

UNIVERSIDAD DE CUENCA



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

“DESARROLLO DE UN MODELO DE SIMULACIÓN PARA
CUANTIFICAR MONOSACÁRIDOS E INHIBIDORES MEDIANTE
CONVERSIÓN DE CARBONO ELEMENTAL EN HIDRÓLISIS
TÉRMICA DE CASCARILLA DE ARROZ.”

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

AUTOR:

JOSÉ FRANCISCO DURÁN HERRERA
0104830047

DIRECTOR:

ING. JORGE MARCELO SIGÜENCIA ÁVILA MGT
0301837837

CUENCA- ECUADOR
2017



RESUMEN

En el presente proyecto de investigación se estudió la producción de monosacáridos (azúcares reductores) y productos inhibidores (furfural e hidroximetilfurfural) generados en el proceso de hidrólisis de cascarilla de arroz (biomasa).

Se realizó un proceso de hidrólisis utilizando un reactor de acero tipo batch, mediante un diseño Box Behnken a diferentes condiciones de temperatura (100 a 150°C), tiempo de operación (1 a 11 min), concentración de ácido (0 a 1%) y concentración de biomasa (0,5 a 1,5%). La determinación de monosacáridos obtenidos se analizó a partir de lecturas de carbono orgánico disuelto (DOC por sus siglas en inglés), y para determinar furfural e hidroximetilfurfural se examinaron a partir de análisis espectrofométricos. Mediante los resultados obtenidos se realizó un modelo simulación del proceso con diferentes condiciones de los factores a partir el uso de las ecuaciones matemáticas de cada una de las variables de interés obtenidas en los diferentes análisis de varianza.

Las ecuaciones matemáticas para el modelo de simulación fueron significativas, con coeficientes de determinación ajustados (R^2 ajustado) de 85,1%, 82,43% y 91,52% para carbono orgánico disuelto, hidroximetilfurfural y furfural respectivamente. Los niveles óptimos para generación de monosacáridos disueltos fueron de 6,82minutos, 149,6°C, 0,86% de concentración de ácido y 1,48% de concentración de biomasa, obteniendo 34,46% de monosacáridos. Se determinó la cantidad de productos inhibidores, obteniendo valores máximos de 0,288% y 0,025% para hidroximetilfurfural y furfural. Todos estos efectos permiten describir el proceso de producción de monosacáridos a partir del residuo de producción de arroz pilado.

Palabras clave: biomasa, hidrólisis, monosacáridos, furfural, hidroximetilfurfural, modelo de simulación.



ABSTRACT

In the present research project, the production of monosaccharides (reducing sugars) and inhibitory products (furfural and hydroxymethylfurfural) generated in the hydrolysis process of rice husk (biomass) was studied.

A hydrolysis process was carried out using a batch-type steel reactor, through an Box Behnken design to different conditions: temperature (100 to 150°C), time (1 to 11 min), acid concentration (0 to 1%) and biomass concentration (0, 5 to 1, 5%). The determination of monosaccharides obtained was analyzed from dissolved organic carbon (DOC) readings, and to determine furfural and hydroxymethylfurfural was examined from spectrophotometric analyzes. From the results, a simulation model of the process with different conditions of the factors was made from the use of the mathematical equations of each of the variables of interest obtained in the different analysis of variance.

The mathematical equations for the simulation model were significant, with adjusted coefficients of determination (adjusted R^2) of 85.1%, 82.43% and 91.52% for dissolved organic carbon, hydroxymethylfurfural and furfural respectively. The optimal levels for the generation of dissolved monosaccharides are close to the high levels that were agreed in the study (6,82minutes, 149,6°C, 0,86% of acid concentration and 1.48% of biomass concentration), obtaining 34,46% of monosaccharides. The amount of inhibitor products was determined, obtaining maximum values of 0,288% and 0,025% for hydroxymethylfurfural and furfural. All these effects allow us to describe the production process of monosaccharides from the production residue of piled rice.

Key words: biomass, hydrolysis, monosaccharides, furfural, hydroxymethylfurfural, simulation model.



CONTENIDO

RESUMEN	2
ABSTRACT	3
ÍNDICE DE FIGURAS.....	6
ÍNDICE DE TABLAS	7
CLAUSULAS DE RESPONSABILIDAD	9
DEDICATORIA	11
AGRADECIMIENTO	11
INTRODUCCIÓN.....	12
OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	14
1. CAPITULO I CONTENIDO TEÓRICO	15
1.1. Biomasa.....	15
1.1.1. Generalidades y clasificación de la biomasa	15
1.1.2. Biomasa como fuente de generación de energía	16
1.1.3. Biomasa lignocelulósica	16
1.2. Arroz	18
1.2.1. Cultivo de arroz en Ecuador	18
1.2.2. Zonas de producción y apilamiento de arroz de cáscara en grano.....	19
1.2.3. Variedades de arroz cultivadas en Ecuador	19
1.2.4. Rendimiento de la producción	20
1.2.5. Potencial de residuos en la producción de arroz	21
1.3. Cascarilla de arroz	21
1.3.1. Propiedades físico químicas de la cascarilla de arroz	22
1.4. Pretratamiento de Biomasa	23
1.4.1. Tipos de pretratamiento.....	23
1.5. Hidrólisis Térmica.....	25
1.5.1. Hidrólisis Acida	26



