento que representa el rendimiento mínimo requerido para llevar a cabo la inversión; 3) el cálculo del valor presente de cada flujo de efectivo; 4) sumar los valores presentes de todos los flujos de efectivo estimados y 5) restar el monto inicial de la inversión menos los flujos de efectivo (Pratt y Grabowski, 2017) .

CAPÍTULO 3

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

3.1 Modelos matemáticos de la etapa ácida

Los modelos mecanísticos que describen el comportamiento fenomenológico de la etapa ácida fueron planteados en forma de EDO's a partir de los balances de materia de cada componente involucrado descritos en el capítulo 2 (Ec. 2.4 - 2.6) (Kumar *et al.*, 2015; Tizazu y Moholkar 2018; Lenihan *et al.*, 2010).

La temperatura fue involucrada a través de la ecuación de Arrhenius (Ec. 3.1), con el objetivo de ingresar dentro de los modelos mecanísticos la temperatura de operación del proceso de hidrólisis ácida (Kumar *et al.*, 2015; Megawati *et al.*, 2015; Tizazu y Molholkar, 2018; Verma y Shastri, 2020).

$$k_{1,2} = k_0 C_A^{\beta_H} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.1)$$

donde, $k_{1,2}$ denota las constantes k_1 y k_2 (min^{-1}), k_0 es el factor pre-exponencial de la etapa ácida ($\text{min}^{-1} \% \text{v/v}^{-1}$), C_A es la concentración de ácido sulfúrico ($\% \text{ v/v}$), β_H exponente del ácido sulfúrico (adimensional), E es la energía de activación de la hemicelulosa (cal mol^{-1}), R es la constante de los gases ideales ($\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T es la temperatura (K). Sustituyendo la ecuación 3.1 en las ecuaciones 2.4 – 2.6 se obtienen las ecuaciones 3.2 – 3.4.

$$\frac{dC_H}{dt} = -k_{H0} C_A^{\beta_H} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_H \phi_{Ac} \quad (3.2)$$

$$\frac{dC_X}{dt} = k_{H0} C_A^{\beta_H} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_H \phi_{Ac} - k_{X0} C_A^{\beta_X} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_X \quad (3.3)$$

$$\frac{dC_{PD}}{dt} = k_{H0} C_A^{\beta_H} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_H - k_{X0} C_A^{\beta_X} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_{PD} \phi_{Ac} \quad (3.4)$$

donde, C_H es la concentración de hemicelulosa (gL^{-1}), C_X es la concentración de xilosa (gL^{-1}), C_{PD} es la concentración de los productos de degradación (gL^{-1}), C_A es la concentración de ácido sulfúrico ($\% \text{ v/v}$), k_{H0} es el factor pre-exponencial de la hemicelulosa ($\text{min}^{-1} \% \text{v/v}^{-1}$),

k_{X0} es el factor pre-exponencial de la xilosa ($\text{min}^{-1} \%v/v^{-1}$), β_H y β_X son los exponentes de fracción ácida con respecto a cada producto y reactivo (adimensionales), E es la energía de activación (cal mol^{-1}), R es la constante de los gases ideales ($\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T es la temperatura de operación (K), ϕ es el factor de interacción de la relación líquido – sólido la cual involucra la cantidad de ácido sulfúrico con respecto a la cantidad de biomasa a pretratar (adimensional).

La RLS, es una variable (ϕ) que presenta una gran influencia en la obtención de azúcares fermentables tales como xilosa y glucosa, debido a que incrementa la interacción entre los reactivos y el sustrato (bagazo de caña de azúcar), favorece la remoción de hemicelulosa y lignina, y contribuye a la transformación eficiente de la celulosa en glucosa (Vallejos *et al.*, 2017). El efecto que representa la RLS, fue determinado a partir de la ecuación descrita en el trabajo de Vegi y Shastri (2017) e incluida dentro de los modelos mecanísticos de la etapa ácida (Ec. 2.4 – 2.6), a fin de incrementar el rendimiento del pre – tratamiento ácido (Ec. 3.5).

$$\phi_{Ac} = \frac{\text{kg de biomasa}}{\text{kg de ácido}} \quad (3.5)$$

3.1.1 Desarrollo del simulador del módulo ácido

El desarrollo del módulo fue llevado a cabo empleando el software de programación de código libre Julia Lang versión 1.8.1, en el cual se resolvieron los modelos matemáticos usando el método de Rosenbrock23 disponible en la paquetería de DifferentialEquations, y para la interfaz se empleó la paquetería GTK, la cual permite crear entornos interactivos entre el usuario y el simulador.

En la Figura 3.1 se muestra la interfaz gráfica de los módulos “ACIDHYDROCHEM”, en el cual se efectuó la simulación de la etapa de remoción de la fracción de hemicelulosa y producción de xilosa.

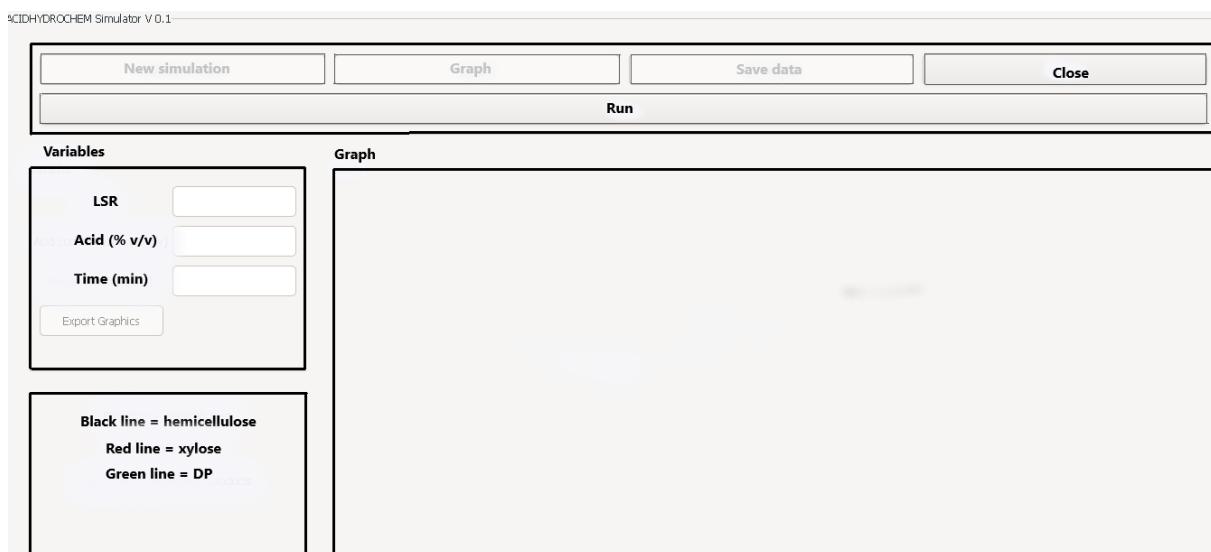


Figura 3.1. Interface del simulador ACIDHYDROCHEM

3.1.2 Parámetros cinéticos iniciales de la etapa ácida

En la Tabla 3.1 se presentan los parámetros cinéticos empleados para satisfacer las ecuaciones 3.2 – 3.4 en esta etapa. Dichos parámetros fueron obtenidos a través de fuentes bibliográficas a fin de llevar a cabo una primera aproximación en la simulación dinámica.

Tabla 3.1 Parámetros cinéticos de la etapa ácida

HIDRÓLISIS ÁCIDA				
Parámetro	Símbolo	Unidades	Valor	Referencia
Factor pre-exponencial de la hemicelulosa	k_{H0}	$\text{min}^{-1}\%v/v^{-1}$	7.8×10^8	Kumar <i>et al.</i> , (2015)
Energía de activación	E	cal mol^{-1}	20,315	
Factor pre-exponencial de la xilosa	k_{x0}	$\text{min}^{-1}\%v/v^{-1}$	1.7×10^8	
Exponente de la fracción ácida de la hemicelulosa	β_H	Adimensional	1.170	Jaramillo, (2013)
Exponente de la fracción ácida de la xilosa	β_X	Adimensional	0.15	Kumar <i>et al.</i> , (2015)

3.1.3 Simulación dinámica de la etapa ácida

La simulación dinámica de la etapa ácida se efectuó siguiendo el orden de un diseño de experimentos Box Benhken (ver Tabla 3.2) en donde se seleccionaron como variables independientes, la C_A (% v/v), la RLS (% v/p) y el tiempo de operación (min). Cada una de las corridas del diseño fueron estudiadas con el simulador ACIDHYDROCHEM con la finalidad de determinar las variables que incrementan la concentración de xilosa y disminuyen la fracción de hemicelulosa, siendo estas las variables de respuesta del pretratamiento ácido.

Tabla 3.2 Condiciones de operación de la hidrólisis ácida

Variables	Intervalos
RLS (% v/p)	3:1, 4:1, 5:1
C_A (% v/v)	2, 4, 6
Tiempo (min)	60, 70, 80

3.1.4 Sistema de control MPC de la hidrólisis ácida

El diseño de un controlador MPC lineal de temperatura empleó los modelos matemáticos del sistema. La respuesta de control del sistema MPC fue comparada contra sistemas de control convencionales como P, PI y PID simulados en Matlab versión R2019a. Se realizó el análisis de grados de libertad de los modelos mecanísticos correspondientes a la etapa ácida presentados en la sección 3.1 (Ec. 3.3 y 3.4) y la ecuación del balance de energía representado por la ecuación 3.6

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\Delta H_r k_1 C_H}{\rho C_p} + \frac{UA(T - T_j)}{\rho V C_p} \quad (3.6)$$

Donde, C_H denota la concentración de hemicelulosa (g L^{-1}), k_1 es la constante cinética de degradación de hemicelulosa (min^{-1}), T es la temperatura (K), ΔH_r es el calor de reacción de la etapa ácida, (cal g^{-1}), ρ es la densidad de la mezcla en el reactor (kg L^{-1}), C_p es la capacidad calorífica del bagazo de caña ($\text{cal kg}^{-1} \text{K}^{-1}$), U es el coeficiente de transferencia de calor de las paredes del reactor ($\text{cal K}^{-1} \text{min}^{-1} \text{m}^{-2}$). A es el área de transferencia de calor (m^2), V es el volumen dentro del reactor (L), T_j es la temperatura de la chaqueta de calentamiento (K).

La Tabla 3.3 se muestra el análisis de grados de libertad. Sánchez-Sánchez y Ricardez-Sandoval (2013) estudiaron un sistema de control MPC en un sistema reactores CSTR en serie, considerando que las variables controlables son la temperatura dentro del reactor y la concentración del producto de interés, sin embargo, la variable a controlar en un reactor de hidrólisis ácida es la temperatura, debido a los efectos de calcinación que ésta tiene sobre la materia prima.

Tabla 3.3. Análisis de las variables controlables del proceso de hidrólisis ácida

Constantes (se excluyen)	$k_{H0}, k_{X0}, \beta, E, R, \varepsilon, VL, VT, CP, Hr, \rho, U,$ A	13
Variables dependientes	$C_A, T, T_j, C_H, C_X, C_F$	6
Número de ecuaciones		4
Variables a controlar		2

El espacio de estados en tiempo discreto se realiza a partir de las ecuaciones 3.3 y 3.4, dichas ecuaciones fueron igualadas a cero, para obtener los valores de C_{HS} y C_{XS} en estado estable (Ec. 3.7 y 3.8).

$$0 = k_{H0} C_A^{\beta_H} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_{HS} \phi_{Ac} - k_{X0} C_A^{\beta_X} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_{XS} \quad (3.7)$$

$$0 = k_{H0} C_A^{\beta_H} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_{HS} - k_{X0} C_A^{\beta_X} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_{PDs} \phi_{Ac} \quad (3.8)$$

Despejando las ecuaciones (3.7 y 3.8) igualadas a cero se obtienen las ecuaciones (3.9 y 3.10) para hallar las concentraciones de xilosa y productos de degradación en el estado estable del sistema.

$$C_{Xs} = \frac{k_{H_0} C_A^{\beta_H} C_{Hs} \phi_{Ac}}{k_{X_0} C_A^{\beta_X}} \quad (3.9)$$

$$C_{PDs} = \frac{k_{H_0} C_A^{\beta_H} C_{Hs}}{k_{X_0} C_A^{\beta_X} \phi_{Ac}} \quad (3.10)$$

Las ecuaciones 3.11 y 3.12, describen el espacio de estado en modo continuo, siendo x las variables de estado, y las salidas del proceso y u las entradas del sistema

$$\dot{x} = Ax + Bu \quad (3.11)$$

$$y = Cx + D \quad (3.12)$$

En donde A es la matriz de estados, B es la matriz de variables de entrada, C es la matriz de variables de salida y D es la matriz de transmisión la cual toma un valor de cero indicando un estado estacionario o la ausencia de cambios en el sistema con el tiempo, dependiendo del contexto específico del problema y del sistema en cuestión. El valor de cada elemento matricial fue obtenido mediante linealización Jacobiana representado en las Ecs. 3.13 y 3.14

$$A = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \end{bmatrix} \quad (3.13)$$

$$B = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial u} \\ \frac{\partial f_2}{\partial u} \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

Empleando las ecuaciones 3.3 y 3.4 se obtienen las derivadas parciales siendo x_1 la concentración de xilosa (C_X) y x_2 la concentración de productos de degradación (C_{PD}), por lo tanto, las ecuaciones se representan como sigue:

$$\frac{dC_X}{dt} = f_1(C_X, C_{PDs}, T) = k_{H0} C_A^{\beta_H} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_H \phi_{Ac} - k_{X0} C_A^{\beta_X} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_X \quad (3.15)$$

$$\frac{dC_{PD}}{dt} = f_2(C_X, C_{PDs}, T) = k_{H0} C_A^{\beta_H} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_H - k_{X0} C_A^{\beta_X} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_{PD} \phi_{Ac} \quad (3.16)$$

Cada término de las matrices A y B es hallado siguiendo el orden de las ecuaciones 3.13 y 3.14, derivando las ecuaciones 3.27 y 3.28, por lo tanto, la forma simbólica de las matrices se expresa como sigue:

$$A = \begin{bmatrix} -k_{X0} C_A^{\beta_X} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) & 0 \\ 0 & -k_{X0} C_A^{\beta_X} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \phi \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

$$B = \begin{bmatrix} \frac{k_{H0} C_A^{\beta_H} E \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_{Hs} \phi}{RT^2} & \frac{k_{X0} C_A^{\beta_X} E \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_{Xs}}{RT^2} \\ \frac{k_{H0} C_A^{\beta_H} E \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_{Hs}}{RT^2} & \frac{k_{X0} C_A^{\beta_X} E \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_{PDs} \phi}{RT^2} \end{bmatrix} \quad (3.18)$$

Resolviendo las ecuaciones 3.17 y 3.18 se obtienen los valores de cada componente de las matrices A y B en modo continuo:

$$A_c = \begin{bmatrix} -0.01868 & 0 \\ 0 & -0.07471 \end{bmatrix} \quad (3.19)$$

$$B_c = \begin{bmatrix} 0.04471 \\ 0.0152 \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

$$C_c = [0 \quad 1] \quad (3.21)$$

$$D_c = [0] \quad (3.22)$$

3.1.4.1. Diseño del control MPC lineal sin restricciones

A partir de las matrices A y B obtenidas a partir de la linealización Jacobiana, representadas en las ecuaciones (3.19 - 3.20), se construye el espacio de estados en tiempo continuo.

$$x(k)_c = \begin{bmatrix} -0.01868 & 0 \\ 0 & -0.07471 \end{bmatrix} x + \begin{bmatrix} 0.04471 \\ 0.0152 \end{bmatrix} u \quad (3.23)$$

$$y(k)_c = [0 \quad 1] x \quad (3.24)$$

Con la finalidad de diseñar un sistema de control MPC lineal las ecuaciones 3.23 y 3.24 se discretizaron empleando el software Matlab R2019a obteniendo el espacio de estados en tiempo discreto el cual es representado por las ecuaciones 3.25 y 3.26.

$$x(k)_D = \begin{bmatrix} 0.9815 & 0 \\ 0 & 0.9280 \end{bmatrix} x + \begin{bmatrix} 0.0443 \\ 0.0146 \end{bmatrix} u \quad (3.25)$$

$$y(k)_D = [0 \quad 1] x \quad (3.26)$$

A partir del espacio de estados en su forma aumentada mostrando en las ecuaciones anteriores, es posible determinar el comportamiento de la variable de control en lazo cerrado del sistema de hidrólisis ácida. Al sustituir el espacio de estados en tiempo discreto en las ecuaciones (2.19 - 2.20) se obtiene el espacio de estados aumentado, hallándose las siguientes expresiones matemáticas:

$$\begin{bmatrix} \Delta x_m(k+1) \\ y(k+1) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.9815 & 0 & 0 \\ 0 & 0.9280 & 0 \\ 0 & 0.9280 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta x_m(k) \\ y(k) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0.0443 \\ 0.0146 \\ 0.0146 \end{bmatrix} \Delta U(k) \quad (3.27)$$

$$y(k) = [0 \quad 0 \quad 1] \begin{bmatrix} \Delta x_m(k) \\ y(k) \end{bmatrix} \quad (3.28)$$

Se determinaron los parámetros de sintonía del controlador MPC lineal de temperatura los cuales son el horizonte de control (N_C) y el horizonte de predicción (N_P), para estabilizar el proceso satisfactoriamente (ver Tabla 3.4).

Tabla 3.4. Parámetros de sintonía del controlador MPC

Prueba	N_C	N_P
1	4	20
2	4	10
3	4	30
4	4	40
5	4	60
6	2	20
7	6	20
8	2	10
9	6	10
10	2	30

3.1.4.2 Diseño del control MPC lineal con restricciones

El límite superior de la restricción fue establecido en 121°C, por lo tanto, partiendo de la ecuación (3.29) se procede a plantear la restricción, para ser programada en Matlab empleando el comando “quadprog”

$$y^{\min} \leq y(k) \leq y^{\max} \quad (3.29)$$

.

Los límites adecuados del proceso son 100 °C y 121.1°C. Las restricciones del problema de optimización (Ecs. 3.30 y 3.31) muestran la función objetivo (J), y el planteamiento de las restricciones, donde x son las variables de decisión, E y F son matrices y vectores compatibles con un problema de programación cuadrática:

$$J = \frac{1}{2} x^T E x + x^T F \quad (3.30)$$

Sujeto a:

$$100 \leq y(k) \leq 121.1 \quad (3.31)$$

3.1.4.3 Comparativa entre el control MPC lineal y controles convencionales

Con base en los criterios de rendimiento dinámico ISE, IAE e ITAE, (Ec 3.32, 3.33 y 3.34, respectivamente), se evaluó el desempeño del controlador identificando el menor tiempo de asentamiento, menor error acumulativo, menor esfuerzo y energía mínima de seguimiento del controlador (Rodríguez-Mariano *et al.* 2015).

$$ISE = \int_0^{\infty} \varepsilon^2(t) dt \quad (3.32)$$

$$IAE = \int_0^{\infty} |\varepsilon(t)| dt \quad (3.33)$$

$$ITAE = \int_0^{\infty} t |\varepsilon(t)| dt \quad (3.34)$$

3.1.5 Validación del pretratamiento ácido

La validación experimental del pretratamiento ácido se realizó empleando 5 g de muestra de BCA considerando el mejor resultado obtenido a partir de la simulación (RLS de 4.5:1 (% v/p), una C_A de 1.8% (v/v)) mezclados en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.

La cinética ácida se realizó, utilizando 4 muestras destructivas con una réplica a los 40, 50, 60 y 70 min manteniendo una temperatura de operación constante de 121.1°C a 1.4 Kg cm⁻² de presión con ayuda de una autoclave marca AESA, modelo CV-250, MX. Las variables de respuesta de interés fueron el porcentaje de degradación de la fracción de hemicelulosa, la generación de xilosa y los compuestos de inhibición como el glicerol y ácido acético productos de la degradación de grupos acetilo presentes en la molécula de hemicelulosa.

3.1.6 Obtención de parámetros cinéticos de la etapa ácida

Los parámetros cinéticos de la etapa ácida se ajustaron, empleando modelos cinéticos de pseudo primer orden, propuestos por Kumar *et al.*, (2015); Tizazu y Moholkar, (2018) con respecto a las reacciones de producción de xilosa, y de primer y segundo orden para la

degradación de hemicelulosa y la generación de C_{PD} representados en las ecuaciones 3.35 – 3.37.

$$C_x = \frac{\alpha k_1 C_{H0}}{k_2 - k_1} (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)) + \frac{k_1 (1 - \alpha) C_{H0}}{k_2 - k_1} (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)) \quad (3.35)$$

$$\ln[C] = \ln[C]_0 - kt \quad (3.36)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt \quad (3.37)$$

El ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos fue llevado a cabo usando el software de análisis de datos OriginPro 2021 (64-bit) OriginLab Corporation. El tiempo en donde se logra la máxima producción de xilosa fue cuantificado de acuerdo a la ecuación (3.38) (Saeman, 1945 y Kumar *et al.*, 2015) en donde k_1 y k_2 son las constantes del modelo de pseudo-primer orden.

$$t_{\max} = \frac{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{k_2 - k_1} \quad (3.38)$$

La máxima concentración de xilosa a un tiempo $t_{\max}$ está dado por la Ec. 3.39, donde $C_{M\max}$ es la máxima concentración del monosacárido (gL^{-1}), C_{A0} es la concentración inicial del biopolímero (gL^{-1}).

$$\frac{C_{M\max}}{C_{A0}} = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\left(\frac{k_2}{k_1 - k_2}\right)} \quad (3.39)$$

3.2 Modelos matemáticos de la etapa alcalina

Los modelos de la etapa alcalina fueron planteados a partir de los mecanismos propuestos por Saeman, (1945) y Tizazu y Moholkar, (2018) los cuales fueron establecidos en la sección

2.5.2, así mismo se involucró la ecuación de Arrhenius por lo tanto la ecuación 2.8 queda ilustrada como sigue en la ecuación 3.40

$$\frac{dC_L}{dt} = -k_{L0} C_{PE}^{\beta_L} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_L \phi_L \quad (3.40)$$

Donde, C_L es la concentración de lignina (g L^{-1}), k_{L0} es el factor pre-exponencial de la lignina ($\text{min}^{-1} \text{ \%v/v}^{-1}$), C_{PE} es la concentración de peróxido de hidrógeno (g L^{-1}) β_L es el exponente del peróxido de hidrógeno (adimensional), E significa la energía de activación de la lignina (cal mol^{-1}), R es la constante de los gases ideales ($\text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T denota la temperatura de la reacción (K), ϕ_L es el efecto que infringe la RLS en el proceso (adimensional).

3.2.1 Desarrollo del simulador alcalino

El módulo alcalino se desarrolló empleando el software Julia Lang versión 1.8.1 en el cual se resolvió el modelo matemático usando el método de Rosenbrock23 disponible en la paquetería DifferentialEquations. La interfaz del simulador fue desarrollada mediante la paquetería GTK, esta permite la creación de entornos interactivos entre el usuario y el simulador. En la Figura 3.2 se muestra la interfaz gráfica del módulo “ALKALYHYDROCHEM”, en el cual se efectuó la simulación de la etapa de remoción de la fracción de lignina.

3.2.2 Parámetros cinéticos iniciales de la etapa alcalina

Los parámetros empleados en esta etapa se muestran en la Tabla 3.5. Dichos parámetros fueron obtenidos a través de las constantes reportadas por Cornes, (2013) a fin de llevar a cabo una primera aproximación en las simulaciones.

