

# UNIVERSIDAD DE CUENCA



## FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

“OPTIMIZACIÓN DE LOS RESIDUOS DE CASCARILLA DE  
ARROZ MEDIANTE PRETRATAMIENTO POR HIDRÓLISIS  
ÁCIDA PARA LA OBTENCIÓN DE AZÚCARES  
REDUCTORES”

TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO  
A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO  
DE INGENIERO QUÍMICO

### AUTOR:

CARLOS PATRICIO LOJA SÁNCHEZ  
CI: 0105890990

### DIRECTOR:

ING. JORGE MARCELO SIGÜENCIA ÁVILA  
CI: 0301837837

CUENCA-ECUADOR  
2017

## RESUMEN

El objetivo de este estudio experimental es obtener azúcares reductores a partir de la biomasa de la cascarilla de arroz, mediante hidrólisis ácida, posterior a ello cuantificar teóricamente el potencial energético de estos azúcares en la producción de etanol anhidro. Se trabajó en tres etapas. Primero: se tomó una muestra representativa de cascarilla que indica la globalidad del residuo generado en el país. Segundo: se caracterizó la materia prima donde la composición química promedio resultó; 45 % celulosa, 11 % hemicelulosa, 28 % lignina, humedad de 6,5% y cenizas 16%. Tercero: involucró la hidrólisis ácida, se generó una matriz estándar *Box-Behnken* con el programa *Statgraphic Centurion XVI*, se evaluó el efecto del tiempo (5; 10; 15) minutos, temperatura (100; 150; 200) Celsius, concentración de ácido (0,5; 1; 1,5) %peso y biomasa (1; 1,5; 2) %peso, sobre la variable de respuesta azúcares reductores %peso. Se realizaron 27 experimentos llevados a cabo en un reactor tipo *batch*. La lectura de azúcares reductores se determinó a través de espectroscopia por infrarrojo cercano *FTIR*, se realizó una curva de calibración para glucosa y xilosa, obteniendo 0,55g azúcares reductores / g biomasa seca. Adicionalmente se determinó el carbono orgánico disuelto para muestras hidrolizadas y se calculó el grado de solubilidad (*f*) teniendo como valor máximo de conversión del 72,92%. Se estimó teóricamente la obtención de 0,25g etanol anhidro/g biomasa seca; 98,5 millones de litros de etanol anhidro/año equivalente a 50444 TEP por año, generando al menos 37MW.

Palabras Claves— biomasa, bioetanol, hidrólisis, lignocelulosa, optimización

## ABSTRACT

The objective of this pilot study is to obtain reducing sugars from biomass rice husk, by acid hydrolysis, after this theoretically quantify the energy potential of these sugars in the production of anhydrous ethanol. It worked in three stages. First stage: a representative sample of husk that indicates the global nature of the waste generated in the country for the analysis. Second stage: the raw material was characterized where the average chemical composition was found to be 45% cellulose, 11% hemicellulose, lignin 28%, moisture 6,5% and 16% ash. Third stage: It involved acid hydrolysis, a standard counterfoil Box-Behnken was generated with the Statgraphic Centurion XVI program, where the effect of time was evaluated (5; 10; 15) minutes, temperature (100; 150; 200) Celsius, acid concentration (0,5; 1; 1,5)% P / P and amount of biomass (1; 1,5; 2) grams, on reducing-sugars % P/P variable response, in 27 experimental runs carried out in a batch type reactor. The reading of the reducing sugars was determined by espectroscopia for infrared nearby, a curve of calibration was realized for glucose and xilosa, obtaining 0,55g sugars reducers / g dry biomass. Additionally, dissolved organic carbon was determined for some samples with which the degree of solubility was calculated (f) having as maximum value of conversion of insoluble carbon to soluble carbon of 72, 92 %. Theoretically, obtaining 0,25g ethanol/g dry biomass; 98,5 millions of liters of ethanol/year equivalently to 50444 TEP per year it is estimated, generating 57,7MW.

Key-Words: biomass, bioethanol, hydrolysis, lignocellulose, optimization

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	10
IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN .....	11
OBJETIVO GENERAL.....	12
OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	12
1. CAPÍTULO I.....	13
1.1. BIOMASA .....	13
1.1.1. BIOMASA Y SU ORIGEN .....	13
1.1.2. BIOENERGÍA .....	15
1.1.3. BIOCOMBUSTIBLES Y SEGURIDAD ALIMENTARIA.....	16
1.1.4. BIOMASA LIGNOCELULÓSICA .....	17
1.1.5. COMPONENTES ESTRUCTURALES DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA	18
2. CAPÍTULO II.....	21
ARROZ Y CASCARILLA .....	21
2.1. PRODUCCIÓN DE ARROZ Y VARIEDADES EN EL ECUADOR .....	21
2.1.1. CULTIVO DE ARROZ EN EL CONTEXTO NACIONAL .....	21
2.1.2. ZONAS DE PRODUCCIÓN EN EL ECUADOR .....	21
2.1.3. RENDIMIENTO DE LA PRODUCCIÓN .....	21
2.1.4. CARACTERIZACIÓN DEL CULTIVO DE ARROZ .....	23
2.1.5. SUPERFICIE DE ARROZ COSECHADA Y PRODUCCIÓN .....	24
2.1.6. DISTRIBUCIÓN DE LAS PILADORAS DE ARROZ EN LA REGIÓN COSTA	25
2.1.7. VARIEDADES DE ARROZ CULTIVADAS EN EL ECUADOR .....	26
2.1.8. POTENCIAL DE LOS RESIDUOS DEL PILADO DEL ARROZ.....	28
2.2. CASCARILLA DE ARROZ .....	29
2.2.1. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICA DE LA CASCARILLA DE ARROZ.....	29
3. CAPÍTULO III.....	32
3.1. PRETRATAMIENTO DE BIOMASA .....	32
3.2. TIPOS DE PRETRATAMIENTO .....	33
3.2.1. PRETRATAMIENTO MECÁNICO .....	33
3.2.2. PRETRATAMIENTO TÉRMICO.....	34
3.2.3. PRETRATAMIENTO CON VAPOR DE AGUA.....	34
3.2.4. PRETRATAMIENTO CON AGUA CALIENTE.....	34
3.2.5. PRETRATAMIENTO ÁCIDO.....	35
3.2.6. PRETRATAMIENTO ALCALINO .....	35
3.3. HIDRÓLISIS ÁCIDA.....	35

3.3.1.	CONSECUENCIAS PARA LA PRODUCCIÓN DE ETANOL Y METANO .....	37
4.	CAPÍTULO IV. ....	40
	DESCRIPCIÓN METODOLOGICA Y MATERIALES.....	40
4.1.	MUESTREO .....	40
4.2.	CARACTERIZACIÓN DE LA CASCARILLA DE ARROZ .....	43
4.2.1.	ACONDICIONAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA.....	44
4.2.2.	DETERMINACIÓN DE HUMEDAD .....	44
4.2.3.	DETERMINACIÓN DE CENIZAS.....	45
4.2.4.	DETERMINACIÓN DE EXTRACTOS CON ALCOHOL ABSOLUTO .....	46
4.2.5.	DETERMINACION DE LIGNINA KLASON.....	47
4.2.6.	DETERMINACIÓN DE CELULOSA .....	48
4.2.7.	DETERMINACIÓN DE HOLOCELULOSA .....	49
4.3.	HIDRÓLISIS ÁCIDA DE LA CASCARILLA DE ARROZ .....	50
4.3.1.	DISEÑO EXPERIMENTAL-DISEÑO DE SUPERFICIE DE RESPUESTA.....	50
4.3.2.	REACTOR TIPO BATCH.....	53
4.3.3.	LECTURA DE AZÚCARES REDUCTORES .....	55
5.	CAPÍTULO V. ....	59
	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE DATOS .....	59
5.1.	MUESTREO .....	59
5.2.	CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.....	61
5.3.	HIDRÓLIS ÁCIDA.....	62
5.3.1.	CURVA DE CALIBRACIÓN DE LA GLUCOSA.....	62
5.3.2.	CURVA DE CALIBRACIÓN DE LA XILOSA .....	63
5.3.3.	MATRIZ DE DISEÑO EXPERIMENTAL BOX BEHNKEN-VARIABLE DE RESPUESTA .....	63
5.3.4.	OPTIMIZACIÓN DE AZÚCARES REDUCTORES .....	65
5.3.5.	FORMACIÓN DE AZÚCARES REDUCTORES .....	74
5.3.6.	ANÁLISIS DE CARBONO ORGÁNICO DISUELTO (DOC) EN LAS MUESTRAS LÍQUIDAS-SEVERITY FACTOR .....	76
5.4.	CUANTIFICACIÓN TEÓRICA DEL POTENCIAL ENERGÉTICO DE LOS AZÚCARES REDUCTORES DE LA CASCARILLA DE ARROZ.....	78
6.	CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	82
6.1.	CONCLUSIONES .....	82
6.2.	RECOMENDACIONES.....	84
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	85
	ANEXOS.....	89

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1-1:</b> Estructura de la biomasa lignocelulósica.....	17
<b>Figura 1-2:</b> Estructura de la celulosa .....	18
<b>Figura 1-3:</b> Estructura química de xilana .....	19
<b>Figura 1-4:</b> Precursores de la lignina.....	20
<b>Figura 1-5:</b> Modelo de la molécula de lignina con sus grupos funcionales .....	20
<b>Figura 2-1:</b> Evolución del sector arrocero en el Ecuador .....	22
<b>Figura 2-2:</b> Evolución de rendimientos provinciales .....	22
<b>Figura 2-3:</b> Principales cantones de alto rendimiento .....	23
<b>Figura 2-4:</b> Principales cantones de bajo rendimiento .....	24
<b>Figura 2-5:</b> Principales semillas a nivel provincial .....	27
<b>Figura 2-6:</b> Semillas principales usadas a nivel nacional.....	27
<b>Figura 2-7:</b> Arroz en el Ecuador .....	28
<b>Figura 2-8:</b> Cascarilla de arroz-forma y dimensiones .....	29
<b>Figura 3-1:</b> Rutas para el pretratamiento de la biomasa.....	33
<b>Figura 3-2:</b> Hidrólisis de material lignocelulósico.....	36
<b>Figura 3-3:</b> Principales productos de celulosa y hemicelulosa.....	36
<b>Figura 4-1:</b> Caracterización de la cascarilla de arroz.....	43
<b>Figura 4-2:</b> Diagrama general de hidrólisis ácida y cuantificación de azúcares reductores.....	58
<b>Figura 5-1:</b> Principales semillas utilizadas a nivel nacional.....	60
<b>Figura 5-2:</b> Curva de calibración de la glucosa.....	62
<b>Figura 5-3:</b> Curva de calibración de xilosa .....	63
<b>Figura 5-4:</b> Gráfica de Probabilidad Normal para Residuos.....	69
<b>Figura 5-5:</b> Residuos para azúcares reductores.....	70
<b>Figura 5-6:</b> Histograma para azúcares reductores .....	71
<b>Figura 5-7:</b> Superficie de respuesta estimada para azúcares reductores, tiempo-temperatura .....	72
<b>Figura 5-8:</b> Superficie de respuesta estimada para azúcares reductores, temperatura-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	72
<b>Figura 5-9:</b> Efectos principales para azúcares reductores.....	73
<b>Figura 5-10:</b> Interacción para azúcares reductores .....	74
<b>Figura 5-11:</b> Formación de azúcares reductores en función de la temperatura .....	75
<b>Figura 5-12:</b> Grado de solubilización- Porcentaje de azúcar reductor-Severity factor.....	78

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1-1:</b> Productividad neta mundial de agro ecosistemas .....	15
<b>Tabla 2-1:</b> Caracterización de las principales zonas arroceras .....	23
<b>Tabla 2-2:</b> Superficie sembrada en cantones relevantes .....	24
<b>Tabla 2-3:</b> Superficie cosechada y producción de arroz .....	25
<b>Tabla 2-4:</b> Distribución de piladoras .....	26
<b>Tabla 2-5:</b> Productos del pilado de arroz .....	29
<b>Tabla 2-6:</b> Peso y densidad de la cascarilla de arroz .....	30
<b>Tabla 2-7:</b> Composición físico-química promedio de la cascarilla de arroz (multi-variedad) a nivel mundial.....	30
<b>Tabla 2-8:</b> Análisis químico de cascarilla de arroz colombiana .....	30
<b>Tabla 2-9:</b> Análisis próximo de cascarilla de arroz colombiana.....	31

<b>Tabla 3-1:</b> Análisis de métodos de pretratamiento .....	39
<b>Tabla 4-1:</b> Cantones objetivo .....	40
<b>Tabla 4-2:</b> Criterios a priorizar y pesos .....	41
<b>Tabla 4-3:</b> Priorización para la provincia del Guayas .....	41
<b>Tabla 4-4:</b> Priorización para la provincia de Los Ríos .....	42
<b>Tabla 4-5:</b> Diseño en bloques incompletos balanceados para cuatro factores .....	52
<b>Tabla 4-6:</b> Diseño factorial 2 <sup>2</sup> .....	52
<b>Tabla 4-7:</b> Diseño de Box-Behnken para cuatro factores a tres niveles .....	53
<b>Tabla 4-8:</b> Codificación de factores .....	53
<b>Tabla 4-9:</b> Características generales del reactor tipo batch .....	54
<b>Tabla 5-1:</b> Matriz de priorización para la provincia del Guayas .....	59
<b>Tabla 5-2:</b> Matriz de priorización para la provincia de Los Ríos .....	59
<b>Tabla 5-3:</b> Composición química de biomasa de cascarilla de arroz .....	61
<b>Tabla 5-4:</b> Efecto de los diferentes parámetros del proceso para azúcares reductores .....	64
<b>Tabla 5-5:</b> Optimización de azúcares reductores .....	65
<b>Tabla 5-6:</b> Análisis de varianza para azúcares reductores .....	66
<b>Tabla 5-7:</b> Grado de solubilidad (f) para algunas muestras hidrolizadas .....	77
<b>Tabla 5-8:</b> Severity factor a diferentes temperaturas con tiempo constante .....	77
<b>Tabla 5-9:</b> Producción arroz y residuos generados (Tn/año) .....	79
<b>Tabla 5-10:</b> Cuantificación teórica del potencial energético de los azúcares reductores de la biomasa de cascarilla de arroz .....	80
<b>Tabla 5-11:</b> Potencias instaladas para diferentes proyectos en el Ecuador .....	81

## INDICE DE FÓRMULAS

<b>Fórmula 4-1:</b> Porcentaje de humedad .....	45
<b>Fórmula 4-2:</b> Porcentaje de cenizas .....	46
<b>Fórmula 4-3:</b> Porcentaje de extractos .....	47
<b>Fórmula 4-4:</b> Porcentaje de lignina .....	48
<b>Fórmula 4-5:</b> Porcentaje de celulosa .....	49
<b>Fórmula 4-6:</b> Porcentaje de pentosas .....	50
<b>Fórmula 4-7:</b> Número de experimentos .....	52
<b>Fórmula 5-1:</b> Coeficiente de determinación ajustado: .....	67
<b>Fórmula 5-2:</b> Ecuación de modelo lineal .....	68
<b>Fórmula 5-3:</b> Grado de solubilización .....	76
<b>Fórmula 5-4:</b> Severity Factor (log Ro) .....	76



## CLÁUSULA DE DERECHOS DE AUTOR



Universidad de Cuenca  
Cláusula de derechos de autor

---

*Carlos Patricio Loja Sánchez*, autor del trabajo de titulación “Optimización de los residuos de cascarilla de arroz mediante pretratamiento por hidrólisis ácida para la obtención de azúcares reductores”, reconozco y acepto el derecho de la Universidad de Cuenca, en base al Art. 5 literal c) de su Reglamento de Propiedad Intelectual, de publicar este trabajo por cualquier medio conocido o por conocer, al ser este requisito para la obtención de mi título de Ingeniero Químico. El uso que la Universidad de Cuenca hiciere de este trabajo, no implicará afección alguna de mis derechos morales o patrimoniales como autor.

Cuenca, 05 de diciembre del 2016

---

Carlos Patricio Loja Sánchez

C.I: 0105890990



## CLÁUSULA DE PROPIEDAD INTELECTUAL



Universidad de Cuenca  
Cláusula de propiedad intelectual

---

*Carlos Patricio Loja Sánchez*, autor del trabajo de titulación “Optimización de los residuos de cascarilla de arroz mediante pretratamiento por hidrólisis ácida para la obtención de azúcares reductores”, certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor.

Cuenca, 05 de diciembre del 2016

---

Carlos Patricio Loja Sánchez

C.I: 0105890990



## DEDICATORIA

A Dios como fuente indiscutible de vida. A mi familia, a mi madre como pilar fundamental de humildad, sacrificio, honestidad y trabajo, a mis hermanos como razón de compartir problemas y alegrías, #Sarhem. A mi gran maestro, Sr. Tarcisio Batocchio, quien con su ejemplo de vida y carisma salesiano, permitió mi superación personal y profesional. A mis amig@s.

## AGRADECIMIENTO

Profesores y amigos, quienes con su aporte moral, consejos y experiencia, permitieron el desarrollo de este trabajo de investigación.

## INTRODUCCIÓN

El grupo de Biomasa, Bioenergía y Gestión Energética del departamento de Química Aplicada y Sistemas de Producción de la Universidad de Cuenca viene desarrollando investigaciones relacionadas a la generación de nuevas fuentes de energía que en el futuro proporcionen alternativas sostenibles de uso, en este sentido el desarrollo de biocombustibles se ha considerado como una fuente promisoría para tal efecto.

Las energías renovables han determinado un progresivo y sostenible posicionamiento frente la progresiva declinación de las reservas de combustibles a partir de fuentes fósiles, siendo estas la solar, hidráulica, mareomotriz y geotérmica, a demás de la energía generada por las biomasa de origen vegetal y animal, y para esta última destacando que en estos últimos años a nivel global presenta un gran crecimiento como energía renovable acompañado de una innovadora tecnología para el aprovechamiento de la bioenergía, (Doussoulin Escobar, 2007).

El Instituto Nacional de Eficiencia Energética y Energías Renovables (INER) resume que *“la biomasa es la energía solar captada y almacenada por organismos fotosintéticos como las plantas”* (INER, s.f). En el Ecuador la biomasa generada por el residuo agrícola es considerada como una fuente renovable de energía con un alto potencial para su aprovechamiento, y del cual se espera que ocupe un lugar relevante en los sistemas agropecuarios y forestales. Actualmente el INER en el camino hacia el uso de la biomasa residual con fines energéticos, está desarrollando varios proyectos que tienen como objetivo el aprovechamiento de los recursos naturales para el uso eficiente de la energía en el Ecuador, (INER, s.f).

En el Ecuador la producción de arroz en cáscara corresponde aproximadamente a 1594678 Tn/año, según los datos de la Encuesta de Superficie y Producción agropecuaria (ESPAC), con el 98% de la superficie total cosechada ubicada en la región costa; Guayas, Los Ríos y Manabí, y en donde los residuos de cascarilla representan el 22% del total pilado (Echeverría Cruz, 2010).

La biomasa lignocelulósica comprende una estructura compleja formada principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. El aprovechamiento de dos principales componentes, celulosa y hemicelulosa, como potencial fuente de carbono para la generación de bioetanol hace que sea necesario romper la estructura lignocelulósica protegida principalmente por la lignina. La hidrólisis ácida permite la obtención de azúcares fermentables. En el XIV Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería, reportado por el departamento de procesos y tecnología de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Cuajimalpa, México, se indica que se logrado obtener hasta el 48% de azúcares fermentables a partir de olote de maíz y bagazo de caña, mediante hidrólisis ácida, (Herrera, 2007). Principales variables influyentes sobre la variable de respuesta pueden ser; concentración de ácido, concentración de biomasa, tiempo, temperatura, además del tamaño de partícula, como también de un reactor que permita controlar las variables de manera más crítica.

### **IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN**

Con enfoque hacia las nuevas fuentes energéticas, en particular a partir de las biomásas, el Ecuador es un país que se caracteriza por su producción agrícola masiva, entre ellos la producción de arroz, el mismo que genera gran cantidad de residuos, la cascarilla de arroz, una importante biomasa de la cual su energía ha sido aprovechada únicamente de la quema. Se ha considerado y planteado un estudio experimental para aprovechar esta importante biomasa, primero visualizando las zonas de mayor producción de arroz dentro del país que permita recolectar muestras que representen en una sola la globalidad del residuo generado en el país. Posterior a ello poder optimizar estos residuos mediante pretratamiento con hidrólisis ácida, llevándolo a cabo en un reactor tipo batch con variables de control específicas y dadas por la matriz estándar Box Behnken, previo su caracterización, de esta manera tener disponible materia prima (glucosa y azúcares reductores) que pueda ser usada con fines energéticos, por lo que se pretende mediante un modelo óptimo tener la máxima conversión de azúcares complejos a azúcares simples. Y finalmente, mediante el modelo poder cuantificar teóricamente el potencial energético de la materia prima, es decir los azúcares reductores que pudieran ser aprovechados en el país.

## **OBJETIVO GENERAL**

Realizar un estudio experimental para la optimización de los residuos de cascarilla de arroz mediante pretratamiento por hidrólisis ácida para la obtención de azúcares reductores.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Establecer una muestra que represente la composición global de los residuales de arroz en el Ecuador
- Buscar un modelo óptimo que represente la máxima conversión de azúcares complejos a azúcares simples.
- Cuantificar teóricamente el potencial energético de los azúcares reductores de los residuales de arroz producidos en el Ecuador.

## 1. CAPÍTULO I

### 1.1. BIOMASA

#### 1.1.1. BIOMASA Y SU ORIGEN

La biomasa como concepto es la cantidad total de materia viviente que se encuentra en un área determinada o en uno de sus niveles tróficos, y que se expresa como gramos de carbono o también en calorías, por unidad de superficie, (Martínez & Leyva, 2014).

La Especificación Técnica Europea CEN/TS 14588, cataloga la biomasa como “todo material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización”, entre estos últimos el carbón, petróleo, gas, cuya formación y composición, hace miles de años, no es comparable con lo que se conoce como el *balance neutro de la biomasa* en las emisiones de CO<sub>2</sub>, (Instituto Nacional de Preinversión, Ecuador, 2014)

Como define el INER, que la biomasa es energía solar captada y almacenada por los organismos fotosintéticos como las plantas, esta se la puede expresar de la siguiente manera:



El carbono tomado por las planta proviene del CO<sub>2</sub> de la atmósfera y este a la vez se reduce durante el proceso de fotosíntesis por las planta oscilando en torno a un (50-60) % de la materia orgánica. Para la extracción de la energía contenida en los enlaces de la molécula a través de cualquier método, el producto que es la energía se combina con el oxígeno, se oxida el carbono entonces produciendo CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, formando de tal manera un ciclo repetitivo en el cual el CO<sub>2</sub> pueda ser aprovechado nuevamente por la biomasa.

Residuos de origen vegetal, debido a su baja humedad pueden utilizarse en procesos de quema directa o procesos termoquímicos, en cambio residuos de origen pecuario

debido a su alta humedad pueden utilizarse en procesos de biodigestión con producción de gas. En la caracterización de la biomasa implica la determinación de:

- Características físicas: humedad, densidad real y aparente
- Análisis elemental: Porcentaje en peso del oxígeno, carbono, hidrógeno, azufre y nitrógeno.
- Análisis próximo: carbono fijo, material volátil y cenizas.
- Análisis estructural: celulosa, hemicelulosa y lignina.

#### **1.1.1.1. Clasificación de la biomasa**

Se clasifica de la siguiente manera:

- Biomasa natural: se produce en forma espontánea en los ecosistemas naturales, ejemplo los bosques.
- Biomasa residual: subproductos de actividades agrícolas, ganaderas, humanas y forestales. Esta biomasa puede ser subdividida en seca y húmeda.