1.6.	Productos inhibidores generados durante hidrólisis	27
1.7.	Diseño de experimentos	28
1.7.1.	Importancia del diseño.....	29
1.7.2.	Objetivos al realizar un diseño experimental	29
1.8.	Metodología de superficies de respuesta.....	29
1.9.	Diseño Box- Behnken	30
1.10.	Análisis de varianza	30
1.11.	Simulación de procesos.....	33
2.	CAPITULO II MATERIALES Y MÉTODOS	34
2.1.	Cascarilla de arroz	34
2.1.1.	Toma de muestra.....	34
2.2.	Acondicionamiento de materia prima	35
2.3.	Identificación del proceso y factores implicados	35
2.4.	Diseño Box- Behnken.	38
2.5.	Reactor tipo Batch.....	40
2.5.1.	Procedimiento de Reacción.....	41
2.6.	Análisis de carbono orgánico disuelto (DOC), carbono orgánico total (TOC) y grado de solubilización.	42
2.7.	Análisis de productos de furfural e hidroximetilfurfural	43
2.7.1.	Determinación.....	43
2.8.	Determinación de monosacáridos	44
2.9.	Simulación del proceso mediante ecuaciones del modelo	46
3.	CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
3.1.	Carbono orgánico Disuelto	47
3.1.1.	Análisis estadístico de varianza	48
3.1.2.	Valores óptimos de las variables de estudio.....	51
3.2.	Productos inhibidores (hidroximetilfurfural y furfural).....	52
3.2.1.	Hidroximetilfurfural.....	53



3.2.2.	Furfural.....	55
3.3.	Cálculo de monosacáridos.....	57
3.3.1.	Comparación de valores obtenidos en TOC con análisis por FTIR	59
3.4.	Simulación mediante ecuaciones de regresión/ superficies de respuesta	60
3.4.1.	Simulación por variación de temperatura.....	61
3.4.2.	Simulación por variación de concentración de ácido.....	64
3.4.3.	Análisis de resultados simulados	67
4.	CAPITULO IV CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	72
4.1.	Conclusiones.....	72
4.2.	Recomendaciones	74
	REFERENCIAS	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1.	Composición de la biomasa lignocelulósica	17
Figura 1-2.	Variedades de arroz cultivadas en Ecuador	20
Figura 1-3.	Rendimiento de producción de arroz en Ecuador	20
Figura 1-4.	Partes del grano de cascarilla de arroz	21
Figura 1-5.	Hidrólisis de materiales lignocelulósicos	26
Figura 1-6.	Reacciones ocurridas durante el proceso de hidrólisis de materiales lignocelulósicos.....	27
Figura 1-7.	Representación del diseño Box- Behnken	30
Figura 2-1.	Esquema general de elementos que conforman un experimento	36
Figura 2-2.	Esquema de relación entre temperatura- tiempo de operación en un proceso de hidrólisis	37
Figura 2-3:	Diagrama del proceso de hidrólisis	41
Figura 2-4:	Diagrama general del proceso de análisis de carbono orgánico disuelto .	42
Figura 3-1.	Gráfica de prueba normal de residuos para carbono orgánico disuelto	49
Figura 3-2.	Gráfica de residuos para carbono orgánico disuelto.....	50
Figura 3-3.	Gráfica de prueba normal de residuos para hidroximetilfurfural.	54
Figura 3-4.	Gráfica de residuos para carbono orgánico disuelto.....	54



Figura 3-5. Gráfica de prueba normal de residuos para furfural..... 56

Figura 3-6. Gráfica de residuos para furfural 56

Figura 3-7. Análisis de lecturas realizadas para hidrolizados mediante IR y TOC 59

Figura 3-8. Efecto de la variación de temperatura en la producción de monosacáridos 67

Figura 3-9. Efecto de la variación de la concentración de ácido en la producción de monosacáridos..... 68

Figura 3-10. Efecto de la variación de temperatura en la producción de inhibidores generados 69

Figura 3-11. Efecto de la variación de la concentración de ácido en la producción de inhibidores generados 70

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1. Tipos de Biomosas 15

Tabla 1-2. Tipos de Biocombustibles..... 16

Tabla 1-3. Piladoras en provincias de Ecuador..... 19

Tabla 1-4. Porcentaje de productos de pilado de arroz 21

Tabla 1-5. Composición elemental de cascarilla de arroz en diferentes países..... 22

Tabla 1-6. Composición elemental de cascarilla de arroz en Ecuador..... 22

Tabla 1-7. Porcentaje de celulosa y hemicelulosa en estudios de cascarilla de arroz 23

Tabla 1-8. Tipos de pretratamiento de biomasa 24

Tabla 1-9. Métodos de detoxificación 28

Tabla 1-10. Cálculo de una tabla ANOVA 32

Tabla 2-1. Diseño en bloques incompletos balanceados en cuatro factores 38

Tabla 2-2. Diseño factorial 2²..... 39

Tabla 2-3. Diseño factorial de Box- Behnken para cuatro factores a tres niveles y seis puntos centrales..... 39

Tabla 2-4. Codificación de factores para el diseño 40

Tabla 2-5. Características del Reactor tipo Batch 40

Tabla 3-1. Resultados de los procesos de hidrólisis para carbono orgánico disuelto de acuerdo al modelo Box Behnken 47