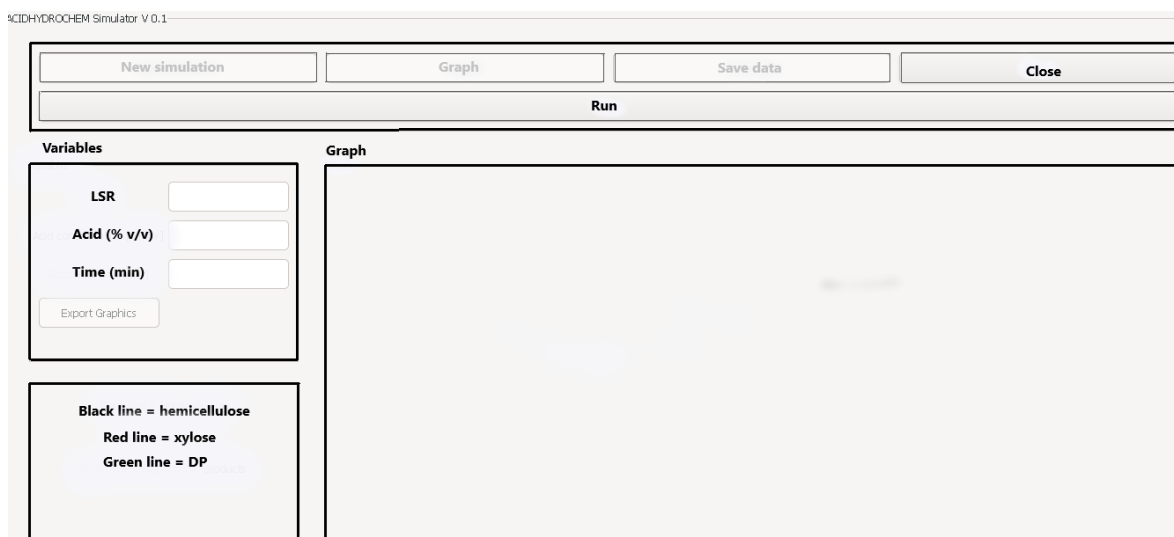


Figura 3.2. Interface del simulador ALKALYHYDROCHEM

Tabla 3.5 Parámetros cinéticos del proceso de deslignificación

HIDRÓLISIS ALCALINA				
Parámetro	Símbolo	Unidades	Valor	Referencia
Factor pre-exponencial de la lignina	k_{L0}	min^{-1}	0.65	Cornes, (2013)
Exponente de la fracción del H_2O_2	β	Adimensional	0.505	
Energía de activación de la lignina	E	cal mol^{-1}	7750.06	

3.2.3 Simulación dinámica de la etapa alcalina

Para la simulación de la etapa alcalina se planteó un diseño de experimentos Box Behnken (Tabla 3.6), teniendo como variables independientes C_{PE} , la RLS y el tiempo de residencia.

Las corridas del diseño Box Behnken fueron estudiadas empleando el simulador ALKALYHYDROCHEM con la finalidad de determinar el valor de las variables que afectan a la respuesta, siendo esta la remoción de la fracción de lignina.

Tabla 3.6 Condiciones de operación de la hidrólisis alcalina

Variables	Intervalos
C_{PE} (% v/v)	3, 4, 5
RLS (v/p)	14:1, 16:1, 18:1
Tiempo (h)	30, 40, 50

3.2.4 Validación del pretratamiento alcalino

Para la validación experimental de las condiciones de operación del pretratamiento alcalino, se sometieron 600 g de bagazo de caña de azúcar pretratado ácidamente a un procedimiento alcalino con C_{PE} de 4 (% v/v), una RLS de 14:1 (%v/p) y un tiempo de residencia de 50 h. El pH se ajustó en 11.5 con 74 mL de NaOH 10 M. La cinética alcalina se realizó tomando 5 g de bagazo pretratado cada 9h con el fin de analizar la cantidad de lignina.

3.2.5 Obtención de parámetros cinéticos de la etapa alcalina

Se ajustaron los datos experimentales de la hidrólisis alcalina a modelos de degradación de fibras lignocelulósicas de primer y segundo orden (Megawati *et al.*, 2020), Ec 3.36 – 3.37 mediante el software de análisis de datos OriginPro 2021 (64-bit) OriginLab Corporation.

3.3 Modelos matemáticos de la etapa enzimática

Los modelos de la etapa enzimática que se emplearon para esta etapa fueron descritos en la sección 2.5.3 Ecs. 2.11-2.13 empleadas por Kadam *et al.*, (2004).

3.3.1 Desarrollo del módulo enzimático

El desarrolló del módulo enzimático empleó el software de programación Julia Lang versión 1.8.1, en el cual se resolvió el modelo matemático usando el método de Rosenbrock23, el cual se encuentra en la paquetería de DifferentialEquations. La interfaz del simulador fue desarrollada mediante la paquetería GTK. En la Figura 3.3 se muestra la interfaz gráfica del módulo “ENZIMATICHYDROCHEM”, en el cual se efectuó la simulación del proceso del desdoblamiento de la celulosa en glucosa.

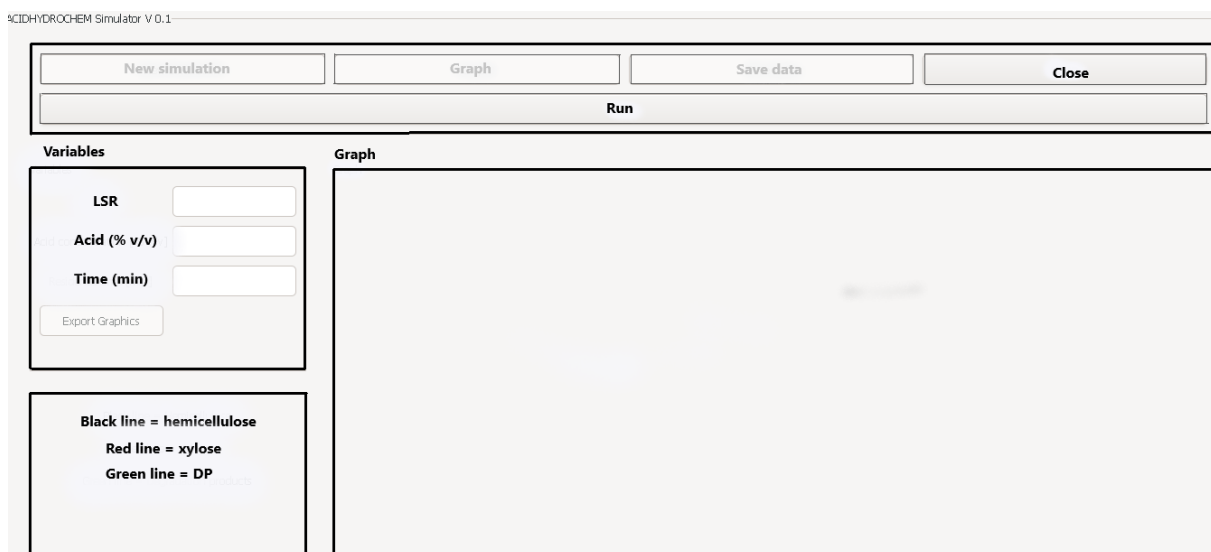


Figura 3.3 Interface del simulador ENZYMATICHYDROCHEM

3.3.2 Parámetros cinéticos iniciales de la etapa enzimática

Los parámetros cinéticos iniciales empleados en esta etapa se muestran en la Tabla 3.7 obtenidos de literatura reportados por Zheng *et al.*, (2009). La primera aproximación simulada dará la pauta para validar y reajustar los datos experimentales a modelos cinéticos de primer, pseudo primer y segundo orden.

3.3.3 Simulación dinámica de la etapa enzimática

Se planteo un diseño de experimentos Box Behnken (Tabla 3.8) seleccionando como variables independientes CE (%p/p), RLS (v/p) y el tiempo de residencia (h).

Las corridas de la etapa enzimática fueron llevadas a cabo empleando el simulador ENZYMATICHYDROCHEM con el fin de obtener los valores de las variables independientes que afectan a la respuesta (concentración de glucosa) de la etapa enzimática.

Tabla 3.7 Parámetros cinéticos del proceso enzimático

HIDRÓLISIS ENZIMÁTICA				
Parámetro	Símbolo	Unidades	Valor	Referencia
Constante que representa el cambio máximo de celulosa a celobiosa	k_1	min^{-1}	0.6377	Zheng <i>et al.</i> , (2009)
Constante del cambio máximo específico de celobiosa a glucosa	k_2	min^{-1}	0.0532	
Constante del cambio máximo específico de hidrólisis de celulosa a glucosa	k_3	min^{-1}	0.1189	
Constante de saturación de celobiosa y por β -glucosidasa	k_m	gL^{-1}	8.44	
Constante de desactivación enzimática	λ	Adimensional	0.02	
Constante de inhibición de celulosa por celobiosa	k_{B1}	gL^{-1}	0.80	
Constante de inhibición de celulosa y β -glucosidasa por glucosa	k_{G1}	gL^{-1}	3.15	
Constante de inhibición de celulosa y β -glucosidasa por glucosa	k_{G2}	gL^{-1}	3.82	

Tabla 3.8 Condiciones de operación de la hidrólisis enzimática

Variables	Intervalos
CE (%p/p)	4, 6, 8
RLS (v/p)	4:1, 6:1, 8:1
Tiempo (h)	40, 50, 60

3.3.4 Validación del pretratamiento enzimático

La validación experimental de las condiciones de operación obtenidas a través del simulador de la etapa enzimática, se llevó a cabo con 5 g de BCA previamente pretratado y una solución buffer de acetato de sodio 0.05 M, una RLS de 5:1 % v/p, y una CE del 5% (p/p) lo que

corresponde a 170 μL de enzima Cellic CTec3 de Novozymes a 50°C, durante un periodo de 51h. La cinética enzimática se realizó muestreando cada 5h con su réplica.

3.3.5 Obtención de parámetros cinéticos de la etapa enzimática

Los datos experimentales de la etapa enzimática fueron ajustados al modelo cinético de Michaelis – Menten, a fin de determinar el comportamiento del desdoble de la celulosa en glucosa de manera satisfactoria mediante la enzima comercial Cellic CTec3. El ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos fue llevado a cabo usando el software de análisis de datos OriginPro 2021 (64-bit) OriginLab Corporation.

3.4 Métodos analíticos

3.4.1 Caracterización del material lignocelulósico

La composición lignocelulósica se realizó mediante de la técnica de “Determinación de carbohidratos y lignina en la estructura de biomasa” estandarizadas para la determinación de fibras por el laboratorio nacional de energías renovables (NREL por sus siglas en inglés).

3.4.2 Espectroscopia infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

Las muestras de bagazo de caña de azúcar crudo y pretratadas de cada etapa fueron analizadas con un espectrofotómetro marca Agilent-Cary FTIR-ATR spectrometer, en un intervalo de longitud de onda de 4000-400 cm^{-1} . Los resultados fueron tratados en el software OriginPro 2021v (64-bit) OriginLab Corporation.

3.4.3 Análisis térmico diferencial (TGA)

La estabilidad térmica de cada muestra de bagazo pretratado se determinó mediante el equipo TGA Differential Thermal Analysis Linseis, modelo DTA PT 1600 a un intervalo de temperatura de 26-500°C para la etapa ácida y entre 26-800°C para el pretratamiento alcalino con un barrido de temperatura de 10°C min^{-1} bajo una atmosfera de nitrógeno. Los resultados fueron tratados en el software OriginPro 2021v (64-bit) OriginLab Corporation.

3.4.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Para este análisis se empleó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6490LVJeol Ltd. Tokio, Japón en una cámara de alto vacío en modo de electrones secundarios con una resolución de 15nm a 1kV a 2.5 nm a 30 kV, las imágenes obtenidas fueron analizadas con el software ImageJ calculando el tamaño aproximado de las partículas y analizando el tamaño de los poros.

3.4.5 Difracción de rayos X para muestras alcalinas

Los perfiles de difracción de rayos X (DRX) fueron analizados usando un difractómetro Bruker D8 a 40 kV y 40 mA irradiados con una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) con la finalidad de estudiar la estructura cristalina de la celulosa. El análisis fue llevado a cabo con un ángulo desde 10 hasta 70° con un tamaño de paso de 0.026°, con una geometría de reflexión simétrica de 2 θ . El índice de cristalinidad (CrI) fue cuantificado por el método empleado por Arnata *et al.*, (2020), descrito en la Ecuación 3.41:

$$\text{CrI}(\%) = 100 \times \left(\frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \right) \quad (3.41)$$

donde, I_{200} es la intensidad de la reflexión en el punto 200 ($2\theta = 21^\circ\text{-}23^\circ$) y I_{am} representa la intensidad de la fracción de celulosa amorfa contenida en la muestra ($2\theta = 18^\circ$). La cristalinidad de las muestras fue calculada usando la ecuación de Scherrer (Ec. 3.42) (Arnata *et al.*, (2020).

$$L = \frac{0.9\lambda}{H \cos \theta} \quad (3.42)$$

donde, L es el tamaño del cristalito, λ es la longitud de onda de los rayos x (0.15418nm), H es el ensanchamiento de línea a la mitad de la intensidad máxima del pico de difracción en 2 θ (FWHM) en radianes y θ es el ángulo de Bragg.

3.5 Análisis económico del proceso

A fin de conocer la rentabilidad económica del proceso de producción de azúcares fermentables, se llevó a cabo un análisis de mercado y de comercialización de productos y

subproductos que se pueden obtener en el proceso de producción de azúcares fermentables. En el arranque de una planta piloto de producción de bioetanol, es importante determinar la factibilidad de la operación desde el punto de vista económico. En el análisis económico del proceso se consideraron los costos de operación, presupuesto para gastos indirectos tales como gastos de administración, gastos de venta, gastos indirectos de producción. (Sadhukhan *et al.*, 2019). La Figura 3.4 muestra el esquema de las partes del proceso.

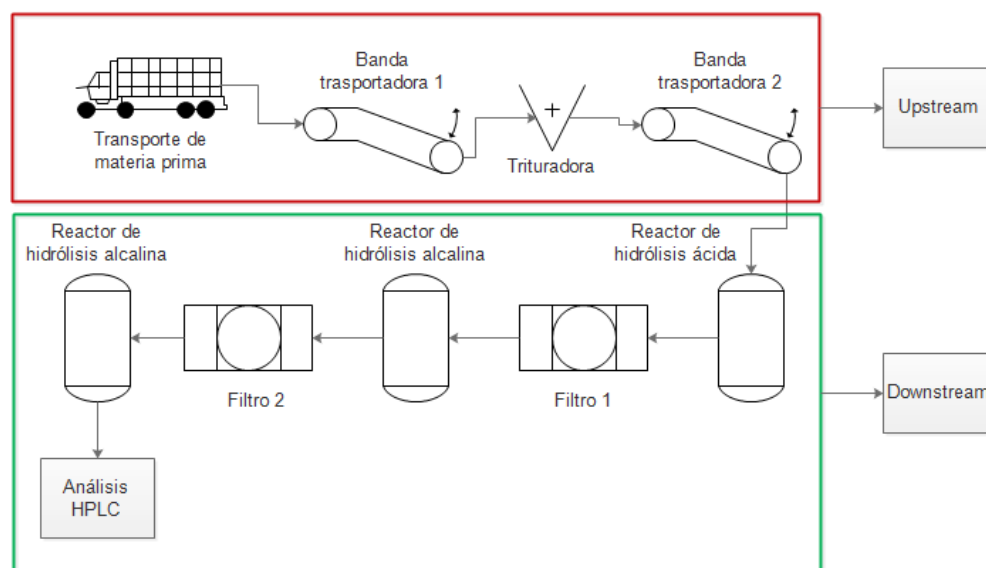


Figura 3.4. Diagrama de bloques del proceso de producción de azúcares fermentables

Cada etapa del proceso es descrita a continuación a fin de conocer el desarrollo de los procesos unitarios involucrados en el upstream y downstream:

- Área 1: Acondicionamiento de la materia prima. En esta sección se recibe la materia prima (en este caso bagazo de caña de azúcar), y se homogeniza el tamaño de partícula empleando un sistema de molinos y picadoras. Para posteriormente pasar al área 2.
- Área 2: Pretratamiento ácido de la biomasa. En esta área, la biomasa es tratada con ácido sulfúrico (catalizador) a alta temperatura por un periodo de tiempo corto con el fin de liberar los azúcares que se encuentran dentro de la estructura de la hemicelulosa con la finalidad de ir eliminando la barrera que protege a la celulosa de un ataque enzimático
- Área 3: Pretratamiento alcalino de la biomasa. En esta parte del proceso el bagazo pretratado con ácido sulfúrico diluido es nuevamente tratado con peróxido de hidrógeno

ajustando el pH del proceso en 11.5, lo cual produce una reacción altamente exotérmica que rompe la estructura de la lignina para dejar expuesta a la celulosa al tratamiento enzimático llevándose a cabo la transformación de la glucosa.

- Área 4: Tratamiento enzimático. El tratamiento enzimático empleando celulasas permite transformación de la celulosa a glucosa. Este consiste en someter al bagazo pretratado alcalinamente a una atmosfera de 50°C y con agitación continua de 250 RPM a un pH de trabajo de 5.
- Área 5: Cuantificación de azúcares fermentables. La cuantificación de azúcares fermentables se lleva a cabo mediante HPLC

3.5.1 Análisis Benchmarking del proceso de azúcares fermentables

El análisis de Benchmarking se llevó a cabo a fin de efectuar un estudio de mercado del precio de comercialización de los diferentes productos de valor agregado generados a partir de las etapas involucradas en la producción de azúcares fermentables, con el objetivo de determinar un precio de venta competitivo que favorezca la rentabilidad del proceso y el escalamiento de la planta de producción de azúcares fermentables a nivel piloto e industrial.

3.5.2 Costos de mano de obra

Para obtener el presupuesto de mano de obra del proceso de obtención de azúcares fermentables en la región del estado de Veracruz, se llevó a cabo un sondeo del salario promedio dominante el cual oscila entre \$6,400 – \$10,050 mensuales para una jornada laboral entre 8 – 12 h (<https://mx.talent.com/>). Considerando que el proceso de obtención de azúcares fermentables a nivel planta piloto involucra tres etapas principales se consideraron 1 ingeniero químico, 1 laboratorista, encargado de las etapas del proceso y 1 supervisor encargados de manipular y acondicionar la materia prima que entra a la planta piloto. Los gastos de mano de obra fueron extrapolados a fin de calcular el gasto anual.

3.5.3 Gastos indirectos de producción

Dentro de los gastos indirectos de fabricación, se consideran: gastos administrativos (la luz, telefonía e internet, papelería, mantenimiento a computadoras y dispositivos electrónicos, y

servicios de agua potable) y gastos indirectos de producción (energía eléctrica, agua de servicio).

El consumo de energía eléctrica anual estimado se ubica en la tarifa Demanda Industrial en Transmisión (DIT) establecida por la Comisión Federal de Electricidad, aplicable en el estado de Veracruz (www.cfe.mx). La tarifa eléctrica es de 1.177 \$/kW tarifa que se emplea en el área de oficinas. Mientras tanto la tarifa eléctrica de producción es de 3.134 \$/kW. De igual manera se cotizó el servicio de agua potable por etapa, ajustando una cuota fija de \$949.25.

Por otra parte, los servicios de internet y telefonía se estima un gasto por paquete de 700 pesos mensuales, cotizados en empresas que prestan servicio completo en comunicaciones. Así mismo, se tomaron en cuenta los costos de materiales de oficina principalmente paquetería como hojas.

3.5.4 Gastos directos de producción

Los gastos directos de producción son los que están asociados al procesamiento de la materia prima a fin de generar productos de valor agregado. Estos gastos fueron realizados llevando a cabo un estudio de mercado con diferentes proveedores de los reactivos a emplear durante las tres etapas de la producción de azúcares fermentables.

3.5.5 Calculo de la tasa interna de retorno (TIR)

La tasa interna de retorno, es una forma de calcular el rendimiento global de inversión del proceso de producción de azúcares fermentables. El cálculo de la TIR se llevó a cabo restando el valor inicial (costo) del valor final (venta o retorno de la inversión), dividido entre el valor inicial, el resultado es multiplicado por 100. La ecuación se expresa como sigue:

$$TIR = \frac{VF - VI}{VI} \times 100 \quad (3.43)$$

Donde VF denota el valor final de la inversión (\$) y VI representa el valor inicial de la inversión (\$).

3.5.6 Valor presente neto (VPN)

El valor presente neto se calculó con el fin de conocer las ganancias a futuro del proceso de producción de azúcares fermentables, para ello se visualizaron los flujos de caja hasta el momento actual y se descontó el tipo de interés determinado. Por lo tanto, la expresión matemática que representa el cálculo del VPN se muestra en la ecuación 3.44.

$$VPN = \frac{FE}{(1+TD)^n} \quad (3.44)$$

Donde FE significa el flujo de efectivo (\$), TD denota la tasa de descuento, y finalmente n es el número de periodo.

CAPÍTULO 4

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización del bagazo de caña de azúcar

En la Figura 4.1 se pueden observar las imágenes de la materia prima cruda analizadas mediante micrografía electrónica de barrido a diferentes magnificaciones (X30, X200, X1000 y X5000). El área de la partícula inicial es de aproximadamente 30 mm^2 y una longitud de 1.36 mm (Fig. 4.1a).

La Figura 4.1b muestra las capas filamentosas de las fibras de hemicelulosa que recubren a la lignina y a la celulosa. Esta matriz polimérica conforme por celdas unitarias de hemicelulosa será disuelta por acción del pretratamiento ácido mediante C_A . La disolución de la matriz de hemicelulosa será convertida en xilosa, glucosa y pequeñas cantidades de compuestos secundarios como el ácido acético, glicerol, entre otros. Por otra parte, la Figura 4.1c muestra los diferentes fragmentos de lignina en forma de tubos capilares, en tanto, la Figura 4.1d muestra la porosidad inicial del BCA en donde se observa el tamaño del poro es de aproximadamente $0.878 \mu\text{m}^2$.

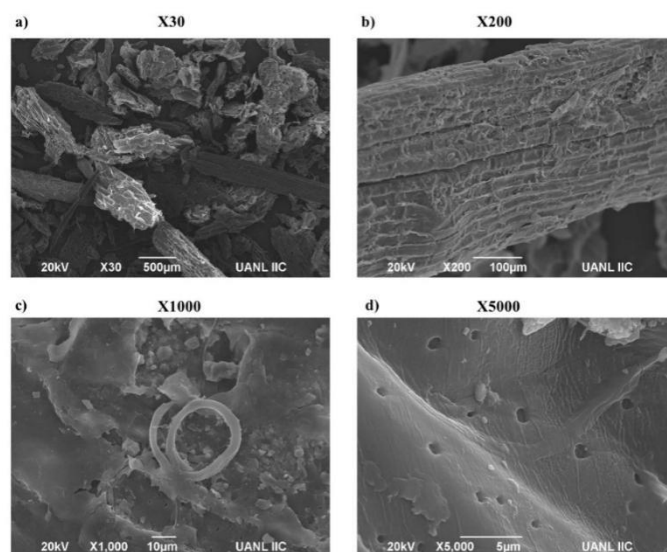


Figura 4.1. Caracterización morfológica del BCA a diferentes aumentos empleando microscopía electrónica de barrido

La Figura 4.2a muestra la estabilidad térmica de la hemicelulosa, lignina y celulosa. La región entre los 25-100°C es el proceso de evaporación del agua (5.14%), el intervalo de 250-350°C es la pérdida de peso de la hemicelulosa (30.9%) y celulosa (29.4%), resultados similares a los reportados por Carrier *et al.*, (2016); Menezes *et al.*, (2016); Arnata *et al.*, (2020); Moura *et al.* (2018); Del Ángel-Monroy *et al.*, (2021); Gond *et al.*, (2021).

La Figura 4.2b muestra el análisis con FTIR, el pico en el intervalo de frecuencia de 1730-1739 cm^{-1} corresponde a los dobles enlaces C=O, característicos de los grupos carboxílicos presentes en la hemicelulosa y la lignina, la señal presente en la frecuencia de 1458 cm^{-1} pertenece a los grupos metoxilo (-OCH₃). Las bandas presentes entre 1515 a 1604 cm^{-1} se atribuyen a los dobles enlaces C=C, típicos de los compuestos aromáticos que forman parte de la estructura molecular de la lignina. El pico presente entre la frecuencia de 3500-3000 cm^{-1} representa el a los enlaces O-H que conforman a la matriz de celulosa y hemicelulosa.

En la Tabla 4.1 en se muestran los porcentajes de hemicelulosa, lignina y celulosa determinados por cada técnica analítica (NREL, TGA/DGT y FTIR). La variabilidad en la cuantificación de los componentes principales del BCA fue para hemicelulosa de $\pm 3.5\%$, lignina de $\pm 1.8\%$ y celulosa de $\pm 0.85\%$.