Desde el punto de vista más ecológico la biomasa puede ser también:

- Biomasa primaria: se origina de la fotosíntesis y abarca toda la biomasa vegetal.
- Biomasa secundaria: aquella que se produce por seres que utilizan para su nutrición la biomasa primaria, (Instituto Nacional de Preinversión, Ecuador, 2014)

#### **1.1.1.2. Diferentes tipos de biomasa**

Siendo los ecosistemas un sistema abierto estos son el resultado de la suma de todos los organismos vivos y de los componentes físicos y químicos de un área determinada en el espacio y en el tiempo. En un ecosistema natural que ha alcanzado el clímax la producción neta es nula o muy pequeña: el ecosistema simplemente renueva su biomasa sin crecimiento, a la vez que la biomasa total alcanza su valor máximo, por ello la biomasa es uno de los atributos más relevantes para caracterizar el estado de un ecosistema o el proceso de sucesión ecológica en un territorio, (Martínez & Leyva, 2014).

Un ejemplo de productividad neta de diferentes biomásas en agro ecosistemas a nivel mundial se refleja de la siguiente manera, con una productividad diaria y anual, respectivamente.

**Tabla 1-1:** Productividad neta mundial de agro ecosistemas

Agro ecosistemas	Productividad neta (g/m <sup>2</sup> )	
	Anual	Diaria
Trigo	344	0,9
Avena	359	0,98
Maíz	412	1,13
Arroz	497	1,36
Papas	385	1,1
Remolachas	765	2,1
Caña de azúcar	1725	4,73

Elaborado por: Autor Fuente: (Martínez & Leyva, 2014)

### 1.1.2. BIOENERGÍA

La bioenergía es también llamada agroenergía, es un caso particular de energía química acumulada que puede ser utilizada para generar energía y calor, así como combustibles líquidos y gaseosos, (FAO, 2008), originada cuando la luz procedente del sol es absorbida por las plantas mediante el proceso de la fotosíntesis y se almacena en las mismas. Actualmente se presta mucha atención a la producción de biocombustibles líquidos para el transporte a partir de cultivos energéticos, los denominados biocombustibles de primera generación.

La característica principal de los biocombustibles es el contenido energético, propiedad fundamental para determinar el tipo de biomasa que puede utilizarse como combustible. La combustión es una reacción química de oxidación exotérmica. La combustión de la biomasa, que contiene principalmente carbono e hidrógeno, produce una cantidad de calor caracterizada por el poder calórico inferior (PCI), que es la variable que permite cuantificar la energía liberada en los procesos de combustión de la materia, (Instituto Nacional de Preinversión, Ecuador, 2014).

*Bioetanol de primera generación* es el que se obtiene a partir del almidón contenido en granos, tallos y raíces de la biomasa amilácea de cereales como maíz, arroz, trigo, etc. *Bioetanol de segunda generación* se obtiene a partir de la estructura vegetal completa de materiales lignocelulósicos, (Albarracín & Jaramillo, 2015)

Uno de los biocombustibles de primera generación es el bioetanol que se obtiene a partir de la fermentación de azúcares y que representa a nivel mundial el 90% del biocombustible producido, además presenta algunas ventajas como tener una alta fluidez y baja densidad con un alto poder calorífico, .

Este tipo de energía presenta varias ventajas de tipo ambiental que contribuye a disminuir de forma gradual la dependencia de los combustibles fósiles, con el simple hecho de ser menos contaminantes. Dentro de este contexto el sector agropecuario tiene grandes oportunidades y un amplio potencial para ser los proveedores de materias primas a partir de productos y residuos resultantes de su actividad sectorial.

### **1.1.3. BIOCOMBUSTIBLES Y SEGURIDAD ALIMENTARIA**

Según la Agencia Internacional de Energía, la dependencia de energía basada en fuentes fósiles no es sostenible, tanto en términos de seguridad de suministro como de efectos ambientales, (Suárez & Martín, 2010). La agroenergía puede contribuir en parte la creciente demanda energética.

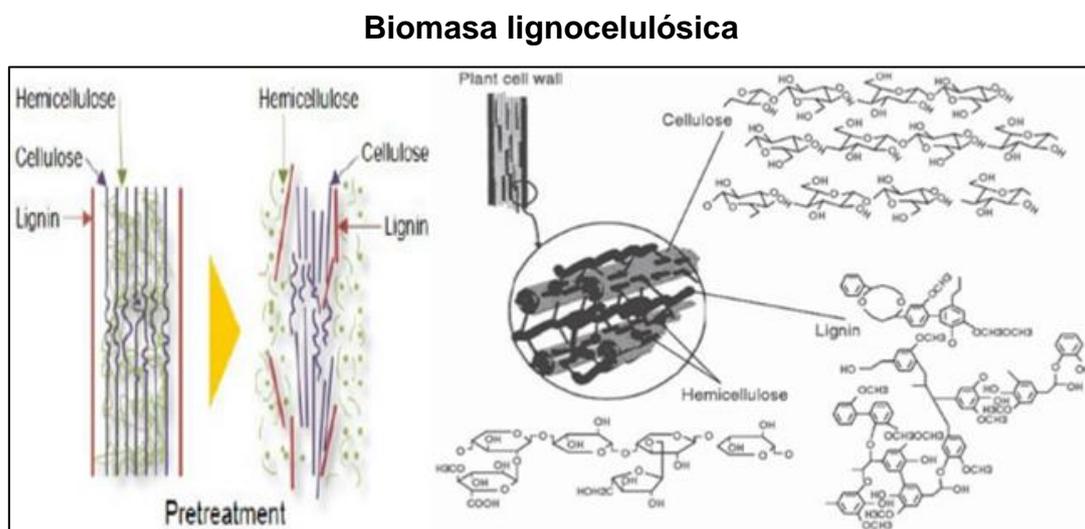
En el documento sobre la seguridad alimentaria expuesto por (FAO, 2008), explica que hablar de combustibles y alimentos es complejo, porque, si bien existe un creciente consenso en el ámbito internacional acerca de que el rápido aumento de la demanda de materias básicas para la producción de biocombustibles ha contribuido en gran medida al aumento actual de los precios de los alimentos, esta relación se ha dado en grados diferentes en cada uno de los países. Desde el punto de vista mundial existe suficiente alimento disponible para alimentar a todos los seres humanos, el reto es asegurar el acceso de las personas a estos alimentos, ahora para el 2050, se espera que la demanda de alimentos se doble, y la seguridad alimentaria

podría verse afectada por las condiciones climáticas extremas y por la competencia de territorio con objeto de producir biocombustibles.

Ideas que exponen autores (Suárez & Martín) sobre este tema, ellos explican que es necesario el desarrollo de nuevos conocimientos y políticas que promuevan el acceso de las personas a la energía mediante la agroenergía, pero logrando una seguridad alimentaria sin afectaciones al medio ambiente, con iniciativas como el desarrollo de agroenergía a partir de la biomasa en sistemas agroforestales integrados, que permita compatibilizar la seguridad alimentaria y la protección ambiental.

### 1.1.4. BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

A diferencia de productos altos en azúcar y almidón, la biomasa lignocelulósica difiere mucho en su composición química, teniendo como estructura principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina, que son el soporte de la pared celular, estos componentes hacen que los procesos para la obtención de biocombustibles se ajusten a sus características haciendo necesaria una etapa de pretratamiento para conseguir fracciones hidrolizables de azúcares fermentables.



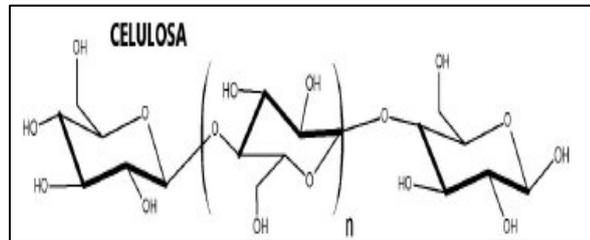
**Figura 1-1:** Estructura de la biomasa lignocelulósica  
**Fuente:** (INNOVERSIA, 2012)

## 1.1.5. COMPONENTES ESTRUCTURALES DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

### 1.1.5.1. Celulosa

Es un polímero complejo muy abundante, forma la mayor parte de la biomasa en la tierra. Se compone de cadenas largas de moléculas de D-glucosa unidas por enlaces  $\beta$ -1,4-O glucosídico, con un alto grado de polimerización (10,000 unidades), posee regiones amorfas (no cristalinas y fácilmente hidrolizables) y altamente cristalinas que lo hacen altamente resistente a la hidrólisis y conversión de azúcares fermentables, (Sánchez & Martínez, 2014).

#### Celulosa



**Figura 1-2:** Estructura de la celulosa  
**Fuente:** (Sánchez & Martínez, 2014)

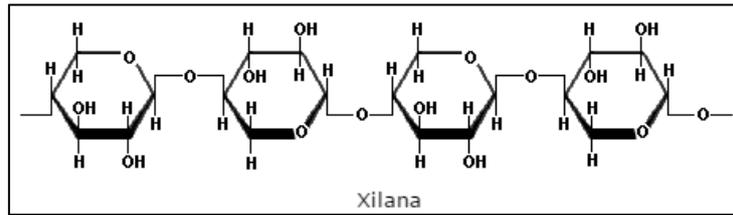
Sánchez & Martínez, 2014, en su investigación exponen que se ha demostrado que este polímero puede ser hidrolizado por diversos métodos físico-químicos y térmicos, así también como por procesos enzimáticos, en donde para este último la bioconversión de la celulosa es llevada a cabo por celulasas, que son un conjunto de hidrolasas que pueden convertir la celulosa en  $\beta$ -glucosa

### 1.1.5.2. Hemicelulosa

Forma aproximadamente la tercera parte de los carbohidratos en las maderas de las plantas, comprende el (23-32) % de la masa lignocelulósica. Químicamente su estructura consiste en cadenas largas con una gran variedad de pentosas, hexosas, y sus correspondientes ácidos úricos. La hemicelulosa no es digerible, en cuanto a los polisacáridos que producen pentosas son los pentosanos. En este caso la xilana es un pentosano con unidades de D-xilosa conectada por enlaces 1-  $\beta$  —4 (Scientific Physic, s.f.).



### Xilana



**Figura 1-3:** Estructura química de xilana  
**Fuente:** (Scientific Physic, s.f.)

Como se ha mencionado anteriormente, la hemicelulosa está formada por polímeros constituidos de azúcares como: pentosas (xilosa, arabinosa), hexosas (manosa, glucosa, galactosa) y azúcares ácidos (ácido galacturónico y glucorónico). Su función principal es proporcionar la unión entre la celulosa y la lignina. Es fácilmente hidrolizable ya que no presenta estructura cristalina, (Sánchez & Martínez, 2014).

La hemicelulosa sirve como unión de la fibra lignocelulósica, permite que la celulosa-hemicelulosa-lignina forme una red más rígida. La solubilidad de los diferentes componentes de la hemicelulosa está en orden descendente: manosa, xilosa, glucosa, arabinosa, y galactosa. En cuanto a la solubilidad esta aumenta con la temperatura, además que la solubilización de los componentes de la hemicelulosa inicia alrededor de los 180°C, y que la solubilización de los componentes la hemicelulosa no solo depende de la temperatura, sino también del contenido de humedad y del pH, (Zeeman, 2009).

#### 1.1.5.3. *Lignina*

Es un polímero amorfo de unidades fenil propano presente en las paredes celulares, después de la celulosa y la hemicelulosa es uno de los polímeros más abundantes, se origina por la polimerización oxidativa de alcoholes cinamílicos hidroxilados (p-cumaril, coniferil, sinapil), creando compuestos aromáticos tridimensionales, (Sánchez & Martínez, 2014).

La función de la lignina en la planta es darle soporte estructural, impermeabilidad y resistencia contra el ataque microbiano. Al igual que la hemicelulosa normalmente a los 180°C inicia a solubilizarse en agua bajo condiciones neutras, en cambio en



## **2. CAPÍTULO II.**

### **ARROZ Y CASCARILLA**

#### **2.1.PRODUCCIÓN DE ARROZ Y VARIEDADES EN EL ECUADOR**

##### **2.1.1. CULTIVO DE ARROZ EN EL CONTEXTO NACIONAL**

La producción de arroz en el Ecuador en los últimos años se ha ubicado como el segundo producto con mayor superficie cosechada tras el cacao, y el cuarto producto con mayor producción tras la caña de azúcar, banano y palma africana, esto según los datos de la Encuesta de Superficie y Producción agropecuaria (ESPAC) del Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC).

La siembra se realiza en tres ciclos, en el cual en el primer cuatrimestre del año se puede ver la mayor parte de hectáreas sembradas, esto por disposición de agua por gravedad para los cultivos. La siembra en el Ecuador se puede dar en dos estaciones, la lluviosa o seco y en el periodo de verano o seco.

##### **2.1.2. ZONAS DE PRODUCCIÓN EN EL ECUADOR**

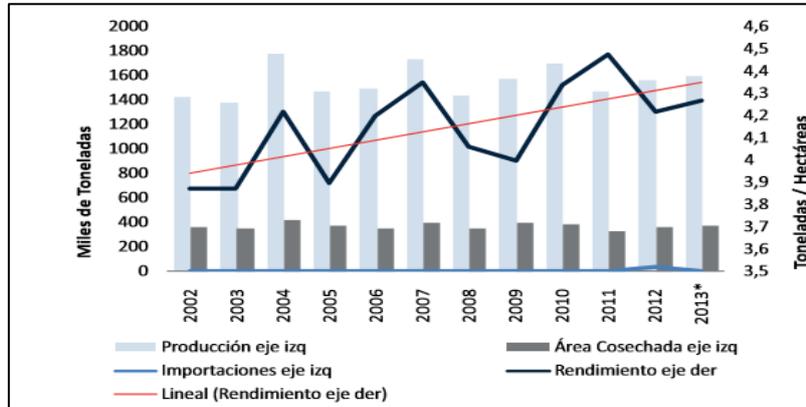
Debido a las condiciones geográficas, la producción de arroz favorece a la región Costa con un 98% de la superficie cultiva, y el restante en diferentes puntos del país, viéndose distribuido de tal manera en las provincias del litoral ecuatoriano: Guayas (65,9%), Los Ríos (27,8%), y Manabí (4,8%), y el restante en diferentes partes del país (MAGAP, 2014).

##### **2.1.3. RENDIMIENTO DE LA PRODUCCIÓN**

Datos según el MAGAP, para el año del 2013 se sembraron 416606 hectáreas, de donde 373617 hectáreas fueron cosechadas, y 1594678 toneladas en cáscara producidas. En cuanto al rendimiento promedio del cultivo de arroz no ha sido tan positivo pero en los últimos años ha ido creciendo, cabe recalcar que las

importaciones no aportan un valor significativo frente la producción nacional, (MAGAP, 2014).

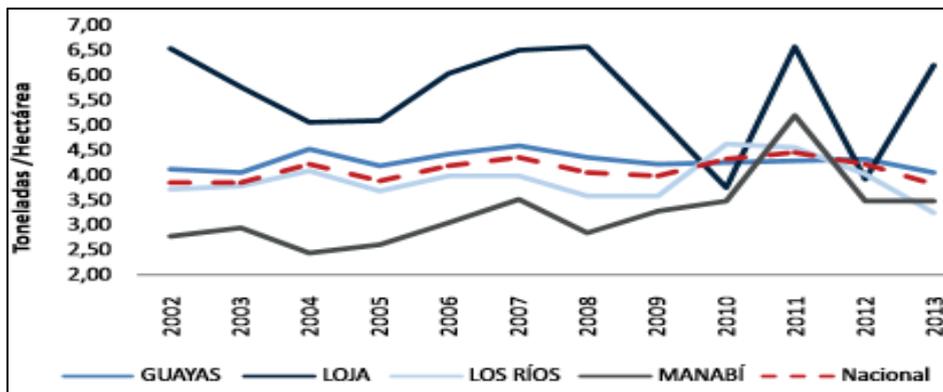
### Sector arrocero en el Ecuador



**Figura 2-1:** Evolución del sector arrocero en el Ecuador  
Fuente: (MAGAP, 2014)

Con un enfoque en las provincias de mayor producción, se analiza los rendimientos de los mismos, considerando que la variación del rendimiento se produce dependiendo de su localidad.

### Rendimientos Provinciales



**Figura 2-2:** Evolución de rendimientos provinciales  
Fuente: (MAGAP, 2014)

En la provincia del Guayas se ha mantenido un rendimiento estable sobre la media nacional, en cuanto a Los Ríos se mantiene por debajo de la media nacional, y Manabí tiene los rendimientos más bajos.

### 2.1.4. CARACTERIZACIÓN DEL CULTIVO DE ARROZ

A nivel nacional el sistema de producción es el convencional (superficie seca), frente a este está el método alternativo (piscinas), la diferencia entre ambas está en el rendimiento.

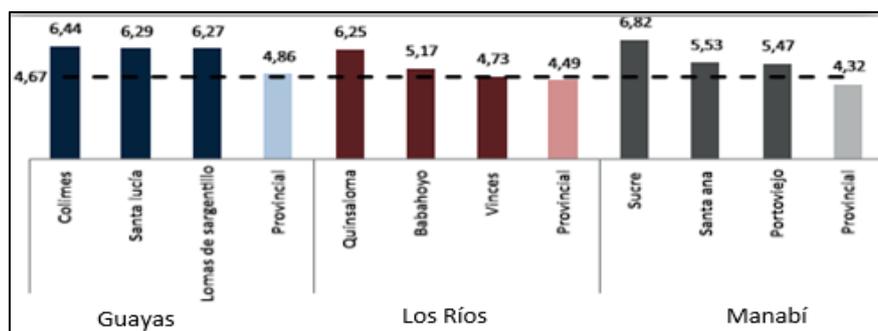
**Tabla 2-1:** Caracterización de las principales zonas arroceras

PROVINCIA	RENDIMIENTO (Tn/ha)	SUP. SEMBRADA (ha promedio)	SEMILLA PRINCIPAL
GUAYAS	4,86	8,74	INIAP 14/INIAP 11
LOS RÍOS	4,49	4,28	SFL-09
MANABÍ	4,32	3,98	INIAP 14
TOTAL NACIONAL	4,67	6,46	INIAP 14

Elaborado por: Autor Fuente: (MAGAP, 2014)

Guayas presenta el mejor rendimiento, seguido de Los Ríos y Manabí, la siembra se da principalmente por trasplante, usándose la semilla INIAP 14, INIAP 11 y SFL-09. Se ha dividido en dos grupos los cantones correspondientes a estas provincias: los de mayor rendimiento y menor rendimiento, obteniendo resultados como se exponen a continuación.

#### Cantones de alto rendimiento

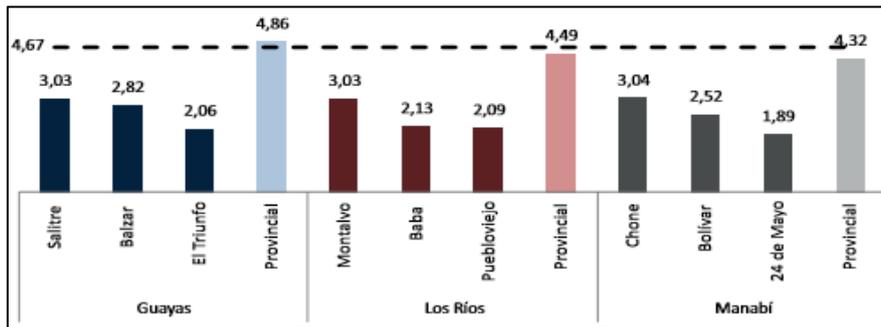


**Figura 2-3:** Principales cantones de alto rendimiento

Fuente: (MAGAP, 2014)

En la provincia del Guayas los cantones que se destacan en cuanto a rendimiento son: Colimes, Santa Lucía y Lomas de Sargentillo. En los Ríos se destaca el cantón Quinsaloma, Babahoyo y finalmente en Manabí tenemos al cantón Sucre.

### Cantones de bajo rendimiento



**Figura 2-4:** Principales cantones de bajo rendimiento  
Fuente: (MAGAP, 2014)

#### 2.1.4.1. Superficie sembrada en algunos cantones de las provincias de alto rendimiento

**Tabla 2-2:** Superficie sembrada en cantones relevantes

	CANTÓN	Superficie sembrada (ha)		
		Invierno	Verano	Total
GUAYAS	Colimes	7280	2840	10120
	Daule	24238	25495	49733
	Samborondón	5220	10500	15720
LOS RÍOS	Vinces	12080	4167	16247
	Palenque	12525	669	13194
	Babahoyo	38909	10169	49078
MANABÍ	No específico	24500	1625	26125

**Elaborado por:** Autor **Fuente:** (Echeverría Cruz, 2010)

La tabla 2-2 indica la superficie cultivada en cantones de las tres provincias, Guayas, Los Ríos y Manabí, en las dos temporadas del año, invierno y verano.

#### 2.1.5. SUPERFICIE DE ARROZ COSECHADA Y PRODUCCIÓN

**Tabla 2-3:** Superficie cosechada y producción de arroz

SUPERFICIE COSECHADA (Has)										
REGIÓN Y PROVINCIA	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
<b>TOTAL NACIONAL</b>	369799	357565	421548	377300	357558	398152	354841	394813	393137	329957
REGIÓN SIERRA	4444	3716	5126	2670	3406	4962	5679	4504	5622	8104
REGIÓN COSTA	362854	352835	414043	371997	353129	393103	348405	389415	386968	321472
REGIÓN ORIENTAL	2501	1014	2379	2633	1023	87	757	894	547	381
PRODUCCIÓN ( T M )										
<b>TOTAL NACIONAL</b>	1432811	1384715	1778380	1471064	1501238	1734135	1442052	1579407	1706193	1477942
REGIÓN SIERRA	15069	17234	18155	11108	14005	26095	39527	20689	19915	55074
REGIÓN COSTA	1410709	1366635	1752609	1456234	1485620	1707853	1401331	1557837	1685798	1421958
REGIÓN ORIENTAL	7033	846	7616	3722	1613	187	1194	881	480	910

**Elaborado por:** Autor **Fuente:** (INEC, 2011)

Estos son los datos dados por el INEC en su encuesta de superficie y producción agropecuaria continúa ESPAC, en el 2011, destacándose numéricamente los valores para la región Costa.

### 2.1.6. DISTRIBUCIÓN DE LAS PILADORAS DE ARROZ EN LA REGIÓN COSTA

Para su clasificación se considera la capacidad de procesamiento de la piladora, establecida en qq/hora, es decir de primera y segunda categoría. La primera categoría alcanza una producción superior a los 20qq/hora, mientras que las de segunda categoría una capacidad inferior a 20qq/hora.