Tabla 3-2. Análisis estadístico de varianza para carbono orgánico disuelto 48

Tabla 3-3. Valores de variables para optimización del proceso.....	51
Tabla 3-4. Resultados de los procesos de hidrólisis para subproductos inhibidores de acuerdo a modelo Box Behnken	52
Tabla 3-5. Análisis estadístico de varianza para hidroximetilfurfural	53
Tabla 3-6. Análisis estadístico de varianza para furfural.....	55
Tabla 3-7. Resultados de concentración de monosacáridos e inhibidores en las corridas experimentales del diseño Box- Behnken.....	58
Tabla 3-8. Análisis de muestras de hidrolizados de cascarillas de arroz mediante análisis en IR y análisis en TOC	59
Tabla 3-9. Lecturas de glucosa y xilosa obtenidas en los hidrolizados por FTIR.....	60
Tabla 3-10. Porcentaje de glucosa y xilosa obtenidos en los hidrolizados.....	60
Tabla 3-11. Resultados simulación T100	61
Tabla 3-12. Resultados simulación T125	62
Tabla 3-13. Resultados simulación T150	63
Tabla 3-14. Resultados simulación A0	64
Tabla 3-15. Resultados simulación A0,5	65
Tabla 3-16. Resultados simulación A1	66



CLAUSULAS DE RESPONSABILIDAD



Cláusula de licencia y autorización para publicación en el Repositorio Institucional

Yo, JOSÉ FRANCISCO DURÁN HERRERA en calidad de autor y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación "DESARROLLO DE UN MODELO DE SIMULACIÓN PARA CUANTIFICAR MONOSACÁRIDOS E INHIBIDORES MEDIANTE CONVERSIÓN DE CARBONO ELEMENTAL EN HIDRÓLISIS TÉRMICA DE CASCARILLA DE ARROZ", de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el repositorio institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca, noviembre de 2017

JOSÉ FRANCISCO DURÁN HERRERA

C.I: 0104830047



Cláusula de Propiedad Intelectual

Yo, JOSÉ FRANCISCO DURÁN HERRERA, autor del trabajo de titulación “DESARROLLO DE UN MODELO DE SIMULACIÓN PARA CUANTIFICAR MONOSACÁRIDOS E INHIBIDORES MEDIANTE CONVERSIÓN DE CARBONO ELEMENTAL EN HIDRÓLISIS TÉRMICA DE CASCARILLA DE ARROZ”, certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor.

Cuenca, noviembre de 2017.

JOSÉ FRANCISCO DURÁN HERRERA

C.I: 0104830047



DEDICATORIA

El presente trabajo lo dedico en primer lugar a Dios que supo brindarme fortaleza, salud y sabiduría para culminar este ciclo de mi vida.

A mis padres, por guiarme y forjar en mí valores de humildad y sacrificio, para nunca rendirme y superar cualquier desafío.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a toda mi familia, que siempre han estado presentes en todas las etapas de mi vida brindándome cariño y su incondicional apoyo.

A mi director de tesis, por su gran soporte, su paciencia y sobre todo su tiempo para la culminación de este proyecto.

A mis amigos, quienes cada día me brindan alegrías y buenas vibras.

Finalmente, a las personas que ya no están presentes en mi vida, gracias por todas las experiencias vividas.



INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el crecimiento exponencial de la población a nivel mundial ha demandado una mayor cantidad de recursos para sus actividades diarias, siendo uno de estos la producción de energía. Esto ha provocado que se consuma una mayor cantidad de combustibles fósiles, siendo la principal problemática en temas económicos y ambientales, por lo que han sido necesarios estudios para determinar fuentes alternativas para la generación de energía, las cuales consigan suplir parcial o totalmente a los combustibles derivados del petróleo.

Entre las investigaciones que han tomado relevancia ha sido el aprovechamiento de residuos del sector agrícola, denominado biomásas (materiales de origen animal y vegetal), de los cuales mediante tratamientos y procesos conocidos, se pueden convertir en una gran fuente energética.

El Ecuador, al ser productor de recursos agrícolas, forestales y pecuarios, ha promovido el uso de biomasa residual para generación de energías renovables, impulsando de esta manera al cambio de la matriz energética y productiva por la incorporación de tecnología y conocimiento en procesos biotecnológicos. Según la Agencia de Regulación y Control de Electricidad (2016) dentro de la matriz energética, en el país el 51,78% constituye a energía generada por fuentes renovables, del cual el 1,55% corresponde a energía desarrollada por acción de biomasa residual y el objetivo es alcanzar el 9 3% de energía limpia y renovable.

Entre la diversidad de productos agrícolas del país, está la producción de arroz, el cual se encuentra entre sus principales cultivos transitorios, al ocupar más de la tercera parte de la superficie en su siembra (Delgado, 2011).

Uno de los residuos de la producción de arroz es su cascarilla, subproducto que resta al separar el grano y representa el 22% en relación a su producción. Actualmente, la cascarilla de arroz en Ecuador ha sido utilizada únicamente para la combustión del mismo y a baja escala para abono, mientras que el resto se acumula (Tipaluisa, 2012).