Tabla 4.1. Caracterización de componentes lignocelulósicos del BCA

Método analítico	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)	Celulosa (%)
NREL	31.5	22.4	48.8
TGA/DGT	30.9	-	29.4
FT-IR	25.0	25.0	50.0
Promedio	29.1 $\pm$ 3.5	23.7 $\pm$ 1.8	49.40 $\pm$ 0.85

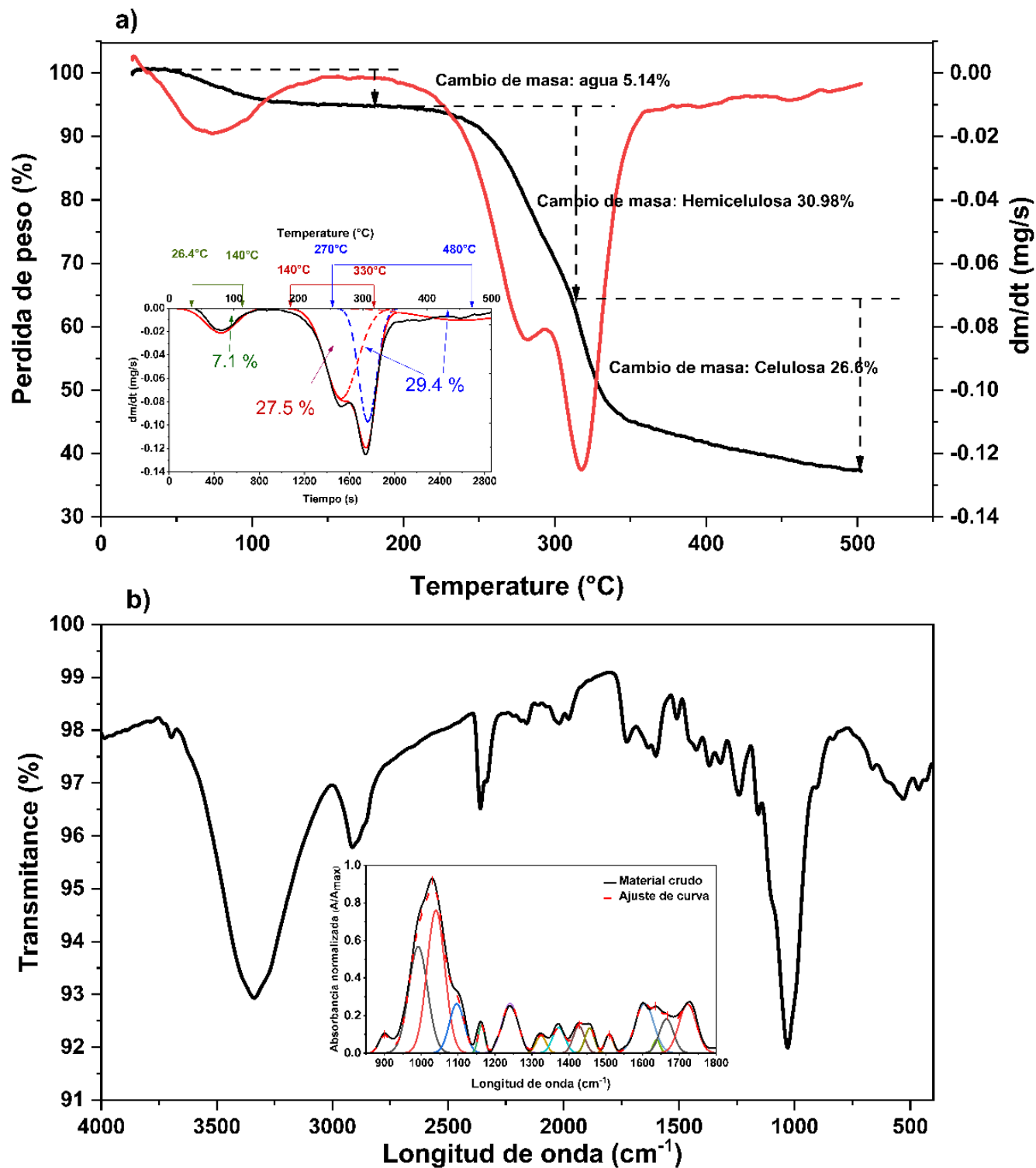


Figura 4.2. Caracterización del BCA mediante TGA/DGT y FT-IR a) estudio termogravimétrico del BCA; b) análisis de los principales grupos funcionales del BCA

4.2 Simulación de la etapa ácida

Se realizó la simulación del pre-tratamiento ácido, involucrando las rampas de calentamiento y de enfriamiento del reactor, las cuales tienen una duración de aproximadamente 15 min cada una. Los resultados de la simulación con base al diseño planteado en la sección 3.1.3 se muestran en la Tabla 4.2, observándose que a una C_A de 4-6 % v/v, RLS de entre 4:1 – 5:1 v/v y un tiempo de entre 60 - 70 min, se puede conseguir la máxima remoción de hemicelulosa oscilando entre 99.95-99.99%.

Tabla 4.2 Resultados de la simulación ácida con base al diseño Box Benhken

Corrida	Variables naturales			Xilosa	Hemicelulosa
	C_A (% v/v)	RLS (% v/p)	Tiempo (min)	(gL ⁻¹)	(%)
1	2	3	70	49.36	84.60
2	6	3	70	41.92	99.88
3	2	5	70	47.64	95.58
4	6	5	70	28.07	99.99
5	2	4	60	49.86	88.22
6	6	4	60	38.50	99.95
7	2	4	80	48.67	94.23
8	6	4	80	30.60	99.99
9	4	4	60	45.88	99.19
10	4	5	60	40.61	99.75
11	4	3	80	45.88	99.19
12	4	5	80	32.77	99.63
13	4	4	70	42.33	99.98
14	4	4	70	42.33	99.98
15	4	4	70	42.33	99.98

La Figura 4.3 muestra el comportamiento cinético de las cuatro mejores condiciones de operación que permiten incrementar la remoción de hemicelulosa (corridas 2, 4, 6, 8, 10, 12 y 13) observándose que a condiciones de una C_A de 6 % v/v, una RLS de 5:1 % v/p y un tiempo de 70 min (corrida 4), se presenta una concentración de hemicelulosa de 0.018 gL⁻¹ (Figura 4.3a) generando un porcentaje de remoción de hemicelulosa de un 99.99% como se muestra en la Figura 4.3b. Bajo estas condiciones de operación, la eliminación de hemicelulosa fue superior en un 13.48% a lo reportado por Nochebuena *et al.*, (2014).

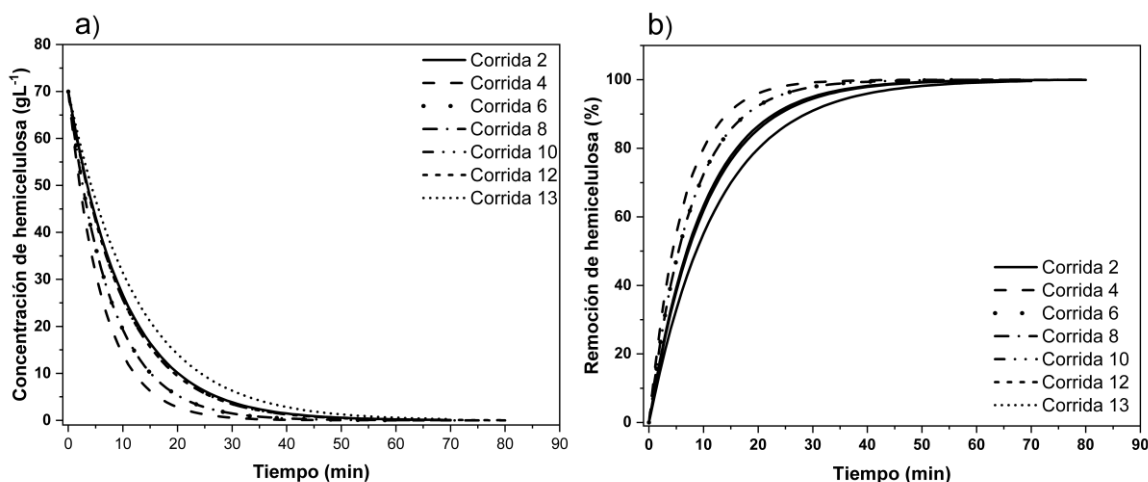


Figura 4.3 Perfiles de concentración y de remoción de hemicelulosa

Con respecto a la producción de xilosa, en la Figura 4.4 se muestran los perfiles de concentración bajo condiciones de operación de la corrida 4, la xilosa alcanza su punto máximo de concentración a los 25 min de reacción alcanzando un pico máximo de 55 gL^{-1} ; sin embargo, la glucosa empieza a descender al generarse un proceso de descomposición debido a los efectos provocados por la exposición a alta temperatura a través de un periodo largo. Por lo tanto, la xilosa al minuto 70 se reduce un 48.96% (28.08 gL^{-1}). Sin embargo, la corrida 13 presenta una mejor concentración final de xilosa (42.33 gL^{-1}), lo que equivale a un 33.66% más a lo obtenido en la corrida 4, de igual manera se reduce el empleo de ácido sulfúrico en un 33.33%, y la RLS en un 20%.

En la Tabla 4.3 se puede observar que los resultados obtenidos a partir de la simulación son superiores en remoción de hemicelulosa con respecto a los datos experimentales reportados por diferentes autores, esto se debe a que a nivel laboratorio existe un porcentaje de error experimental que puede ocurrir por errores de medición de reactivos, un inadecuado control de las condiciones de operación de la etapa ácida Vegi y Shastri (2017).

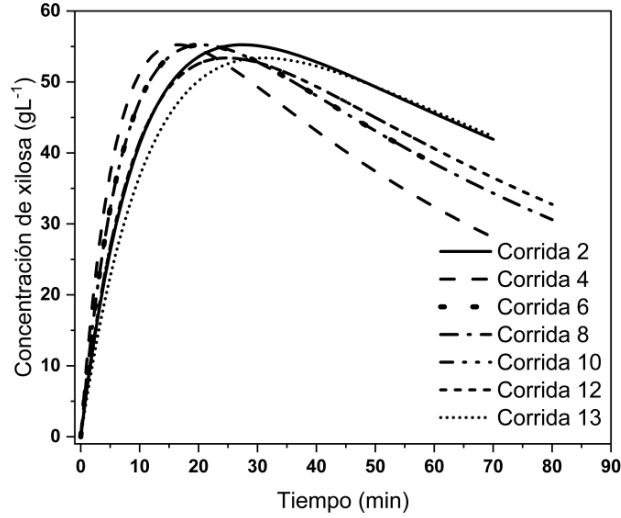


Figura 4.4 Perfiles de concentración de xilosa

Tabla 4.3. Comparación de resultados contra datos experimentales

Autor	Temperatura [°C]	Acido [%]	RLS	Tiempo [min]	Xilosa [g/L]	Remoción de hemicelulosa [%]	Remoción de hemicelulosa Exp vs sim [%]
Corrida 13	121.1	6	3:1	70	45.56	99.98	Sup sim
Viveros <i>et al.</i> (2013)	121.1	1.5	4:1	36	32.155	86.76	13.22
Corrida 13	121.1	6	3:1	70	45.56	99.98	Sup sim
López <i>et al.</i> (2017)	121.1	2	6:1	39	26.16	80.54	19.44
Corrida 13	121.1	6	3:1	70	45.56	99.98	Sup sim
Velázquez (2017)	121.1	1.375	4:1	38	38.78	84	15.98

4.3 Validación experimental de la etapa ácida

Los resultados de la etapa ácida fueron validados experimentalmente bajo las condiciones halladas a partir del simulador de procesos (C_A 4% v/v, una RLS de 4:1 %v/p y un tiempo de residencia de 70 min) empleando las constantes cinéticas teóricas mencionadas en la sección 3.1.2. La Figura 4.5 muestra un trazo paralelo entre los resultados experimentales y los

simulados del comportamiento de remoción de hemicelulosa en donde es posible observarse que, aunque existe una tendencia paralela la desviación entre los datos experimentales hay un margen de error de 52.65%.

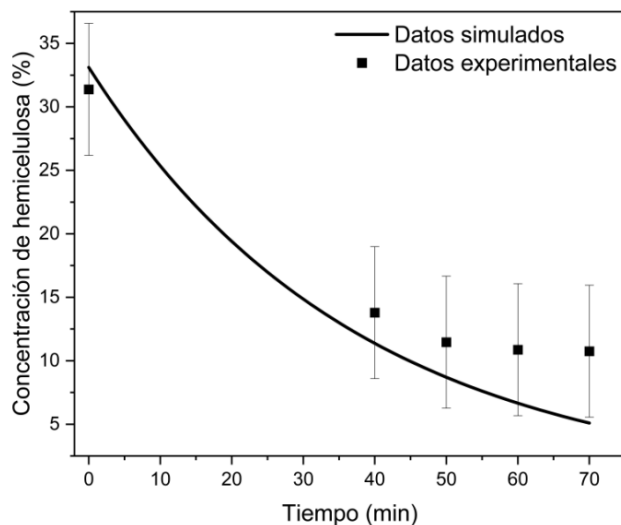


Figura 4.5 Datos experimentales de remoción de hemicelulosa vs datos simulados

La Figura 4.6 muestra la comparativa entre los datos simulados y los datos experimentales de xilosa en donde se puede observar que el comportamiento de los datos hallados experimentalmente (33.25 gL^{-1}) presentan una tendencia paralela con respecto a la curva simulada (42.33 gL^{-1}), sin embargo, hay existe una desviación entre curvas de 21.45%. De igual forma, se observa una caída en la concentración de xilosa que se atribuye a la exposición constante a una alta temperatura que provoca la degradación de azúcares fermentables.

4.3.1 Ajuste de parámetros cinéticos

Los datos experimentales fueron ajustados a modelos de primer y segundo orden a fin de determinar cual tiene un mejor ajuste que describa el comportamiento de la degradación de hemicelulosa.

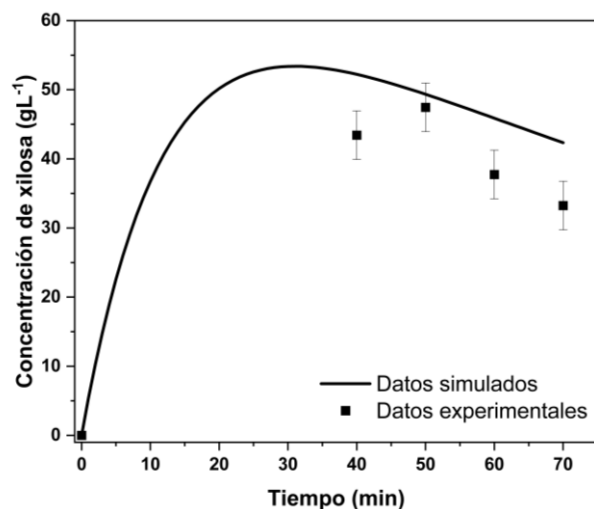


Figura 4.6 Datos experimentales de generación de xilosa vs datos simulados

La Figura 4.7 muestra los ajustes cinéticos de los datos experimentales a modelos de primer y segundo orden, en donde, se aprecia que los datos experimentales de la hemicelulosa se ajustan a un mecanismo de primer orden (Figura 4.7a), presentando un coeficiente de correlación (COD) de 0.94 y un valor de la constante cinética de degradación de hemicelulosa k_1 de $0.016 \text{ min}^{-1} \pm 0.00238$ generando una concentración teórica inicial de hemicelulosa de 29.10 %. La Figura 4.7b muestra el ajuste de los datos a un modelo de segundo orden, presentando un COD de 0.9322.

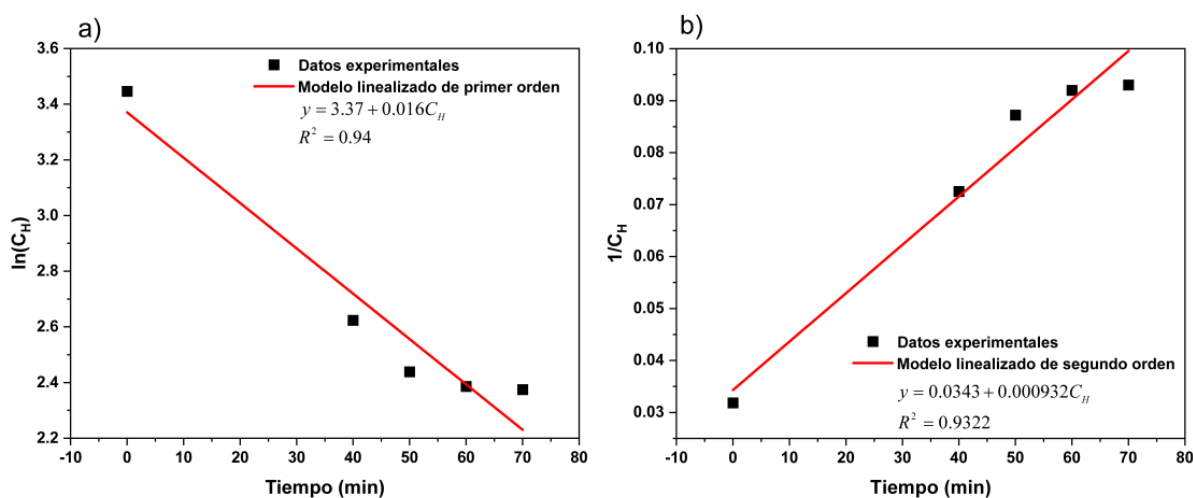


Figura 4.7 Ajuste de datos experimentales a modelos cinéticos; a) modelo de primer orden; b) modelo de segundo orden

Por otra parte, en la Figura 4.8 se observa el ajuste de los datos de la xilosa se adaptó al modelo de pseudo-primer orden propuesto por Kumar *et al.*, (2015) y Tizazu y Moholkar (2018) presentando un coeficiente de correlación de 0.9707. Se obtuvieron las constantes cinéticas que rigen el modelo matemático de generación de xilosa. Presentando un valor de $k_1 = 0.06619 \text{ min}^{-1} \pm 0.03475$ y $k_2 = 0.01502 \text{ min}^{-1} \pm 0.00137$, obteniendo la máxima concentración de xilosa de 51.17 gL^{-1} en un tiempo de operación de 29 min.

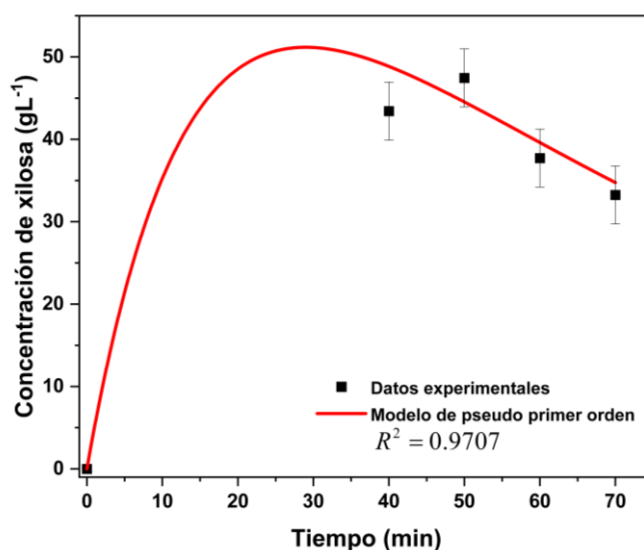


Figura 4.8 Ajuste de datos simulados a un modelo de pseudo-primer orden

En la Figura 4.9 se muestran los perfiles de producción de compuestos secundarios, la suma de los productos de degradación fue de 5.25 gL^{-1} . El ajuste de los productos de degradación a un modelo de primer orden presenta una correlación de 0.9302 con una variabilidad de $\pm 0.32\%$, y una constante de degradación de productos k_D de 0.012 min^{-1} . Finalmente, entre los datos experimentales y los simulados solo se reporta una variabilidad del $\pm 6.8\%$, demostrando que el simulador de procesos trabaja satisfactoriamente.

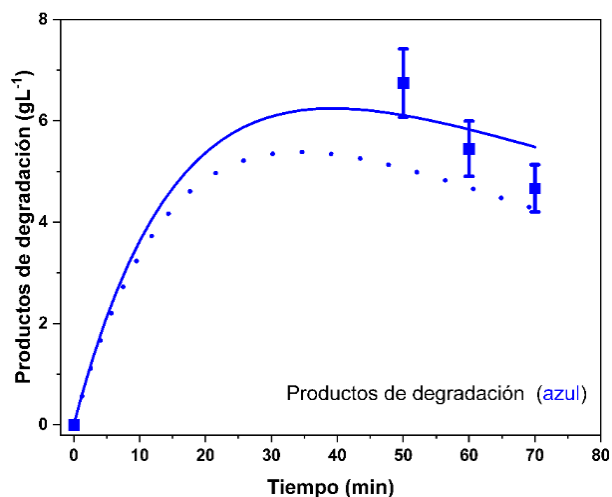


Figura 4.9 Perfil de concentración de los productos de degradación simulados (· · ·), datos experimentales (■), ajuste experimental de los productos de degradación (-)

La comparación entre las constantes cinéticas del modelo de Kumar *et al.*, (2015) y Tizazu y Moholkar (2018) y las obtenidas en esta investigación se muestra en la Tabla 4.4. Los valores de k_1 en este trabajo fueron 94.41% más altos comparados con de Kumar *et al.*, (2015), e inferiores a los presentados por Tizazu y Moholkar (2018) en un 58.62% y 33% inferior a la constante obtenida por Bustos *et al.*, (2003). Con respecto a la constante k_2 esta presentó una variabilidad de 83.44% en comparación al valor reportado por Kumar *et al.*, (2015). La variabilidad entre constantes cinéticas puede ocurrir debido a diversos factores como, por ejemplo, la composición de la materia prima, los niveles de concentración de hemicelulosa y xilosa, la temperatura a la cual el proceso se lleva a cabo, y el tiempo de operación, entre otros.

Tabla 4.4 Comparación entre constantes cinéticas halladas y reportadas

Autor	k_1 (min^{-1})	k_{H0} ($\text{min}^{-1}(\text{v/v}\%)^{-1}$)	k_2 (min^{-1})	k_{X0} ($\text{min}^{-1}(\text{v/v}\%)^{-1}$)
Este trabajo	6.62×10^{-2}	4.83×10^8	1.51×10^{-2}	2.2×10^8
Kumar <i>et al.</i> , (2015)	3.7×10^{-3}	4.50×10^8	2.5×10^{-3}	2.21×10^8
Tizazu y Moholkar (2018)	16.0×10^{-2}	1.95×10^7	2.65×10^{-3}	2.63×10^6
Bustos <i>et al.</i> , (2003)	9.9×10^{-2}	-	0.64×10^{-3}	-

La Tabla 4.5 muestra los resultados del diseño BB con los parámetros cinéticos recalculados hallados a partir de los datos experimentales, en donde se puede observar que hay un decremento de la concentración de hemicelulosa en aproximadamente un 1.30% en comparación a los datos obtenidos con anterioridad. Con respecto a la concentración de xilosa final, también se observa un decremento de aproximadamente 11.44%. A pesar que las condiciones que remueven la mayor cantidad de hemicelulosa se presentan en la corrida 8 a condiciones de operación de C_A 6% v/v, RLS 4% v/p y un tiempo de operación de 80 min, es posible obtener una remoción de hemicelulosa equivalente a través de la corrida 13 reduciendo la C_A un 33.33% y el tiempo de operación un 12.5%. La variación de error porcentual entre ambas corridas fue de 2.92% con respecto a la remoción de hemicelulosa y de 32.12% con respecto a la producción de xilosa, siendo superior la concentración de xilosa en la corrida 13.

Tabla 4.5 Diseño Box Benhken con parámetros ajustados de datos experimentales

Corrida	Variables naturales			Xilosa	Hemicelulosa
	C_A (% v/v)	RLS (% v/p)	Tiempo (min)	(gL ⁻¹)	(%)
1	2	3	70	38.74	68.59
2	6	3	70	38.08	98.49
3	2	5	70	40.59	85.50
4	6	5	70	23.30	99.90
5	2	4	60	40.01	91.48
6	6	4	60	34.50	99.17
7	2	4	80	40.92	82.89
8	6	4	80	25.99	99.83
9	4	4	60	41.40	94.92
10	4	5	60	36.64	97.59
11	4	3	80	41.40	94.93
12	4	5	80	28.63	99.30
13	4	4	70	42.33	96.91
14	4	4	70	42.33	96.91
15	4	4	70	42.33	96.91

La Figura 4.10 se observa la comparación entre los datos experimentales, los datos de la primera aproximación con constantes obtenidas a partir de la literatura (Simulación 1) y los datos obtenidos a partir de la simulación con las constantes ajustadas a partir de datos

experimentales mostrando que la predicción de la simulación mejoró mostrando un error de 2%.