**Tabla 2-4:** Distribución de piladoras

Provincia/Cantón	Piladoras por categorías			Provincia/Cantón	Piladoras por categorías		
	Primera	Segunda	Total		Primera	Segunda	Total
<b>GUAYAS</b>	<b>208</b>	<b>292</b>	<b>500</b>	<b>LOS RÍOS</b>	<b>103</b>	<b>458</b>	<b>561</b>
Alfredo Baquerizo Moreno	8	14	22	Buena Fe	5	5	10
Balzar	3	12	15	Baba	3	50	53
Colimes	4	18	22	Babahoyo	32	108	140
Daule	25	27	52	Mocache	2	19	21
El Empalmer	2	14	16	Montalvo	8	27	35
El Triunfo	8	2	10	Palenque	1	37	38
Eloy Alfaro	10	4	14	Puebloviejo	13	19	32
Guayaquil	9	6	15	Quevedo	11	19	30
Lomas de Sargentillo	15	15	30	Urdaneta	12	17	29
Milagro	12	6	18	Ventanas	8	70	78
Naranjal	5	8	13	Vinces	8	87	95
Naranjito		4	4				
Nobol	9	7	16	<b>CAÑAR</b>	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Palestina	5	15	20	La troncal	1	4	5
Pedro Carbo		7	7				
Sambondón	30	33	63				
Santa Lucía	12	29	41				
Simón Bolívar	11	14	25				
Salitre	18	38	56				
Yaguachi	22	19	41	<b>TOTAL NACIONAL</b>	<b>312</b>	<b>754</b>	<b>1066</b>

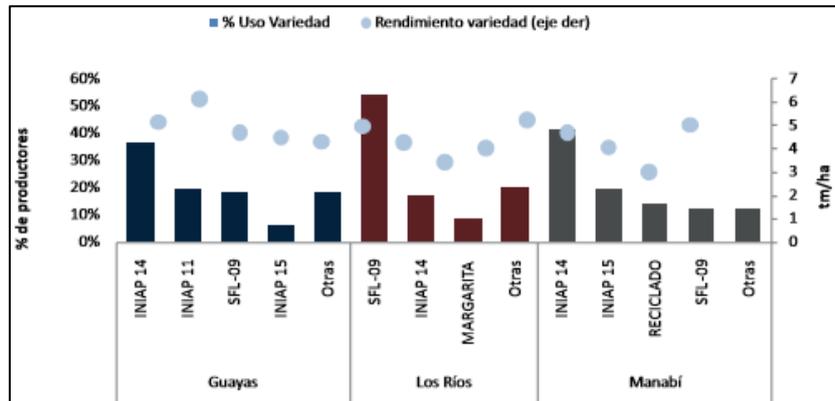
Elaborado por: Autor Fuente: (Echeverría Cruz, 2010)

### 2.1.7. VARIEDADES DE ARROZ CULTIVADAS EN EL ECUADOR

Haciendo un análisis de la producción a nivel nacional, en base al mismo estudio llevado a cabo en el primer cuatrimestre del año 2014 según el MAGAP, las provincias de mayor producción han trabajado con semillas: INIAP 11 con un rendimiento de 6,19 Tn/ha; INIAP 14 con un rendimiento de 5,05 Tn/ha; SFL-09 con rendimiento 4,74 Tn/ha, y finalmente la semilla INIAP 15 con rendimiento de 4,61 Tn/ha, (MAGAP, 2014).

Entonces haciendo un análisis a nivel provincial se tiene:

### Semillas de arroz a nivel provincial



**Figura 2-5:** Principales semillas a nivel provincial  
Fuente: (MAGAP, 2014)

Como se observa en la fig. 2-5, el porcentaje de uso de semillas a nivel provincial corresponde:

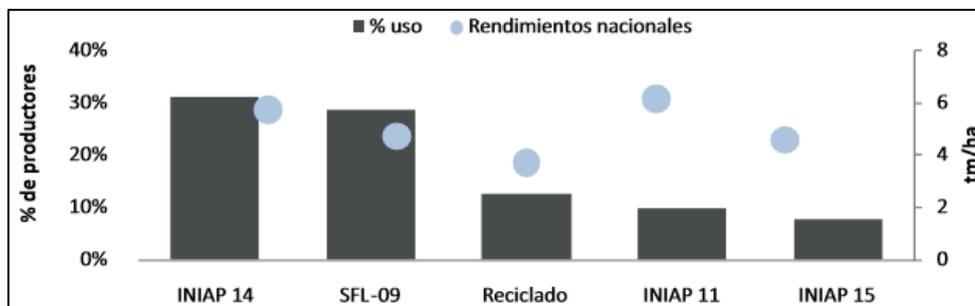
Guayas: la semilla usada por la mayoría de productores es la INIAP 14, seguido de INIAP 11 y SFL-09.

Los Ríos: se observa que más del 50% de productores usa la semilla SFL-09, seguido de la INIAP 14.

Manabí: el mayor porcentaje de productores trabaja con INIAP 14.

A nivel nacional el cultivo predominante de arroz es en base a la semilla INIAP 14 y SFL-09, como indica el MAGAP, fig. 2-6, a pesar que la semilla INIAP 11 presenta el mejor rendimiento.

### Semillas de arroz a nivel nacional



**Figura 2-6:** Semillas principales usadas a nivel nacional  
Fuente: (MAGAP, 2014)

En la figura 2-7 se observa algunos datos de interés para esta investigación:

### Arroz en el Ecuador

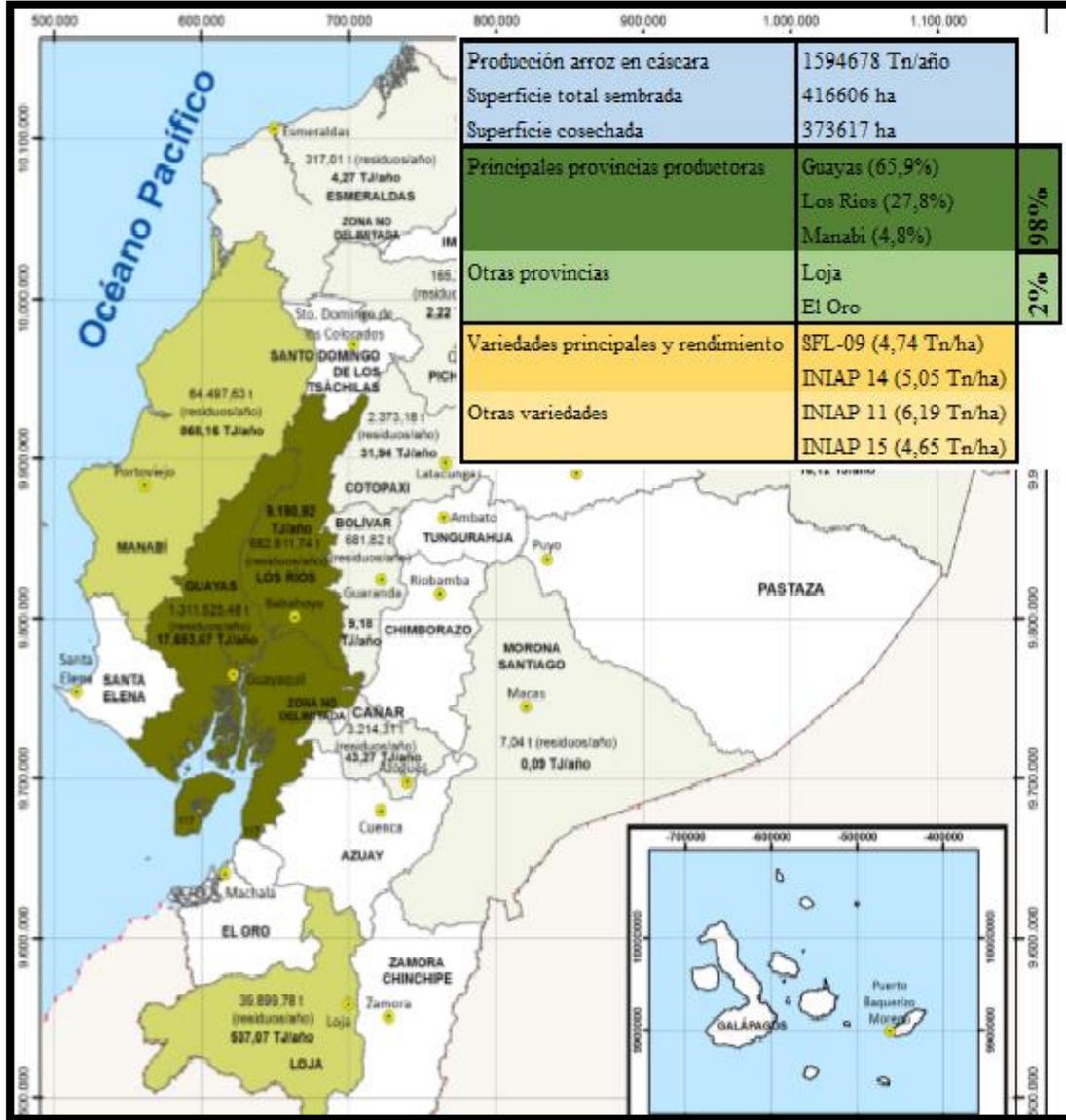


Figura 2-7: Arroz en el Ecuador

Elaborado por: Autor Fuente: (Instituto Nacional de Preinversión, Ecuador, 2014), (MAGAP, 2014)

#### 2.1.8. POTENCIAL DE LOS RESIDUOS DEL PILADO DEL ARROZ

Datos del MAGAP indican que en el Ecuador se cultivan algunas variedades de arroz, resultando complicado establecer un solo tipo predominante, por lo que la misma entidad estimó apropiadamente tomar un promedio de los porcentajes por unidad de peso del rendimiento en el pilado de arroz, (Urquiza, Acero, & Rodríguez, 200x).

**Tabla 2-5:** Productos del pilado de arroz

DESCRIPCIÓN	PORCENTAJE (%)
Arroz pilado entero (18% pulido)	63
Arrocillo	5
Polvillo	8,5
Cascarilla	22
Impurezas	1,5

**Elaborado por:** Autor **Fuente:** (Urquiza, Acero, & Rodríguez, 200x)

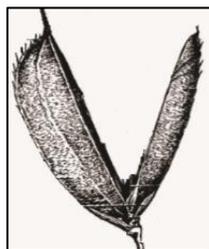
El porcentaje que representa la cascarilla de arroz en relación a la producción total del arroz en cáscara es del 22%. Este dato permitirá estimar el potencial energético que tiene la cascarilla de arroz.

## 2.2. CASCARILLA DE ARROZ

### 2.2.1. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICA DE LA CASCARILLA DE ARROZ

La cascarilla de arroz toma la forma del grano cariósido, tiene dimensiones variables que va aproximadamente; longitud (4-14mm); ancho (2-4mm); espesor (50 $\mu$ m). (Echeverría Cruz, 2010).

#### Cascarilla de arroz



**Figura 2-8:** Cascarilla de arroz-forma y dimensiones  
**Fuente:** (Echeverría Cruz, 2010)

#### 2.2.1.1. *Peso y densidad de la cascarilla de arroz*

A través una investigación llevada a cabo por Echeverría en su proyecto para generación de energía termoeléctrica se ha calculado el peso y densidad de la cascarilla de arroz, considerando la masa que ocupa en un determinado volumen y

también el espacio poroso interno y externo, de manera resumida se muestra a continuación:

**Tabla 2-6:** Peso y densidad de la cascarilla de arroz

	PROP. FÍSICA	VALOR	UNIDAD
	PESO APROXIMADO	(2,944-3,564)	Mg
DENSIDAD	VERDADERA	1,42	g/cm <sup>3</sup>
	APARENTE	0,65	g/cm <sup>3</sup>
	A GRANEL	0,1	g/cm <sup>3</sup>

**Elaborado por:** Autor **Fuente:** (Echeverría Cruz, 2010)

### 2.2.1.2. Composición físico-química

Con datos fiables de una investigación llevada a cabo a nivel mundial se puede establecer un rango de los principales componentes de la fibra del subproducto que es la cascarilla, teniendo como se muestra a continuación:

**Tabla 2-7:** Composición físico-química promedio de la cascarilla de arroz (multi-variedad) a nivel mundial

PARÁMETROS	CANADÁ	CALIFORNIA	CHINA
	RANGO PORCENTUAL (%)		
Celulosa	(25,89 - 35,5)	-	-
Hemicelulosa	(18,10 - 21,35)	-	-
Lignina	(18,20 - 24,60)	-	-

**Elaborado por:** Autor **Fuente:** (UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA, 2007)

El análisis de cascarilla colombiana presenta un porcentaje mayor de celulosa, pero con un contenido de lignina ubicada dentro de los rangos expuestos a nivel mundial.

**Tabla 2-8:** Análisis químico de cascarilla de arroz colombiana

ELEMENTO	PORCENTAJE (%)
Fibra (celulosa)	39,05
Lignina	22,8
Proteínas	3,56
Extracto no nitrogenado	6,6
Extracto con éter	0,93

**Elaborado por:** Autor **Fuente:** (UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA, 2007)

Por otro lado la cascarilla de arroz colombiana presenta un análisis próximo como se muestra en la tabla 2-9.

**Tabla 2-9:** Análisis próximo de cascarilla de arroz colombiana

<b>ELEMENTO</b>	<b>PORCENTAJE (%)</b>
Carbono fijo	16,67
Cenizas	17,89
Volátiles	65,47

**Elaborado por:** Autor **Fuente:** (UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA, 2007)

### 3. CAPÍTULO III

#### 3.1. PRETRATAMIENTO DE BIOMASA

Considerando la complejidad de la biomasa lignocelulósica, el aprovechamiento de los azúcares presentes implica acondicionar a la materia prima para la liberación de los mismos mediante pretratamiento, rompiendo la estructura lignocelulósica protegida principalmente por la lignina.

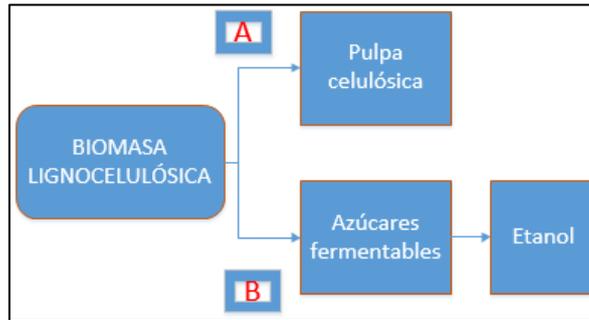
Existen características que deben tener y cumplir los diferentes métodos de pretratamiento para asegurar el proceso en la obtención de azúcares reductores, además de ser fiables y económicamente viables, pues se trabaja con reacciones químicas agresivas.

- Se debe evitar la degradación de carbohidratos a productos no fermentables o compuestos tóxicos para la levadura, como el hidroximetilfurfural, tóxico para la levadura, para ello se controla la temperatura y pH. Por lo tanto, trabajar con soluciones ácidas concentradas no es recomendable a pesar de tener altos porcentajes de conversión, (Guarnizo, Martínez , & Valencia, 2009).
- El proceso debe ahorrar energía, los catalizadores usados deben ser reciclados, el balance económico y energético debe ser positivo.
- Debe ser amigable con el medio ambiente

PRETRATAMIENTO: son las acciones que se deben ejecutar para la extracción de azúcares reductores determinando su rendimiento desde la biomasa original.

Existen dos rutas que para el manejo de biomásas.

### Pretratamiento de la biomasa lignocelulósica



**Figura 3-1:** Rutas para el pretratamiento de la biomasa  
**Elaborado por:** Autor **Fuente:** (Guarnizo, Martínez , & Valencia, 2009)

El camino (A) es indirecto, es decir la biomasa lignocelulósica se debe convertir en lignina y holocelulosa, materiales que serán luego aprovechados para la formación de azúcares fermentables, esta ruta es específica para maderas. El camino (B) es directo, aquí mediante digestión se obtiene un sustrato fermentable, normalmente esta ruta permite trabajar a productos no madereros, (Guarnizo, Martínez , & Valencia, 2009).

## 3.2. TIPOS DE PRETRATAMIENTO

Se clasifican principalmente en físicos (mecánicos y térmicos), y químicos (ácidos y alcalinos).

### 3.2.1. PRETRATAMIENTO MECÁNICO

Corte de la biomasa lignocelulósica que permite la reducción de tamaño de las partículas, así como de su cristalinidad, aumentando la superficie específica y reduciendo el grado de polimerización. El aumento del rendimiento de la hidrólisis de la biomasa total depende entonces de factores como el corte, aumento de la superficie específica, y reducción del grado de polimerización, pero también del tipo de material lignocelulósico, (Zeeman, 2009).

### **3.2.2. PRETRATAMIENTO TÉRMICO**

Existe calentamiento de la biomasa lignocelulósica, donde por encima de los (150-180) °C, la hemicelulosa y luego la lignina empezarán a solubilizarse. A la temperatura de 180°C solo se la puede establecer como de indicación, ya que la reactividad térmica de la biomasa lignocelulósica depende en gran medida de su composición. Por lo tanto durante el proceso térmico la hemicelulosa se hidroliza formando ácidos y estos ácidos se supone que seguirán catalizando la reacción de hidrólisis. Con temperaturas mayores a 160°C además que se solubiliza la hemicelulosa, también se solubiliza la lignina. Los compuestos producidos son casi siempre fenólicos y tienen en muchos casos un efecto inhibitorio o tóxico sobre las bacterias y levaduras, (Zeeman, 2009).

### **3.2.3. PRETRATAMIENTO CON VAPOR DE AGUA**

Se utiliza un recipiente grande y se trabaja a altas temperaturas (hasta 240°C) y altas presiones, durante unos minutos. Posterior a ello el vapor se libera y la biomasa se enfría rápidamente, teniendo como objetivo principal solubilizar la hemicelulosa y así tener mejor acceso para la hidrólisis enzimática de la celulosa evitando la formación de inhibidores. Existe una diferencia entre pretratamiento con vapor y la explosión con vapor, y es que en este último hay una despresurización rápida y refrigeración de la biomasa al final del pretratamiento, (Cortes, 2014).

### **3.2.4. PRETRATAMIENTO CON AGUA CALIENTE**

El objetivo es solubilizar la hemicelulosa para tener mejor acceso a la celulosa y evitar la formación de inhibidores, por lo que el pH debe mantenerse en un rango (4-7) durante el pretratamiento. Mantener este rango de pH minimiza la formación de monosacáridos, y por lo tanto la formación de productos de degradación que pueden seguir catalizando la hidrólisis del material celulósico durante el pretratamiento. Si la degradación catalítica de azúcares ocurre esto causa una serie de reacciones que son difíciles de controlar causando productos indeseables. Por lo tanto en este rango de pH (4-7) se evita la formación de inhibidores para la fermentación, (Zeeman, 2009).

La diferencia entre pretratamiento con vapor y con agua caliente está en la cantidad de productos solubilizados.

### **3.2.5. PRETRATAMIENTO ÁCIDO**

El pretratamiento de la biomasa lignocelulósica con ácidos a temperatura ambiente se realiza para mejorar la digestibilidad anaerobia. El objetivo es solubilizar la hemicelulosa y lograr con esto mejor acceso a la celulosa, esto con el uso de ácidos débiles o fuertes. Por lo que la principal reacción con este pretratamiento de la hidrólisis de la hemicelulosa, especialmente de xilano que es relativamente estable con el ácido, (Cortes, 2014). La hemicelulosa solubilizada en medio ácido puede estar sujeto a reacciones hidrolíticas y producir monómeros, furfural, HMF, volátiles, en entornos ácidos. La solubilización de la hemicelulosa y la precipitación de la lignina solubilizada son más pronunciadas durante el pretratamiento con ácido fuerte comparado con el pretratamiento con ácido débil, (Zeeman, 2009).

### **3.2.6. PRETRATAMIENTO ALCALINO**

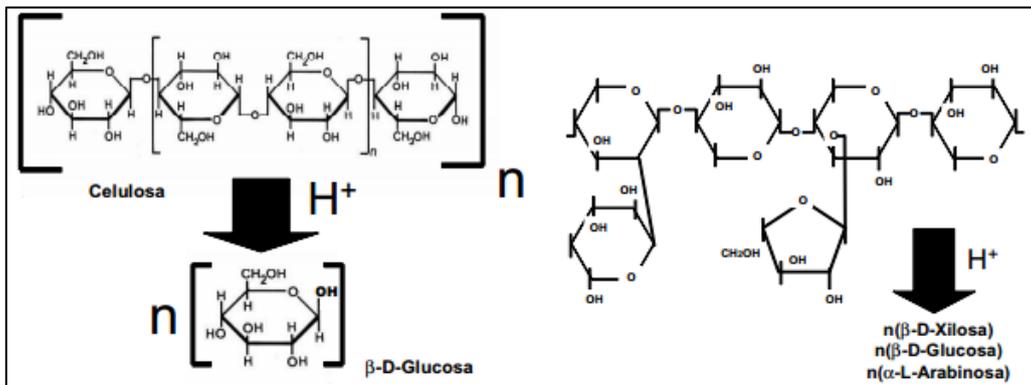
Durante el pretratamiento alcalino las primeras reacciones que tienen lugar son la solvatación y saponificación. Esto provoca que la biomasa se expanda haciendo más accesible a las enzimas y bacterias. A concentraciones alcalinas altas se da una hidrólisis alcalina lo que degrada y descompone polisacáridos, por lo que se observa que la bio-degradabilidad de la biomasa se limite por factores como la cristalinidad de la celulosa, área superficial y contenido de lignina, (Zeeman, 2009).

## **3.3. HIDRÓLISIS ÁCIDA**

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

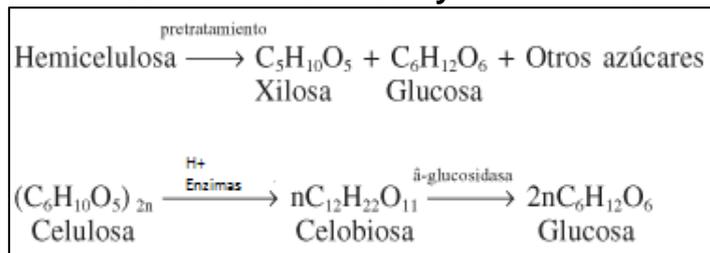
Para reacciones de hidrólisis ácida se puede trabajar con ácidos que pueden ser: clorhídrico, nítrico, fluorhídrico, y sulfúrico. El grado de hidrólisis y velocidad para el proceso depende de factores como: pH, concentración de ácido-biomasa, tamaño de partícula y el tipo de biomasa. Para la celulosa los principales productos en medio ácidos son: celobiosa y glucosa, mientras que para la hemicelulosa su principal producto es la xilosa. Son reacciones bien complejas, el sustrato está contenido en la parte sólida mientras que el catalizador (ácido) en la parte líquida, (Aguilar Rivera, 2010).

### Reacción de hidrólisis del material lignocelulósico



**Figura 3-2:** Hidrólisis de material lignocelulósico  
Fuente: (Aguilar Rivera, 2010)

### Reacción de la celulosa y hemicelulosa



**Figura 3-3:** Principales productos de celulosa y hemicelulosa  
Fuente: (Ariel Cardona & Julián Sánchez, 2005)

Se puede operar bajo dos condiciones al trabajar con ácido sulfúrico.

- a) Acido concentrado, temperaturas bajas, tiempo de reacción largo.
- b) Acido diluido, temperaturas altas, tiempo de reacción bajo.

En una investigación llevada a cabo en la Universidad de Jaén, España, la hidrólisis ácida sobre los residuos de poda de olivo fue probada con dos tipos de ácido,

concluyendo que, el uso de ácido fosfórico ha demostrado que es capaz de hidrolizar parcialmente la hemicelulosa trabajando en las condiciones más drásticas, frente a esto el uso de ácido sulfúrico alcanza la conversión total de la hemicelulosa en condiciones moderadas, (Romero, 2003).