La cascarilla al ser una fuente significativa de celulosa y hemicelulosa, puede ser aprovechable para la producción indirecta de biocombustibles, debiendo romperse la estructura del material lignocelulósico, para obtener monosacáridos (azúcares reductores), proceso convencionalmente realizado por hidrólisis. El tratamiento de hidrólisis es influenciado por factores como concentración de ácido, tiempos y temperaturas de

operación, donde, si no se localizan rangos óptimos para la producción de monosacáridos pueden dar lugar a la formación de sub productos inhibidores, por tal razón se vuelve importante el estudio de esta etapa para alcanzar mejores rendimientos. Autores como Aguilar & Canizales, (2004); Cheng et al., (2008); Lenihan et al., (2010); Fonseca, Oviedo, & Vargas, (2013), han trabajado con biomasa similares presentando rendimientos considerables de monosacáridos al finalizar sus investigaciones.

Por tanto, el presente estudio tiene como fin aprovechar la cascarilla de arroz para la obtención de monosacáridos mediante el proceso de hidrólisis con la variación de cuatro factores: tiempo de operación, temperatura, concentración de biomasa, el uso de ácido a bajas concentraciones, y del análisis de productos inhibidores generados en los experimentos. Además, simular la producción de monosacáridos e inhibidores modificando factores implicados en el proceso para fines investigativos mediante el uso de expresiones matemáticas determinadas en análisis estadístico de las variables de interés obtenidas en el modelo Box Behnken.



OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

Objetivo general:

- Desarrollar un modelo de simulación para cuantificar monosacáridos e inhibidores mediante conversión de carbono elemental en hidrólisis térmica de cascarilla de arroz.

Objetivos específicos:

- Cuantificar la conversión de carbono orgánico disuelto y grado de solubilización en las muestras establecidas.
- Cuantificar la cantidad de monosacáridos (xilosa y glucosa) obtenidos en la reacción de hidrólisis térmica de cascarilla de arroz.
- Cuantificar la cantidad de productos inhibidores (furfural y 5-hidróximetilfurfural) obtenidos en la reacción de hidrólisis térmica de la cascarilla de arroz.
- Realizar un análisis estadístico de las variables implicadas en la generación de azúcares reductores mediante el uso de programas estadísticos.
- Simular mediante el modelo desarrollado, la cantidad de monosacáridos y productos inhibidores bajo diferentes condiciones de proceso

1. CAPITULO I

CONTENIDO TEÓRICO

1.1. Biomasa

Varias son las definiciones que pueden otorgar al término biomasa, pero para fines del estudio se puede definir como: toda materia orgánica (desechos de cultivos, desechos industriales, domésticos, sólidos urbanos, de animales), que pueden convertirse en energía y de los cuales su uso es limitado por la disponibilidad que presenta anualmente (Bracmort, 2015).

1.1.1. Generalidades y clasificación de la biomasa

La biomasa era la fuente energética significativa para la humanidad hasta el inicio de la revolución industrial. Con el consumo masivo de combustibles fósiles, el uso de biomasa fue disminuyendo de manera progresiva, hasta que en los últimos años el panorama energético ha cambiado constantemente buscando así nuevas fuentes de energía (Nogués & Royo, 2002).

Existen diversos tipos o fuentes de biomasa para la producción de energía, una clasificación generalmente aceptada es la siguiente.

Tabla 1-1. Tipos de Biomosas

Tipo de biomosas	Definición	Ejemplos
Natural	Producida espontáneamente por los ecosistemas sin ningún tipo de intervención humana	Bosques
Residual Seca	Subproductos sólidos no utilizados en actividades agrícola, industrial, forestal y humana	Cascarilla de arroz, industria de madera
Residual Húmeda	Vertidos denominados biodegradables	Aguas residuales urbanas
Cultivos Energéticos	Cultivos con el fin de producir biomasa transformable en combustible	Piñón, canto

Fuente: (Instituto Nacional de Preinversión, 2014; Nogués & Royo, 2002)



1.1.2. Biomasa como fuente de generación de energía

Ante la creciente demanda energética mundial, investigadores han identificado en la biomasa un potencial material que puede aportar al sector energético, denominado bioenergía, siendo una fuente de energías renovables, las cuales buscan reemplazar parcial o totalmente el uso de combustibles fósiles, contribuyendo así a la necesidad de disminuir la contaminación por la alta producción de residuos y gases de efecto invernadero, a más de contribuir con el cambio de matriz la energética de los países, adaptando de esta manera tecnologías de energías renovables (Islas, Manzini, & Maser, 2007; J. Sánchez, 2013).

1.1.2.1. Biocombustibles

Del aprovechamiento de la biomasa se pueden obtener biocombustibles sólidos, líquidos y gaseosos, los cuales son usados para cubrir necesidades energéticas (calefacción, transporte, cocción, electricidad) o servir de materia prima para la industria (Fernández, 2004).

Algunos biocombustibles obtenidos son:

Tabla 1-2. Tipos de Biocombustibles

Tipos de Biocombustibles	Ejemplos
Sólidos	Biomasa tradicional (Paja, leña, astillas)
Líquidos	Alcoholes, Aceites vegetales, ésteres
Gaseosos	Hidrógeno, biogás, gasógeno

Fuente: (J. Sánchez, 2013; Silva & Rincón, 2015)

Las biomásas más usadas para la producción de biocombustibles son el maíz y caña de azúcar, siendo Brasil y Estados Unidos los mayores productores.