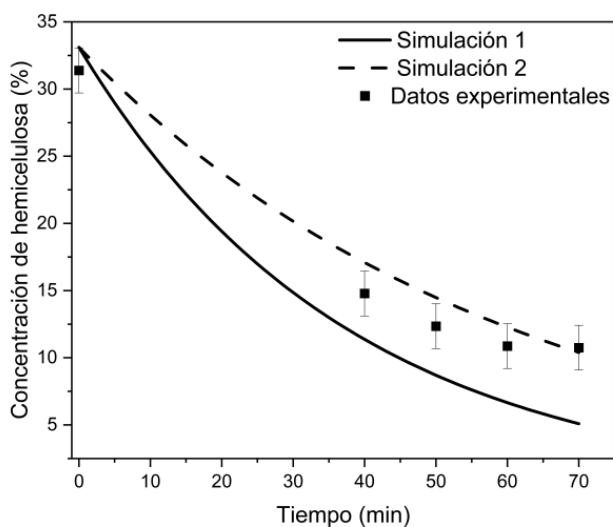


Figura 4.10. Comparativa entre datos experimentales y perfiles simulados

Durante el proceso ácido, existe la presencia de diferentes compuestos secundarios, como, por ejemplo, la glucosa, ácido acético y glicerol. Es importante conocer la concentración de estos productos con el fin de conocer si la concentración de xilitol en etapas posteriores puede verse afectada. La Tabla 4.6 muestra las concentraciones de glucosa y de los productos de degradación generados debido al pretratamiento ácido.

Tabla 4.6 Productos secundarios generados a partir del pretratamiento ácido

Tiempo (min)	Glucosa (gL ⁻¹)	Glicerol (gL ⁻¹)	Ácido acético (gL ⁻¹)
0	0	0	0
40	3.87	0.12	6.97
50	4.71	0.18	6.74
60	4.75	0.46	5.45
70	4.75	0.51	4.66

La formación de ácido acético es resultado de la solubilización de los grupos acetilo que se encuentran presentes en las moléculas del biopolímero de hemicelulosa y el glicerol pudiera ser generado a partir de las fibras lignocelulósicas de la biomasa.

Una pequeña cantidad de glucosa logró ser extraída de la fracción líquida junto con la xilosa. Sin embargo, esta concentración puede ser insignificante para lograr producir bioetanol de segunda generación, debido a que se necesita una mayor concentración de glucosa.

4.4 Resultados de la simulación de la etapa alcalina

Los resultados de la simulación con base al diseño planteado en la sección 3.2.3 se presentan en la Tabla 4.7 en donde se puede observar que a C_{PE} de 5 % v/v, una RLS de 16:1% v/p y un tiempo de operación de 50 h se obtuvo la máxima remoción de lignina (98.05%).

Tabla 4.7 Resultados de la simulación alcalina con base al diseño Box Benhken

Corrida	C_{PE} (% v/v)	RLS (% v/p)	Tiempo (h)	Lignina (%)
1	3	14	40	88.10
2	5	14	40	93.64
3	3	18	40	93.52
4	5	18	40	97.11
5	3	16	30	83.87
6	5	16	30	90.57
7	3	16	50	95.22
8	5	16	50	98.05
9	4	14	30	84.21
10	4	18	30	90.68
11	4	14	50	95.39
12	3	18	50	96.73
13	4	16	40	88.10
14	4	16	40	88.10
15	4	16	40	88.10

La Figura 4.11, se muestran los porcentajes de degradación de lignina hallados a partir del simulador de procesos. La mejor remoción de lignina se presentó a RLS de 16:1 v/p, una C_{PE} de 5% v/v y un tiempo de 50 h removiendo una cantidad de lignina de 98.05% siendo superior a lo reportado en la investigación realizada por Nochebuena *et al.*, (2014) (55.35%) en un 43.54%, sin embargo, se puede reducir la RLS en un 12.5% y la C_{PE} en un 20%, a condiciones de operación de C_{PE} de 4% v/v, una RLS de 14:1 % p/v y un tiempo de operación de 50 h como se observa en la corrida 12, comprometiendo la reducción porcentual de la fracción de lignina en tan solo un 2.71%

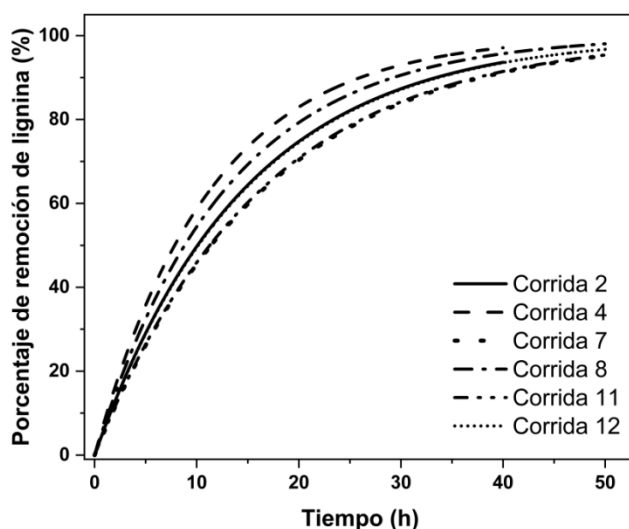


Figura 4.11 Perfiles de porcentaje de degradación de lignina

4.4.1 Validación experimental pretratamiento alcalino

Los resultados de la etapa alcalina fueron validados experimentalmente reproduciendo las condiciones de operación halladas con el simulador de procesos las cuales fueron C_{PE} de 4% v/v, una RLS de 14:1 % p/v y un tiempo de operación de 50 h empleando las constantes cinéticas mencionadas en la sección 3.2.1. La Figura 4.12 muestra la comparativa entre los datos simulados de la corrida 11 contra los datos obtenidos a partir de la experimentación en donde se puede observar que, aunque existe una tendencia paralela de degradación de lignina con un margen de error de 54.50%

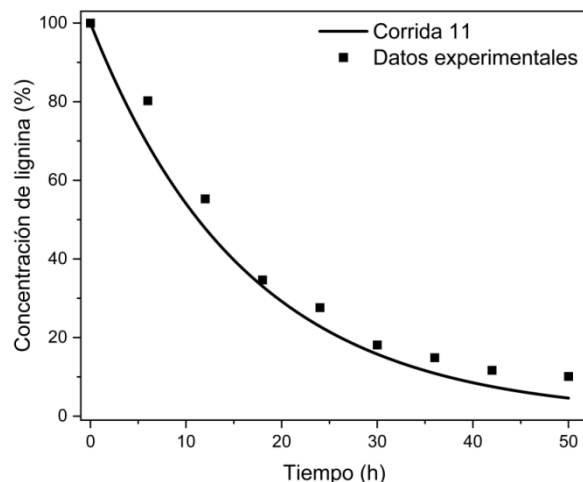


Figura 4.12. Datos experimentales de la etapa alcalina vs datos simulados

4.4.2 Ajuste de parámetros cinéticos de la etapa alcalina

El ajuste de la constante cinética de degradación de lignina de la etapa alcalina, fue realizado a través de modelos cinéticos de primer y segundo orden, a fin de determinar la constante de velocidad de degradación del proceso. El ajuste al modelo cinético de primer orden (Figura 4.13a) presenta un coeficiente de correlación COD de 0.977 y una constante de reacción $k_L = 0.049 \text{ h}^{-1}$, siendo el ajuste satisfactorio debido a que se trata de una degradación de descomposición.

De igual manera, se probó ajustar los datos a un modelo cinético de segundo orden (Figura 4.13b) presentando un valor del coeficiente de correlación de 0.964, presentando una constante de velocidad de degradación de lignina $k_L = 0.0019 \text{ h}^{-1} \pm 1.988 \times 10^{-4}$. Megawati *et al.*, (2020), señalan, que los procesos de degradación de fibras detergente de los materiales lignocelulósicos se adaptan a modelos de segundo orden, dependiendo el grado de complejidad de la composición del biopolímero, el cual está formado por algunos hidrocarburos lineales. Sin embargo, en este caso de estudio, el ajuste a un modelo cinético de primer orden mostro un mejor ajuste.

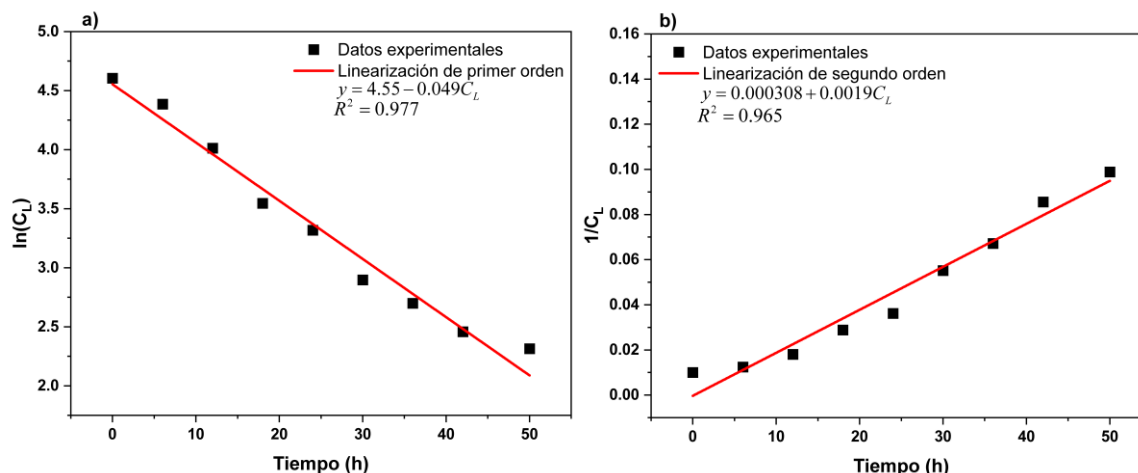


Figura 4.13. Ajuste de datos experimentales entre modelos cinéticos de reacción; a) primer orden; b) segundo orden

En la Tabla 4.8 se muestra una comparativa entre la constante cinética reportada por Cornes (2013) y la obtenida en el presente trabajo de investigación, en donde se observa que existe una diferencia de error de 18.84% con respecto a la constante de degradación de lignina k_L , mientras que la diferencia de error entre k_{L0} fue de 1.51%.

Tabla 4.8 Comparación entre constantes cinéticas halladas y reportadas

Autor	k_L (h^{-1})	k_{L0} ($h^{-1}(v/v\%)^{-1}$)
Este trabajo	0.056	0.66
Cornes, (2013)	0.069	0.65

En la Tabla 4.9 se presentan las corridas con base al diseño de experimentos empleando la constante ajustada de segundo orden en donde se puede observar que los valores de remoción de lignina obtenidos a partir del simulador han cambiado ajustándose a los valores experimentales. La corrida que mayor porcentaje de lignina remueve es la 8 a condiciones de C_{PE} de 5%v/v, una RLS de 16:1%v/p y un tiempo de operación de 50 h; sin embargo, bajo las condiciones de operación de la corrida 11 ($C_{PE} = 4\%v/v$, RLS = 14 % v/p y 50 h) es posible disminuir el uso de C_{PE} en un 20%, de igual forma se decrementa la RLS en un 12.5%.

Tabla 4.9 Resultados de la simulación alcalina con base al diseño Box Benhken con parámetros ajustados

Corrida	C _{PE} (% v/v)	RLS (% v/p)	Tiempo (h)	Lignina (%)
1	3	14	40	79.90
2	5	14	40	87.47
3	3	18	40	87.29
4	5	18	40	93.08
5	3	16	30	74.72
6	5	16	30	83.13
7	3	16	50	89.90
8	5	16	50	94.86
9	4	14	30	75.12
10	4	18	30	83.29
11	4	14	50	90.17
12	3	18	50	92.42
13	4	16	40	88.00
14	4	16	40	88.00
15	4	16	40	88.00

La Figura 4.14 presenta la comparación los datos experimentales y los obtenidos por el simulador empleando las constantes ajustadas por el modelo cinético de primer orden y la reportada en la bibliografía Cornes (2013). En donde se observa que la simulación con ajuste de la constante cinética presenta un margen de error de 2.67%, por lo tanto, predice el comportamiento de la etapa alcalina de manera satisfactoria.

4.5 Resultados de la simulación de la etapa enzimática

En la Tabla 4.10 se muestran los resultados de la simulación en donde se puede observar que a una carga enzimática (CE) de 8% p/p, RLS 4:1 % v/p y un tiempo de operación de 50h se puede conseguir la máxima producción de glucosa representando un 46.61 gL⁻¹. La concentración de glucosa obtenida fue superior en un 31.16% a lo reportado por Nochebuena *et al.*, (2014), el cual obtuvo una concentración de glucosa experimental de 32.05 gL⁻¹ y superior a lo reportado por Rabelo *et al.*, (2014) en un 7.64% el cual obtiene 43 gL⁻¹ en un periodo de 72 h, por lo tanto, el tiempo de operación también se reduce 44%, siendo beneficioso para el proceso. Sin embargo, es posible disminuir la CE en un 25% y el tiempo de residencia en un 20% empleando las condiciones operacionales de la corrida 10.

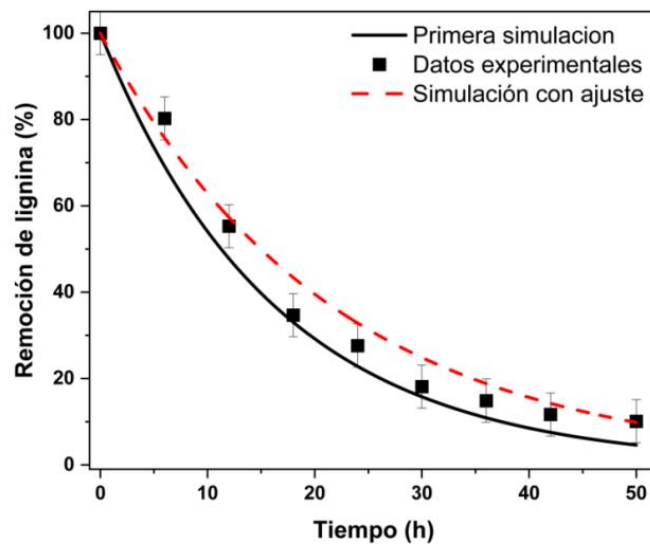


Figura 4.14. Comparación de concentración de lignina simulados contra datos experimentales

Tabla 4.10 Resultados de la simulación enzimática con base al diseño Box Benhken

Corrida	RLS (% v/p)	CE (% p/p)	Tiempo (h)	Concentración de glucosa (gL ⁻¹)
1	4	8	50	46.61
2	4	4	50	44.45
3	6	4	40	42.85
4	6	8	60	45.08
5	6	8	40	46.40
6	8	6	40	43.97
7	6	4	60	34.47
8	8	8	50	44.45
9	8	4	50	29.87
10	4	6	40	46.56
11	4	6	60	45.62
12	8	6	60	38.01
13	6	6	50	44.45
14	6	6	50	44.45
15	6	6	50	44.45

La Figura 4.15 muestran los perfiles de concentración de glucosa que se obtuvieron a partir del simulador de procesos ENZYMATICHYDROCHEM. Se observa que la corrida 10 es la que brinda resultados satisfactorios, debido a que se reduce la carga enzimática en un 25% con respecto a la corrida 1 y 5. Así mismo, la RLS disminuye con respecto a la corrida 5 en un 33.33%, finalmente el tiempo de proceso se reduce en un 20% en comparación de la corrida 1, existiendo una variación de la glucosa generada de solo 0.10%.

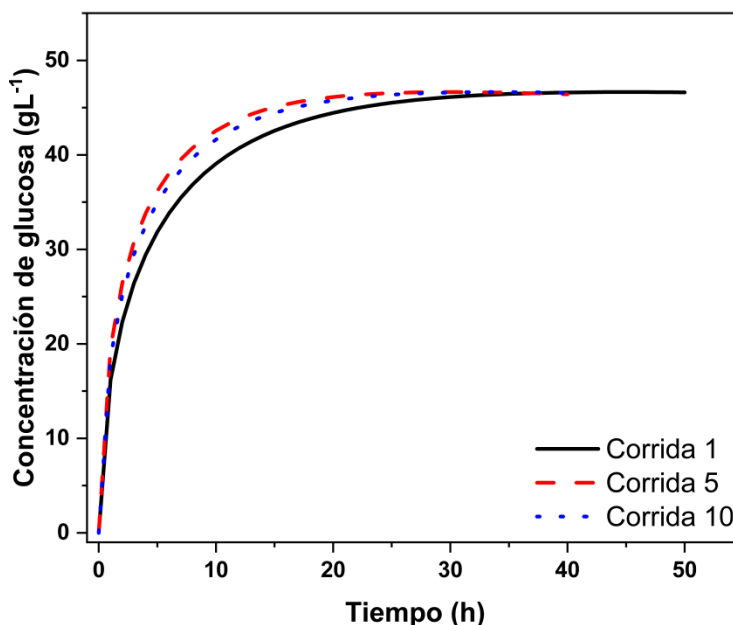


Figura 4.15 Perfiles de concentración de glucosa simulados a diferentes condiciones de operación

4.5.1 Validación experimental pretratamiento enzimático

Los resultados de la etapa enzimática fueron validados experimentalmente reproduciendo las condiciones de operación encontradas empleando del simulador de procesos las cuales fueron RLS de 4 % v/p, una CE de 6 p/p y un tiempo de operación de 40 h. Los resultados experimentales, permitieran el seguimiento de la cinética de la etapa enzimática y la obtención de los parámetros cinéticos adecuados.

La Figura 4.16 se muestra la comparación entre los datos simulados y los datos experimentales, en donde se puede observar un error de 21.43 % a un tiempo de 10 h; sin embargo, el margen de error disminuye dando un valor de 0.89 % al tiempo de 40 h. Sin

embargo, el ajuste puede mejorarse llevándose a cabo el cálculo de las nuevas constantes cinéticas a partir de los datos experimentales.

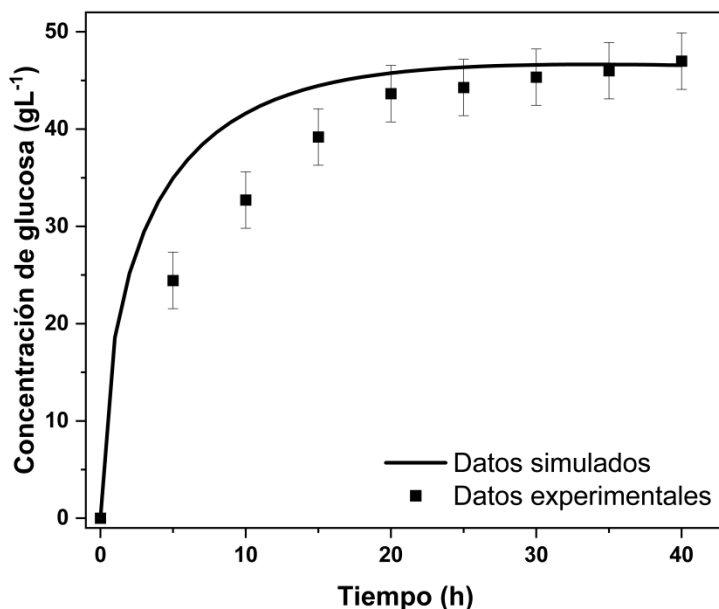


Figura 4.16 Comparación entre datos experimentales vs simulados de la etapa enzimática

4.5.2 Ajuste de parámetros cinéticos de la etapa enzimática

El ajuste de la constante cinética de Michaelis-Menten la cual describe el comportamiento de una reacción enzimática se muestra en la Figura 4.17, en donde se observa que los datos experimentales presentaron COD de 0.997, lo cual indica que la enzima Cellic CTec 3 presentó un comportamiento Micheleano, a diferencia de lo predicho por Velázquez (2017) en donde se muestra un comportamiento alostérico.

La constante de Michaelis-Menten en el presente trabajo fue k_m de 6.22 gL⁻¹ y una V_{max} de 54.91 min⁻¹ siendo superior a la constante calculada por Zainol y Ismail (2019) (2.08 gL⁻¹) en un 66.55%. Cabe mencionar que la variación entre constantes cinéticas puede deberse a las diferentes condiciones de operación en las que se lleva a cabo el proceso dentro del reactor de hidrólisis enzimática y al tipo de sustrato empleado en la parte experimental, tomando en cuenta que la composición del sustrato (BCA) varía conforme a la región de cultivo, condiciones climatológicas, tipo de suelo, tipo de fertilizantes y variedad del sustrato.

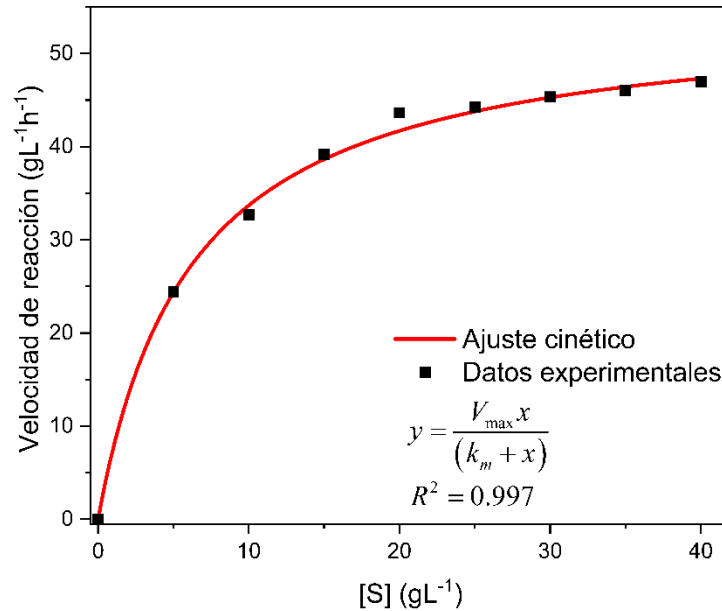


Figura 4.17 Ajuste de la cinética enzimática al modelo de Michaelis-Menten

En la Tabla 4.11 se muestran los resultados de la simulación empleando el diseño de experimentos BB con la constante cinética de Michaelis-Menten (k_m) ajustada presentando una desviación estándar promedio de ± 0.2 entre los resultados obtenidos por parte de la simulación empleando el constante k_m reportada en la literatura por Zainol y Ismail (2019) contra la constante ajustada mediante los datos experimentales realizados en el presente trabajo de investigación.

Es notorio que las condiciones de operación que mejoran el rendimiento del proceso, reduciendo significativamente la RLS y el tiempo de residencia fueron: una CE del 6% p/p, un tiempo de residencia de 40 h y una RLS de 4 % v/p generando una concentración de glucosa de 46.55 gL⁻¹, con una variación mínima de 0.021%, lo cual indica que el proceso se ve beneficiado en la reducción de tiempos de operación, así como también en la reducción de empleo de enzimas comerciales como la Cellic CTec 3 aminorando el costo del proceso de manera favorable.

Tabla 4.11 Resultados de la simulación enzimática con base al diseño Box Benhken con parámetro ajustado

Corrida	RLS (% v/p)	CE (% p/p)	Tiempo (h)	Concentración de glucosa (gL ⁻¹)
1	4	8	50	46.61
2	4	4	50	44.38
3	6	4	40	42.71
4	6	8	60	45.04
5	6	8	40	46.39
6	8	6	40	43.88
7	6	4	60	33.42
8	8	8	50	44.38
9	8	4	50	27.90
10	4	6	40	46.55
11	4	6	60	45.59
12	8	6	60	37.45
13	6	6	50	44.38
14	6	6	50	44.38
15	6	6	50	44.38

4.6. Resultados del sistema de control MPC de la etapa ácida

La respuesta del sistema a lazo abierto dio como resultado una tendencia estable como se puede observar en la Figura 4.18, esto fue corroborado con el análisis de estabilidad de polos del sistema dando como resultado de -0.0747 y -0.0187 ambos con signo negativo indicando que es estable, sin embargo, es evidente que la temperatura dentro del reactor se eleva fuera del límite del set point esto debido a la presencia de perturbaciones internas y externas hacia el sistema , por lo tanto, es necesario implementar un sistema de control que permita estabilizar la temperatura evitando de esta manera que se incinere la materia prima y degradación de azúcares fermentables.