### **3.3.1. CONSECUENCIAS PARA LA PRODUCCIÓN DE ETANOL Y METANO**

La ventaja del pretratamiento ácido es la solubilización de la hemicelulosa permitiendo que la celulosa sea más accesible para las enzimas. Esto sin embargo en la investigación realizada por Zeeman, dice, *“es un riesgo sobre la formación de productos de degradación volátiles que se pueden perder para la conversión de etanol”*. Productos volátiles sin embargo pueden ser convertidos a metano. La condensación y precipitación de componentes de la lignina solubilizada es una reacción no deseada, ya que disminuye la digestibilidad. Pretratamiento con ácido concentrado no es tan atractiva para la producción de etanol, porque existe un riesgo sobre la formación de compuestos inhibidores, sin embargo el pretratamiento con ácido diluido es considerado como uno de los métodos de pretratamiento más prometedor, porque se puede evitar reacciones secundarias (Zeeman, 2009). Para la producción de metano el pretratamiento ácido es más atractivo que para la producción de etanol, porque la metanogénesis puede manejar compuestos como furfural e hidroximetilfurfural (HMF) para una cierta concentración y con un periodo de aclimatación. Para ambos, el etanol como para la producción de metano la posibilidad sobre componentes solubles de la lignina es un riesgo, porque los componentes solubles de la lignina son a menudo inhibidores para ambos procesos. La metanogénesis sin embargo es capaz de adaptarse a tales compuestos inhibidores. Cuando el ácido sulfúrico o nítrico son usados en el pretratamiento ácido, la producción de metano durante el tratamiento anaeróbico puede ser reducido como un resultado de la reducción de sulfato y nitrato a  $H_2S$  y  $N_2$ , respectivamente, (Zeeman, 2009).

Conociendo los riesgos sobre la formación de compuestos inhibidores para la fermentación es importante saber que reactivo ácido usar si el fin es obtener la mayor

concentración de azúcares reductores, por ejemplo en el pretratamiento mediante hidrólisis ácida de una variedad de bambú de la india, se probaron ácidos minerales (HCl-clorhídrico y  $H_2SO_4$ -sulfúrico) al 2%, y ácidos orgánicos ( $COOHCH_3$ -acético,  $CH_2O_2$ -fórmico) al 30%, en las mismas condiciones  $121^\circ C$  y 15 libras de presión por 1 hora, donde se obtuvo una concentración de azúcares reductores g/g; (0,22), (0,17), (0,14), (0,13) para  $H_2SO_4$ , HCl,  $COOHCH_3$ ,  $CH_2O_2$ , respectivamente, (Sindhu, Kuttiraja, & Pandey, 2014).

**Tabla 3-1:** Análisis de métodos de pretratamiento

MÉTODO	FUNDAMENTO	PARÁMETROS DE CONTROL	VENTAJAS	DESVENTAJAS	REQUERIMIENTO
Explosión por vapor	Materia prima humidificada (30%) con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> diluido 0,175%, se ingresa a un equipo explosionador con vapor, se sujeta a un calentamiento lento y a presurización, alcanzado las condiciones severas se despresuriza la máquina recogiendo el hidrolizado y el sustrato.	Tiempo, temperatura, tamaño de astillas, contenido de humedad.	No se forman inhibidores o componentes tóxicos para la levadura o bacterias.	Altas temperaturas y presiones.	Equipo explosionador
Designificación Alcalina	Solubilización alcalina de la lignina para la separación de la fracción fermentable y de la no fermentable	Presión, temperatura, tiempo.		No se puede trabajar en condiciones extremas.	Reactor de acero inoxidable con recubrimiento interno teflón
Remojo con amoníaco acuoso	Designificación alcalina bajo condiciones moderadas	Presión y temperatura		Mucho tiempo	
Organosolv	Fraccionamiento del material lignocelulósico mediante una gama de solventes	Temperatura		Costoso	Reactor de acero inoxidable
Ozonólisis	Burbujeo de ozono a través del material, donde degrada la lignina.	Flujo de ozono	Alta reactividad del ozono hacia materiales que incorporan doble enlace conjugado. Reacción a temperatura ambiente.		
Hidrólisis ácida diluida	Reacción con ácido sulfúrico diluido, con enfriamiento súbito para detener la reacción.	Concentración, temperatura, presión, tiempo	Se puede trabajar de dos formas: ácido concentrado con temperaturas bajas y mayor tiempo de reacción; o ácido diluido a altas temperaturas y menor tiempo.	Altas temperaturas y presiones. Corrosión	Reactor de acero inoxidable.

Elaborado por: Autor Fuente: (Gómez, Ríos, & Peña, 2013)

#### 4. CAPÍTULO IV.

#### DESCRIPCIÓN METODOLOGICA Y MATERIALES

ETAPA 1: Muestreo

ETAPA 2: Caracterización de la cascarilla de arroz

ETAPA 3: Hidrólisis ácida de la cascarilla de arroz

a) Diseño experimental-diseño de superficie de respuesta Box Behnken b)

Reactor tipo batch (operación) c) Determinación de azúcares reductores

ETAPA 4: Cuantificación teórica del potencial energético de los azúcares reductores

#### 4.1. MUESTREO

En base a muestreo dirigido, donde el criterio del investigador juega un papel importante en la conformación de la muestra, (González G. , 2010), con información recolectada de fuentes válidas y confiables, la toma de muestras se realiza en la región Costa, puesto que la producción de arroz en esta zona corresponde al 98% del total de producción nacional.

Para la toma exacta en los puntos a muestrear, en la siguiente tabla se ha seleccionado los cantones objetivo con las siguientes características o criterios a priorizar: alto rendimiento (Tn/ha) como se observa en la fig. 2-3, mayor número de piladoras (tabla 2-4) y también superficie sembrada (ha) (tabla 2-2), estas características permitirán seleccionar los cantones a muestrear realizando para ello una matriz de priorización que se establece por un grupo de colaboradores.

**Tabla 4-1:** Cantones objetivo

	Porcentaje de producción %	CANTÓN	Número de piladoras			Superficie sembrada (ha)		
			1ra. Categoría	2da. Categoría	Total	Invierno	Verano	Total
GUAYAS	65,9	Colimes	4	18	22	7280	2840	10120
		Daule	25	27	52	24238	25495	49733
		Samborondón	30	33	63	5220	10500	15720
LOS RÍOS	27,8	Vinces	8	87	95	12080	4167	16247
		Palenque	1	37	38	12525	669	13194
		Babahoyo	32	108	140	38909	10169	49078
MANABÍ	4,8	No específico				24500	1625	26125

Elaborado por: Autor

## MATRIZ DE PRIORIZACIÓN

**Tabla 4-2:** Criterios a priorizar y pesos

<b>CRITERIOS DE PRIORIZACIÓN</b>					
A	Superficie Sembrada				
B	Número de piladoras				
C	Rendimiento				
<b>CALIFICACIÓN DE CRITERIOS</b>					
Mucho más importante	9				
Más importante	7				
Igualmente importante	5				
Menos importante	3				
Mucho menos importante	1				
<b>PESOS PARA CADA CRITERIO</b>					
	A	B	C	SUMA	%
Superficie Sembrada		9	5	14	46,67
Número de piladoras	1		3	4	13,33
Rendimiento	5	7		12	40,00
				30	100,00

Elaborador por: Autor

## **PROVINCIA DE GUAYAS:**

**Tabla 4-3:** Priorización para la provincia del Guayas

<b>CALIFICACIÓN (Criterios)</b>						
Cumple mucho más	9					
Cumple más	7					
Cumple igualmente	5					
Cumple menos	3					
Cumple mucho menos	1					
<b>GUAYAS: CANTONES A EVALUAR</b>						
	Colimes					
	Daule					
	Samborondón					
<b>A</b>	<b>Superficie sembrada</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>SUMA</b>	<b>%</b>
1	Colimes		1	3	4	12,50
2	Daule	9		9	18	56,25
3	Samborondón	7	3		10	31,25
					32	
<b>B</b>	<b>Número de piladoras</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>SUMA</b>	<b>%</b>
1	Colimes		3	1	4	13,33



2	Daule	7		3	10	33,33
3	Samborondón	9	7		16	53,33
					30	
<b>C</b>	<b>Rendimiento</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>SUMA</b>	<b>%</b>
1	Colimes		5	7	12	42,86
2	Daule	5		7	12	42,86
3	Samborondón	3	1		4	14,29
					28	

Elaborado por: Autor

### PROVINCIA DE LOS RÍOS:

Tabla 4-4: Priorización para la provincia de Los Ríos

<b>CALIFICACIÓN (Criterios)</b>							
Cumple mucho más	9						
Cumple más	7						
Cumple igualmente	5						
Cumple menos	3						
Cumple mucho menos	1						
		<b>LOS RÍOS: CANTONES A EVALUAR</b>					
		Vinces					
		Palenque					
		Babahoyo					
<b>A</b>	<b>Superficie sembrada</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>SUMA</b>	<b>%</b>	
1	Vinces		7	1	8	28,57	
2	Palenque	3		1	4	14,29	
3	Babahoyo	9	7		16	57,14	
					28		
<b>B</b>	<b>Número de piladoras</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>SUMA</b>	<b>%</b>	
1	Vinces		7	3	10	33,33	
2	Palenque	3		1	4	13,33	
3	Babahoyo	9	7		16	53,33	
					30		
<b>C</b>	<b>Rendimiento</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>SUMA</b>	<b>%</b>	
1	Vinces		5	3	8	25,00	
2	Palenque	5		3	8	25,00	
3	Babahoyo	9	7		16	50,00	
					32		

Elaborado por: Autor

En ambas provincias los cantones a muestrear serán expuestos en la matriz de priorización en la tabla de resultados, considerando los respectivos pesos para cada criterio.

## 4.2. CARACTERIZACIÓN DE LA CASCARILLA DE ARROZ

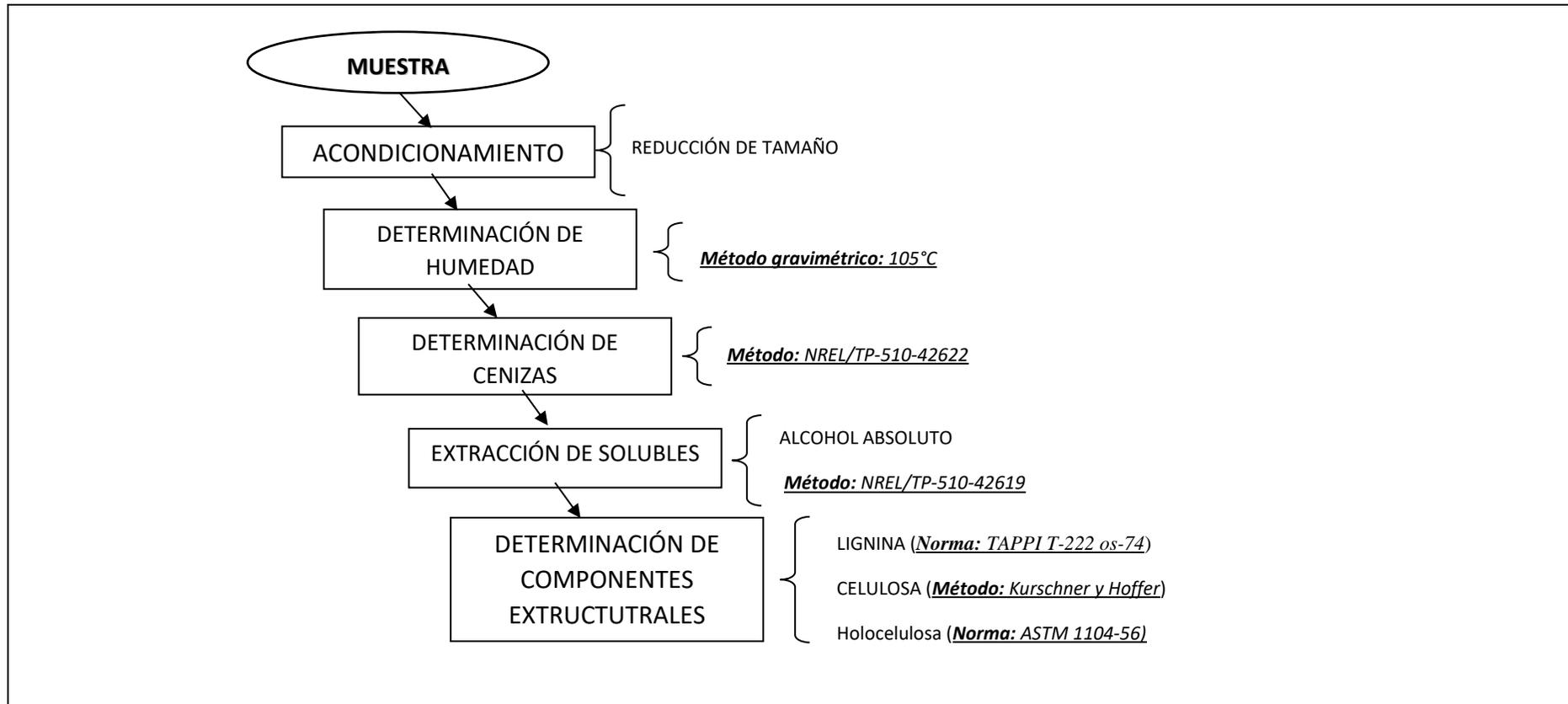


Figura 4-1: Caracterización de la cascarilla de arroz

Elaborado por: Autor



#### 4.2.1. ACONDICIONAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA

##### SECADO Y REDUCCIÓN DE TAMAÑO:

<b>Materiales</b>	<b>Equipos</b>	<b>Reactivos/Sustancias</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Molino</li> <li>- Tanda de tamices</li> <li>- Brocha</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Estufa</li> <li>- Tambor vibratorio</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cascarilla de arroz</li> </ul>

**Procedimiento:**

- Secar la muestra en una estufa a 60°C, una o dos horas.
- Moler la cascarilla de arroz hasta tener una muestra representativa.
- Armar la tanda de tamices # (20, 40, 60, 100, 140).
- Encender el tambor vibratorio 10 minutos hasta tener los respectivos retenidos.
- Guardar los retenidos. El retenido en el tamiz 60 (tamaño de partícula 0,250mm) se usará para el posterior análisis.

#### 4.2.2. DETERMINACIÓN DE HUMEDAD

*Método:* Gravimétrico (diferencia de peso).

**Materiales, equipos y reactivos:**

<b>Materiales</b>	<b>Equipos</b>	<b>Reactivos/Sustancias</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cápsula de porcelana</li> <li>- Pinzas metálicas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Estufa</li> <li>- Balanza Analítica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cascarilla de arroz</li> </ul>

**Procedimiento:**

- Determinar el peso de una cápsula vacía.
- Pesar 3g de muestra en la cápsula y registrar el peso.
- Colocar en la estufa a (105 +/-3) °C durante 24 horas.
- Enfriar en el desecador y pesar la cápsula contenida la muestra.
- Calcular humedad.
- Realizar la prueba por duplicado.

**INTERPRETACIÓN DEL RESULTADO:**

**Fórmula 4-1:** Porcentaje de humedad

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{Muestra húmeda} - \text{Muestra seca}}{\text{Muestra húmeda}} * 100$$

**4.2.3. DETERMINACIÓN DE CENIZAS**

*Fundamento:* Contenido de ceniza se considera como el material inorgánico que queda como residuo tras la calcinación de una muestra vegetal.

*Método:* Basado en el procedimiento NREL/TP-510-42622

***Materiales, equipos y reactivos:***

<b>Materiales</b>	<b>Equipos</b>	<b>Reactivos/Sustancias</b>
- Crisol de porcelana - Pinza metálica - Espátula	- Placa calefactora - Mufla - desecador - Balanza Analítica	- Cascarilla de arroz

***Procedimiento:***

- Secar el crisol de porcelana en la mufla a 500°C durante 4 o 5 horas.
  - Determinar el peso del crisol de porcelana luego de haberle enfriado en el desecador.
  - Pesar 1g de muestra y colocar en el crisol.
  - Colocar en la plancha calefactora el crisol con muestra para que se caliente moderadamente durante 30 minutos.
  - Poner a máxima potencia la placa calefactora para que la muestra se carbonice por completo o hasta que ya no se produzca humo.
  - Colocar en la mufla la muestra carbonizada a 575°C por 24 horas.
  - Enfriar en el desecador y pesar.
  - Determinar cenizas.
- Determinación por duplicado.

**INTERPRETACIÓN DEL RESULTADO:**

**Fórmula 4-2:** Porcentaje de cenizas

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{\text{Peso cenizas}}{\text{Peso muestra original}} * 100$$

**4.2.4. DETERMINACIÓN DE EXTRACTOS CON ALCOHOL ABSOLUTO**

*Fundamento:* El alcohol absoluto es un disolvente orgánico polar volátil que puede ser usado en el extractor de Soxhlet, permite disolver compuestos secundarios presentes en la biomasa lignocelulósica.

*Método:* La determinación de extractivos en biomasa se realiza en base al procedimiento de NREL/TP-510-42619.

***Materiales, equipos y reactivos:***

<b>Materiales</b>	<b>Equipos</b>	<b>Reactivos/Sustancias</b>
- Matraz de bola 250ml	- Estufa	- Alcohol Absoluto
- Probeta de 100ml	- Placa calefactora	- Agua destilada
- Refrigerante	- Extractor Soxhlet	- Cascarilla de arroz
- Dedal	- Balanza Analítica	
- Cápsula de porcelana		
- Desecador		
- Luna de reloj		
- Espátula		

***Procedimiento:***

- Determinar el peso de una cápsula vacía.
- Pesar 8,5g de muestra y colocarlo en el dedal.
- Medir 175 ml de agua destilada y colocarlo en el matraz a la vez introducir el dedal en el extractor de Soxhlet.
- Encender la placa calefactora y desde la ebullición esperar a que se den 4 sifonamientos.
- Posterior desechar el agua contenida en el matraz y medir 175 ml de alcohol absoluto y colocarlo en el matraz para realizar 4 sifonamientos más, es decir se tiene un total de 8 sifonamientos, el color de extracto de la muestra que se visualiza debe desaparecer.

- Colocar la muestra sin extracto en la cápsula previo peso conocido.
  - Realizar algunos lavados con agua destilada la muestra sin extracto.
  - Secar la muestra hasta tener peso constante y enfriar en el desecador.
  - Pesar la cápsula con muestra sin extracto.
  - Determinar el porcentaje de extractos solubles.
- Realizar el ensayo por duplicado.

**INTERPRETACIÓN DEL RESULTADO:**

**Fórmula 4-3:** Porcentaje de extractos

$$\% \text{ Extractos} = \frac{\text{Peso muestra original (g)} - \text{Peso muestra sin extracto (g)}}{\text{Peso muestra original (g)}} * 100$$

**4.2.5. DETERMINACION DE LIGNINA KLASON**

FUNDAMENTO: se lleva a cabo una reacción de hidrólisis, donde el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 72% permite la ruptura de polisacáridos en oligosacáridos y luego el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 4% permite una conversión de los oligosacáridos en monosacáridos, (Barroso, 2010).

MÉTODO: Basado en la norma TAPPI T-222 os-74, (Honorato & Hernández, 1998).

***Materiales, equipos y reactivos:***

<b>Materiales</b>	<b>Equipos</b>	<b>Reactivos/Sustancias</b>
- Vaso de precipitación	- Balanza Analítica	- Muestra de cascarilla libre de extractos
- Matraz de 500ml	- Estufa	- Ácido sulfúrico 72%
- Refrigerante		- Agua destilada
- Baño María		
- Crisol tipo Gooch		

***Procedimiento:***

- Pesar 1g de muestra libre de extractos y colocar en un vaso de precipitación
- Añadir 15ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 72% manteniendo en agitación y en baño María a (20+/-1) °C, aproximadamente 2 horas hasta que se observa la muestra oscura.
- Transferir el contenido a un balón de destilación

- Añadir 560 ml de agua destilada caliente para obtener H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 4%
  - Armado el refrigerante llevar a ebullición durante 4 horas (reflujo)
  - Decantar la muestra ubicando el balón en una posición algo inclinada
  - Armar el sistema filtrante y filtrar
  - Determinar el peso del filtro Gooch #3
  - Lavar el residuo sólido con agua destilada caliente
  - Secar en una estufa a 105+/-3 °C hasta tener peso constante
- El procedimiento se realiza por duplicado.

Según la norma TAPPI T-222 la preparación de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 72% se prepara añadiendo 665ml de ácido sulfúrico concentrado sobre 300ml de agua destilada suavemente, posterior a ello se afora con agua destilada hasta 1000ml.

**INTERPRETACIÓN DEL RESULTADO:**

**Fórmula 4-4:** Porcentaje de lignina

$$\% \text{ Lignina} = \frac{\text{Peso residuo seco (g)}}{\text{Peso muestra original libre extracto (g)}} * 100$$

**4.2.6. DETERMINACIÓN DE CELULOSA**

MÉTODO: Basado en el procedimiento de Kurschner y Hoffer.

***Materiales, equipos y reactivos:***

<b>Materiales</b>	<b>Equipos</b>	<b>Reactivos/Sustancias</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Matraz de 100ml</li> <li>- Refrigerante</li> <li>- Baño María</li> <li>- Filtro Gooch #3 (porosidad media)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Balanza Analítica</li> <li>- Estufa</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Muestra de cascarilla libre de extractos</li> <li>- Etanol</li> <li>- Ácido Nítrico concentrado</li> <li>- Acetato de sodio</li> <li>- Agua destilada</li> </ul>

***Procedimiento:***

- Pesar 1g de muestra libre de extractos y colocar en un matraz de 100ml.

- Añadir 20ml de etanol y 5ml de ácido nítrico concentrado.
- Hervir en baño María por 30 minutos a reflujo.
- Una vez pesado el filtro Gooch #3, pasar la solución por el mismo (filtrar).
- El residuo sólido se somete una segunda digestión con 20ml de etanol y 5ml de ácido nítrico concentrado, durante 30 minutos a reflujo.
- Se decanta y de nuevo el residuo sólido se somete a una tercera digestión con 100ml de agua destilada durante 1 hora.
- Se filtra la solución y se lava con agua destilada caliente y luego con 100ml de solución saturada de acetato de sodio y finalmente con 500ml más de agua destilada caliente.
- Secar el residuo en una estufa a 105+/-3 °C.
- Enfriar en un desecador y pesar.

FÓRMULA:

**Fórmula 4-5:** Porcentaje de celulosa

$$\% \text{ Celulosa} = \frac{\text{Peso seco residuo (g)}}{\text{Peso muestra original libre extracto (g)}} * 100$$

#### 4.2.7. DETERMINACIÓN DE HOLOCELULOSA

La determinación de holocelulosa permite determinar de manera indirecta el contenido de hemicelulosa por diferencia con la celulosa.

MÉTODO: Basado en la Norma: ASTM 1104-56.

***Materiales, equipos y reactivos:***

<b>Materiales</b>	<b>Equipos</b>	<b>Reactivos/Sustancias</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Matraz de 500 ml</li> <li>- Baño María</li> <li>- Pipeta</li> <li>- Pera</li> <li>- Probeta</li> <li>- Papel filtro #40 (diámetro 8um)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Balanza analítica</li> <li>- Placa calefactora</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Muestra libre de extractos</li> <li>- Ácido acético glacial</li> <li>- Clorito de sodio</li> <li>- Agua destilada</li> <li>- Hielo</li> </ul>

***Procedimiento:***

- Pesar 2g de muestra libre de extractos y colocarlo en un matraz de 500ml.
- Añadir 160ml de agua destilada, 1g de clorito de sodio y 0,2ml de ácido acético glacial, en un baño de agua entre (70-80) °C, esperar una hora.
- Añadir nuevamente 1g de clorito de sodio y 0,2ml de ácido acético glacial, manteniendo la temperatura indicada. Realizar esta acción por lo menos tres veces durante mínimo tres horas, hasta que la muestra se torne blanca.
- Esperar una hora tras la última adición y enfriar en un baño de hielo a 10°C.
- Filtrar con papel filtro número 40 y hacer un lavado con 500ml de agua destilada fría.
- Recoger el residuo en una cápsula de porcelana previo peso conocido y secar una estufa a 105+/-3 °C durante 4 horas, hasta peso constante.

Realizar el ensayo por duplicado.

#### INTERPRETACIÓN DEL RESULTADO:

**Fórmula 4-6:** Porcentaje de pentosas

$$\% \text{ Holocelulosa} = \frac{\text{Peso del residuo seco (g)}}{\text{Peso muestra original libre de extractos (g)}} * 100$$

En donde la determinación de hemicelulosa se realiza por simple diferencia.