1.1.3. Biomasa lignocelulósica

La lignocelulosa es el principal y más abundante recurso sostenible de carbohidratos, de donde, aproximadamente el 90% de masa seca de la mayoría de plantas está compuesto por celulosa, hemicelulosa y lignina, donde la composición de cada uno varían de acuerdo al tipo de planta y a la edad que presenten. Residuos lignocelulósicos

generados en la agroindustria están disponibles en grandes cantidades a bajo costo (Ragauskas et al., 2006; Vallejos, Felissia, Kruyeniski, & Area, 2015).

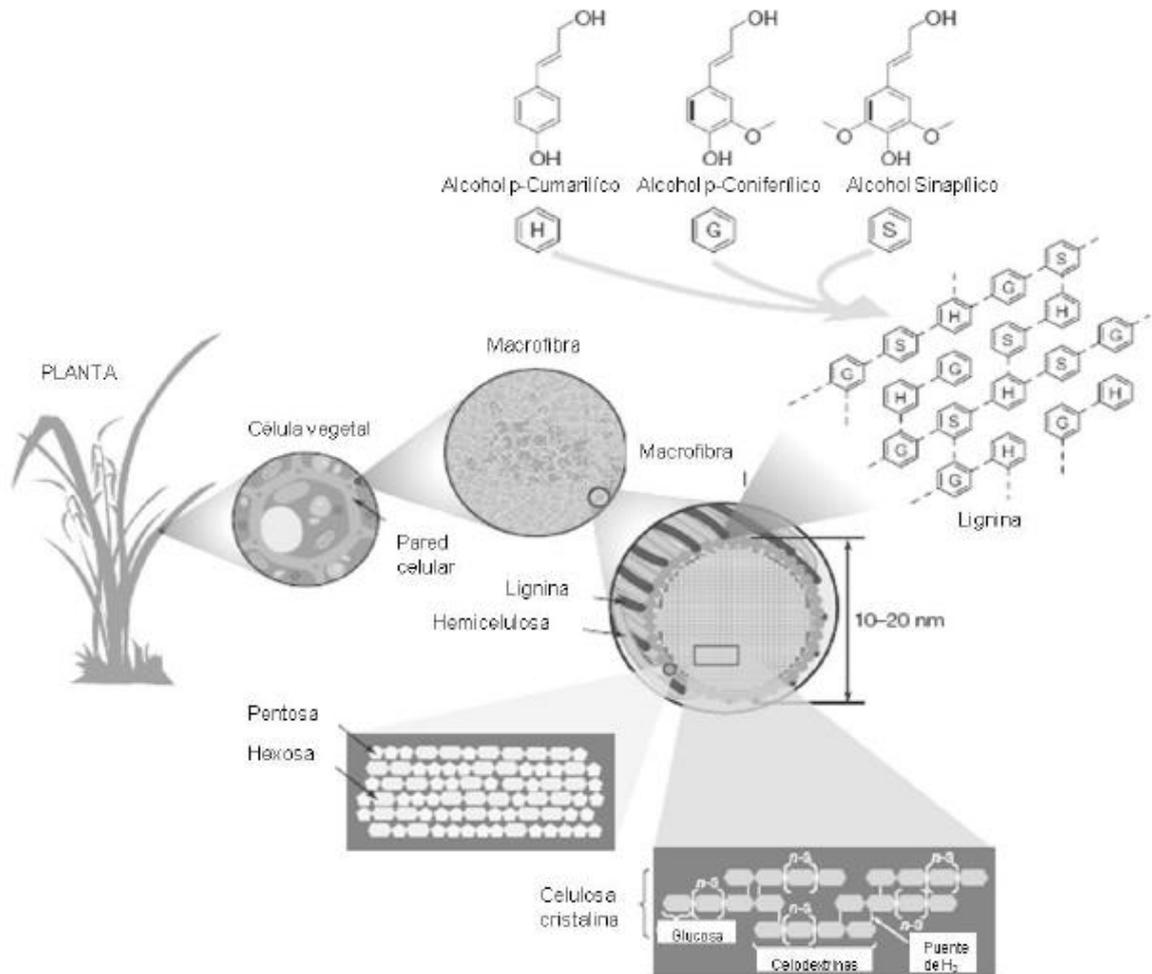


Figura 1-1. Composición de la biomasa lignocelulósica
Fuente: (Cuervo, Folch, & Quiroz, 2009)

1.1.3.1. Celulosa

Es un homopolímero de cadenas lineales largas formado por moléculas D-glucosa unidas con 1,4- β -glucosídico, monosacáridos fermentables. Dependiendo de su procedencia se dará su grado de polimerización (número de unidades de glucosa por molécula de celulosa), variando de 1 000 a 10 000 unidades. La celulosa posee dos regiones, una la menos ordenada o amorfa (fácilmente penetrable por reactivos, por lo tanto fácilmente hidrolizable) y la región cristalina (muy resistente a la penetración de solventes, reactivos y enzimas) (Barroso, 2010).

1.1.3.2. Hemicelulosa

Es un carbohidrato heterogéneo no cristalino y fácilmente hidrolizable, que en su estructura consta con una gran variedad de polímeros como pentosas (xilosa, arabinosa) y hexosas (manosa, glucosa, galactosa) (Rojas, 2011; A. Sánchez, Gutierrez, Muñoz, & Rivera, 2010).