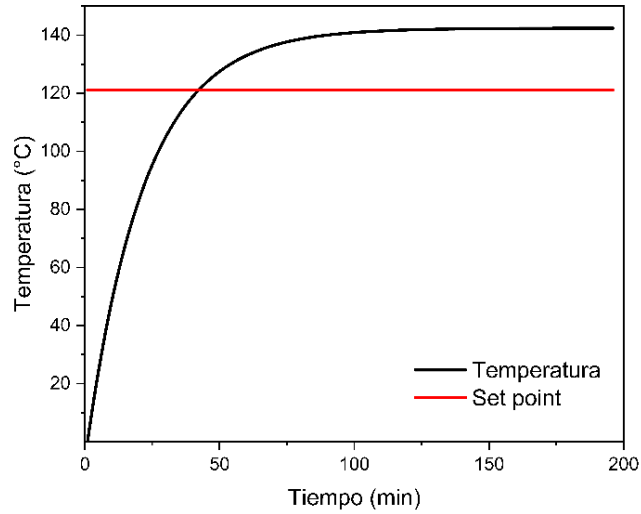


Figura 4.18 Respuesta a lazo abierto de la etapa de ácida

En la Figura 4.19 se muestra la respuesta a lazo cerrado del sistema empleando diferentes parámetros de sintonía, dichos parámetros ajustan satisfactoriamente la variable de respuesta, sin embargo, al ser un sistema estable no se observan variaciones significativas al cambiar parámetros de sintonía. El tiempo de ajuste del set point fue de aproximadamente 4 min reduciendo el tiempo de estabilización en un 96% a lo reportado por Vegi y Shastri (2017)

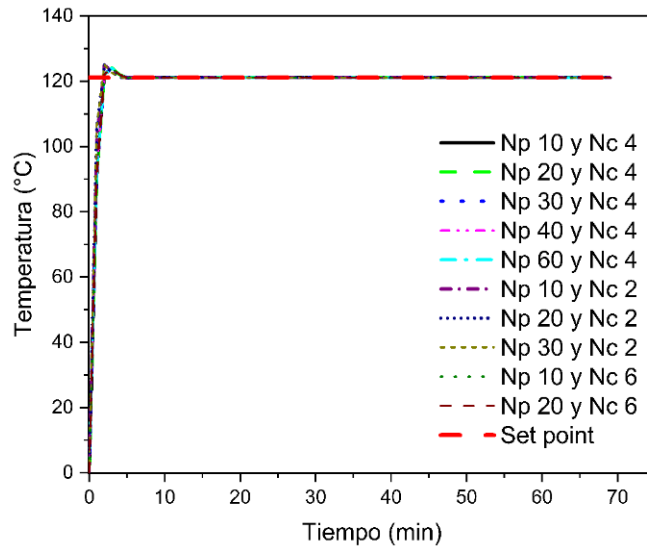


Figura 4.19 Respuesta a lazo cerrado empleando un control MPC lineal

El desempeño del controlador se evaluó con base en los criterios de rendimiento dinámico, los cuales están basados en la respuesta entera del proceso, identificando el menor tiempo de asentamiento (ISE), menor error acumulativo (IAE), un menor esfuerzo (ITAE) y una energía mínima de seguimiento del controlador (Rodríguez-Mariano *et al.*, 2015). En la Tabla 4.12 se muestran los criterios de rendimiento de cada prueba llevada a cabo.

Tabla 4.12 Criterios de rendimiento de un controlador MPC lineal con diferentes parámetros de sintonía

Np	Nc	IAE	ISE	ITAE
10	4	155.94	15567.05	45.30
20	4	155.95	15567.55	45.29
30	4	155.95	15567.65	45.29
40	4	155.95	15567.68	45.29
60	4	155.95	15567.71	45.29
10	2	146.19	15037.45	34.37
20	2	142.49	14928.44	29.22
30	2	141.46	14902.31	27.78
10	6	155.95	15564.74	45.35
20	6	155.95	15564.74	45.35

Al sistema de control automático de la etapa ácida se le indujo una perturbación al minuto 33 de operación como se muestra en la Figura 4.20, los parámetros seleccionados lograron estabilizar de manera satisfactoria la perturbación en un tiempo de 1– 3 min.

En la Tabla 4.13, se muestran los errores cuadráticos de cada una de las pruebas del sistema de control lineal de temperatura MPC con perturbación inducida a un tiempo de operación de 34 min, determinando que la prueba que presenta los parámetros de sintonía de un horizonte de predicción (Np) de 20 y 30 y un horizonte de control (Nc) de 2 son los que mejor estabilizan la perturbación con un IAE de 213.09 y 211.54, un ISE de 16760.74 y 16731.41 y un ITAE de 2867.67 y 2845.07, respectivamente.

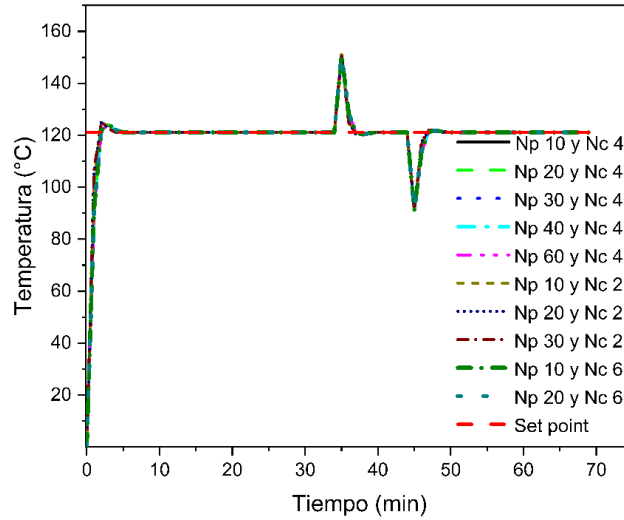


Figura 4.20 Sistema de control MPC lineal con perturbación en la respuesta

Tabla 4.13 Criterios de rendimiento de un controlador MPC lineal con diferentes parámetros de sintonía

Np	Nc	IAE	ISE	ITAE
10	4	233.21	17477.75	3158.39
20	4	233.21	17478.32	3158.43
30	4	233.21	17478.43	3158.44
40	4	233.21	17478.47	3158.44
60	4	233.21	17478.32	3158.43
10	2	218.63	16883.13	2948.80
20	2	213.09	16760.74	2867.67
30	2	211.54	16731.41	2845.07
10	6	233.21	17475.17	3158.53
20	6	233.21	17475.16	3158.52

4.6.1 Resultados del controlador MPC lineal de temperatura con restricciones

Se llevó a cabo un prueba de funcionamiento de la restricción, en donde se varió el límite superior de la restricción con el objetivo de determinar si el código de programación restringía la respuesta del proceso al set point deseado. La Figura 4.21 muestra las pruebas realizadas cambiando el valor de la restricción desde 80°C hasta 121°C, mostrando que se logra mantener la restricción en cada una de las pruebas.

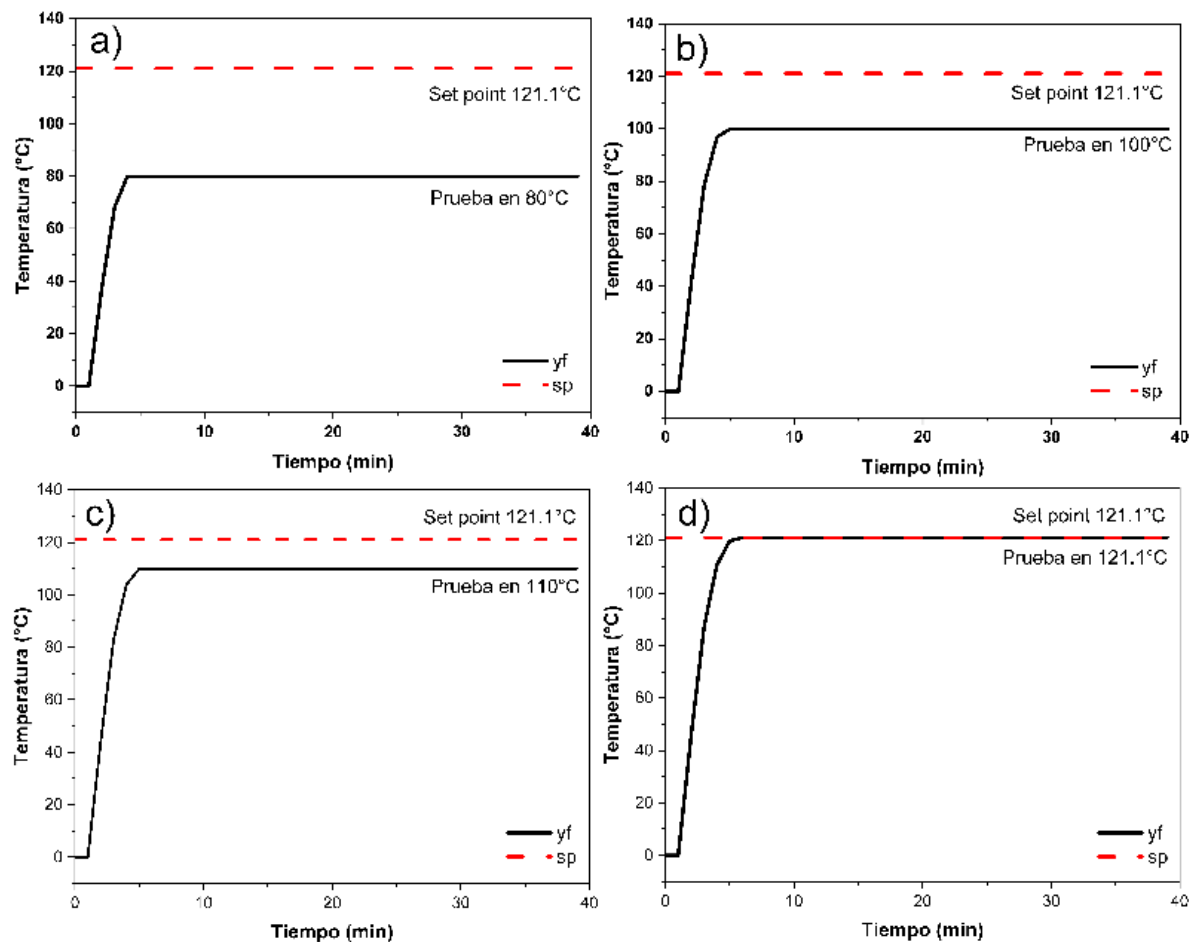


Figura 4.21. Prueba de funcionalidad de las restricciones

La Figura 4.22 muestra el comportamiento del sistema bajo el efecto de las restricciones en comparación con el controlador sin restricciones. La perturbación se fue inducida al sistema a un tiempo de ~~entre~~ 34 min, en donde se puede apreciar que al establecer la restricción de temperatura máxima en 121.1°C la acción del controlador con restricción disminuye las oscilaciones de las perturbaciones en un 26.5% lo cual indica que establecer condiciones restrictivas controlan satisfactoriamente la temperatura de operación del proceso.

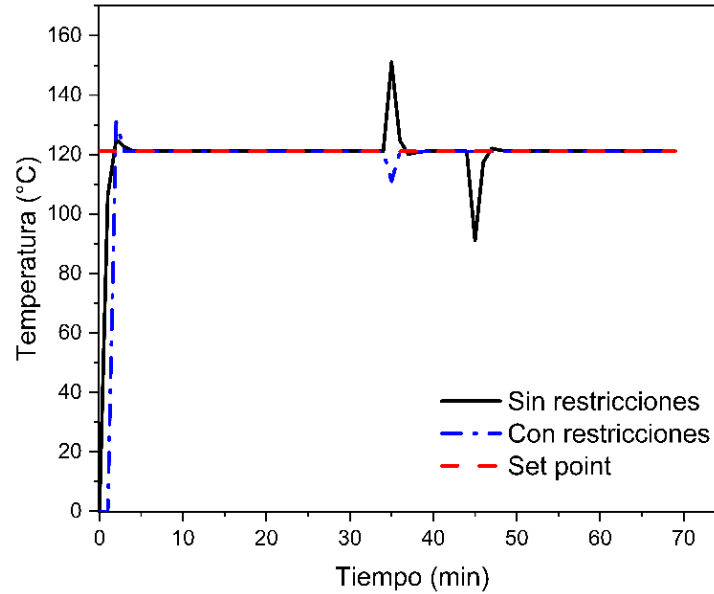


Figura 4.22 Comparación entre el comportamiento de un sistema MPC lineal sin restricciones contra un sistema con restricciones ambientales

4.6.2 Comparativa entre sistemas de control convencionales contra sistemas de control MPC

Los resultados de la comparación entre un controlador MPC lineal contra controladores convencionales del tipo PI y PID pueden ser observados en la Figura 4.23, en donde se muestra que el controlador MPC reduce un 17.5% la sobre elongación de la variable de respuesta, estabilizando la temperatura del reactor de hidrólisis ácida aproximadamente 3 min antes, un 85% menos con respecto a los otros controladores.

De igual forma se puede apreciar que un controlador MPC con restricciones regula de manera satisfactoria la perturbación inducida al sistema en un 26.53% menos en comparación de un sistema de control MPC sin restricciones, evitando de esta forma la incineración de la materia prima lignocelulósica, al igual que la degradación de azúcares fermentables como la xilosa y la glucosa.

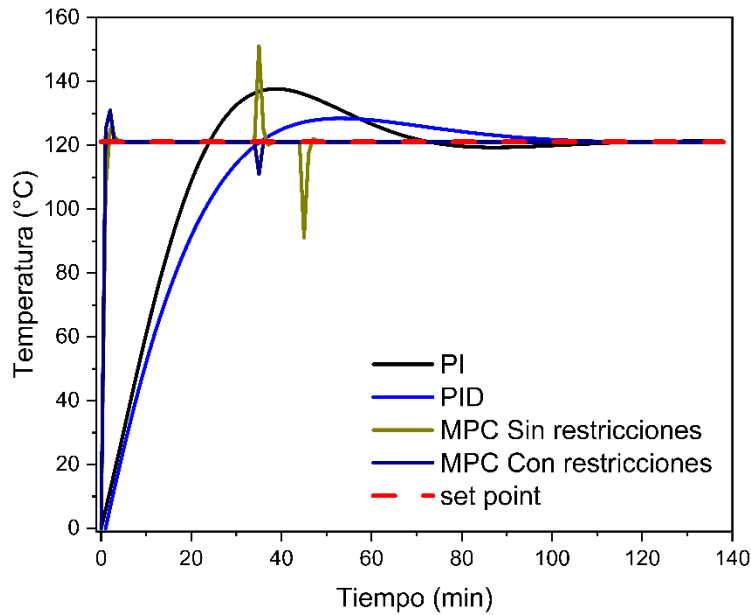


Figura 4.23 Comparativa entre sistemas de control MPC lineal contra métodos de control clásico

Con base a los criterios de rendimiento (Tabla 4.14) se muestra que el sistema MPC con parámetros N_p de 10 y N_c de 4 y bajo una restricción de temperatura entre 100 - 121.1°C, se controla satisfactoriamente la variable de respuesta con criterios de sintonía de IAE 268.80, ISE de 29531.6 y un ITAE de 732.10.

Tabla 4.14 Comparación de criterios de rendimiento entre controladores convencionales y el control MPC lineal de temperatura

Tipo de control	N_p	N_c	IAE	ISE	ITAE
P	-	-	1814.44	87175.30	8726.76
PI	-	-	1823.60	87127.25	8792.02
PID	-	-	1720.48	77676.23	8581.40
MPC sin restricción	30	2	211.54	16731.41	2845.07
MPC con restricción	10	4	268.80	29531.10	732.10

4.7 Estudios complementarios etapa ácida

El seguimiento de la cinética de degradación de fibras lignocelulósicas fue realizado empleando las técnicas de NREL, FT-IR, TGA/DGT y MEB dándole soporte a los resultados predichos por el simulador ACIDHYDROCHEM.

4.7.1 Microscopia electrónica de barrido (MED)

En la Figura 4.24 se muestran las micrografías de cada punto de la cinética, permitiendo analizar la morfología del BCA.

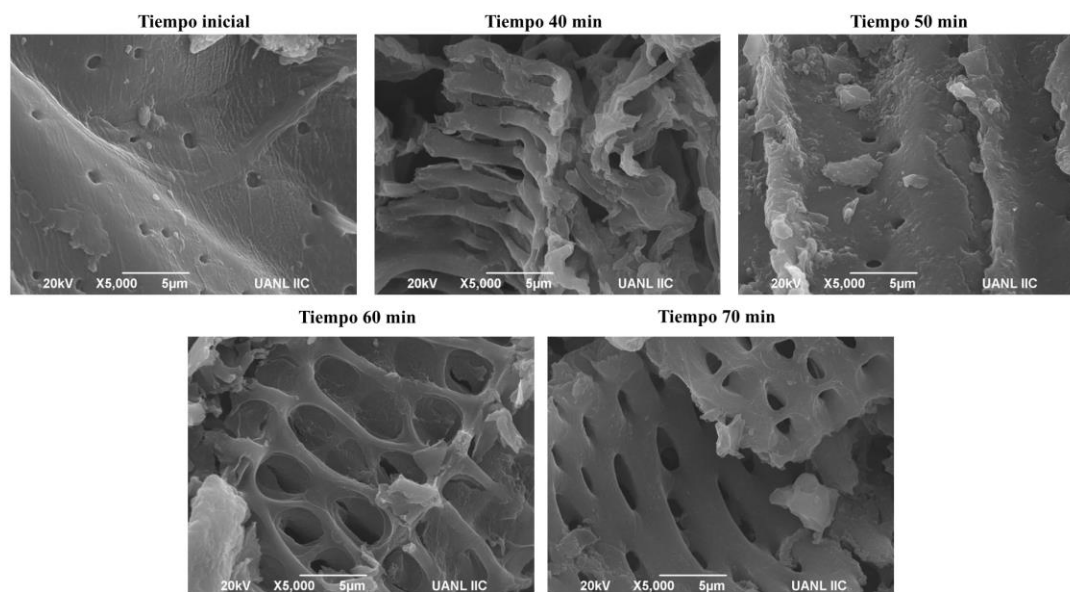


Figura 4.24 Micrografías del pretratamiento ácido en diferentes tiempos de operación.

En el minuto 40 el BCA inicia un proceso de descamación y aumento de la porosidad, reduciendo el tamaño de partícula de la materia prima un 48.53% con un valor de área de partícula promedio de 0.158 mm^2 , un incremento de la porosidad de 48% y un tamaño de poro promedio de $1.68 \text{ }\mu\text{m}^2$. En el minuto 50, se observa la fractura de la matriz polimérica de hemicelulosa distinguiéndose canales con una longitud de $12 \text{ }\mu\text{m}$ de ancho, observándose fibrillas de lignina en forma de espiral que sobresalen de la matriz polimérica. El tamaño de área de los poros incrementa en un 17.34% con un valor de $2.03 \text{ }\mu\text{m}^2$. A los 60 min de reacción, el área de la biomasa lignocelulósica se redujo a 0.083 mm^2 , formándose cavidades cilíndricas y hexagonales con un área promedio de $11.10 \text{ }\mu\text{m}^2 \pm 2.096$. La presencia de estas estructuras son características de las celdas unitarias de las fibras de celulosa, indicando que

se ha removido la barrera física de hemicelulosa y lignina (Lin *et al.*, 2019). Finalmente, en un tiempo de 70 min, el promedio del tamaño de área de partícula fue de 0.041 mm², representando una reducción final del 86.33, con un tamaño de poro de 7.34 μm².

4.7.2 FTIR de la etapa ácida

La Figura 4.25 muestra la cinética de la hidrólisis ácida mapeada a través del FT-IR. La Figura 4.25 muestra las fracciones de hemicelulosa, lignina y celulosa entre una frecuencia de 3415-3331 cm⁻¹ donde se encuentran grupos O-H característicos de la estructura molecular de la hemicelulosa. Entre 1653 y 1720 cm⁻¹ se aprecian los grupos carbonilos, presentes en los compuestos aromáticos de la lignina (Ibarra-Díaz *et al.*, 2020). Entre 1500-1000 cm⁻¹ ocurre la degradación de polímeros. El pico observado en 1465 cm⁻¹ se asocia con la deformación asimétrica de los enlaces C-H, indicando remoción de la lignina y la hemicelulosa. El pico a 1450 cm⁻¹ describe las vibraciones producidas por los grupos CH₂ relacionados a la molécula de celulosa (Raspolli *et al.*, 2015 e Ibarra-Díaz *et al.*, 2020).

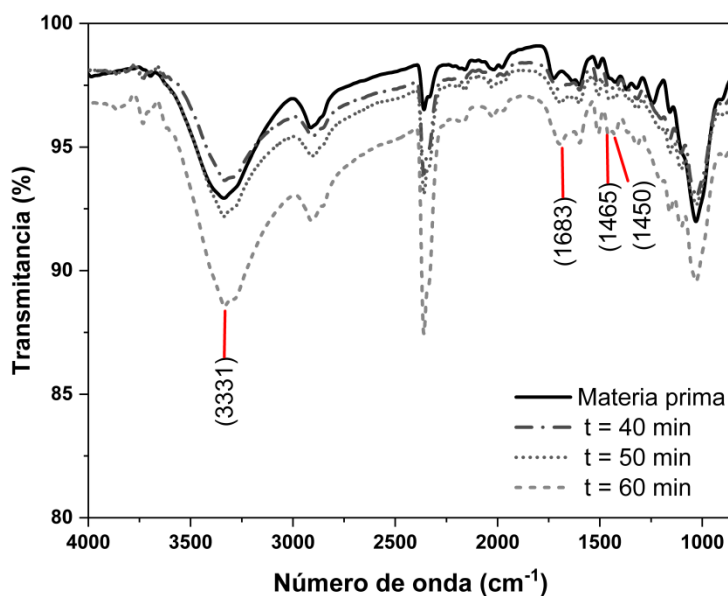


Figura 4.25 Espectros infrarrojos de la cinética del BCA

4.7.3 Análisis térmico diferencial por TGA

La Figura 4.26 muestra los resultados del TGA en donde se observa una pérdida de peso correspondiente a la hemicelulosa del 58.03% empleando intervalos de temperatura entre 150-250°C. En la Figura 4.26a se observa la pérdida de peso de la celulosa a una temperatura

inferior a la que habitualmente se lleva a cabo la degradación, siendo el rango de temperatura de degradación entre 150-320°C, Arnata *et al.*, (2020) reportan un comportamiento similar de la temperatura en sus estudios empleando como materia prima residuos de Sago. La Figura 4.26b muestra el análisis de DTG, observando la ausencia de los picos característicos de hemicelulosa. El pico observado en una temperatura de 150°C corresponde a la celulosa amorfa remanente.

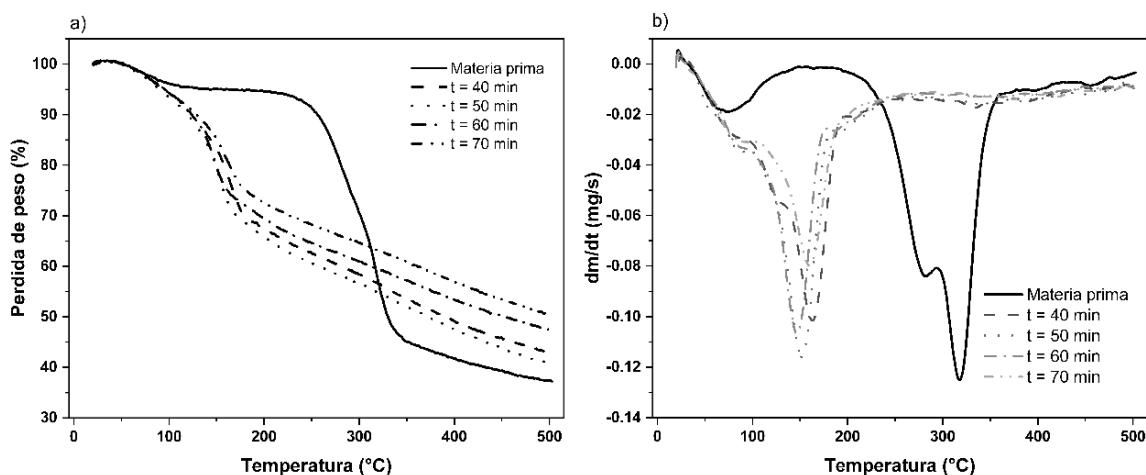


Figura 4.26 Análisis termogravimétrico del BCA hidrolizado empleando ácidos diluidos; a) TGA de la cinética del BCA; b) DTG del BCA

4.8 Estudios complementarios etapa alcalina

El seguimiento de la cinética de degradación de fibras lignocelulósicas fue realizado empleando diferentes técnicas analíticas.