HOLOCELULOSA=CELULOSA + HEMICELULOSA

Por lo tanto,

%HEMICELULOSA=%HOLOCELULOSA-%CELULOSA

### 4.3.HIDRÓLISIS ÁCIDA DE LA CASCARILLA DE ARROZ

#### 4.3.1. DISEÑO EXPERIMENTAL-DISEÑO DE SUPERFICIE DE RESPUESTA

Identificando claramente los factores o variables a manipular y que afectan el proceso (variables independientes), además de conocer la variable de respuesta (variable

dependiente), es necesario realizar una serie de experimentos para encontrar las condiciones óptimas del proceso. A menudo encontrar el *óptimo* para un proceso es manejarse a dos niveles, un máximo y un mínimo, pero para optimizar un proceso es necesario desarrollar un diseño con tres niveles para cada factor, y de esta manera poder evaluar y analizar la curvatura.

En esta investigación, con el propósito de obtener azúcares reductores a partir de la biomasa lignocelulósica de cascarilla de arroz, es necesario desarrollar una metodología que permita la máxima conversión de azúcares no reductores a azúcares reductores, por lo que el uso de un diseño multifactorial, herramienta estadística, permitirá evaluar la influencia de los factores sobre la variable de respuesta, llegando a obtener finalmente una superficie de respuesta. Se han planteado cuatro factores para esta investigación: tiempo de reacción (minutos), temperatura de reacción (°C), concentración de ácido sulfúrico (%P/P), biomasa (%P/P); y como variable de respuesta la concentración de azúcares reductores (%P/P). El tamaño de partícula < 0,075mm (malla ASTM-E-11 N°200).

La metodología de superficie de respuesta envuelve estrategias experimentales, métodos matemáticos e inferencias estadísticas, que combinándolas adecuadamente permite al investigador una eficiente exploración empírica del sistema en estudio, (Carolla & Sánchez , 2007).

Uno de los modelos para superficie de respuesta es el diseño de *Box-Behnken*, en donde el investigador corre experimentos a 3 niveles haciendo a la vez que el diseño sea rotatable, este diseño coloca la mayoría de los puntos en las esquinas de la región experimental. Cuando se está combinando algunos factores y se busca las mejores condiciones un diseño más esférico de los puntos del diseño sería más eficiente, (Statgraphics, 2006).

El diseño de *Box-Behnken* es un factorial a 3 niveles con k factores ( $3^k$ ) incompletos, este modelo se basa en la combinación de un experimento a la  $2^k$  sobre un modelo en bloques incompletos de una manera apropiada, (Carolla & Sánchez , 2007).

El número de experimentos para este modelo presenta la siguiente fórmula:

**Fórmula 4-7:** Número de experimentos

$$N = 2k * (k - 1) + C0$$

Dónde: N=número de experimentos; k =número de factores; C0=puntos centrales.  
 Para este experimento con cuatro factores se tiene un N=27, incluyendo los tres puntos centrales. Para un diseño con cuatro factores, autoras como *Carolla & Sánchez* explican que se puede crear un diseño de bloques incompletos balanceados obteniéndose seis bloques ( $C_4^2=6$ ) al combinar los tratamientos, por lo que cada combinación me representa un bloque.

Entonces con el diseño de Box-Behnken cada par de factores es variado entre sus niveles alto y bajo, mientras los demás factores experimentales se fijan en el nivel medio.

Para este caso tenemos:

**Tabla 4-5:** Diseño en bloques incompletos balanceados para cuatro factores

		<b>FACTORES</b>			
		<b>X1</b>	<b>X2</b>	<b>X3</b>	<b>X4</b>
<b>BLOQUES</b>	1	<b>X</b>	<b>X</b>		
	2			<b>X</b>	<b>X</b>
	3	<b>X</b>			<b>X</b>
	4		<b>X</b>	<b>X</b>	
	5		<b>X</b>		<b>X</b>
	6	<b>X</b>		<b>X</b>	

**Elaborado por:** Autor **Fuente:** (Carolla & Sánchez , 2007)

En estas combinaciones, cada X debe ser representada por una matriz de diseño factorial  $2^k=2^2$ , la cual tiene la siguiente combinación.

**Tabla 4-6:** Diseño factorial  $2^2$

<b>Xi</b>	<b>Xj</b>
-1	-1
1	-1
-1	1
1	1

**Elaborado por:** Autor **Fuente:** (Carolla & Sánchez , 2007)

En los espacios vacíos se coloca el nivel medio que viene representado por un cero. De esta combinación se tiene la matriz experimental *Box-Behnken* para cuatro factores: tiempo (X1); temperatura (X2); concentración de ácido (X3); concentración de biomasa (X4).

**Tabla 4-7:** Diseño de Box-Behnken para cuatro factores a tres niveles

N° Exp.	X1	X2	X3	X4
1	-1	-1	0	0
2	1	-1	0	0
3	-1	1	0	0
4	1	1	0	0
5	0	0	-1	-1
6	0	0	1	-1
7	0	0	-1	1
8	0	0	1	1
9	0	0	0	0

N° Exp.	X1	X2	X3	X4
10	-1	0	0	-1
11	1	0	0	-1
12	-1	0	0	1
13	1	0	0	1
14	0	-1	-1	0
15	0	1	-1	0
16	0	-1	1	0
17	0	1	1	0
18	0	0	0	0

N° Exp.	X1	X2	X3	X4
19	0	-1	0	-1
20	0	1	0	-1
21	0	-1	0	1
22	0	1	0	1
23	-1	0	-1	0
24	1	0	-1	0
25	-1	0	1	0
26	1	0	1	0
27	0	0	0	0

Realizado por: Autor Fuente: (Carolla & Sánchez , 2007)

Los cuatro factores considerados han sido codificados respectivamente en sus diferentes niveles, así:

**Tabla 4-8:** Codificación de factores

Factor	Nombre	Nivel		
		-1	0	1
A (X1)	TIEMPO (minutos)	5	10	15
B (X2)	TEMPERATURA (°C)	100	150	200
C (X3)	H2SO4 (%P/P)	0,5	1	1,5
D (X4)	BIOMASA (%P/V)	1	1,5	2

Elaborador por: Autor

El desarrollo de este modelo multifactorial permite obtener la ecuación matemática que describe una superficie de respuesta, la cual relaciona la obtención de azúcares reductores con las variables manipuladas.

#### 4.3.2. REACTOR TIPO BATCH

Los experimentos fueron llevados a cabo en un reactor tipo batch totalmente hermético, las características de construcción se dan a conocer resumidamente en la tabla 4-9.



**Tabla 4-9:** Características generales del reactor tipo batch

<b>RECIPIENTE</b>	
	
Volumen Total	2000 ml
Diseño	Acero inoxidable 304
Materiales	<p>Recipiente: Acero Inoxidable 304</p> <p>Tapa: Acero Inoxidable 304</p> <p>Niquelina: Niquelina en forma de abrazadera de 2000W.</p> <p>Aislante térmico: ladrillo refractario, lana de vidrio.</p> <p>Estructura acero inoxidable.</p>
<b>DIMENSIONES DEL REACTOR</b>	
Dimensiones	L 30 cm X A 30 cm X H 35 cm
<b>TERMOREGULACION</b>	
Control	<p>Termostato y termocupla de 0 - 399°C,</p> <p>Precisión: +/- 1°C.</p> <p>Presión máxima 3000 Psi</p>
<b>SISTEMA DE CONTROL</b>	
<p>El sistema de control es digital para la temperatura. Termocupla. Válvula de seguridad de presión. Manómetro. Tensión Ac 220 V. Potencia: 2000 W. Conectividad USB. Compatible con Windows</p>	
<b>CONTROL MANUAL</b>	
La carga de muestra es discontinua y las condiciones de operación dependen del proceso a operar.	Para el manejo del reactor con aumento de presión y temperatura se sella el reactor y se procede al trabajo.

**Fuente:** Datos proporcionados por el constructor, Ing. Vinicio Astudillo

La temperatura máxima de trabajo en esta investigación está dada a los 200°C (650 Psi), por lo que el uso de este reactor en esas condiciones lo hace seguro además que se trabaja con una cantidad de biomasa no superior a 2g.

**Modo de operación:**

Previamente lista la mezcla de la solución a hidrolizar según el experimento correspondiente (biomasa/solución H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) se coloca en un vaso de precipitación de 1L y se introduce en el reactor, se procede a colocar la tapa y se ajustan los tornillos de seguridad, se programa en el tablero de control la temperatura correspondiente al experimento, una vez alcanzada la temperatura asignada automáticamente se apaga manteniendo estable la temperatura, por lo que el tiempo de reacción para determinado experimento inicia desde ese instante. Transcurrido el tiempo de reacción se enfría inmediatamente el reactor sumergiéndole en un tanque con agua fría, descendiendo la temperatura rápidamente, además que la presión baja totalmente. Recolectada la muestra total y enfriada hasta temperatura ambiente se trasvasa a un vaso más pequeño para proceder a estabilizar el pH entre (5-7), con una solución de NaOH al 30%, se filtra con *whatman 42*, y finalmente se puede almacenar las muestras hidrolizadas en refrigeración para las posteriores lecturas.

**4.3.3. LECTURA DE AZÚCARES REDUCTORES**

Realizado mediante espectroscopia por infrarrojo cercano *FTIR*.

Fundamento: es un tipo de espectroscopia vibracional, permite el análisis de las vibraciones moleculares, representa la medición de la longitud de onda y la intensidad de la absorción de luz infrarroja cercana, se extiende en un rango que va desde (700-2500) nm, permite cuantificar grupos funcionales orgánicos, principalmente O-H, N-H y C=O. La interacción de la energía con la materia obedece a la ley de *Lambert-Beer*, que establece que la absorbancia a cualquier longitud de onda, es proporcional al número o concentración de las moléculas absorbentes presentes en el camino que recorre la radiación, (Valenciaga & Oliveira, 2006).

El método presenta varias ventajas, es posible hacer análisis cualitativos y cuantitativos, con un mínimo de preparación de las muestras, es rápido, no es destructivo y no se necesita de reactivos químicos para las determinaciones. Frente a esto existen también desventajas que implica: altos costos de equipos, alta competencia del analista, además del tiempo necesario para generar una base de datos para tener ecuaciones de calibración robustas, (Zossi, Ruiz, & Sorol, 2010).

**Procedimiento para la preparación de la curva de calibración de glucosa (FTIR):** Es necesario que se prepare una solución patrón concentrada. Se prepara una solución al 50%, de la cual se preparan soluciones al (5, 10, 20, 30, 40) %.

**Procedimiento para la preparación de la curva de calibración de xilosa (FTIR):** Se prepara una solución concentrada al 20%, de la cual se preparan soluciones al (2, 4, 6, 8, 10, 15) %.

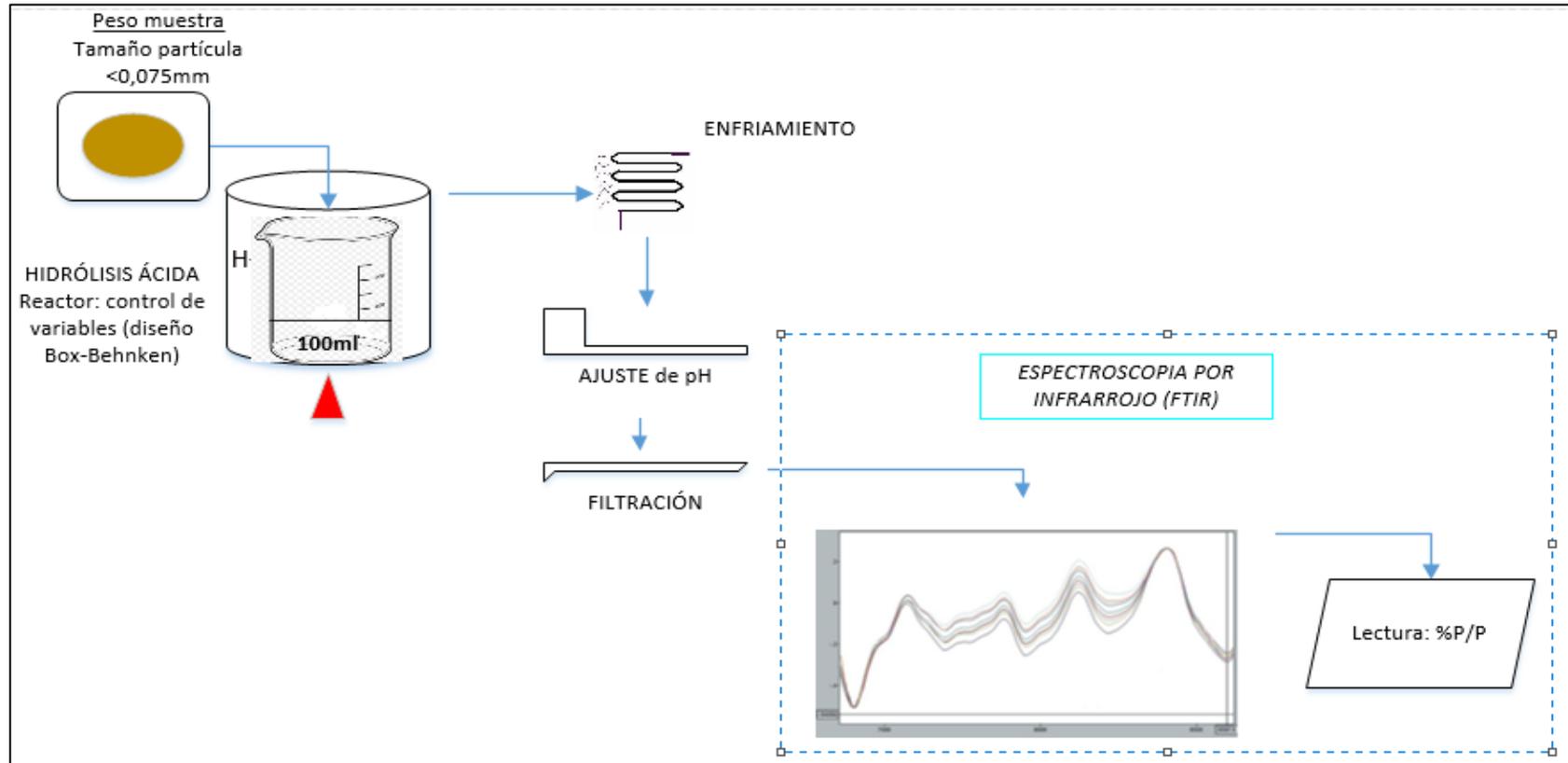
Para la glucosa y xilosa, el rango de concentraciones de los patrones se establece mediante investigación bibliográfica pues se ha encontrado que en un experimento con un diseño de superficie similar, se ha logrado obtener hasta el 31,9% de azúcares reductores, como es el caso de pretratamiento con hidrólisis ácida diluida para una variedad de bambú de la India, (Sindhu, Kuttiraja, & Pandey, 2014).

Se prepara una solución concentrada de glucosa y xilosa, 50% y 20% respectivamente, estimado a partir de investigación como es el caso de hidrólisis con agua en condiciones supercríticas de la biomasa de pino con catalizador HCl (0,05%), y en donde la xilosa representa menos del 20% del total de azúcares reductores, (Kim, Eom, & Lee, 2010).

Para ambos casos la colección del espectro se realiza en el equipo de marca *Thermo SCIENTIFIC, NICOLET iS5*, se realiza tres repeticiones para los límites inferior y superior. Es necesario que entre los límites exista diferencia significativa para que el equipo permita dar el visto bueno y poder calibrar.

**Procedimiento para la lectura de las muestras hidrolizadas:** La lectura es inmediata, se toma una pequeña cantidad de muestra del respectivo hidrolizado, se colecta el espectro, se archiva, posterior a ello se cuantifica con el método correspondiente (glucosa y xilosa), obteniendo la respuesta directamente en %peso.

### Procedimiento para la hidrólisis ácida de la cascarilla de arroz



**Figura 4-2:** Diagrama general de hidrólisis ácida y cuantificación de azúcares reductores  
**Elaborado por:** Autor

## 5. CAPÍTULO V.

### RESULTADOS Y ANÁLISIS DE DATOS

#### 5.1. MUESTREO

Mediante la matriz de priorización se estableció los cantones a muestrear, considerando los criterios: superficie sembrada, número de piladoras, rendimiento. Se muestran los resultados de esta calificación en las tablas (5-1; 5-2).

**Tabla 5-1:** Matriz de priorización para la provincia del Guayas

MATRIZ DE PRIORIZACIÓN		Superficie sembrada	Número de piladoras	Rendimiento	
PESOS (%)		46,67	13,33	40,00	
ELEMENTOS A PRIORIZAR					%
1	Colimes	12,50	13,33	42,86	24,75
2	Daule	56,25	33,33	42,86	47,84
3	Samborondón	31,25	53,33	14,29	27,41

Elaborado por: Autor

**Tabla 5-2:** Matriz de priorización para la provincia de Los Ríos

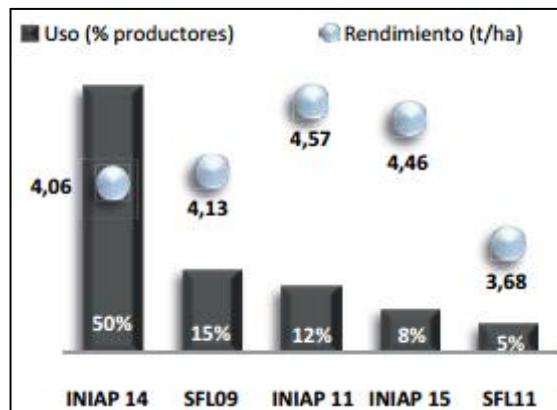
MATRIZ DE PRIORIZACIÓN		Superficie sembrada	Número de piladoras	Rendimiento	
PESOS (%)		46,67	13,33	40,00	
ELEMENTOS A PRIORIZAR					%
1	Vinces	28,57	33,33	25,00	27,78
2	Palenque	14,29	13,33	25,00	18,44
3	Babahoyo	57,14	53,33	50,00	53,78

Elaborado por: Autor

Se tomó una muestra representativa en los cantones seleccionados para ambas provincias, Guayas y Los Ríos, en el cantón Daule la toma de muestra se realizó en la piladora “Rey Arroz”, mientras que para el cantón Babahoyo la toma de muestra se realizó en la piladora “AGROGRULED” de los hermanos Ledesma, ambas piladoras son de primera categoría, es decir con una producción superior a los 20qq/hora. La toma específica de las muestras de cascarilla en las respectivas piladoras se dio a la salida de las tolvas que desechan la cascarilla, por lo que no existe contaminación por impurezas que no sean otras que del mismo arroz.

Datos tomados en el sitio indican que la variedad de arroz que se procesa corresponde al INIAP 14 y SFL-09 principalmente, aunque en poca cantidad se procesa también el INIAP 11 e INIAP 15, por lo que se puede corroborar estos datos con los que se han expuestos anteriormente o como los que se pueden apreciar en la siguiente gráfica.

### Semillas usadas en el Ecuador



**Figura 5-1:** Principales semillas utilizadas a nivel nacional  
**Fuente:** (MAGAP-CGSIN-DAPI, 2014)

La mezcla de la cascarilla de arroz para el análisis fue realizada de acuerdo a los porcentajes de cultivo que representa cada zona muestreada, establecido para un 1kg de muestra: Guayas (65,9%) y Los Ríos (27,8%), (MAGAP, 2014).

Por lo tanto, con el porcentaje que representan las dos provincias muestreadas, Guayas y Los Ríos (93,7%), y a la vez con la toma de muestras en piladoras de primera categoría que acogen la mayoría de arroz producido a nivel nacional, se

puede decir que la variedad de arroz procesada por ende el residuo de cascarilla de arroz generado y que se ha analizado en esta investigación representado en 1kg de muestra, corresponde a una distribución como se indica en la figura 5-1, donde la variedad INIAP 14 y SFL-09 representan el 65% de la totalidad y su diferencia 35% formados por la variedad INIAP 11, INIAP 15, SFL-11 y otras variedades.

## 5.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Resultados de la composición química promedio para la biomasa de cascarilla de arroz se muestra a continuación:

**Tabla 5-3:** Composición química de biomasa de cascarilla de arroz

COMPONENTE	% PESO
CELULOSA	45
HEMICELULOSA	11
LIGNINA	28
EXTRACTOS SOLUBLES	10,35
HUMEDAD	6,55
CENIZAS	16

Elaborado por: Autor

De los compuestos químicos principales, la biomasa de cascarilla de arroz presenta gran cantidad de celulosa comprendida en 45%, seguido de la lignina que de igual forma se encuentra en un 28% y finalmente la hemicelulosa que resulta ser el 11%, la cantidad de celulosa y hemicelulosa se muestra como un potencial fuente de carbono que puede ser aprovechada como fuente energética, el reto está en romper la cadena lignocelulósica por la cantidad significativa de lignina para tener acceso a los azúcares fermentables. Dentro de los sustancias extraíbles el porcentaje es bajo con un 10,35%, pero que de igual forma interfieren en el análisis químico, estos contribuyen al color, olor, durabilidad, adhesión, secado, decoloración y son principalmente aldehídos, cetonas, fenoles, ceras, glicéridos, ácidos alifáticos, (Rodríguez, García, & Díaz, 2013). El porcentaje de humedad es relativamente bajo, 6,55%, puesto que la toma de muestra es inmediata. En cuanto a la ceniza representa un 16%, parte que no puede ser hidrolizado.

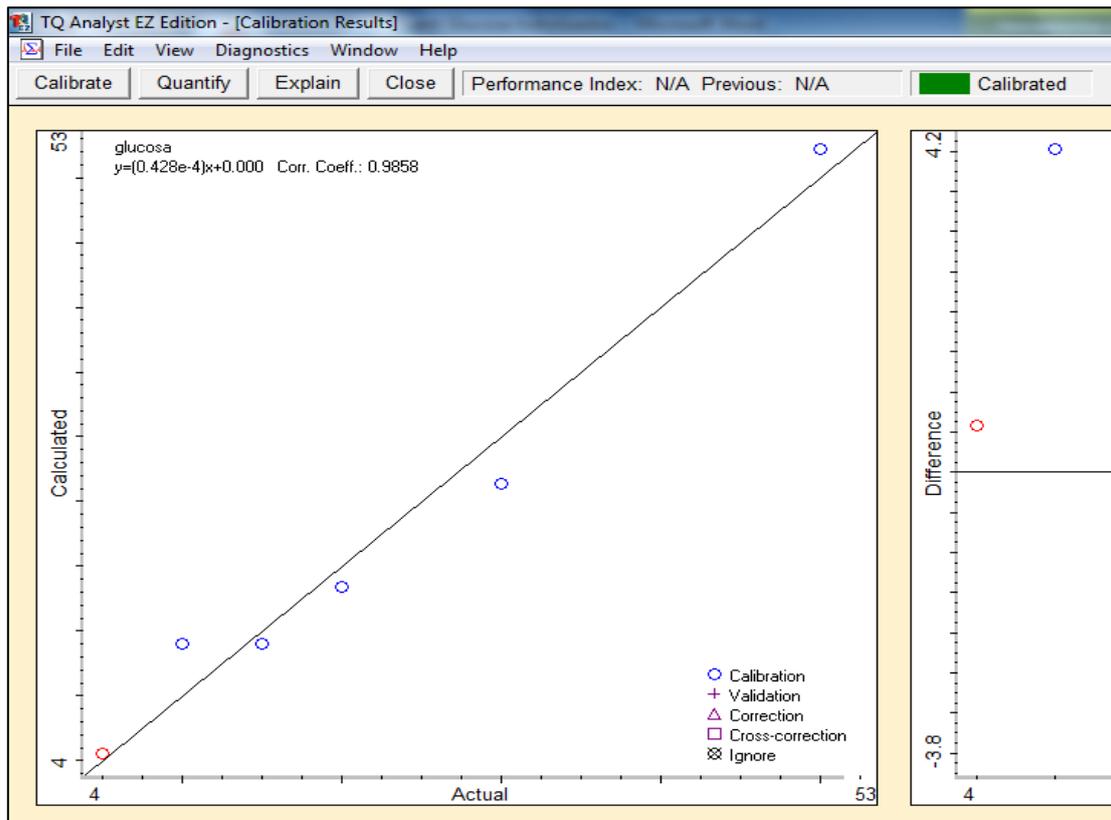
El análisis estructural y próximo de la cascarilla de arroz analizada difiere en cuanto a los resultados para celulosa, hemicelulosa y lignina que se ha determinado para la cascarilla de arroz a nivel mundial y colombiana, ver tabla (2-7, 2-8, 2-9), en el caso de la cascarilla colombiana se tiene una cantidad semejante en lo que es ceniza con un 17,89%. Estas diferencias indican que la composición química del arroz en su totalidad es propia para cada cultivo considerando su geografía.