La hemicelulosa sirve como enlace de la fibra lignocelulósica, permitiendo la formación de una red rígida entre la celulosa, hemicelulosa y lignina. (Rojas, 2011)

1.1.3.3. Lignina

Es un polímero aromático heterogéneo, formado por unidades de fenilpropano (p-coumaril, sinapil y coniferil alcohol) entrelazadas al azar por diferentes tipos de enlaces (A. Sánchez et al., 2010)

La lignina cumple las funciones de darle soporte estructural a la planta, transporte de agua, nutrientes y metabolitos, además de protección frente a patógenos (Prinsen, 2010).

1.2. Arroz

Es una planta gramínea que puede llegar a alcanzar hasta 1,8 m de altura. El grano de arroz es el segundo cultivo más utilizado en el mundo, especialmente en la zona oriental en países como China o India, donde es fundamental en la alimentación diaria. (Instituto Nacional de Preinversión, 2014).

1.2.1. Cultivo de arroz en Ecuador

Para la producción de arroz en Ecuador, según datos proporcionados por el Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC) y de la Encuesta de Superficie y Producción Agropecuaria Continua (ESPAC), ubican en los últimos años a este producto como el segundo con mayor superficie sembrada y cosechada después del cacao. Con respecto a producción, en cambio es el cuarto rubro más alto tras la caña de azúcar, banano y palma africana (MAGAP, ESPAC, & INEC, 2014).

El cultivo de arroz se realiza hasta tres veces al año debido a las condiciones climatológicas del país, del cual el primer cuatrimestre es el periodo donde se da mayor parte de hectareas sembradas.



1.2.2. Zonas de producción y apilamiento de arroz de cáscara en grano

Dadas las condiciones climatológicas favorables en la región Costa, el cultivo de arroz se realiza casi en su totalidad (98,5%), del cual se distribuye en tres provincias principalmente: Guayas (65,9%), Los Ríos (27,8%) y Manabí (4,8%). De la superficie restante (2,5%), la provincia que resalta en producción de arroz es Loja (ESPAC & INEC, 2014).

En cuanto a apiladoras de arroz, existen las de primera y segunda categoría, la principal diferencia es en la capacidad de procesamiento. La de primera categoría alcanza una producción superior a 20 000kg/h y las de segunda una capacidad menor a 20 000kg/h (Tupaluisa, 2012).

Las provincias con mayor número de apiladoras como era de esperar son Guayas y los Ríos.

Tabla 1-3. Piladoras en provincias de Ecuador

Provincia	Piladoras por categorías		Total
	Primera	Segunda	
Guayas	208	292	500
Los Ríos	103	458	561
Cañar	1	4	5

Elaborado por: Autor

Fuente: (Echeverría C. & López M., 2010)

Por tal motivo para el estudio se basará en las provincias con mayor producción las cuales son Guayas y Los Ríos que abarcan más del 70% de la producción total del país, además que en estas provincias existen el mayor número de piladoras.

1.2.3. Variedades de arroz cultivadas en Ecuador

En Ecuador se cultivan numerosas variedades, de las cuales se enfatizan en las utilizadas mayormente. Durante un estudio realizado en el año 2014 en el primer y segundo cuatrimestre, las provincias con mayor producción de arroz han trabajado con semillas INIAP 14 con un porcentaje de uso por parte de los productores del 50% y 30% de uso en el primer y segundo cuatrimestre respectivamente (Moreno, 2014).

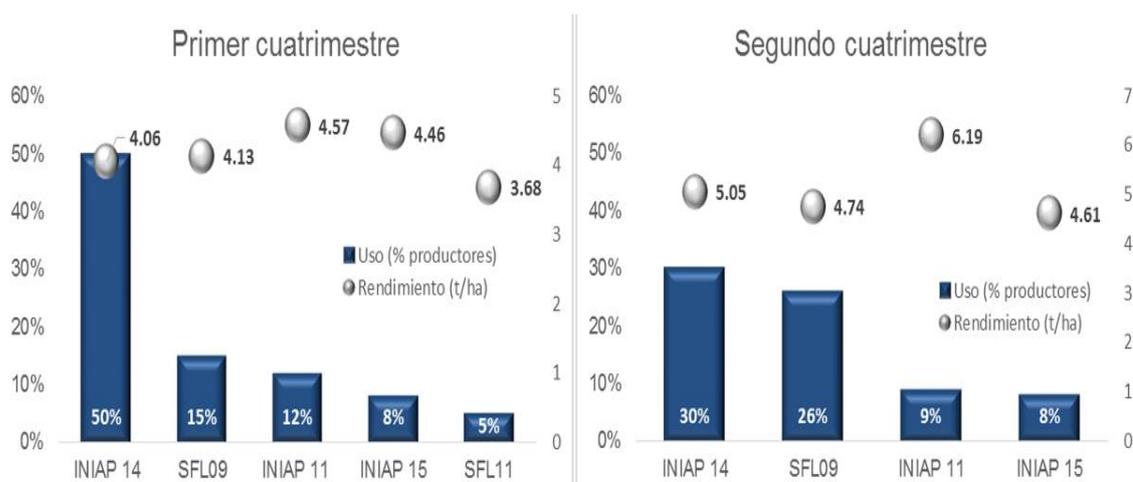


Figura 1-2. Variedades de arroz cultivadas en Ecuador
Fuente: (Moreno, 2014; Moreno & Salvador, 2014)

De las figuras anteriores se observa que la semilla INIAP 11 a pesar de no ser de la mayor utilizada por productores, es la que presenta mayor rendimiento en toneladas métricas por hectárea de superficie sembrada.