4.8.1 Morfología (MEB)

La Figura 4.27 muestra el análisis morfológico del BCAPA pretratado con H_2O_2 amortiguados con NaOH 10M a diferentes tiempos, observándose un tamaño de partícula de 1 mm y un área de $0.190 \text{ mm}^2 \pm 0.03$ a las 9h de reacción, mostrando una ruptura de las fibras de lignina y eliminando las trazas de hemicelulosa. A un tiempo de 18h se presenta la descomposición de la lignina, originando cambios en la estructura del BCAPA formando gránulos en la biomasa como se observa a una magnificación de x500. El área promedio de la partícula fue de $0.136 \text{ mm}^2 \pm 0.032$ reduciendo el tamaño en un 28.42%.

A las 27 h se observan descamaciones asociadas a la remoción de las celdas unitarias correspondientes a la lignina mostrándose. A este tiempo el tamaño promedio de partícula es de $0.239 \text{ mm}^2 \pm 0.019$. A 36 h se observa la presencia de rugosidad en la superficie transversal correspondiente a la celulosa amorfa y cristalina de la biomasa. El tamaño de área de partícula de $0.083 \text{ mm}^2 \pm 0.010$ disminuyendo el área en un 53.31%. A 45 h se observan gránulos de celulosa amorfa de tamaño de 0.025 mm^2 en todo el corte transversal con un tamaño de área de $0.107 \text{ mm}^2 \pm 0.023$. Finalmente, a 50 h, se observa que el tamaño de partícula es de $0.106 \text{ mm}^2 \pm 0.032$, mostrándose zonas sin porosidad representando celulosa amorfa y cristalina en su estructura.

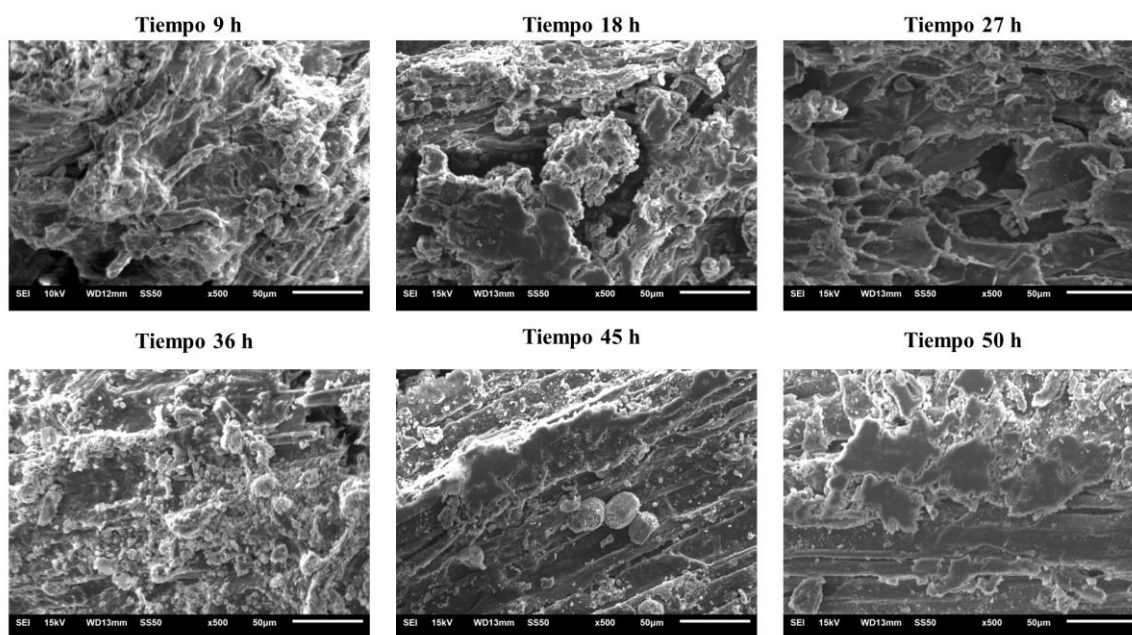


Figura 4.27 Imágenes de SEM de la cinética alcalina a diferentes tiempos de reacción

4.8.2 Grado de cristalinidad (DRX)

La Tabla 4.15 muestra el tamaño de cristalito, el promedio del tamaño de los cristales en los diferentes planos y el índice de cristalinidad (CrI) que presentan cada una de las muestras. Se observa un aumento en el índice de cristalinidad de un $9.20\% \pm 2.86$, siendo el mayor CrI a un tiempo de 51h, también, se observa que el índice de cristalinidad aumenta en función del tamaño del cristal debido a las zonas amorfas (Shahabi-Ghahafarrokh *et al.*, 2015; Lee *et al.*, 2017; Arnata *et al.*, 2020). El índice de cristalinidad obtenida fue superior a lo

reportado por Arnata *et al.*, (2020) en un 46.97% debido a la remoción de la fracción de hemicelulosa y lignina.

Tabla 4.15 Grado de cristalinidad y tamaño de cristalito de la celulosa a partir del bagazo de caña de azúcar pretratado con álcalis a diferentes tiempos de reacción

Muestra	H			Tamaño de cristalito			Promedio	CrI
	(Radianes)			(nm)			(nm)	(%)
	(110)	(200)	(004)	(110)	(200)	(004)		
SCBPA-9h	0.060	0.035	0.021	2.315	3.954	6.881	4.38	75.63
SCBPA-18h	0.061	0.033	0.015	2.28	4.27	9.104	5.21	78
SCBPA-27h	0.061	0.035	0.020	2.28	3.954	7.194	4.47	75.83
SCBPA-36h	0.054	0.036	0.008	2.546	3.855	17.59	7.99	76.4
SCBPA-45h	0.059	0.041	0.010	2.35	3.426	13.18	6.31	77.36
SCBPA-50h	0.036	0.032	0.014	3.84	4.382	10.04	6.08	83.3

4.8.3 FTIR de la degradación de lignina

La Figura 4.28, muestra los FTIR de la hidrólisis alcalina. En donde se observa la ausencia de las vibraciones en un intervalo de frecuencia de $1730\text{-}1739\text{ cm}^{-1}$ reportadas por Lee *et al.*, (2017); Bing-Hui *et al.*, (2021); Panakkal *et al.*, (2021), son el estiramiento de los dobles enlaces carbono oxígeno $\text{C}=\text{O}$ de los grupos acetilo, carbonilo y enlaces éster del carboxílico. La disminución de la intensidad del pico en una frecuencia de 1458 cm^{-1} indican una remoción de los grupos metoxi ($-\text{OCH}_3$), la desaparición de las bandas en 1515 y 1604 cm^{-1} se le atribuyen a la remoción de los estiramientos de los enlaces $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{O}$ de los compuestos aromáticos presentes en la molécula de lignina.

A 1435 cm^{-1} se encuentra el grupo funcional CH_2 asociado a la celulosa. Los picos entre $1025\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$ son el estiramiento de los grupos $\text{C}-\text{O}$ característicos de las moléculas de celulosa como lo menciona Lee *et al.*, (2017) y Panakkal *et al.*, (2021). La región entre $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ son las bandas de estiramiento de los grupos $\text{O}-\text{H}$ de la celulosa y hemicelulosa, la intensidad del pico tiende a reducir conforme se va eliminando la hemicelulosa (Ibarra -Díaz *et al.*, 2020; Bing-Hui et al 2021; Kininge and Gogate, 2022). Finalmente, a $900\text{-}890\text{ cm}^{-1}$ es

el enlace glicosídico β -1,4 de la celulosa (Lee *et al.*, 2017; Bing-Hui *et al.*, 2021; Ghaffar y Fan, 2015).

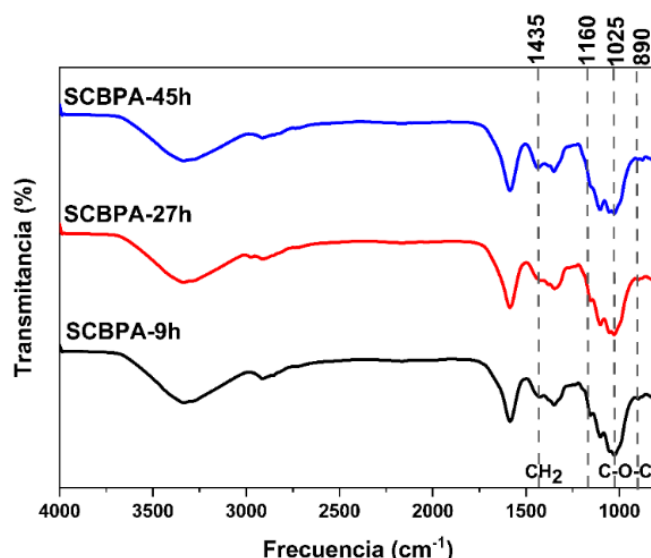


Figura 4.28. Análisis FTIR a diferentes tiempos de reacción de la cinética de remoción de lignina empleando álcalis

4.8.4 Análisis termogravimétrico diferencial de la etapa alcalina TGA

La Figura 4.29 muestra los análisis termogravimétricos diferenciales del pretratamiento con H_2O_2 del BCAPA mediante TGA y DGT observándose la degradación de las fibras lignocelulósicas que componen la estructura del BCA. Durante el estudio se observa la presencia de remoción de lignina y trazas de fibras de hemicelulosa. Estas fibras de hemicelulosa no se degradaron durante el tratamiento ácido.

La Figura 4.29a muestra la degradación térmica de la materia lignocelulósica. El intervalo de degradación de la hemicelulosa oscila entre 250-350°C, la celulosa y trazas de lignina se degradan a 350-685°C, mientras que a 635-800°C se degrada la lignina (Arnata *et al.*, 2020; Del Ángel-Monroy *et al.*, 2021; Gond *et al.*, 2021). La Figura 4.29b muestra el porcentaje de hemicelulosa en $t = 50$ h el cual decrece en un 25.14%. Mientras que la lignina disminuye en un 35.71% y la celulosa se mantiene constante de 40.20%. La Figura 4.23b muestra la pérdida de masa de hemicelulosa y lignina, observando una degradación gradual de la biomasa lignocelulósica hasta obtener una concentración constante de celulosa.

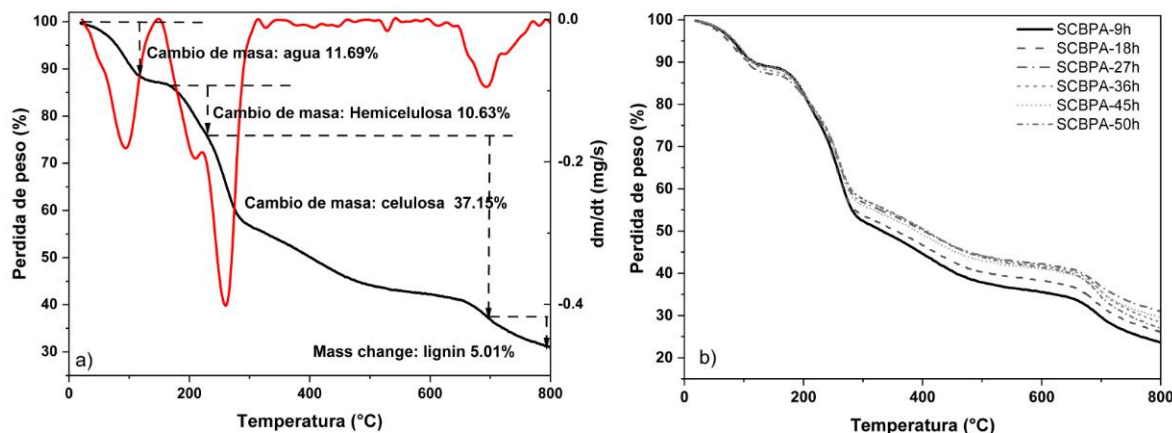


Figura 4.29. Análisis termogravimétrico de la cinética de degradación de materiales lignocelulósicos mediante hidrólisis alcalina; a) análisis termogravimétrico a $t = 9$ h; b) comparación de la pérdida de masa a diferentes tiempos de reacción

4.9 FTIR del pretratamiento enzimático

La Figura 4.30 muestra la disminución de los picos que se encuentran dentro del fingerprint de celulosa y lignina a $1500 - 800 \text{ cm}^{-1}$ existiendo una remoción de grupos metoxi ($-\text{OCH}_3$) la desaparición de las bandas a $1515 - 1604 \text{ cm}^{-1}$ se debe a la remoción de los enlaces $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{O}$ de los compuestos aromáticos en la molécula de lignina. La disminución paulatina del pico en 1100 cm^{-1} es característico de la celulosa, por lo que desaparece a un tiempo de 5 – 40 h.

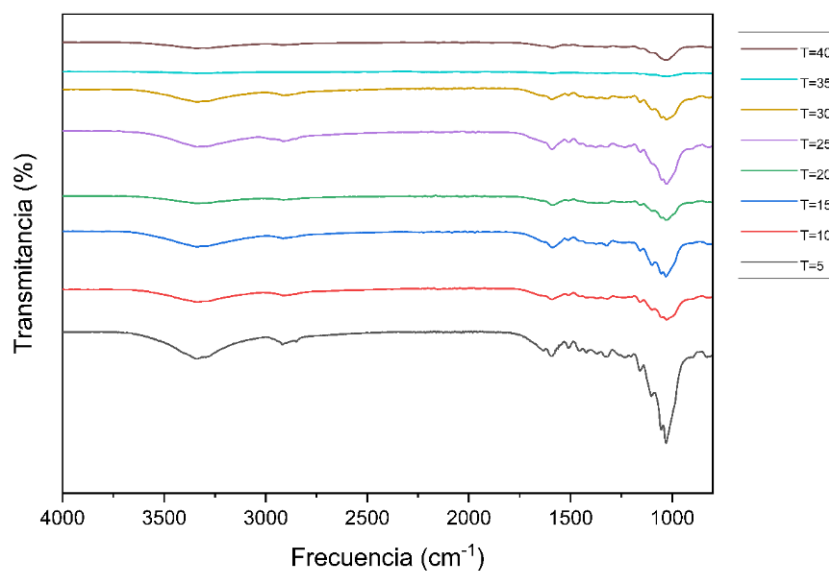


Figura 4.30 FTIR de la cinética enzimática

4.10 Análisis económico del proceso de producción de azúcares fermentables

Los resultados del análisis económico de las etapas de producción de azúcares se muestran en la presente sección, iniciando por el análisis Benchmarking del proceso hasta el cálculo del valor presente neto (VPN)

4.10.1 Análisis Benchmarking

La determinación del precio estimado ideal de la producción de azúcares fermentables y productos secundarios producidos a través de bagazo de caña de azúcar se llevará a cabo mediante el análisis benchmarking el cual toma como referencia los productos similares ya existentes en el mercado a fin de promediar los precios de venta de cada compuesto. En la Tabla 4.16, se muestra la marca, precio y presentación de los productos comerciales destinados a determinar el precio de comercialización de la xilosa. Con base al promedio de precios de productos de marcas comerciales de xilosa, se determinó que el precio de venta ronda los \$3573.74.

Tabla 4.16. Análisis benchmarking de la xilosa

Número	Marca	Precio
1	Merk (1 kg)	\$5818.00
2	Thermo Scientific Chemicals (500 g)	\$3786.93
3	Made in china (1 kg)	\$1709.09
4	Bioxon (500 g)	\$2980.95
Promedio	Precio aproximado del producto	\$3573.74

La glucosa es el producto final del proceso previo a la fermentación alcohólica, esta aparte de emplearse para producir bioetanol de segunda generación suele utilizarse como endulzante en diferentes bebidas. En la Tabla 4.17 se muestra el análisis de benchmarking de la glucosa producida a través del bagazo de caña de azúcar. El precio aproximado de la glucosa proveniente de los residuos agro-industriales con base al promedio de las marcas comerciales de glucosa fue de \$1208.00 siendo un precio rentable para la recuperación del capital inicial invertido.

Tabla 4.17. Análisis benchmarking de la glucosa

Número	Marca	Precio
1	Merk (1 kg)	\$1792.00
2	Macron (500 g)	\$1365.76
3	J. T. Baker (500 g)	\$1151.72
4	Fisher Bioreagents (500 g)	\$522.59
Promedio	Precio aproximado del producto	\$1208.00

Por otro lado, se consideró dentro del balance económico la producción de compuestos secundarios a fin de tener más ganancias en el proceso. La Tabla 4.18 muestra el análisis benchmarking del ácido acético con el cual se podrá hacer una recuperación a del capital de inversión a menor plazo tomando en cuenta que este compuesto puede comercializarse para diversas aplicaciones como el control de larvas en apicultura, así como uso en la medicina. El precio de comercialización estimado para el ácido acético es de \$594.81 considerando el estimado obtenido por el análisis de benchmarking realizado a los principales proveedores de ácido acético.

Tabla 4.18. Análisis benchmarking del ácido acético

Número	Marca	Precio
1	Merk (1 L)	\$1618.00
2	Fermont (1 L)	\$352.36
3	Emsure (1 L)	\$245.7
4	Labkem (1 L)	\$200.00
5	Wohler (1 L)	558.00
Promedio	Precio aproximado del producto	\$594.81

Otro subproducto al cual se le puede generar una ganancia extra es el glicerol con el objetivo de obtener ganancias extras con las ventas de estos subproductos generados a partir del proceso de obtención de azúcares fermentables, el glicerol puede ser empleado para la

industria de la elaboración de cosméticos, en el área de la medicina entre otras aplicaciones de interés. La Tabla 4.19 muestra el estudio de análisis de precio de venta del glicerol presentando un costo de comercialización promedio de \$1176.46.

Tabla 4.19. Análisis benchmarking del glicerol

Número	Marca	Precio
1	Merk (1 L)	\$2985.00
2	CIVEQ (1 L)	\$575.00
3	J.T.Baker (1 L)	\$1091.32
4	Meyer (1 L)	\$322.89
5	RPI (1 L)	\$908.09
Promedio	Precio aproximado del producto	\$1176.46

Los procesos subyacentes a la línea de proceso principal pueden generar productos secundarios que pueden ser aprovechados para retribuir con los costos de inversión y poder hacer una recuperación total del capital en un tiempo redituable, el xilitol, el cual tiene aplicación en la industria alimentaria como un endulzante sustituto de la sacarosa, empleado principalmente en personas diabéticas. La Tabla 4.20 muestra el análisis de mercado con un precio de comercialización de \$5522.00, sin embargo, este puede oscilar dependiendo si es grado reactivo o alimenticio.

Tabla 4.20. Análisis benchmarking del xilitol

Número	Marca	Precio
1	Sigma (1 kg)	\$5172.00
2	Mojin (1 kg)	\$700.00
Promedio	Precio aproximado del producto	\$5522.00

4.10.2 Costos indirectos de producción

Dentro del presupuesto de operación de la planta de producción de azúcares fermentables se considera el costo de mano de obra indirecta el cual es el salario del personal que no tiene relación directa con la producción, sin embargo, es el personal que supervisa y toma decisiones importantes en la planta. Se llevo a cabo un se llevó a cabo un sondeo del salario promedio en la región de Orizaba Veracruz, Mex determinando que este oscila entre los \$6,400.00 – \$10,050.00 mensuales para una jornada laboral entre 8 – 12 h, según lo reportado en la página <https://mx.talent.com/>. La Tabla 4.21 presenta el gasto anual de mano de obra indirecta considerando un supervisor de gestión administrativa. El salario bruto mensual es de \$8000.00 generando un gasto anual de \$96,000.00.

Tabla 4.21. Costo de mano de obra indirecta

Mano de obra	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Agos	Sept	Oct	Nov	dic
1 supervisor	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000
Total	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000
Total, anual	\$96,000											

Especificando que el valor ce los centavos es cero

En el caso de la inversión diferida, hay que tomar en cuenta que este tipo de inversión no puede atribuirse a un año de operación debido a que los costos se deben amortiguar a un plazo más amplio a consecuencia de la variación de los precios cada uno de los servicios que se pudieran presentar con el transcurso del tiempo.

Los gastos administrativos y los gastos indirectos de fabricación son considerados como inversión diferida. El consumo de energía eléctrica anual es uno de los gastos más importantes a tomar en cuenta en el arranque y operación de una planta, debido a que se debe considerar una tarifa de Demanda Industrial y Transmisión (DIT) establecida por la Comisión Federal de Electricidad aplicable en la región oriente de Orizaba, Veracruz (www.cfe.mx).

Por otro lado, con respecto a la tarifa eléctrica empleada en el área de oficinas de administración es de 1.177 \$/kW, sin embargo, la tarifa considerada para el área de

producción ronda los 3.134 \$/kW. Así mismo, otro servicio que se cotizo fue el consumo de agua potable por cada etapa del proceso, ajustando una cuota fija de consumo de \$949.25.

Los servicios de internet y telefonía fueron cotizados estimando un costo por paquete de \$700 mensuales, cotizados en empresas que prestan servicio completo en sistemas de comunicación. La Tabla 4.22, muestra el análisis de gastos por inversión diferida requerida para la puesta en marcha de las oficinas administrativas de la planta de producción de azúcares fermentables en donde se involucran gastos asignados para material de oficina considerando una inversión anual de \$65,976.00.

Tabla 4.22. Costos indirectos de administración

Gastos adm	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Agos	Sept	Nov	dic
Luz	\$3,604	\$3,604	\$3,604	\$3,604	\$3,604	\$3,604	\$3,604	\$3,604	\$3,604	\$3,604	\$3,604
Teléfono e internet	\$700	\$700	\$700	\$700	\$700	\$700	\$700	\$700	\$700	\$700	\$700
Papelería	\$194	\$194	\$194	\$194	\$194	\$194	\$194	\$194	\$194	\$194	\$194
Agua potable	\$1,000	\$1,000	\$1,000	\$1,000	\$1,000	\$1,000	\$1,000	\$1,000	\$1,000	\$1,000	\$1,000
Total	\$5,498	\$5,498	\$5,498	\$5,498	\$5,498	\$5,498	\$5,498	\$5,498	\$5,498	\$5,498	\$5,498
Total, anual	\$65,976										

Especificando que el valor de los centavos es cero

4.10.3 Costos de mano de obra directa

El costo de producción de mano de obra directa involucra al personal que está trabajando en la fabricación del producto terminado en el caso de la planta de producción de azúcares fermentables se considera un ingeniero químico y un laboratorista los cuales estarán a cargo del proceso. La Tabla 4.23 muestra el análisis de mano de obra directa, obteniéndose un costo anual global de \$144,000.00 tomando en cuenta que es una planta de prueba a nivel piloto y no se requiere de mano de obra en exceso. Así mismo se toma en cuenta que la planta piloto es operada a través de personal de Conahcyt.

Tabla 4.23. Costo de mano de obra directa

Mano de obra	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Agos	Sept	Nov	dic
1 Ing Quim	\$7,000	\$7,000	\$7,000	\$7,000	\$7,000	\$7,000	\$7,000	\$7,000	\$7,000	\$7,000	\$7,000
1 laboratorista	\$5,000	\$5,000	\$5,000	\$5,000	\$5,000	\$5,000	\$5,000	\$5,000	\$5,000	\$5,000	\$5,000
Total	\$12,000	\$12,000	\$12,000	\$12,000	\$12,000	\$12,000	\$12,000	\$12,000	\$12,000	\$12,000	\$12,000
Total, anual	\$144,000										

Especificando que el valor de los centavos es cero

4.10.4 Gastos directos de producción hidrólisis ácida

Los gastos directos de producción son los que se consideran como parte del proceso de producción de azúcares fermentables. Dentro de los gastos directos de producción están relacionados los insumos a ocupar en cada etapa del proceso. El insumo principal de la etapa ácida es el ácido sulfúrico empleado como catalizador a fin de acelerar la reacción de descomposición de la hemicelulosa. La Tabla 4.24 muestra los insumos los cuales fueron determinados mediante un balance de masa de la etapa ácida con el fin de determinar la cantidad de materia prima a pretratar considerando reactores con una capacidad de 1000 L. El precio unitario por corrida se estimó en \$272.00, asumiendo que el costo del agua de proceso va incluido en los servicios de suministro de agua potable y considerando una cantidad de bagazo inicial de 80 kg.