### 5.3. HIDRÓLIS ÁCIDA

#### 5.3.1. CURVA DE CALIBRACIÓN DE LA GLUCOSA

Se obtiene la curva de calibración para glucosa, con un coeficiente de correlación  $R^2=0,9858$ , en el programa *TQ Analyst EZ Edition*.

**Curva de calibración para Glucosa**



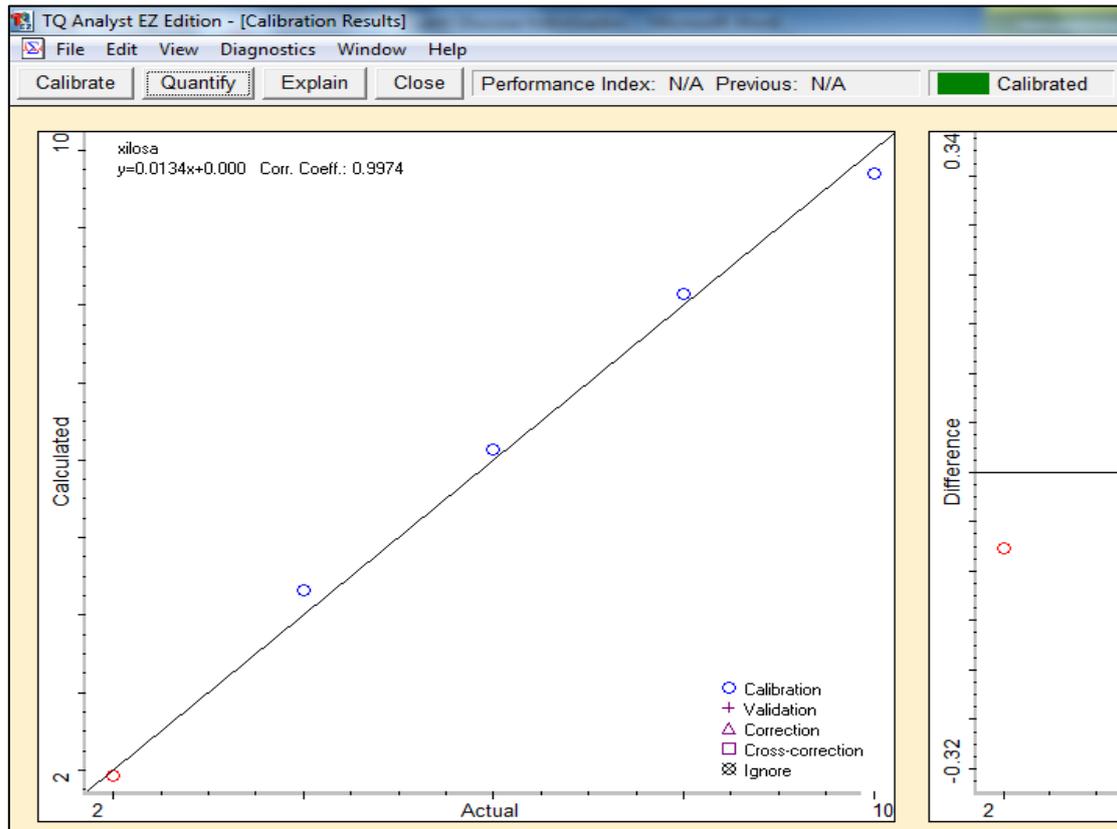
**Figura 5-2:** Curva de calibración de la glucosa  
**Elaborado por:** Autor

El mejoramiento del coeficiente depende de las destrezas del analista, un punto muy importante al trabajar con metodología IR por su extremada sensibilidad.

### 5.3.2. CURVA DE CALIBRACIÓN DE LA XILOSA

En el método para la xilosa se obtuvo un coeficiente de determinación ( $R^2=0,9974$ ).

#### Curva de calibración para Xilosa



**Figura 5-3:** Curva de calibración de xilosa  
Elaborado por: Autor

### 5.3.3. MATRIZ DE DISEÑO EXPERIMENTAL BOX BEHNKEN- VARIABLE DE RESPUESTA

La matriz estándar generada por el programa *statgraphic* permitió evaluar 27 corridas experimentales llevadas a cabo a tres niveles, con una réplica, dispuesto tres puntos centrales al final, anexo a ello la respuesta en % peso de glucosa y xilosa, proveniente de la celulosa y hemicelulosa respectivamente.

**Tabla 5-4:** Efecto de los diferentes parámetros del proceso para azúcares reductores

BLOQUE	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%P/P)	Biomasa (%P/P)	Glucosa (%P/P)	Xilosa (%P/P)	Azúc. Reduc. (%P/P)
1	5	100	1	1,5	27,00	0,00	27,00
2	15	100	1	1,5	28,32	2,67	30,99
3	5	200	1	1,5	14,20	2,56	16,76
4	15	200	1	1,5	22,56	2,56	25,12
5	10	150	0,5	1	12,80	0,52	13,31
6	10	150	1,5	1	11,74	3,78	15,51
7	10	150	0,5	2	15,80	0,06	15,86
8	10	150	1,5	2	9,99	2,41	12,40
9	5	150	1	1	19,29	1,08	20,37
10	15	150	1	1	19,93	0,97	20,90
11	5	150	1	2	22,20	1,15	23,36
12	15	150	1	2	26,45	1,05	27,49
13	10	100	0,5	1,5	37,58	0,51	38,09
14	10	200	0,5	1,5	33,25	0,77	34,02
15	10	100	1,5	1,5	24,81	4,17	28,98
16	10	200	1,5	1,5	23,92	0,88	24,80
17	5	150	0,5	1,5	36,21	1,59	37,80
18	15	150	0,5	1,5	43,94	1,30	45,24
19	5	150	1,5	1,5	41,38	3,52	44,91
20	15	150	1,5	1,5	38,60	4,15	42,75
21	10	100	1	1	38,80	2,59	41,38
22	10	200	1	1	38,35	2,67	41,02
23	10	100	1	2	31,75	3,04	34,79
24	10	200	1	2	30,01	2,53	32,53
25	10	150	1	1,5	49,84	2,14	51,98
26	10	150	1	1,5	54,31	2,33	56,64
27	10	150	1	1,5	54,19	2,31	56,50

Elaborado por: Autor

La tabla 5-4 muestra las 27 diferentes combinaciones para un diseño *Box-Behnken*, no aleatorio.

El efecto de los diferentes parámetros del proceso con hidrólisis ácida en las 27 corridas experimentales resulta ser el mejor para azúcares reductores en condiciones: 10 minutos; 150 °C; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1%; biomasa al 1,5%, correspondiente a un punto central (experimento 26).

Es posible observar de manera general que los mejores resultados se encuentran en los experimentos ejecutados a 150°C, de esto se procede a optimizar el proceso para buscar las mejores condiciones en donde el punto óptimo indicará el entorno más conveniente a evaluar.

### 5.3.4. OPTIMIZACIÓN DE AZÚCARES REDUCTORES

#### 5.3.4.1. CONDICIONES ÓPTIMAS DEL PROCESO

El diseño experimental y el porcentaje de azúcares reductores se muestran en la tabla 5-4. Se procedió a analizar los datos mediante el *software Statgraphic Centurión XVI*.

Maximizando azúcares reductores se obtiene:

**Tabla 5-5:** Optimización de azúcares reductores

Valor óptimo: 0,55g azúc. red/g biomasa seca				
Codificación	Factor	Bajo	Alto	Óptimo
A	Tiempo	5	15	10,41
B	Temperatura	100	200	144,37
C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	1,5	0,97
D	Biomasa	1	2	1,49

Elaborado por: Autor

Con la codificación respectiva para cada variable independiente, se explica el valor exacto del óptimo para cada variable entre los dos niveles máximo y mínimo, para obtener satisfactoriamente el máximo porcentaje de azúcares calculado, que prácticamente se ubica cerca del nivel medio.

#### 5.3.4.2. COEFICIENTE DE REGRESIÓN PARA AZÚCARES REDUCTORES-ECUACIÓN MATEMÁTICA

Corresponde al valor numérico que toma la ecuación de regresión para cada término expuesto.

La expresión matemática del modelo ajustado a los datos, con una réplica, que representa el porcentaje de azúcares reductores se muestra en la siguiente ecuación polinomial:

$$\text{Azúcares Reductores} = -296,023 + 9,06233*A + 1,05843*B + 113,878*C + 230,6*D - 0,446317*A^2 + 0,00437*A*B - 0,96*A*C + 0,36*A*D - 0,00382367*B^2 - 49,1417*C^2 - 5,66*C*D - 76,5167*D^2.$$

Esta ecuación es la que modela el proceso de obtención de azúcares reductores. El modelo ajustado indicará la dirección en la cual la respuesta se aproxima más rápidamente al óptimo, la misma puede describir una superficie de respuesta.

### 5.3.4.3. ANÁLISIS DE VARIANZA

En el análisis de varianza (ANOVA), la tabla particiona la variabilidad de azúcares reductores en piezas separadas para cada uno de los efectos, variables independientes e interacciones. Es considerado significativo aquella fuente de variación cuyo *p-value* sea menor al nivel de significación fijado, para este caso con una probabilidad ( $p < 0,05$ ), con un nivel de confianza del 95,0%.

**Tabla 5-6:** Análisis de varianza para azúcares reductores

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo	82,8074	1	82,8074	82,81	0,0000
B:Temperatura	121,32	1	121,32	121,32	0,0000
C:H2SO4	37,3501	1	37,3501	37,35	0,0000
D:Biomasa	6,1206	1	6,1206	6,12	0,0134
AA	1327,99	1	1327,99	1327,99	0,0000
AB	9,54845	1	9,54845	9,55	0,0020
AC	46,08	1	46,08	46,08	0,0000
AD	6,48	1	6,48	6,48	0,0109
BB	974,695	1	974,695	974,70	0,0000
CC	1609,94	1	1609,94	1609,94	0,0000
CD	16,0178	1	16,0178	16,02	0,0001
DD	3903,2	1	3903,2	3903,20	0,0000
Bloques	3185,1	5	637,021	637,02	0,0000
Error total	616,263	36	17,1184	17,12	0,0000
Sigma externa			1,0		
Total (corr.)	8603,6	53			

Elaborado por: Autor

En cuanto al coeficiente de determinación, para este modelo se ha logrado tener como máximo  $R^2=92,86\%$  y  $R^2_{ajus}=89,19\%$ . El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) es una medida descriptiva que permite evaluar la bondad de ajuste del modelo a los datos, ya que mide la capacidad predictiva del modelo ajustado, y el  $R^2$ ajustado tiene estrecha relación con los grados de libertad asociados a la suma de cuadrados residual (errores de predicción) y los grados de libertad total. (Juan, Luis, & Luis, s.f.).

Los valores correspondientes a  $R^2$  y  $R^2_{ajus}$  pueden explicarse a partir de las siguientes consideraciones.

- Si  $R^2=R^2_{ajus}$ , se da cuando en la prueba de significación de los coeficientes indica que no hay efecto significativo de los factores independientes ni de las interacciones, siendo el modelo final  $y=b_0$ , donde  $b_0$  es el valor medio de las respuestas experimentales. Por lo tanto en la práctica casi siempre  $R^2>R^2_{ajus}$ , (Juan, Luis, & Luis, s.f.).
- $R^2$  es una función no decreciente, es decir a medida que aumenta el número de variables regresoras (independientes)  $R^2$  aumenta, (Martínez E. , s.f.). El aumento de  $R^2$  con el aumento de variables es una desventaja ya que podría permanecer igual pero se incrementa, el  $R^2$  más alto se obtiene sencillamente incluyendo todas las variables disponibles, pero la mejor ecuación de regresión no necesariamente utiliza todas las variables que se dispone, por lo que la mejor comparación de diferentes ecuaciones de regresión se logra mejor con el coeficiente ajustado para el número de variables ( $k$ ) y para el tamaño de la muestra ( $n$ ), (Pearson Education, 2004).

**Fórmula 5-1:** Coeficiente de determinación ajustado:

$$R^2_{ajus} = 1 - \left( \frac{n-1}{n-(k+1)} \right) * (1 - R^2)$$

**Fuente:** (Pearson Education, 2004)

Con efectos significativos de los factores independientes o interacciones  $R^2>R^2_{ajus}$ .

En la tabla 5-6, se ha eliminado dos efectos no significativos, para mejorar el coeficiente de determinación. Se observa que los efectos tanto lineales como cuadráticos tienen significancia para un nivel de confianza del 95%, por lo que el modelo aplicado explica en un 92,86% el efecto de la variabilidad en la generación de azúcares reductores en relación a las variables independientes. Analizando las variables independientes y a pesar de que todas son significativas en la prueba de significancia ( $p < 0,05$ ), la temperatura es la variable más influyente, como indica el valor de razón  $-F$ .

Se ha realizado la prueba de hipótesis sobre la igualdad de medias para azúcares reductores, en este caso usando el modelo lineal.

**Fórmula 5-2:** Ecuación de modelo lineal

$$Y_{ijklm} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + \delta_l + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha\gamma)_{ik} + (\alpha\delta)_{il} + (\beta\gamma)_{jk} + (\beta\delta)_{jl} + (\gamma\delta)_{kl} + (\alpha\beta\gamma)_{ijk} + (\alpha\beta\delta)_{ijl} + (\alpha\gamma\delta)_{ikl} + (\beta\gamma\delta)_{jkl} + (\alpha\beta\gamma\delta)_{ijkl} + \rho_m + \varepsilon_{ijklm}$$

**Fuente:** (UDLAP, s.f.)

*Hipótesis nula ( $H_0$ ):  $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_k$*

*Hipótesis alternativa ( $H_a$ ): Por lo menos una media es diferente*

En la validación de la hipótesis, se necesita relacionar dos valores  $P$  y  $\alpha$ , el valor de  $P$  corresponde a los valores dados en el análisis de varianza para las variables principales e interacciones, mientras que  $\alpha = 0,05$ , establecido para un nivel de confianza del 95%. Donde, si  $\alpha > P$ , se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alterna.

Se puede observar en la tabla ANOVA, que se rechaza la hipótesis nula para los efectos principales y también en las interacciones, pues todas cumplen con la condición establecida. Se acepta que si hay cambios en el proceso al haber diferencia entre todos los tratamientos.

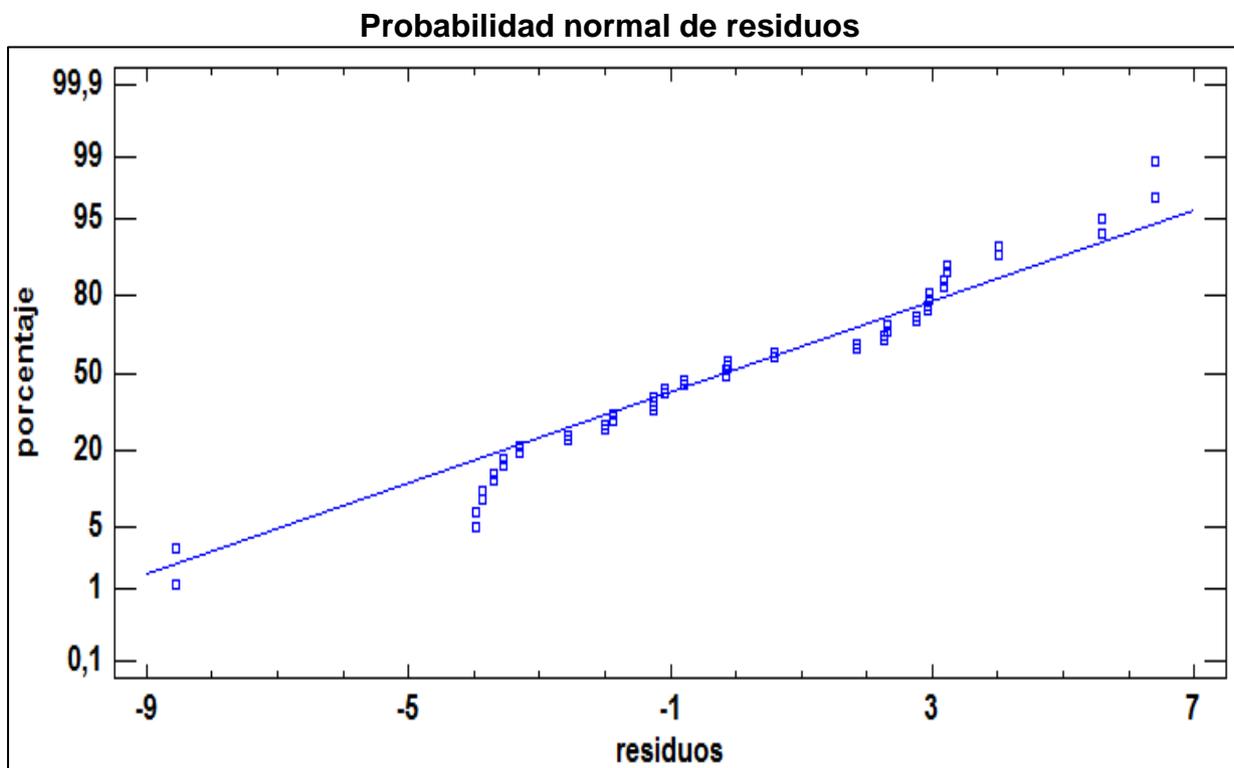
Si se desea obtener un valor mayor de  $R^2$  es importante disminuir los errores experimentales, esto se logra primero ubicando el entorno donde se tuvo la mejor respuesta, y realizando un mayor número de experimentos dentro de esta región.

Para la validación y verificación de la hipótesis es necesario hacer un análisis de los residuos (errores), esto comprende analizar dos gráficas:

- Prueba de normalidad de errores
- Prueba de independencia de errores

#### 5.3.4.4. PRUEBA DE NORMALIDAD DE ERRORES

El error asociado a la experimentación debe tener una distribución normal.

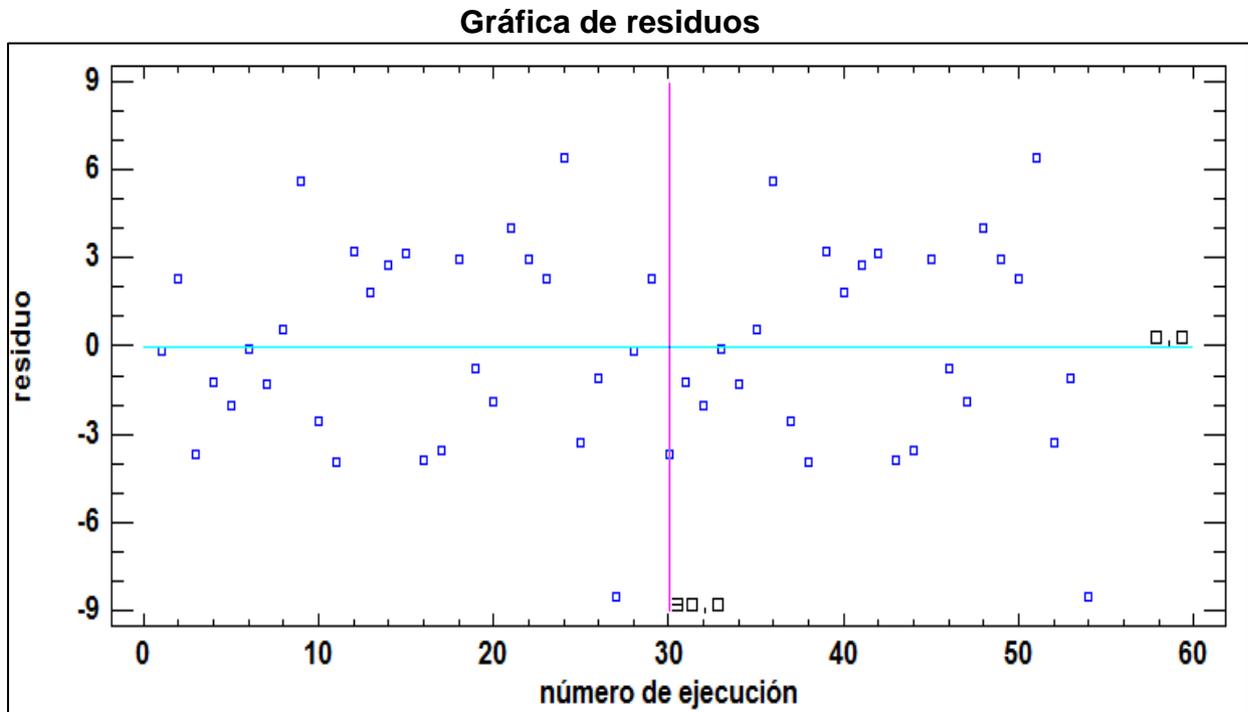


**Figura 5-4:** Gráfica de Probabilidad Normal para Residuos  
Elaborado por: Autor

Se observa que la distribución de los residuos se ajusta la mayoría a la recta. Por lo tanto el error proviene de una distribución normal.

### 5.3.4.5. PRUEBA DE INDEPENDENCIA DE ERRORES

Los errores deben ser independientes, no debe existir algún patrón de tendencia.