1.2.4. Rendimiento de la producción

Según datos emitidos por MAGAP & INEC, (2014) en cuanto al rendimiento de arroz en Ecuador, existen datos correspondientes desde el año 2000 a 2013, donde se observa un rendimiento no tan sobresaliente, pero el cual al pasar los años ha ido incrementándose, especialmente desde el año 2010. Las importaciones no aportan algún valor significativo en comparación a la producción nacional.

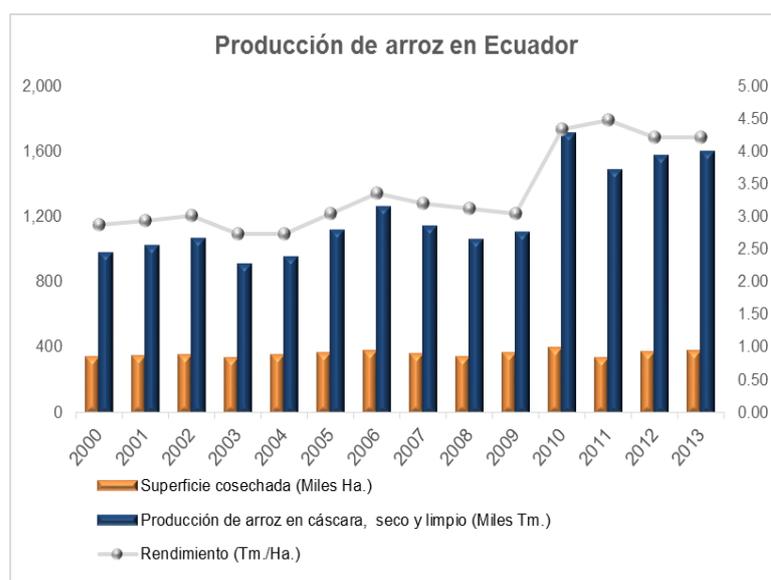


Figura 1-3. Rendimiento de producción de arroz en Ecuador
Fuente: (MAGAP et al., 2014)

1.2.5. *Potencial de residuos en la producción de arroz*

De la producción de arroz existen dos tipos de residuos principalmente: la panca (pajilla) la cual es residuo de campo y la cascarilla como residuo de procesamiento los cuales pueden ser aprovechados. Se tiene una cantidad considerable de residuos, el cual se estima en 2 106 695,86t/año (Instituto Nacional de Preinversión, 2014).

Según el informe emitido por Urquizo & Acero (n.d.), resulta complejo establecer un solo tipo de arroz predominante en el medio, por tanto el MAGAP estimó tomar un promedio de porcentajes por unidad de peso del rendimiento de arroz pilado.

Tabla 1-4. Porcentaje de productos de pilado de arroz

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

Elaborado por: Autor
Fuente: (Urquizo & Acero, n.d.)

1.3. Cascarilla de arroz

La cascarilla de arroz es una parte de la semilla de la planta de arroz que tiene la función de cubrir al embrión o germen.

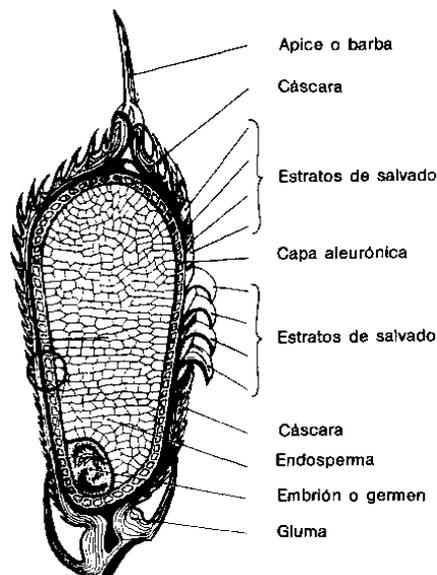


Figura 1-4. Partes del grano de cascarilla de arroz

Fuente: (FAO., 1985)



1.3.1. Propiedades físico químicas de la cascarilla de arroz

1.3.1.1. Composición elemental

La composición elemental de una sustancia es aquella que representa el porcentaje de masa de carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno (O), azufre (S) y cenizas. De estudios realizados existen diversos porcentajes de los elementos anteriormente mencionados. La composición elemental de la cascarilla de arroz se puede observar en la Tabla 1-5:

Tabla 1-5. Composición elemental de cascarilla de arroz en diferentes países

País	Parámetros					Cenizas
	C	H	O	N	S	
Canadá	42,6	5,42	36,56	0,51	0,03	14,88
Estados Unidos	38,83	5,2	36,26	0,87	0,18	20,26
China	37,6	5,78	37,62	1,88	0,09	16,93
Colombia	42,5	6,0	36,2	0,21	0,49	14,6

Elaborado por: Autor

Fuente: (Valverde, Bienvenido, & Monteagudo, 2007)

En Ecuador, del estudio realizado por (Peláez- Samaniego & Espinoza, 2015) se tiene la siguiente composición elemental:

Tabla 1-6. Composición elemental de cascarilla de arroz en Ecuador.