Tabla 4.24. Suministros para la etapa de hidrolizado ácido

Concepto	Unidad	Cantidad	Precio unitario (\$)	Importe por corrida (\$)
BCA	kg	80	-	-
Ácido sulfurico	L	6.4	42.5	272.00
Agua cruda	L	313.6	-	-
			Total	\$272.00

La Tabla 4.25 muestra los gastos de operación de la hidrólisis ácida a un año de operación asumiendo una corrida del reactor por mes. Por lo tanto, la planta piloto tendrá la capacidad de tratar anualmente 960 kg de BCA, invirtiendo por mes \$272.00, dando como capital anual inicial para la hidrólisis ácida \$3264.00.

Tabla 4.25. Gastos de operación a un año de la etapa ácida

Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sept	Oct	Nov	Dic
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
\$272	\$272	\$272	\$272	\$272	\$272	\$272	\$272	\$272	\$272	\$272	\$272
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total, anual										\$3264	

Especificando que el valor de los centavos es cero

Dentro de la etapa ácida existen diferentes productos y subproductos que pueden ser comercializados a fin de hacer el proceso de obtención de azúcares fermentables rentable en su operación. Uno de los principales compuestos de valor agregado generado por medio de la hidrólisis ácida de los desechos lignocelulósicos es la xilosa, la cual es ampliamente utilizada para la producción de ácido acético y láctico a través de fermentación bacteriana, así como también la generación de xilitol. La Tabla 4.26 muestra la cantidad de productos con alto valor agregado, así como el retorno monetario esperado por su venta.

Tabla 4.26. Ganancia total anual de los productos de valor agregado de la etapa ácida

Producto	Cantidad generada (kg)	Precio unitario (\$)	Ganancia total mensual (\$)	Ganancia total anual (\$)
Xilosa	16.12	3573.74	57,608.68	691,304.16
Glucosa	1.61	1208.00	1944.88	23,338.56
Ac. acético	2.36	594.81	1403.75	16,845.00
Glicerol	0.173	1176.46	203.52	2442.33
Total			\$61,160.83	\$733,930.05

Es debido mencionar que otro producto de valor agregado que se debe de tomar en cuenta debido a que deriva de la fermentación de la glucosa es el xilitol, aunque no se tiene una cantidad y costo de producción es importante mencionarlo porque puede generar mayores ingresos a la planta.

4.10.5 Gastos directos de producción hidrólisis alcalina

Los insumos de la etapa de la hidrólisis alcalina fueron determinados mediante balances de materia considerando un tanque con una capacidad de 3000 L, el precio unitario por corrida se determinó en función de la cantidad de bagazo a pretratar. La Tabla 4.27 muestra el gasto de insumos que se necesitan para deslignificar 50 kg de BCA pretratado. El costo unitario por corrida de la etapa de la hidrólisis alcalina es de \$1421.62 los cuales salen del precio de los reactivos (hidróxido de sodio y peróxido de sodio).

Tabla 4.27. Suministros para la etapa de hidrolizado alcalino

Concepto	Unidad	Cantidad	Precio unitario (\$)	Importe por corrida (\$)
Hidróxido de sodio	kg	2.4	48.30	115.92
Peróxido de hidrógeno	L	56	23.32	1305.70
Agua cruda (etapa de hidrólisis alcalina)	L	644	-	-
Agua cruda para el hidróxido 10 N	L	5.76	-	-
			Total	1421.62

La Tabla 4.28 muestra el presupuesto anual de operación de la etapa alcalina considerando tres corridas del reactor de hidrólisis por mes en donde serán pretratados para poder procesar los 6905.76 kg de bagazo ácido generados al año, generando un total de gastos de \$18,277.09 al mes.

Tabla 4.28. Gastos de operación a un año de la etapa alcalina

Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
\$115.92	\$115.92	\$115.92	\$115.92	\$115.92	\$115.92	\$115.92	\$115.92	\$115.92	\$115.92	\$115.92	\$115.92
\$1305.70	\$1305.7	\$1305.7	\$1305.7	\$1305.7	\$1305.7	\$1305.7	\$1305.7	\$1305.7	\$1305.7	\$1305.7	\$1305.7
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total, anual										\$17,059.39	

Especificando que el valor de los centavos es cero

Dentro de la etapa de deslignificación la lignina líquida puede ser tratada y comercializada como lignina sulfonada y lignina Kraft las cuales pueden ser empleadas para usos medicinales y fabricación de papel. Sin embargo, el precio por kilogramo de lignina es de tan solo 59.21.00 pesos. En la Tabla 4.29 se muestra la cantidad de lignina obtenida y el retorno monetario por su venta.

Tabla 4.29. Ganancia total anual de los productos de valor agregado de la etapa alcalina

Producto	Cantidad	Precio unitario	Ganancia total	Ganancia total
	generada		mensual	anual
	(kg)	(\$)	(\$)	(\$)
Lignina	12.54	59.21	742.49	8910.00
Total			742.49	8910.00

4.10.6 Gastos directos de producción hidrólisis enzimática

Los costos de los insumos por corrida de la etapa enzimática se determinaron mediante un balance considerando una cantidad de bagazo pretratado en la etapa alcalina de 468.66 kg por corrida teniendo un costo unitario de \$3522.83. La Tabla 4.30 muestra el gasto unitario de insumos que se generan en la etapa enzimática.

Tabla 4.30. Suministros para la etapa de hidrolizado enzimático

Concepto	Unidad	Cantidad	Precio unitario (\$)	Importe por corrida (\$)
Acetato de sodio	kg	6.56	450.22	2953.44
Agua cruda de proceso	L	795.71	-	-
Enzimas celulasas	L	0.00833	150.00	1.25
Ácido acético	L	16	94.50	1512.00
			Total	4466.69

La Tabla 4.31 que se muestra a continuación presenta los gastos anuales que conllevan las corridas de la hidrólisis enzimática.

Tabla 4.31 Gastos de operación a un año de la etapa enzimática

Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sept	Oct	Nov	Dic
\$4466.7	\$4466.7	\$4466.7	\$4466.7	\$4466.7	\$4466.7	\$4466.7	\$4466.7	\$4466.7	\$4466.7	\$4466.7	\$4466.7
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
\$1.25	\$1.25	\$1.25	\$1.25	\$1.25	\$1.25	\$1.25	\$1.25	\$1.25	\$1.25	\$1.25	\$1.25
\$1512	\$1512	\$1512	\$1512	\$1512	\$1512	\$1512	\$1512	\$1512	\$1512	\$1512	\$1512
Total, anual										\$53,600.31	

Especificando que el valor de los centavos es cero

La etapa enzimática permite obtener diversos productos de valor agregado los cuales pueden ser comercializados a diferentes sectores como puede ser el alimenticio, farmacéutico y energético entre otros. En la Tabla 4.32 se muestra la cantidad de productos obtenidos a partir de la hidrólisis enzimática.

Tabla 4.32. Ganancia total anual de los productos de valor agregado de la etapa enzimática

Producto	Cantidad generada (kg)	Precio unitario (\$)	Ganancia total	Ganancia total
			mensual (\$)	anual (\$)
Glucosa	44.44	1208.00	53,683.52	644,202.24
Xilosa	3.77	3573.74	13,472.99	161,675.58
Ac. acético	7.16	594.81	4258.83	51,105.96
Glicerol	2.71	1176.46	3188.20	38,258.40
Total			76,603.54	895,242.48

En la Figura 4.31 se muestra la gráfica en donde se ilustra el punto de equilibrio de las ventas totales, así como también se presentan los costos fijos, costos variables, costos totales y el importe de las ventas. Se puede observar que los costos fijos (servicios básicos y de mantenimiento) mantienen un costo de \$35,245.45 mensuales, mientras que los costos variables del proceso de producción de azúcares fermentables se mantienen en \$73,406.52, dando como resultado entre la suma de costos fijos y variables un costo total de \$108,020.80. El punto de equilibrio de ventas del proceso se muestra en la intersección entre el costo total y el importe o ganancia de las ventas dando un valor de 51 kg de productos generados a partir de las tres etapas de generación de azúcares fermentables para tener una ganancia equilibrada a los costos totales. Las utilidades generadas durante el proceso de las tres etapas fueron de \$45,554.72 siendo redituable la operación de la planta.

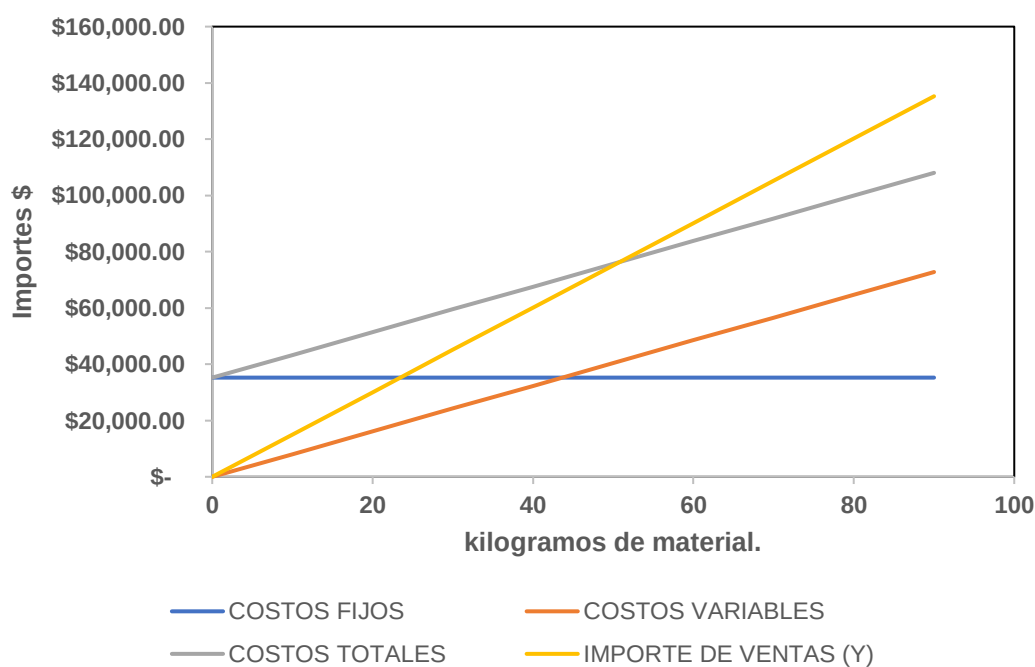


Figura 4.31 Gráfica de punto de equilibrio del proceso de producción

De acuerdo al cálculo del valor presente neto (VPN) el cual fue de \$452,428.08 hallado considerando 5 años de operación de la planta de producción de azúcares fermentables es posible estipular que el proceso a nivel planta piloto es redituable debido a que el $VPN > 0$.

Por otra parte, al calcular el valor de la TIR fue de 24.59% tomando en cuenta la inversión inicial de \$574,536 y la inversión final de \$433,273.19 lo que conlleva que escalar proceso de producción de azúcares fermentables a nivel planta piloto sea rentable.

CONCLUSIONES
Y
RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

Los simuladores de procesos en estado dinámico desarrollados en programas de alto nivel presentan la ventaja de hacer predicciones empleando parámetros y modelos específicos que no se encuentran en bases de datos de simuladores comerciales convencionales, permitiendo predecir el comportamiento de procesos biológicos en su mayoría de manera precisa con un margen de error satisfactorio a la realidad.

Estudiar el proceso de producción de azúcares fermentables a partir de residuos de caña de azúcar empleando un simulador dinámico desarrollado en un software de programación de alto nivel permite a las biorrefinerías hallar condiciones de operación que incrementen el rendimiento de remoción de hemicelulosa y lignina, sin comprometer los productos de valor agregado tales como la xilosa y la glucosa, disminuyendo considerablemente el empleo de ácido sulfúrico (33.33%) y la RLS (20%) en la etapa ácida logrando obtener altos índices de remoción de hemicelulosa (99.98%) manteniendo una concentración de xilosa (45.56 gL^{-1}) a un tiempo de residencia de 70 min.

Con respecto a la etapa alcalina, el simulador de procesos permitió estudiar el comportamiento de deslignificación del bagazo de caña de azúcar proveniente de la etapa ácida, logrando remover un 95.39% de la matriz de lignina, al mismo tiempo que se reduce la RLS en un 12.5%, la C_{PE} en un 20% en un tiempo de operación de 50 h.

La simulación de la etapa enzimática muestra que fue posible reducir la carga enzimática en un 25% al igual que se reduce la RLS en un 33.33% y tiempo de operación del reactor enzimático en un 20% logrando producir una concentración de glucosa de 46.56 gL^{-1} .

La validación experimental de los datos obtenidos a partir de las condiciones operativas halladas a partir de los módulos de simulación de procesos fue definitiva a fin de validar la reproducibilidad de las simulaciones contra datos experimentales permitiendo ejecutar ajustes en las constantes cinéticas con el objetivo de incrementar la predicción del comportamiento de las etapas de hidrólisis ácida, alcalina y enzimática. Los nuevos

parámetros cinéticos ajustados con base a los datos experimentales a modelos de primer y pseudo-primer orden lograron disminuir el margen de error a un 2% en la etapa ácida, 2.67% que corresponde a la etapa alcalina y un 0.2 % con respecto a la hidrólisis enzimática, indicando una mejoría en la precisión de predicción.

Los módulos de simulación desarrollados pueden ser empleados en la predicción del comportamiento de una amplia variedad de desechos lignocelulósicos tales como: bagazo de sorgo dulce, cascarilla de arroz, bagazo de café, pasto elefante, bagazo de agave, entre otros siempre y cuando se disponga con las constantes cinéticas y parámetros que puedan ser ingresadas al simulador de procesos.

Con respecto a los sistemas de control de la hidrólisis ácida, se determinó que el sistema presenta cierta estabilidad al tener polos negativos, sin embargo, la temperatura rebasa el punto de set point establecido en 121.1°C. El sistema de control MPC lineal propuesto regula satisfactoriamente la temperatura durante todo el proceso de reacción evitando una sobreelongación que sobrepase más de un 10% el valor del set point. De igual forma el controlador actuó de manera inmediata (10 segundos) ante la presencia de perturbaciones que puedan exponer los azúcares fermentables a un proceso de degradación.

El planteamiento de restricciones de operación (temperatura) ayudaron al controlador MPC lineal a estabilizar de manera efectiva el set point erradicando la sobreelongación, la cual se observa en el sistema de control sin restricciones. Igualmente, es posible disminuir los efectos de las perturbaciones en el sistema en un 26.5%. Por otra parte, fue evidente que un controlador MPC lineal trabaja de manera más eficiente en comparación de los controladores convencionales debido a que decrementan la sobreelongación en un 85%.

A través de los estudios complementarios como el SEM, IR, TGA y HPLC fue posible llevar un seguimiento de la degradación de las fibras detergentes de hemicelulosa y lignina de las etapas ácida, alcalina y enzimática, demostrándose que las condiciones predichas a partir de los simuladores de procesos cumplen la función de degradación de manera satisfactoria.

El proceso de producción de azúcares fermentables empleando como sustrato bagazo de caña de azúcar es rentable con base al análisis económico debido que el valor de la TIR fue de 24.59% generando una ganancia por las ventas de \$135,244.84

RECOMENDACIONES

Derivado del presente trabajo de investigación surgen nuevas áreas de oportunidad a fin de extender el conocimiento del proceso de generación de azúcares fermentables para la producción de bioetanol 2G en México a partir de residuos agroindustriales, por lo tanto, se sugieren las siguientes recomendaciones:

- Extrapolar las condiciones halladas por los módulos de simulación de procesos a nivel planta piloto a fin de pretratar una mayor cantidad de BCA, de igual forma validar las condiciones operativas con la finalidad de determinar que la remoción de hemicelulosa y lignina, así como la producción de productos de valor agregado sea satisfactoria a grandes volúmenes.
- Emplear los módulos de simulación de procesos desarrollado para predecir el comportamiento de diferentes materiales lignocelulósicos con alto potencial biotecnológico para producir bioetanol de segunda generación, a fin de establecer las condiciones de operación de cada uno.
- Diseñar los módulos de simulación complementarios posteriores al proceso de obtención de azúcares fermentables con el objetivo de tener una integración completa de la planta piloto, involucrando desde el pretratamiento de la materia lignocelulósica hasta el proceso de purificación del bioetanol de segunda generación.
- Se recomienda estudiar mediante simulación dinámica los procesos adicionales correspondientes a la generación de productos secundarios de valor agregado como la fermentación de xilosa, producción de glicerol, ácido acético con la finalidad de encontrar un beneficio económico extra en la venta de dichos productos que mejoren la viabilidad de una biorrefinería.
- Generar modelos cinéticos en donde se describa el mecanismo completo del proceso de producción de azúcares fermentables y productos secundarios de valor agregado, con el objetivo de tener una mejor predicción del proceso en los simuladores desarrollados a partir de un lenguaje de programación y comerciales. Esto permitirá la optimización de etapas críticas del proceso de manera eficiente conllevando la

reducción de tiempos de operación en cada una de las etapas, incrementando la producción de azúcares fermentables considerablemente, así como el decremento de biomasa lignocelulósica.

- Se recomienda implementar y efectuar pruebas de funcionamiento del sistema de control MPC lineal de temperatura en la planta piloto de producción de bioetanol de segunda generación. A fin de llevar un estricto control de temperatura en la etapa ácida evitando la degradación de azúcares fermentables por efecto de la temperatura. La implementación de este sistema de control puede llevarse a cabo mediante microcontroladores PIC, o implementando sistemas SCADA con LabView.
- Se recomienda hacer un análisis económico completo en donde se involucren etapas subsecuentes a la producción de azúcares fermentables, tales como la producción de xilitol, obtención y purificación de ácido acético, así como la extracción de glicerol a fin de hacer que el proceso dentro de la biorrefinería tenga mayor rentabilidad.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aditiya H. B., Mahlia T. M. I., Chong W. T., Hadi N., Sebayang A. H. (2016). Second generation bioethanol production: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 66. 631 – 653. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.015>
- Amezcua-Allieri M.A., Martínez-Hernández E., Anaya O.R., Molina M.M., Melgarejo L.A.F., Palmerín M.E.R., Eguía-Lis J.A.Z., Rosas A.M., Enríquez M.P., Aburto J., (2019). Techno-economic analysis and life cycle assessment for energy generation from sugarcane bagasse: case study for a sugar mill in Mexico. *Food and Bioproducts Processing*. 118, 281-292, <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.09.014>
- Angarita J.D., Souza R.B.A., Cruz A.J.G., Biscaia E.C., Secchi A.R. (2015). Kinetic modeling enzymatic hydrolysis of pretreated sugarcane straw. *Biochemical Engineering Journal* 104. 10 – 19. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2015.05.021>
- Archambault – Leger V., Shao X., Lynd L.R. (2014). Simulated performance of reactor configurations for hot – water pretreatment of sugarcane bagasse. *ChemSusChem Full Papers* 7. DOI: 10.1002/cssc.201402087.
- Areeya S., Tawai A., Sriariyanun M., (2020). Model – based control fed-batch enzymatic hydrolysis reactor of lignocellulosic biomass. *2020 6th conference on Contro, Automation and Robotics*.
- Arellano-Garcia H., Barz T., Dorneanu B., Vassiliadis V.S. (2020). Real-time feasibility of nonlinear model predictive control for semi-batch reactors subject to uncertainty and disturbances. *Computers & Chemical Engineering*. 133, 106529, <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2019.106529>
- Arias L.M., Portilla A.L.M., Fernández H.S.A. (2010). La distribución de costos indirectos de fabricación, factor clave al costear productos. *Scientia et Technica*, 45, 79-84.

- Arivalagan M., Panda R.C., Sivamani R., Dheepak R., (2015) Design of MPC controller for CSTR. *International Journal of Applied Engineering Research* 10. 26251 – 26254. <https://www.researchgate.net/publication/321050727>
- Arnata I.W., Suprehatin S., Fahma F., Richana N., Candra T.S., (2020). Cationic modification of nanocrystalline cellulose from sago fronds. *Cellulose*, 27, 3121-3141. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02955-3>
- Ascencio J.J., Chandel A.K., Philippini R.R., da Silva S.S. (2019). Comparative study of cellulosic sugar production from sugarcane baggase after dilute nitric acid, dilute sodium hydroxide and sequential nitric acid – sodium hydroxide pretreatment. *Biomass Conversion and Biorefinery* 10. 813 – 822. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00547-6>
- Baral P., Munagala M., Shastri Y., Kumar V., Agrawal D. (2021). Cost reduction approaches for fermentable sugar production from sugarcane bagasse and its impact on techno-economics and the environment. *Cellulose*, 28, 6305-6322, <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03940-5>
- Bing-Hui C., Zi-Qi Wang., Zi-Chu J., Ze-Chang G., Shan-Shan T., Xiao-Xiao Y., Huan C., Guang C., Ying-Jie S., (2021). Optimized phosphotungstic acid pretreatment for enhancing cellulase adsorption and biomass saccharification in corn stover. *Biomass Conversion and Biorefinery.*, 13, 9249-9264, <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01849-4>
- Brealey R.A., Myers S.C., Allen F (2017). Principles of corporate finance. McGraw-Hill Education.
- Brigham E.F., Houston J.F. (2016). Fundamentals of financial management. Cengage Learning.
- Briones-Veliz T. G., Carvajal-Avila D.A., Sumba-Bustamante R.Y. (2021). Usefulness of benchmarking as a business improvement strategy. *Polo de conocimiento*. 6, 2026-2044, DOI: 10.23857/pc.v6i3.2490

- Buckeridge M.S. De Souza A.P. (2017). Advances of basic science for second generation bioethanol from sugarcane. Springer
- Bustos G, Ramirez JA, Garrote G, Vázquez M. (2003) Modelling the hydrolysis of sugar cane bagasse using hydrochloric acid. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 104: 51 - 68 <https://doi.org/10.1385/ABAB:104:1:51>
- Canales E., Melo D., (2019) Dinámica de procesos para ingenieros químicos. Editorial Universidad de Concepción.
- Carrier M, Auret L, Bridgwater A, Knoetze JH. (2016) Using apparent activation energy as reactivity criterion for biomass pyrolysis. *Energy Fuels* 30(10): 1 – 22 DOI: [10.1021/acs.energy.fuels.6b00794](https://doi.org/10.1021/acs.energy.fuels.6b00794)
- Castañón – Rodríguez J.F., Welti – Chanes J., Palacios A.J., Torrestiana – Sanchez B., Ramírez de León J.A., Velázquez G., Aguilar – Uscanga M.G. (2015). Influence of high-pressure processing and alkaline treatment on sugarcane bagasse hydrolysis. *Journal of Food* 13. 613 – 620. DOI:[10.1080/19476337.2015.1029523](https://doi.org/10.1080/19476337.2015.1029523)
- Chandel A.K., Albarelli J.Q., Santos D.T., Chundawat P.S.S., Puri M., Meireles M.A.A. (2019). Comparative analysis of key technologies for cellulosic ethanol production from Brazilian sugarcane bagasse at commercial scale. *Biofuels Bioproducts and Biorefining* 13. 994 – 1014. <https://doi.org/10.1002/bbb.1990>
- Chien – Tai T., Morales – Rodriguez R., Gürkan S., Meyer A.S. (2014). A dynamic model for cellulosic biomass hydrolysis: a comprehensive analysis and validation of hydrolysis and product inhibition mechanism. *Appl. Biochem. Biotechnol* 172. 2815 – 2837. DOI [10.1007/s12010-013-0717-x](https://doi.org/10.1007/s12010-013-0717-x)
- Cornes I.Y. (2013). Diseño de etapas de pretratamiento e hidrólisis enzimática en operación discontinua a partir de las aproximaciones de las expresiones de velocidad obtenidas con resultados de laboratorio. Tesis de Maestría. Universidad Central Marta Abreu de las Villas, Cuba
- Da Silva L.H. Komesu A., Moreira J.N., Rocha de Oliveira J.A., Rabelo S.C., Carvalho da Costa A., (2020). Pretreatment of sugarcane bagasse by OX-B to

enhancing the enzymatic hydrolysis for ethanol fermentation. *Food Process Engineering*. 44, <https://doi.org/10.1111/jfpe.13579>