**Figura 5-5:** Residuos para azúcares reductores  
Elaborado por: Autor

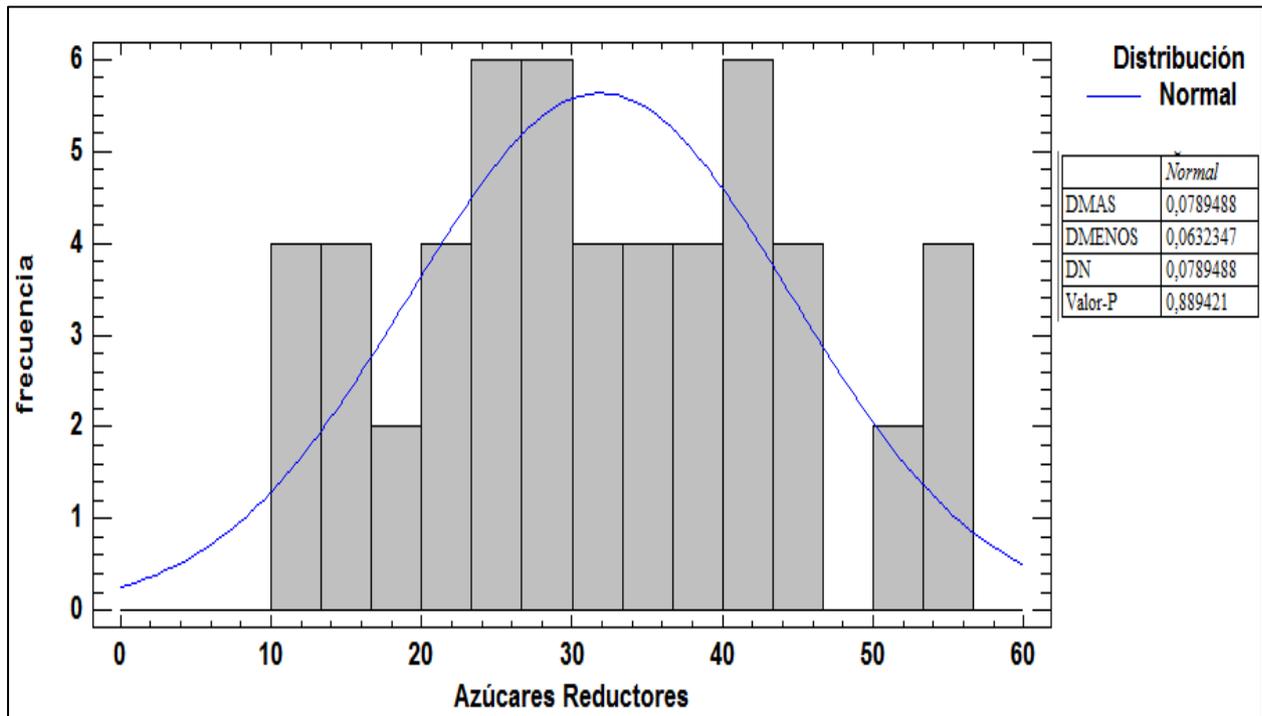
No existen errores sistemáticos al no haber patrón en la distribución de los datos, ya que se distribuyen aleatoriamente. La figura 5-5, muestra el análisis con una réplica.

Otras gráficas de interés se analizarán a continuación:

### 5.3.4.1. PRUEBAS DE BONDAD DE AJUSTE

Muestra los resultados de diversas pruebas realizadas para determinar si la variable de respuesta (azúcares reductores) puede modelarse adecuadamente con una distribución normal.

### Histograma de normalidad para Azú. Red.



**Figura 5-6:** Histograma para azúcares reductores  
Elaborado por: Autor

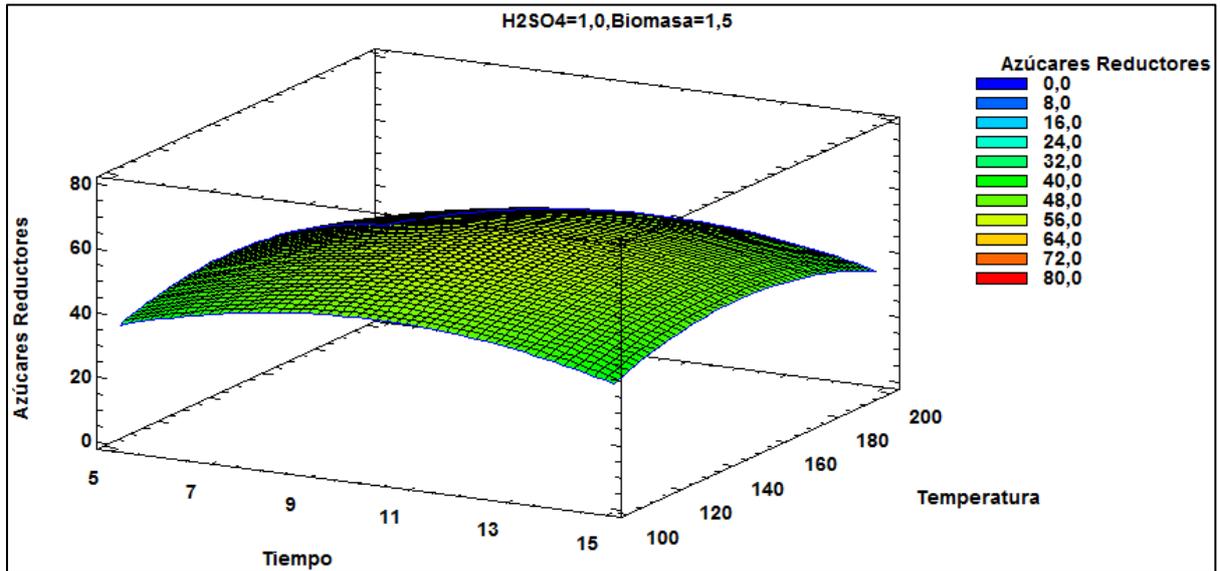
En esta prueba que determina la bondad de ajuste, debido a que el valor-P más pequeño, ( $p\text{-value} > 0,05$ ), de las pruebas realizadas es mayor a 0,05, no se puede rechazar la idea de que Azúcares Reductores proviene de una distribución normal con 95% de confianza.

#### **5.3.4.2. SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA AZÚCARES REDUCTORES**

Descrita por la ecuación matemática que modela al proceso, y en donde se ubica el óptimo para azúcares reductores.



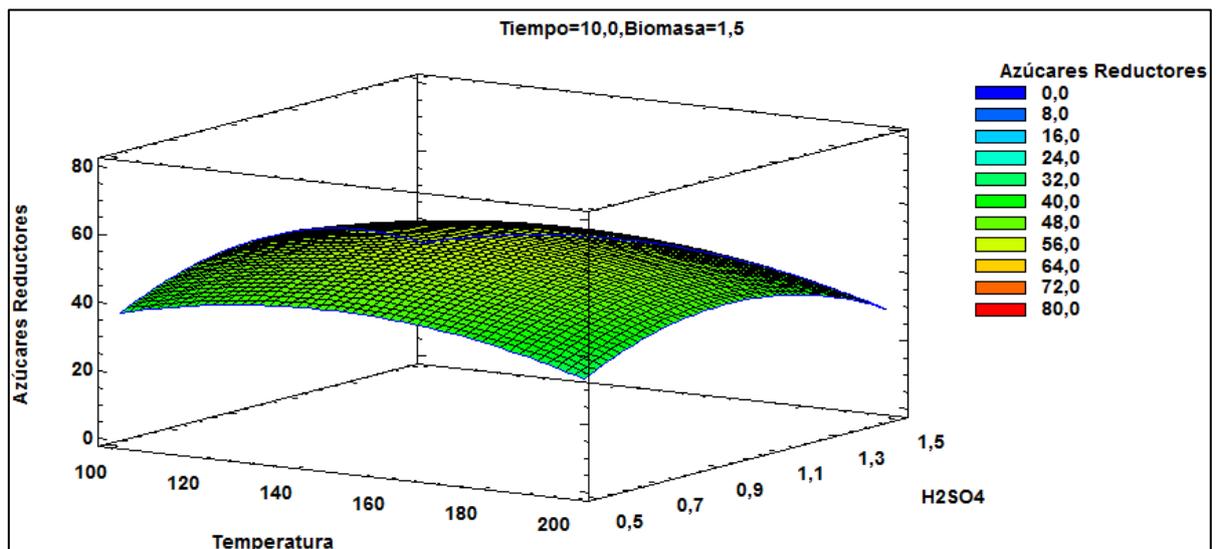
### Superficie de respuesta Azúc. Red. (Tiempo vs Temperatura)



**Figura 5-7:** Superficie de respuesta estimada para azúcares reductores, tiempo-temperatura  
**Elaborado por:** Autor

La figura 5-7, presenta una superficie de respuesta con centro del sistema dentro de la región estudiada. Se observa claramente el entorno donde mayor concentración de azúcares reductores se produce, se analiza el comportamiento de azúcares reductores cuando varía el tiempo y la temperatura. En la figura 5-8, se observa una superficie de respuesta que relaciona la concentración de ácido con la temperatura.

### Superficie de respuesta Azúc. Red. (Temperatura vs H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



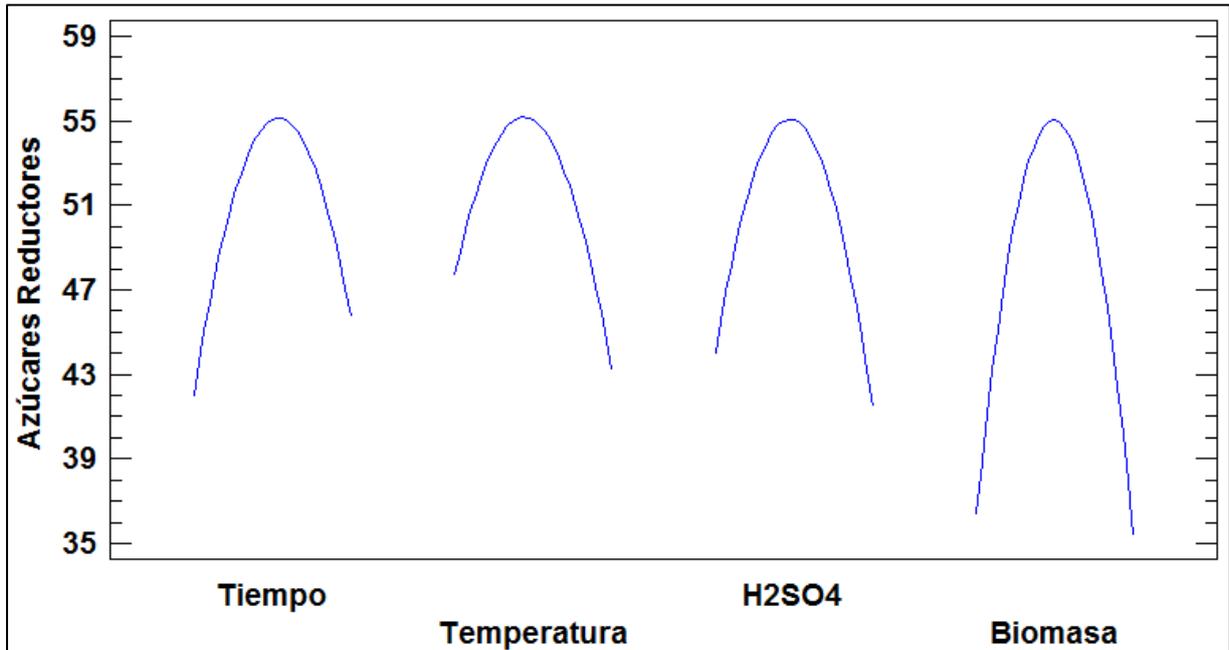
**Figura 5-8:** Superficie de respuesta estimada para azúcares reductores, temperatura-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
**Elaborado por:** Autor

Ambas figuras expuestas presentan una superficie bien parecida, debido a que el óptimo para azúcares reductores se ubica cerca de los niveles medios dados por el máximo y mínimo para cada variable planteada en este estudio.

### **5.3.4.3. EFECTOS PRINCIPALES PARA AZÚCARES REDUCTORES**

Con el diagrama de efectos principales se puede ver el comportamiento de cada una de las variables respecto al porcentaje de azúcares reductores, comprendiendo un análisis únicamente de las variables independientes sin interacciones.

**Gráfica de efectos principales para azúcares reductores**

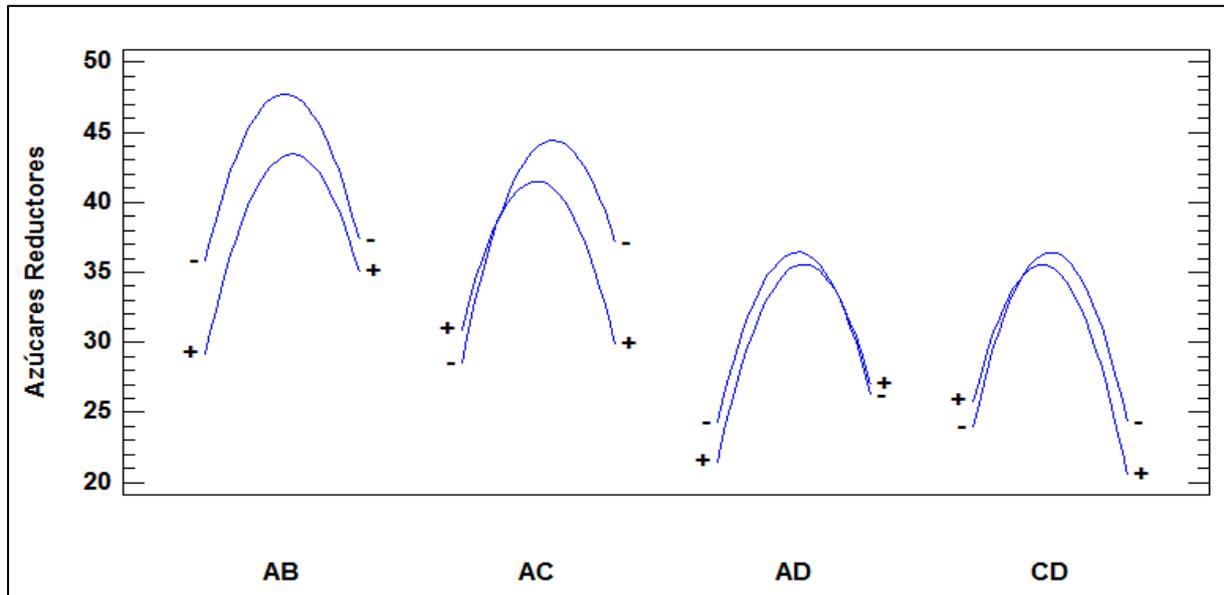


**Figura 5-9:** Efectos principales para azúcares reductores  
Elaborado por: Autor

La mejor respuesta para azúcares reductores se establece aproximadamente en los rangos medios de la región experimental. Los puntos óptimos exactos para cada variable fueron expuestos anteriormente.

Ilustrando de otra manera, se puede observar algunas interacciones y su comportamiento frente a azúcares reductores.

### Gráfica de interacciones para azúcares reductores



**Figura 5-10:** Interacción para azúcares reductores  
Elaborado por: Autor

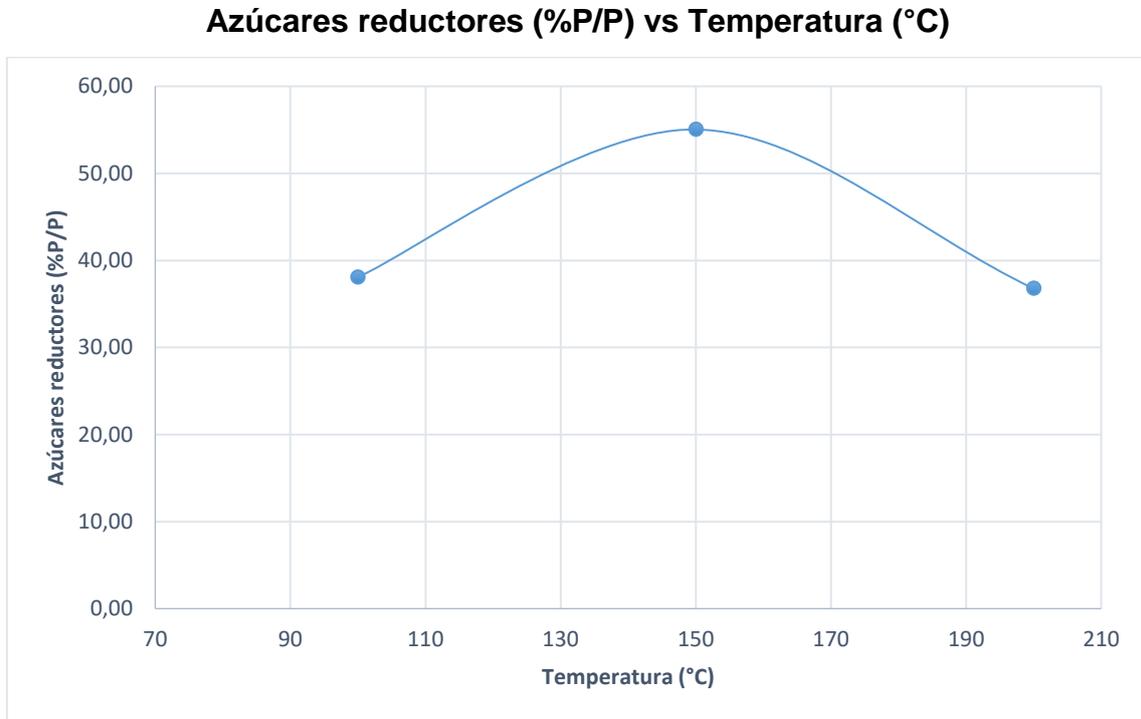
Existe interacción entre algunos efectos, para el efecto AB no existe interacción. Al ser todos estos efectos significativos o que influyen en tal grado en el proceso, se observa la mayor influencia para el efecto AB (tiempo y temperatura).

#### 5.3.5. FORMACIÓN DE AZÚCARES REDUCTORES

Este análisis permitirá ver únicamente como se producen los azúcares reductores en función de la temperatura, evaluando la matriz experimental (tabla 5-4). Para esto, se considera el punto óptimo para azúcares reductores, del cual se determinó que las condiciones óptimas del proceso se ubican cerca de los niveles centrales.

Entonces, se tomaron tres promedios de azúcares reductores % peso, expuesto en la matriz estándar, a diferentes temperaturas (100, 150, 200) °C para poder realizar la gráfica (Azúc. Red. Vs temperatura). Las mejores respuestas en la matriz estándar están en condiciones (10min, 150°C, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1%, biomasa 1,5%). Los datos tomados para la gráfica están en las mismas condiciones en cuanto a tiempo y % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para

la biomasa fue necesario interpolar valores tomando en cuenta que en el proceso influye muy poco.



**Figura 5-11:** Formación de azúcares reductores en función de la temperatura  
**Elaborado por:** Autor

El tratamiento de estos datos permite estimar la producción significativa de azúcares reductores y su posterior degradación, en función de la temperatura. Analizando los tres puntos de estudio, se observa que después de los 150°C que es el óptimo, empieza a descender la concentración de estos azúcares. Este ejemplo explica que hasta cierto punto existirá la posibilidad de tener la máxima conversión a monosacáridos, tras esto empieza la degradación dando o formando compuestos inhibidores, tales como furfural y HMF, a partir de la xilosa y glucosa, respectivamente, para la producción de etanol. Según algunos autores, el pretratamiento ácido es más conveniente y más atractivo para la producción de metano, ya que en este proceso se puede manejar de mejor manera los compuestos solubles de la lignina o inhibidores (Zeeman, 2009). Sin embargo, para la producción de etanol también es atractivo al trabajar con hidrólisis ácida diluida.

### 5.3.6. ANÁLISIS DE CARBONO ORGÁNICO DISUELTU (DOC) EN LAS MUESTRAS LÍQUIDAS-SEVERITY FACTOR

La determinación del DOC se realizó para algunas muestras hidrolizadas con la finalidad de poder representar en una gráfica lo que ocurre a diferentes temperaturas. Las muestras se pasaron a través de un filtro de 0,45 micras para retener partículas en suspensión, luego se inyectó en el equipo para proceder a la incineración catalítica. El grado de solubilización ( $f$ ) del sustrato sólido fue calculado como la conversión de carbono insoluble a carbón soluble. El grado de solubilización se representa en la siguiente fórmula:

**Fórmula 5-3:** Grado de solubilización

$$f = \frac{\text{DOC}}{\text{TOC}_{\text{in}}}$$

**Fuente:** (Rogalinski, Ingram, & Brunner, 2008)

Dónde, DOC representa el carbono soluble a la salida y TOC<sub>in</sub> denota el carbón insoluble a la entrada del reactor.

El factor de severidad (*severity factor*), permite medir la intensidad del tratamiento de hidrólisis ácida, combinando dos variables, tiempo y temperatura. Fue definido por Overend y Chornet, y se expresa de la siguiente manera:

**Fórmula 5-4:** Severity Factor (log Ro)

$$\log(Ro) = \log\left(t \exp\left(\frac{T - T_r}{14,75}\right)\right)$$

**Fuente:** (Barbanera, Buratti, & Cotana, 2014)

Donde el  $t$  (min) es el tiempo de residencia,  $T$  es la temperatura de reacción,  $T_r$  es la temperatura base (100°C), y el valor de 14,75 es una constante suponiendo que todo el proceso es hidrolítico, (Barbanera, Buratti, & Cotana, 2014). Haciendo mención a lo anterior tenemos;

**Tabla 5-7:** Grado de solubilidad (f) para algunas muestras hidrolizadas

#Muestra	PPM (FD 100)	DOC (P/P)	Celulosa + Hemicelulosa TOC in	f
1	2773,1	0,27731	0,56	0,50
2	3070,1	0,30701	0,56	0,55
3	2367,8	0,23678	0,56	0,42
4	2678,6	0,26786	0,56	0,48
6	2566,9	0,25669	0,56	0,46
7	4750,8	0,47508	0,56	0,85
15	3203	0,3203	0,56	0,57
17	4141,6	0,41416	0,56	0,74
18	4025,7	0,40257	0,56	0,72

**Elaborado por:** Autor

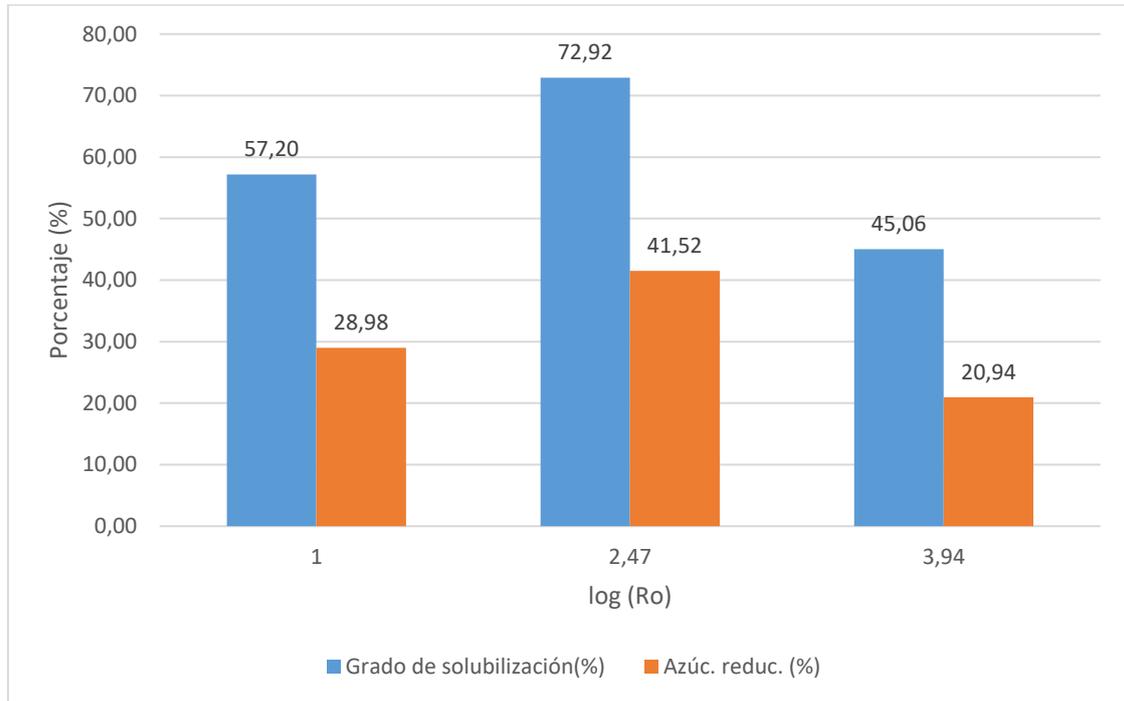
**Tabla 5-8:** Severity factor a diferentes temperaturas con tiempo constante

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Severity Factor
10	100	1
10	150	2,47
10	200	3,94

**Elaborado por:** Autor

En la tabla 5-7 se ha calculado el grado de solubilidad para algunas muestras, para efecto de análisis. También se calculó el severity factor, tabla 5-8, manteniendo el tiempo estable y haciendo variar la temperatura de reacción.

**Gráfica para análisis de tres parámetros (grado de solubilización, severity factor, azúcares reductores)**



**Figura 5-12:** Grado de solubilización-Porcentaje de azúcar reductor-Severity factor  
**Elaborado por:** Autor

La combinación de tres parámetros, grado de solubilización ( $f$ ), porcentaje de azúcares reductores y *severity factor*, permitieron analizar la efectividad del tratamiento de hidrólisis ácida dado a la biomasa de cascarilla de arroz, siendo este positivo. Con un severity factor de 2,47 correspondiente a 10 min y 150°C, se obtiene los porcentajes más altos de azúcares reductores y grado de solubilidad, datos que se cumplen para las condiciones óptimas del proceso. En cuanto al grado de solubilidad se consigue un porcentaje alto (72,72%). La alta solubilidad se debe a la ruptura de los enlaces glucosídicos de las fracciones de celulosa y hemicelulosa con el incremento de la temperatura hasta cierto punto, antes de que inicie la formación de productos secundarios o inhibidores.

#### 5.4. CUANTIFICACIÓN TEÓRICA DEL POTENCIAL ENERGÉTICO DE LOS AZÚCARES REDUCTORES DE LA CASCARILLA DE ARROZ

La determinación se realizó en base a artículos científicos publicados, del cual se cita como dato el porcentaje de conversión de azúcares reductores a etanol anhidro, y posterior a ello su equivalencia en Toneladas Equivalentes de Petróleo (TEP).

Se considera otros datos que se han expuesto en esta investigación, como la cantidad de arroz en cáscara (Tn/año) y el porcentaje de residuos.

**Tabla 5-9:** Producción arroz y residuos generados (Tn/año)

Total de arroz en cáscara (Tn/año)	1594678
Total residuo (Tn/año)	2106695,86
Total cascarilla (Tn/año)	350829,16

**Elaborado por:** Autor **Fuente:** (MAGAP, 2014), (Instituto Nacional de Preinversión, Ecuador, 2014)

En la tabla anterior el total de residuo está formado por residuos de campo y de procesamiento, para esta investigación se consideró evaluar el potencial energético considerando únicamente los residuos de procesamiento (cascarilla de arroz) que viene representado por el 22% del total de arroz pilado.

Respecto a la cascarilla de arroz es importante mencionar que el manejo del residual total generado al año y su disposición final, según el MAGAP, el 35% del mismo es usado por la industria florícola y criaderos de animales, mientras que el restante, es decir el 65% no tiene utilidad, por lo que se procede a la quema y al depósito en terrenos aislados o carreteras, (Urquiza, Acero, & Rodríguez, 200x).

En cuanto al etanol anhidro, mediante destilación extractiva algunos investigadores han podido obtener 0,46g etanol anhidro / g azúcar reductor (99,6% de riqueza), con un rendimiento máximo teórico de 89,78%, (Albarracín & Jaramillo, 2015).

La cuantificación de etanol anhidro se realiza en base a la glucosa ya que es el azúcar fermentable.

La cantidad en litros de etanol anhidro a partir de cascarilla de arroz fue calculada e interpretada en términos energéticos tanto en TEP como en MW, se exponen en la tabla 5-10. Para esta determinación se considera que:

1Tn bioetanol equivale a 0,64TEP y 1 TEP equivale a 11,6 MWh de energía, (Scarpellini & Fondevila, 2013).

**Tabla 5-10:** Cuantificación teórica del potencial energético de los azúcares reductores de la biomasa de cascarilla de arroz

g etanol anhidro/g biomasa cascarilla	0,25
Millones de litros etanol anhidro/año	98,5
TEP	50444
MW (neto)	56,77
MW (aprovechable)	37

**Elaborado por:** Autor

Considerando lo anterior, el cálculo del potencial energético se puede expresar tanto en valores netos (100% de residuo) como aprovechables (65% de residuo).

La potencia neta de una planta térmica para la generación de energía eléctrica corresponde a 56,7MW, mientras que la potencia aprovechable es igual a 37MW. Ambas potencias fueron calculadas tomando en cuenta que si en un caldero se quema un combustible en este caso etanol anhidro para la generación de vapor, la eficiencia para el ciclo de potencia es del 85%, cumpliéndose un Ciclo Orgánico de Rankine (ORC), (Gómez, Hernández, Ochoa, & Yurrita, 2011).

Del proceso técnico evaluado para la generación de energía eléctrica en una central térmica, tanto la potencia aprovechable como la potencia neta se establece en un rango (37-56,7) MW siendo significativa y puede ser comparada con potencias instaladas en diferentes centrales hidroeléctricas y otros proyectos que trabajan en el Ecuador, resultando ser en algunos casos mucho mayor, por ejemplo en las que se cita a continuación:

**Tabla 5-11:** Potencias instaladas para diferentes proyectos en el Ecuador

Proyecto	Ubicación	Potencia (MW)
Hidroeléctrica Ocaña	Cañar	26
Hidroeléctrica Quijos	Napo	50
Hidroeléctrica Manduriacu	Quito-Imbabura	65
Parque eólico Villonaco	Loja	16,5

**Elaborado por:** Autor **Fuente:** (CELEC, 2015), (Ministerio de Electricidad y Energía Renovable, s.f.)

El potencial energético de la cascarilla de arroz para los próximos años puede aumentar significativamente. Actualmente el INIAP se encuentra desarrollando nuevas variedades de arroz con mejores rendimientos por hectárea, con estos programas productivos en el Ecuador la producción de arroz pudiese duplicarse, como es el caso con la nueva variedad de arroz presentada INIAP cristalino, (INIAP, 2016).

Teóricamente, considerando valores netos, es significativo el volumen en litros de etanol anhidro producido por año a partir de la cascarilla de arroz (98,5 millones de litros/año), pero se debe considerar que en el futuro formará solo una parte del total de bioetanol que se pretende producir en el Ecuador a partir de diferentes biomásas y en donde la caña azucarera seguirá siendo la principal fuente, pues actualmente se estima que hay una producción de 150 mil litros de bioetanol/día a partir de la misma, se pretende alcanzar para el 2020 los 800 millones de litros de bioetanol/año, (Albarracín & Jaramillo, 2015).

## 6. CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 6.1. CONCLUSIONES

El muestreo de la cascarilla de arroz permitió estimar cualitativamente las variedades dominantes de arroz para el análisis, cuantitativamente el porcentaje de estos se estableció en relación a la distribución dada por el MAGAP. La cascarilla de arroz analizada corresponde principalmente a las variedades INIAP 14 y SFL-09, representando el 65% de la mezcla total, la diferencia del 35% está formado por INIAP 11, INIAP 15, SFL-11 y otras variedades.

Existe una fuente potencial de carbono contenido en la celulosa y hemicelulosa proveniente de la cascarilla de arroz analizada (celulosa + hemicelulosa=56%), además de otros compuestos orgánicos de bajo peso molecular contenidos en los extractos solubles (10,35%). Todo este potencial puede ser usado con fines de uso energético. La cantidad de cenizas (16%) fue considerada para el cálculo exacto de los azúcares reductores, pues esta parte no es hidrolizable.

El uso de un reactor tipo *batch* totalmente hermético, trabajando a una temperatura máxima de 200°C (650 Psi), hizo posible obtener mejores resultados en cuanto a rendimiento de azúcares reductores comparado con otras investigaciones que han aplicado un diseño de superficie de respuesta similar, como es el caso de la hidrólisis ácida de una variedad de bambú de la india reacción dada en una autoclave de laboratorio a 121°C (15psi).

La hidrólisis ácida y las posteriores lecturas, permitieron encontrar las condiciones óptimas del proceso para obtener el máximo de azúcares (0,55g azu.red/g biomasa) con: tiempo, temperatura, % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, % biomasa (10min; 144°C; 0,9%peso; 1,4%peso), respectivamente. En el análisis de varianza (ANOVA) se evaluó el efecto de las cuatro variables en el proceso, teniendo un coeficiente de determinación R<sup>2</sup>=92,86%, el mismo explica la variabilidad en la generación de azúcares reductores en relación a las variables independientes y el grado de ajuste de los datos al modelo.

El modelo matemático obtenido describe una superficie de respuesta en donde se puede ubicar el entorno más óptimo para la generación de azúcares reductores.

En la determinación del carbono orgánico disuelto en muestras hidrolizadas, el grado de solubilización ( $f$ ) corresponde a 72,72%, representando una alta solubilidad debido a la ruptura de enlaces glucosídicos tanto de la celulosa como hemicelulosa, mientras que la intensidad del tratamiento dado a la biomasa de cascarilla de arroz mediante hidrólisis ácida diluida medido con el severity factor (2,47) corresponde a tiempo 10 minutos y temperatura 150°C, y es en donde se consiguen los más altos porcentajes para azúcares reductores.

Teóricamente, el potencial energético de la cascarilla de arroz considerando valores netos, es significativo: 0,25g etanol/g biomasa, es decir 98,5 millones de litros/año, considerando únicamente la glucosa como azúcar fermentable.

La potencia calculada (57,7 MW) comparada con la potencia instalada de diferentes proyectos (hidráulicos y eólicos), que actualmente funcionan en el Ecuador, como fuente energética es atractiva, pues en algunos casos es mayor, y el aporte de esta biomasa al sector energético puede incrementar las cifras, pues actualmente con datos del INER las fuentes derivadas principalmente de leña y productos de la caña de azúcar, en la demanda nacional es el 3%.

El aprovechamiento de la biomasa de cascarilla de arroz en el Ecuador para fines de uso energético, presenta varias ventajas, al ser un residuo lignocelulósico no afecta a la seguridad alimentaria. Hoy en día la generación de bioetanol de primera generación a nivel mundial desata polémicas por el desplazamiento de variedades territoriales con el fin de expandir cultivos para este fin. Por otro lado, a nivel agrícola y ambiental, considerando que los residuos de campo son potencialmente mayores que los residuos de procesamiento, el uso de los residuos de procesamiento como fuente energética no afecta en gran magnitud en el empobrecimiento del suelo causando un déficit de nutrientes, los residuos de campo, serían suficientes para proporcionar el amortiguamiento físico contra el impacto de gotas de lluvia además de la insolación directa.

## 6.2. RECOMENDACIONES

No clarificar las muestras hidrolizadas con carbón activo aun sabiendo que se trabaja con filtros de diámetro muy pequeños capaces de retener esta sustancia, debido a que por su área superficial, este tiende a captar ciertos compuestos orgánicos y quedárselos al momento filtrar, alterando las posteriores lecturas.

Para la lectura de azúcares reductores, es más conveniente y preciso trabajar con espectroscopia por infrarrojo cercano FTIR, primero por su extremada sensibilidad y segundo por ser un método directo que permite ahorrar tiempo, ya que con espectroscopia ultravioleta visible aplicando el método Somogyi-Nelson, las lecturas de la absorbancia para las muestras no son estables además del tiempo y reactivos que se necesita para la preparación.

Para poder maximizar el porcentaje de azúcares reductores es recomendable trabajar en el entorno donde cabe el punto óptimo descrito en la superficie de respuesta, fijando nuevos límites de estudio para las diferentes variables. El mejoramiento del  $R^2$  a la vez un mejor modelo de respuesta implica realizar un mayor número de experimentos dentro del entorno fijado.

Dentro de la cuantificación teórica del potencial energético de los azúcares reductores provenientes de la cascarilla de arroz, haciendo un análisis de viabilidad técnica se observa que los valores calculados para etanol anhidro y TEP son representativos, pero es necesario profundizar en la relación costo-producción, pues no es recomendable que para generar un litro de bioetanol se tenga que quemar una cantidad mayor de algún combustible fósil, el balance energético debe ser positivo.

El reto planteado para otras investigaciones se centra en el máximo aprovechamiento de biomásas como principal fuente energética, aplicando o variando nuevas técnicas de deslignificación, que sin duda debe estar acompañado de una tecnología innovadora y que sea efectiva.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar Rivera, N. (2010). MODELO CINÉTICO DE LA HIDRÓLISIS DEL RESIDUO DE COSECHA CAÑERO. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 8-9.
- Albarracín, & Jaramillo. (2015). Obtención de bioetanol anhidro a partir de paja. *Revista Politécnica*, 1-10.
- Ariel Cardona, C., & Julián Sánchez, Ó. (2005). Producción biotecnológica de alcohol carburante I: obtención a partir de diferentes materias primas. *Interciencia*.
- Barbanera, M., Buratti, C., & Cotana, F. (2014). Effect of steam explosion pretreatment on sugar production by enzymatic hydrolysis of olive tree pruning. *ELSEVIER*, 148.
- Barroso, M. (2010). *Pretratamiento de la biomasa celulósica para la obtención de etanol en el marco de una biorrefinería*. Madrid.
- Carolla, C., & Sánchez, R. (2007). MODELO ESTADÍSTICO QUE PERMITE INFERIR CONCENTRACIÓN DE POTASIO EN «COMPOST» PRODUCIDO A PARTIR DE DESECHOS ORGÁNICOS. *Revista de la Facultad de Ingeniería de la U.C.V.*, 85-87.
- CELEC. (2015). *Proyectos Hidráulicos*. Obtenido de <https://www.celec.gob.ec/generacion/hidraulicos.html>
- Chávez, M., & Domine, M. (2013). LIGNINA, ESTRUCTURA Y APLICACIONES. *Avances en ciencia e ingeniería*, 17-18.
- Cortes, W. (2014). Applicable to Treatment Materials for Obtaining Lignocellulosic. *Revista de Tecnología*, 40-42.
- Doussoulin Escobar, E. (2007). LA BIOENERGÍA: UN NUEVO DESAFÍO PARA EL DESARROLLO DEL DESIERTO EN CHILE. *IDESIA*, 5.
- Echeverría Cruz, M. A. (Mayo de 2010). *Caracterización energética de la cascarilla de arroz para su aplicación en la generación de energía termoeléctrica*. Obtenido de <http://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/2058/1/CD-2863.pdf>
- FAO. (5 de Junio de 2008). *BIOENERGÍA, SEGURIDAD Y SOSTENIBILIDAD*. Obtenido de <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/meeting/013/k2498s.pdf>
- Fondevila, M., & Scarpellini, S. (2013). Guía de mercados energéticos. En *Prensas de la Universidad de Zaragoza* (pág. 241). Zaragoza: une.
- Gómez, E., Ríos, L., & Peña, J. (2013). Efecto del Pretratamiento de Biomasa Maderera en el Rendimiento a Etanol. *Información Tecnológica*, 116-118.
- Gómez, S., Hernández, J., Ochoa, L., & Yurrita, S. (2011). Pre Estudio de Viabilidad para el abastecimiento energético integral con biomasa para una comunidad rural. *Escuela de Organización Industrial*, 9-10.

- González , G. (2010). *Métodos Estadísticos y Principio de Diseño Experimental*. Quito: Editorial Universitaria.
- González, & Castellanos. (2003). Alternatives for modifying the Somogyi-Nelson method for determining. *Revista Ingeniería e Investigación*, 6-11.
- Granda, D., & Mejía, A. (2005). UTILIZATION OF PLANTAIN WASTE FOR THE PRODUCTION OF SECONDARY METABOLITES BY SOLID SUBSTRATE FERMENTATION USING THE FUNGI *Lentinus crinitus*. *Vitae*, 17-18.
- Guarnizo, A., Martínez , P., & Valencia, H. (2009). PRETRATAMIENTOS DE LA CELULOSA Y BIOMASA PARA LA SACARIFICACIÓN. *Scientia et Technica Año XV*, 285-286.
- Herrera, P. (2007). HIDRÓLISIS ÁCIDA DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA Y ALGAL PARA LA OBTENCIÓN AZÚCARES FERMENTABLES PARA LA PRODUCCIÓN DE ETANOL. *XIV CONGRESO NACIONAL DE BIOTECNOLOGÍA Y BIOINGENIERÍA*, 1-2.
- Hipertextos Biología. (22 de Octubre de 2004). *Azúcares o Glúcidos*. Obtenido de <http://www.biologia.edu.ar/macromoleculas/azucar.htm>
- Honorato, A., & Hernández, J. (1998). Determinación de componentes químicos de la madera de cinco especies de encino del estado de Puebla. *Madera y Bosque*, 83-84.
- INEC. (2011). *DATOS ESTADÍSTICOS AGROPECUARIOS*. Quito.
- INER. (s.f). *BIOMASA*. Obtenido de <http://www.iner.gob.ec/biomasa/>
- INER. (s.f). *BIOMASA*. Obtenido de [/www.iner.gob.ec/biomasa](http://www.iner.gob.ec/biomasa)
- INIAP. (22 de Noviembre de 2016). *Nueva variedad de arroz de alto rendimiento "INIAP Cristalino" fue liberada en presencia del Vicepresidente Jorge Glas*. Obtenido de <http://www.iniap.gob.ec/web/nueva-variedad-de-arroz-de-alto-rendimiento-iniap-cristalino-fue-liberada-en-presencia-del-vicepresidente-jorge-glas/>
- INNOVERSIA. (26 de Enero de 2012). *Tecnología de pretratamiento para la obtención de etanol lignocelulósico*. Obtenido de <http://www.innoversia.net/rfp/investigacion-879-0.html>
- Instituto Nacional de Preinversión, Ecuador. (2014). *ATLAS BIOENERGÉTICO DEL ECUADOR*, 7-26.
- Juan, M., Luis, S., & Luis, B. (s.f.). *Diseño Experimental*. Brasil.
- Kim, k., Eom, I., & Lee, S. (2010). Applicability of sub-and supercritical water hydrolysis of woody biomass to produce monomeric sugars for cellulosic bioethanol fermentation. *ELSEVIER*, 920.

- MAGAP. (Marzo de 2014). *RENDIMIENTOS DEL ARROZ EN EL ECUADOR*. Obtenido de [http://sinagap.agricultura.gob.ec/pdf/estudios\\_agroeconomicos/rendimiento\\_arroz\\_1er\\_cuatrimestre.pdf](http://sinagap.agricultura.gob.ec/pdf/estudios_agroeconomicos/rendimiento_arroz_1er_cuatrimestre.pdf)
- MAGAP-CGSIN-DAPI. (Julio-Octubre de 2014). *RENDIMIENTOS DEL ARROZ EN EL ECUADOR*. Obtenido de [http://sinagap.agricultura.gob.ec/pdf/estudios\\_agroeconomicos/rendimiento\\_arroz\\_2do\\_cuatrimestre\\_2014.pdf](http://sinagap.agricultura.gob.ec/pdf/estudios_agroeconomicos/rendimiento_arroz_2do_cuatrimestre_2014.pdf)
- Martínez, A., & Leyva, A. (2014). La biomasa de los cultivos en el oecosistema. Sus beneficios agroecológicos. *Cultivos Tropicales*, 12-13.
- Martínez, E. (s.f.). *Errores frecuentes en la interpretación del coeficiente*. Obtenido de [http://www.rcumariacristina.com/wp-content/uploads/2010/12/11-Elena-Martinez\\_3.pdf](http://www.rcumariacristina.com/wp-content/uploads/2010/12/11-Elena-Martinez_3.pdf)
- Ministerio de Electricidad y Energía Renovable. (s.f.). *Villonaco*. Obtenido de <http://www.energia.gob.ec/villonaco/>
- Pearson Education. (2004). *Estadística*. Obtenido de [https://books.google.com.ec/books?id=Lj5VlatlLhsC&dq=por+que+R2+es+mayor+que+R2+ajustado&hl=es&source=gbs\\_navlinks\\_s](https://books.google.com.ec/books?id=Lj5VlatlLhsC&dq=por+que+R2+es+mayor+que+R2+ajustado&hl=es&source=gbs_navlinks_s)
- Rodríguez, García, & Díaz. (2013). Caracterización química de biomasa y su relación con el poder calorífico. *EPS de Ingeniería de Gijó*, 3-5.
- Rogalinski, T., Ingram, T., & Brunner, G. (2008). Hydrolysis of lignocellulosic biomass in water under elevated temperatures and pressures. *ELSEVIER*, 55-59.
- Romero, I. (13 de Noviembre de 2003). *Hidrólisis ácida y enzimática de residuos de poda de olivo*. Obtenido de <http://ruja.ujaen.es/bitstream/10953/431/1/8484392880.pdf>
- Sánchez, J., & Martínez, J. (2014). INMOVILIZACIÓN DE ENZIMAS LIGNOCELULOLÍTICAS EN NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS. *Quim. Nova*, 505-506.
- Scarpellini, S., & Fondevila, M. (2013). Guía de mercados energéticos. En P. d. Zaragoza. Zaragoza: une.
- Scientific Physic. (s.f.). *Carbohidratos o Glúcidos*. Obtenido de <http://www.scientificpsychic.com/fitness/carbohidratos2.html>
- Sindhu, R., Kuttiraja, M., & Pandey, A. (2014). Bioethanol production from dilute acid pretreatment Indian bamboo variety (*Dendrocalamus* sp.) by separate hydrolysis and fermentation. *ELSEVIER*, 169-176.
- Statgraphics. (14 de 09 de 2006). *Diseño de Experimentos – Diseño de Superficie de Respuesta*. Obtenido de <http://www.statgraphics.net/wp-content/uploads/2011/12/tutoriales/DDE%20-%20Diseno%20de%20Superficies%20de%20Respuesta.pdf>

- Suárez, & Martín. (2010). Producción de agroenergía a partir de biomasa en sistemas. *Pastos y forrajes*, 2-5.
- UDLAP. (s.f.). *Análisis y Resultados-Agotamiento de colorantes*. Obtenido de [http://catarina.udlap.mx/u\\_dl\\_a/tales/documentos/lmnf/de\\_d\\_ac/capitulo5.pdf](http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lmnf/de_d_ac/capitulo5.pdf)
- UNAL. (s.f.). *Avances investigativos en la producción de biocombustibles*. Obtenido de [http://www.bdigital.unal.edu.co/6854/16/9789584452610\\_Parte6.pdf](http://www.bdigital.unal.edu.co/6854/16/9789584452610_Parte6.pdf)
- UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA. (2007). Análisis comparativo de las características físico-química de la cascarilla de arroz. *Scientia et Technica Año XIII*, 257-258.
- Urquizo, J., Acero, H., & Rodríguez, J. (200x). Reemplazar el uso de diésel por cascarilla de arroz para generación de vapor. *Revista Tecnológica ESPOL*, 3.
- Valenciaga, & Oliveira, S. (2006). La espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano (NIRS) y sus potencialidades para la. *Revista Cubana de Ciencia Agrícola*, 260.
- Zeeman, G. (2009). Pretreatments to Enhance Digestibility of Lignocellulosic Biomass. *Bioresource tchnology*, 10-11.
- Zossi, Ruiz, & Sorol. (2010). Espectroscopia por infrarrojo cercano (NIRS). Su aplicación en análisis. *Rev. Ind. y Agríc. de Tucumán*, 2.

## ANEXOS

### ➤ MUESTREO DE LA CASCARILLA DE ARROZ

*Muestreo en la provincia de Los Ríos*



*Muestreo en la provincia del Guayas*



*Preparación de las muestras-molienda-tamizado*



## ➤ CARACTERIZACIÓN DE LA CASCARILLA DE ARROZ

*Determinación de humedad-cenizas-extracción de solubles*



*Determinación de lignina Klason*



*Determinación de celulosa*



*Determinación de holocelulosa*



➤ **HIDRÓLISIS ÁCIDA DE LA CASCARILLA DE ARROZ**

*Preparación de la muestra para la hidrólisis*



*Control de las variables del proceso*



*Enfriamiento –filtración-líquido hidrolizado (jarabe azucarado)*



*Determinación de azúcares reductores (espectroscopia por infrarrojo cercano FTIR)*