- Davaritouchae M., Chen S., Mancini R.J. Delignification and Enzyme-Diffusion Kinetics of Radical Systems Treating Wheat Straw., (2020), *Industrial & Engineering Chemistry Research* <https://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04107>
- De Souza P.K., Sellin N., Souza O., Marangoni C. (2013). Simulation of dilute acid hydrolysis of banana waste for ethanol production: Comparison between the use of fruits, peel and pseudostem. *Chemical Engineering Transactions* 32. 1141 – 1146. DOI:10.3303/CET1332191
- Del Ángel – Monroy M, Escobar – Barrios V, Peña – Juárez MG, Camarena – Rangel R, Montes – Zavala I, González – Calderón A, Pérez E (2021) Effect of silicon dots into coconut fiber on the nucleating capacity of β – crystals of polypropylene. *Rev Mex Ing Quim* 1: 479 – 492 DOI: <https://doi.org/10.24275/rmiq/poly2118>
- Delfín – Ruíz M.E., Calderón – Santoyo M., Ragazzo – Sánchez J.A., Gómez Rodríguez J., López – Zamora L., Aguilar – Uscanga M.G. (2019). Acid pretreatment optimization for xylose production from Agave tequilana Weber var. azul, Agave Americana var. oaxacensis, Agave karwinskii, and Agave potatorum bagasses using a Box - Behnken design. *Biomass Conversion and Biorefinery* 10. 949 – 958. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00497-z>
- Domínguez-Gómez C.X., Nochebuena-Morando L.E., Aguilar-Uscanga M.G., López-Zamora L. (2023) Statistical optimization of dilute acid and H₂O₂ alkaline pretreatment using surface response methodology and tween 80 for the enhancement of the enzymatic hydrolysis of corncob. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 13, 6185-6196, <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01591-x>
- Drury C. (2015). Management and cost accounting. Cengage Learning.
- Ellis M., Christofides P.D. (2014). Integrating dynamic economic optimization and model predictive control for optimal operation of nonlinear process systems. *Control*

Engineering Practice, 22, 242-251,
<https://doi.org/10.1016/j.conengprac.2013.02.016>

- Espinoza M.A. y Gallegos D. P. (2019). Benchmarking, how and from where? a systematic review of literature. *Espacios*, 40, [a19v40n37p16.pdf](https://doi.org/10.19140/espacios.40.19v40n37p16.pdf) (revistaespacios.com)
- Fenila F., Shastri Y. (2019). Optimization of cellulose hydrolysis in a non – ideally mixed reactors. *Computer and Chemical Engineering* 128. 340 – 351. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64235-6.50274-6>
- Fenila F., Shastri Y. (2020). Stochastic optimization of enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Computers and Chemical Engineering* 135. 106776. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2020.106776>
- Florián P.C., León C.T., Villanueva F.P. (2015). Economic value of the lignocellulosic waste of the main agricultural crops of the Viru Valley, La Libertad Peru, 2014, *ArnaldoA*, 22, 233-242.
- Furlong V.B., Corrêa L.J., Giordano R.C., Ribeiro M.P.A. (2019). Fuzzy – Enhanced modeling of lignocellulosic biomass enzymatic saccharification. *Energies* 12. [doi:10.3390/en12112110](https://doi.org/10.3390/en12112110)
- Ganter de Moura M.G., Da Silva T.A., Filho A.Z., Corazza M.L., Ramos L.P. (2023). Fed-batch enzymatic hydrolysis of steam-exploded sugarcane bagasse. *Bioresources*. 18. 3160-3177. DOI: [10.15376/biores.18.2.3160-3177](https://doi.org/10.15376/biores.18.2.3160-3177)
- Garrison, R.H., Noreen E.W. Brewer P.C. (2012). Managerial accounting. McGraw-Hill.
- Ghaffar S.H. y Fan M (2014) Lignin in straw and its applications as an adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 48, 92-101. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.09.001>

- Gómez O.C., Machado O., González E.E., Morales M.Z. (2012). Simulation of the acid hydrolysis in the fractioning of sugar cane bagasse using Aspen Plus 11.1. *Centro Azúcar* 39. 23 – 30. [10.1021/ie900323c](https://doi.org/10.1021/ie900323c)
- Gond RK, Gupta MK, Jawaid M (2021) Extraction of nanocellulose from sugarcane bagasse and its characterization for a potential application. *Polym. Compos.* 42: 5400 – 5412 <https://doi.org/10.1002/pc.26232>
- Grüne L., Pannek J. (2010). *Nonlinear Model Predictive Control Theory and Algorithms*, Ed. Springer
- Guarneros – Flores J., Aguilar – Uscanga M.A., Morales – Martínez J.L., López – Zamora L. (2019). Maximization of fermentable sugar production from sweet sorghum bagasse (dry and wet bases) using response surface methodology (RSM). *Biomass Conversion and Biorefinery* 9. 633 – 639. <https://doi.org/10.1007/s13399-018-00366-1>
- Guerrero A.B., Ballesteros I., Ballesteros M., (2017). Optimal conditions of acid – catalysed steam explosion pretreatment of banana lignocellulosic biomass for fermentable sugar production. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 92. <https://doi.org/10.1002/jctb.5239>
- Gutiérrez-Castañeda B.E., Duque-Roldán M.I. (2014). Costos indirectos de fabricación: propuesta para su tratamiento ante los cambios normativos que enfrenta Colombia. 15, 829-852, doi: [10.11144/Javeriana.cc15-39.cifp](https://doi.org/10.11144/Javeriana.cc15-39.cifp)
- Haghighi S.M., Hossein A.G., Tabatabaei M., Salehi G.J., Hassan G. N., Gholami M., Ardjmand M. (2013). Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27. 77 – 93. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.033>
- Harrington H.J., Tumay K., *Simulation Modeling Methods* (2000) McGraw Hill Professional 379
- Hernández C.R. y Cano M.F (2017) The importance of Benchmarking as a tool to increase service quality in organizations. 31-42. [04CA201702.pdf \(uv.mx\)](https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.033)

- <https://mx.talent.com/>
- Huang J., Tahir M.K., Perecín D., Coelho S.T., Zhang M., (2020). Sugarcane for bioethanol production: Potential of bagasse in Chinese perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 133, 110296. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110296>
- Ibarra – Díaz N, Castañón – Rodríguez JF, Gómez – Rodríguez J., Aguilar – Uscanga M.G. (2020). Optimization of peroxide – alkaline pretreatment and enzymatic hydrolysis of barley Straw (*Hordeum vulgare L.*) to produce fermentable sugar using a Box – Behnken design. *Biomass Convers. Biorefin.* <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00853-4>
- Inman R. A., Sale R.S., Green Jr K.W. (2002). Benchmarking theory and practice within organizations. *Benchmarking: An International Journal*. 9(3), 217-243
- Itzcoalt M.J., Chandel A.K., Marcelino P.R.F., Anjos V., Costa C.B., Bell M.J.V., Pereira B., Da Silva S.S. (2020). Comparative data on effects of alkaline pretreatments and enzymatic hydrolysis on bioemulsifier production from sugarcane Straw by *Cutaneotrichosporon mucoides*. *Bioresource Technology* 301. 122706. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122706>
- Jaramillo P.O.J. (2013). Hidrólisis ácida de materiales lignocelulósicos y destoxificación por pervaporación. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia.
- Jiménez – Villota D.S., Acosta – Pavas J.C., Betancur – Ramirez K.J., Ruíz – Colorado A.A. (2020). Modeling and kinetic parameter estimation of the enzymatic hydrolysis process of lignocellulosic materials for glucose production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59.16851 – 16867. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03047>
- Jiménez – Villota D.S., Acosta – Pavas J.C., Betancur – Ramirez K.J., Ruíz – Colorado A.A. (2020). Modeling and kinetic parameter estimation of the enzymatic hydrolysis process of lignocellulosic materials for glucose production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59.16851 – 16867. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03047>

- Kadam K.L., Rydholm E.C., McMillan J.D. (2004). Development and validation of a kinetic model for enzymatic saccharification of lignocellulosic biomass. *Biotechnol Prog.* 20. 698 – 705. [doi: 10.1021/bp034316x](https://doi.org/10.1021/bp034316x)
- Kähm W., Vassiliadis V.S. (2018). Thermal stability criterion integrated in model predictive control for batch reactors. *Chemical Engineering Science* 188. 192 – 207. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.05.032>
- Kamzon M.A., Abderafi S. (2017). Simulation study testing sulfuric acid pretreatment and hydrolysis of bagasse and beet pulp, to produce bioethanol in the Moroccan Sugar Industry. International Renewable and Sustainable Energy Conferences Tangier, Morocco. DOI: [10.1109/IRSEC.2017.8477425](https://doi.org/10.1109/IRSEC.2017.8477425)
- Kaplan R.S. y Anderson S.R. (2004). Time-Driven activity-based costing. Harvard Business Review.
- Karagoz P., Bill R.M., Ozkan M. (2019). Lignocellulosic ethanol production: Evaluation of new approaches, cell immobilization and reactor configurations. *Renewable Energy* 143. 741 – 752. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.045>
- Kininge M.M., Gogate P.R. (2022). Intensification of alkaline delignification of sugarcane bagasse using ultrasound assisted approach. *Ultrason Sonochem.* 82,105870, [doi: 10.1016/j.ultsonch.2021.105870](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105870).
- Kumar S., Dheeran P., Singh S.P. Mishra I.M., Adhikari K. (2015). Kinetic studies of two – stages sulphuric acid hydrolysis of sugarcane bagasse. *Renewable Energy* 83. 850 – 858. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.05.033>
- Lee B, M, Jeun J.P., Kang P.H., Choi J.H., Hong S.K., (2017). Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from different precursor materials. *Fibers and Polymers.*, 18, 272-277, <https://doi.org/10.1111/jfpe.13579>
- Lenihan P, Orozco A, O' Neill E, Ahmad MNM, Rooney DW, Walker GM (2010) Dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Chem. Eng. J.* 156: 395 – 403 [doi: 10.1016/j.cej.2009.10.06](https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.06)

- Lin C, Deng Q, Hu Y, Huang L, Ni Y, Cao S, Ma X (2019) Effects of hemicellulose content TEMPO – mediated selective oxidation, and the properties of films prepared from bleached chemical pulp. *Cellulose* 27: 1043 – 1054 <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01602-x>
- López Z.L., Velázquez H.L.A., Gómez R.J. (2017). Simulación del proceso de hidrólisis ácida del bagazo de sorgo dulce, utilizando una automatización Hysys – Visual Basic. Memorias del XXXVIII Encuentro Nacional de la AMIDIQ.
- Madhuri M.K., Parag R.G., (2022). Intensification of alkaline delignification of sugarcane bagasse using ultrasound assisted approach. *Ultrasonics Sonochemistry*. 82, 105870, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105870>
- Martín C., Manzanares P., (1994). Biomasa lignocelulósica, polímeros constitutivos, procesos biológicos de degradación de lignina. Tesis de Licenciatura. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y tecnológicas, Madrid, España
- Megawati M., Damayanti A., Radenrara D.A.P., Widlyanlngslh D., Budlarto R. (2020). Optimization base on kinetic of diluted-acid hydrolysis of sugar cane bagasse in bio-ethanol production. *AIP Conference Proceedings*. <https://doi.org/10.1063/1.5140896>
- Megawti, Sediawan W.B., Sulisty H., Hidayat M. (2015). Sulfuric acid hydrolysis of various lignocellulosic materials and its mixture in ethanol production. *Biofuels* 6. 331 – 340. <http://dx.doi.org/10.1080/17597269.2015.1110774>
- Menezes FF, da Silva FRH, de Moraes GJR, Filho RM (2016) Physicochemical characterization of residue from the enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse in a cellulosic ethanol process at pilot scale. *Ind Crops Prod* 94: 463 – 470 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.014>
- Morales-Martínez J.L., Aguilar-Uscanga M.G., Bolaños-Reynoso E., López-Zamora L., (2021). Optimization of chemical pretreatment using response surface methodology for second-generation ethanol production from coffee husk waste. *BioEnergy Research*, 14, 815-827, DOI: [10.1007/s12155-020-10197-6](https://doi.org/10.1007/s12155-020-10197-6)

- Moura HOMA, Campos LMA, da Silva VL, de Andrade JCF, Assumpcao M.N, Pontes LAM, Carvalho LS (2018) Investigating acid/ peroxide – alkali pretreatment of sugarcane bagasse to isolate high accessibility cellulose applied in acetylation reactions. *Cellulose* 25: 5669 – 5685 <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1991-0>
- Nochebuena M. L.E. (2013). Estudio del tratamiento oxidativo y del tween 80 sobre la hidrólisis enzimática del bagazo de caña de azúcar. Tesis de Maestría en Ciencias de la Ingeniería Química Instituto Tecnológico de Orizaba.
- Nochebuena M.L.E, Domínguez G.C.X., López Z.L., Aguilar U.M.G. (2014). Statistical optimization of alkaline hydrogen peroxide pretreatment of sugarcane bagasse for enzymatic saccharificatuon with tween 80 using response surface methodology. *Biomass Conversion and biorefinery* 4. 15 – 23. DOI: [10.1007/s13399-013-0091-5](https://doi.org/10.1007/s13399-013-0091-5)
- Nochebuena M.L.E, Domínguez G.C.X., López Z.L., Aguilar U.M.G. (2014). Statistical optimization of alkaline hydrogen peroxide pretreatment of sugarcane bagasse for enzymatic saccharificatuon with tween 80 using response surface methodology. *Biomass Conversion and biorefinery* 4. 15 – 23. DOI: [10.1007/s13399-013-0091-5](https://doi.org/10.1007/s13399-013-0091-5)
- Núñez H.M. (2022). Building a bioethanol market in Mexico. *EconoQuantum*. 19, <https://doi.org/10.18381/eq.v19i2.7258>
- Obeng A.K., Premjet D., Premjet S. (2019). Combining autoclaving with mild alkaline solution as a pretreatment technique to enhance glucose recovery from the invasive weed *Chloris barbata*. *Biomolecules*. 9, 120, <https://doi.org/10.3390/biom9040120>
- Ocampo – Martinez C. Model Predictive Contrl of Wastewater Systems. Editorial Springer 2010.
- Panakkal J.E. and Sriariyanun M., (2021). Influence of sulfuric acid pretreatment and inhibitor of sugarcane bagasse on the production of fermentable sugar and ethanol.

Applied Science and Engineering Process. 15(1), 5238,
DOI: [10.14416/j.asep.2021.07.006](https://doi.org/10.14416/j.asep.2021.07.006)

- Partida – Sedas G., Montes – García N., Carbajal – Zarrabal O., López – Zamora L., Gómez Rodríguez J., Aguilar – Uscanga M.G. (2016). Optimization of hydrolysis process to obtain fermentable sugars from sweet sorghum bagasse using a Box – Behnken design. *Sugar Tech* 19. 317 – 325. <https://doi.org/10.1007/s12355-016-0461-y>
- Pratt S.P. y Grabowski R.J. (2017). Cost of capital: Applications and examples. John Wiley & Sons.
- Qijin H., Guangsheng Z., Xiaomin L., Mangzi Z. (2019). Climatic suitability and spatial distribution for summer maize cultivation in China at 1.5 and 2.0 °C global warming. *Science Bulletin* 10. 690 – 697. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.03.030>
- Rabelo S.C., Andrade R.R., Filho R.M., Costa A.C. (2014) Alkaline hydrogen peroxide pretreatment, enzymatic hydrolysis and fermentation of sugarcane bagasse to ethanol. *Fuel*, 136, 349-357, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.033>
- Raspolli AMG, D'Alessio A, Licursi D, Antonetti C, Valentini G, Galia A, Nassi ND (2015) Midinfrared FT-IR as a tool for monitoring herbaceous biomass composition and its conversion to furfural. *J Spectrosc (Hindawi)* 1 -12 <https://doi.org/10.1155/2015/719042>
- Ricardez – Sandoval L.A. Budman H.M., Douglas P.L. (2009). Integration of design and control for chemical processes: A review of the literature and some recent results. *Annual Reviews in Control* 33. 158 – 171. [doi: 10.1016/j.arcontrol.2009.06.001](https://doi.org/10.1016/j.arcontrol.2009.06.001)
- Rodríguez-Mariano A., Reynoso-Meza G., Páramo-Calderón D.E., Chávez-Conde E., García-Alvarado M.A., Carrillo-Ahumada J. (2015). Comparative performance analysis of different linear controllers tuned for several cholette's bioreactor steady states using multi-criteria decision making techniques. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 14, 167-204.

- Ross S.A., Westerfield R.W., Jordan B.D., Roberts G.S. (2019). Fundamentals of corporate finance. McGraw-Hill Education.
- Sadhukhan J., Martinez-hernandez E., Amezcua-Allieri M.A., Aburto J., Amador Honorato J. (2019). Economic and environmental impact evaluation of various biomass feedstock for bioethanol production and correlations to lignocellulosic composition. *Bioresource Technology Reports.*, 7. 100230, <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100230>
- Saeman J.F. (1945). Kinetics of woods saccharification hydrolysis of cellulose and decomposition of sugar in dilute acid at high temperature. *Industrial and Engineering Chemistry* 37. 43 – 52. <https://doi.org/10.1021/ie50421a009>
- Sánchez – Sánchez K.B., Ricardez – Sandoval L.A. (2013). Simultaneous design and control under uncertainty using model predictive control. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 4815 – 4833. [dx.doi.org/10.1021/ie302215c](https://doi.org/10.1021/ie302215c)
- Sánchez – Sánchez K.B., Ricardez – Sandoval L.A. (2013). Simultaneous design and control under uncertainty using model predictive control. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 4815 – 4833. [dx.doi.org/10.1021/ie302215c](https://doi.org/10.1021/ie302215c)
- Seborg D.E, Edgar T.F., Mellichamp D.A., Doyle III F.J. (2016). Process Dynamics and Control. 4th Edition, Wiley.
- Sentíes-Herrera H.E., Gómez-Merino F.C., Loyo-Joachin R. (2019). El mejoramiento genético de la caña de azúcar (*Saccharum spp*) en México, una historia de éxito y nuevos desafíos. *Agroproductividad*. 7, 35-41, <https://bit.ly/2QPnwSF>
- Shahabi-Ghahafarrokhi I., Khodaiyan F., Mousavi M., Yousefi H. (2015). Preparation and characterization of nanocellulose from beer industrial residues using acid hydrolysis/ultrasound. *Fibers and Polymers*. 6, 529-536, DOI 10.1007/s12221-015-0529-4
- Soares I.B., Mendes K.C.S., Benachour M., Abreu C.A.M. (2017). Evaluation of the effects of operational parameters in the pretreatment of sugarcane bagasse with

diluted sulfuric acid using analysis of variance. *Chemical Engineering Communications* 204. 1369 – 1390. <https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1365061>

- Song L., Wang R., Jianchun J., Xu J., Gou J., (2020). Stepwise separation of poplar wood in oxalic acid/water and γ -valerolactone/water systems. *RSC Advances.*, 10, 11188-11199. DOI <https://doi.org/10.1039/D0RA01163K>
- Tavares J., Likasik R.M., De Paiva T., Da Silva F., (2018) Hydrothermal alkaline sulfite pretreatment in the delivery of fermentable sugars from sugarcane bagasse. *NJC.*, 42, 4474, <https://doi.org/10.1039/C7NJ04975G>
- Terán – Hilares R., Reséndiz A.L., Martínez R.T., Silva S.S., Santos J.C. (2016). Successive pretreatment and enzymatic saccharification of sugarcane bagasse in a packed bed flow – through column reactor aiming to support biorefineries. *Bioresource Technology* 203. 42 – 49. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.026>
- Tizazu B.Z., Moholkar V.S. (2018). Kinetic and thermodynamic analysis of dilute acid hydrolysis of sugarcane bagasse. *Bioresource Technology* 250. 197 – 203. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.032>
- Vallejos M.E., Kruyenisky, Area M.C., (2017). Second-generation bioethanol from industrial wood waste of South American species. *Biofuel Research Journal*.15, 654-667. DOI: [10.18331/BRJ2017.4.3.4](https://doi.org/10.18331/BRJ2017.4.3.4)
- Vardhan H., Mahato R.B., Sasmal S., Mohanty K. (2020). Production of xylose from pre – treated husk of areca nut. *Journal of Natural Fibers* 1. 1 - 14 <https://doi.org/10.1080/15440478.2020.1731905>
- Vegi S., Shastri Y. (2017). Optimal control of diluted acid pretreatment and enzymatic hydrolysis for processing lignocellulosic feedstock. *Journal of Process Control* 56. 100 – 111. <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2017.05.012>
- Velázquez H.L.A. (2017). Simulación del proceso de hidrólisis enzimática a partir de bagazo de sorgo dulce para la producción de bioetanol de segunda generación utilizando ASPEN HYSYS. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Orizaba, México

- Verma S.K. y Shastri Y. (2020) Economic optimization of acid pretreatment: Structural changes and impact on enzymatic hydrolysis. *Industrial Crops and Products*. 147, 112236, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112236>
- Viveros R.P., López Z.L., Partida S.G., Aguilar U.M.G. (2013). Optimización del tratamiento ácido de bagazo de sorgo dulce empleando un diseño de experimentos. *Coloquio de Investigación Multidisciplinaria 1*. 88 – 94
- Wang L., Model Predictive Control System Design and Implementation using Matlab. Editorial Springer 2009
- Wijaya Y.P., Putra R.D.D., Widyaya V.T., Jeong – Myeong H., Suh D.J., Kim C.S. (2014). Comparative study on two-step concentrated acid hydrolysis for the extraction of sugars from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 164. 221–231. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.084>
- Zainol M., Ismail S.M., (2019). Evaluation of enzyme kinetic parameters to produce methanol using Michaelis-Menten equation. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. 14, 436-442, DOI: <https://doi.org/10.9767/bcrec.14.2.3317.436-442>
- Zhang H., Ye G., Wei Y., Li X., Zhang A. Xie J. (2017). Enhanced enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse with ferric chloride pre – treatment and surfactant. *Bioresource Technology* 229. 96 – 103. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.013>
- Zheng Y., Pan Z., Zhang R., Jenkins B.M., (2009). Kinetic modeling for enzymatic hydrolysis of pretreated creeping wild ryegrass. *Biotechnology and Bioengineering*. 102, 1558-1569. DOI [10.1002/bit.22197](https://doi.org/10.1002/bit.22197)

PRODUCTOS ACADÉMICOS Y REQUISITOS DE EGRESO

- Registro ante el INDAUTOR como registro de obra en modalidad de “Programas de cómputo” titulada “ACIDHYDROCHEM V0.1
- Registro ante el INDAUTOR como registro de obra en modalidad de “Programas de cómputo” titulada “ALKALYHYDROCHEM V0.1
- Registro ante el INDAUTOR como registro de obra en modalidad de “Programas de cómputo” titulada “ENZYMATICHYDROCHEM V0.1
- Se cuenta con un artículo JCR publicado titulado “Modelling and dynamic simulation to produce fermentable sugars from lignocellulosic substrates through a dilute acid hydrolysis” Velázquez-Herrera Luis Antonio, Cobos-Murcia José Ángel, Bolaños-Reynoso Eusebio, López-Zamora Leticia. En The Canadian Journal of Chemical Engineering con factor de impacto de 2.1
- Se participo en el “XV encuentro de investigación del área académica de ciencias de la tierra y materiales” con el trabajo en modalidad poster titulado “Estudio morfológico y estructural de fibras lignocelulósicas de bagazo de caña de azúcar pretratado con ácidos diluidos”, L.A Velázquez Herrera, L. López Zamora y J.A. Cobos Murcia.
- Se participo en el “Coloquio de investigación multidisciplinaria Orizaba, 2021” con el trabajo “Diseño de un controlador de temperatura MPC lineal en un reactor de hidrólisis ácida”, Velázquez-Herrera Luis Antonio, Bolaños-Reynoso Eusebio, López-Zamora Leticia.
- Se participo con una presentación oral en el congreso “The 8thInternational conference on engineering for waste and biomass valorisation” con el trabajo “Delignification process of the sugarcane bagasse through acid-alkaline pre-treatment”. Velázquez Luis, López Leticia, Bolaños Eusebio y Ricardez-Sandoval Luis.
- Se participo con un trabajo en modalidad poster en el evento “XLI encuentro nacional de la academia mexicana de investigación y docencia en ingeniería química A.C.”, con el trabajo titulado “Simulación dinámica del proceso de remoción de hemicelulosa y producción de xilosa a partir de residuos agroindustriales” Luis Antonio Velázquez Herrera, Leticia López Zamora, Eusebio Bolaños Reynoso y Osvaldo Fernando Illescas Velázquez.