Parámetros	Valor (% base seca)
C	47,29
H	5,02
O	47,45
N	0,18
S	0,05

Elaborado por: Autor

Fuente: (Peláez- Samaniego & Espinoza, 2015)

1.3.1.2. Composición físico química

La cascarilla de arroz presenta gran variedad de características físico químicas como son la cantidad celulosa y hemicelulosa que pueden ser aprovechados como fuente energética por su alto contenido en carbono.



Tabla 1-7. Porcentaje de celulosa y hemicelulosa en estudios de cascarilla de arroz

Parámetros	País		
	Canadá	Colombia	Ecuador
Celulosa	35,50	39,05	45
Hemicelulosa	21,38	-----	11

Elaborado por: Autor

Fuente: (Loja, 2016; Valverde et al., 2007)

En el presente estudio se basa en la cascarilla de arroz local. De estos resultados, se aprecia los altos porcentajes que posee la cascarilla de arroz en Ecuador, contrastando con los análisis realizados de cascarilla en otros países que podría considerarse por la geografía de cada sector.

1.4. Pretratamiento de Biomasa

Durante el estudio de materiales lignocelulósicos se han proyectado técnicas para aprovechar los monosacáridos de diferentes tipos de biomásas, la diferencia reside en la metodología que se emplee.

Esta etapa se hace necesaria debido a que la lignina forma una barrera protectora en la pared celular de la planta. Además se busca reducir la cristalinidad de la celulosa, aumentar la superficie de contacto y la porosidad de la biomasa, facilitando así la obtención de monosacáridos (Sun & Cheng, 2002).

1.4.1. Tipos de pretratamiento

Diversos métodos se han estudiado para el pretratamiento de biomásas, encontrándose agrupadas generalmente en cinco grupos: Pretratamientos mecánicos, térmicos, físico químicos, químicos y biológicos. En la Tabla 1-8 se describen algunos métodos de pretratamiento.



Tabla 1-8. Tipos de pretratamiento de biomasa

Pretratamientos Mecánicos			
Método	Fundamento	Ventajas	Desventajas
Trituración mecánica	Reducción de tamaño de partícula	Mejora la superficie de contacto para la reacción, disminuyendo el tiempo de digestión	Alto consumo energético, haciéndolo económicamente no viable
Ultrasonido	Técnica para extraer lignina y hemicelulosa.		Efecto muy superficial sobre la biomasa
Pretratamientos Térmicos			
Explosión de vapor	Obtener biomasa con alteraciones físicas y químicas, teniendo celulosa más accesible para hidrólisis	Requerimiento bajo de energía comparado con métodos físicos convencionales	Riesgo al manejar altas temperaturas y presiones
Agua líquida a alta temperatura (LHW)	Solubilizar la hemicelulosa para hacer más accesible la celulosa y evitar la formación de inhibidores	Hidrólisis de hemicelulosa de 80-100%	Se reduce el riesgo de condensación y precipitación de lignina.
Pretratamientos Físico Químicos			
Explosión con CO ₂	Altas presiones de CO ₂ con temperaturas de hasta 200°C.	Más económico en comparación con el método AFEX	Rendimientos relativamente bajos
Explosión de fibra con amoníaco (AFEX)	Cargas de biomasa-amoniaco 1:1 a temperaturas hasta 120 °C, dejando la digestión de 10 a 60 días	No se producen inhibidores. No se requiere material triturado	Requiere recuperación de amoníaco. Alto tiempo de reacción
Pretratamientos Químicos			
Método	Fundamento	Ventajas	Desventajas
Proceso Organosolv	Fraccionamiento de enlaces de lignina y celulosa usando solventes orgánicos	Solubilización casi total de la lignina	Recuperación de los solventes
Ozonólisis	Burbujeo de ozono por el material a temperatura y presión	Eliminación efectiva de lignina	Altos costos por la cantidad de ozono requerido



ambiental, degradando la lignina			
Oxidación Húmeda	Uso de un agente oxidante con el objetivo de eliminar la lignina	No generar productos de degradación	Al no ser un proceso selectivo, una gran cantidad de monosacáridos se pierden

Pretratamientos Biológicos

Método	Fundamento	Ventajas	Desventajas
Tratamiento con hongos	Uso de microorganismos para degradación de lignina y hemicelulosa	Bajo requerimiento energético	Un rendimiento de hidrólisis muy lento con respecto al tiempo de reacción
Hidrólisis enzimática	Degradar la celulosa por medio de enzimas celulasas		Encontrar la enzima que degrade cada tipo de material

Elaborado por: Autor

Fuente: (Cuervo et al., 2009; Loja, 2016; A. Sánchez et al., 2010; Tejeda, Quintana, Pérez, & Young, 2011)

1.5. Hidrólisis Térmica

El estudio de hidrólisis ha sido investigado en mayor parte del siglo XX, llevado en operación a escala comercial en 1909 utilizando madera como sustrato para obtención de alcohol y alcanzando su mayor desarrollo durante la segunda guerra mundial. Desde entonces se han expuesto diferentes tecnologías para mejorar los procesos, para que sean económicamente viables (Ferrer et al., 2002). ruptura

La hidrólisis térmica consiste principalmente en el rompimiento de los enlaces 1,4-β-glicosídicos, los cuales están uniendo las moléculas de celulosa y hemicelulosa, transformando así las cadenas de polisacáridos en sus monómeros elementales (monosacáridos) mediante la aplicación de altas temperaturas durante un determinado periodo de tiempo (Oliva, 2003).

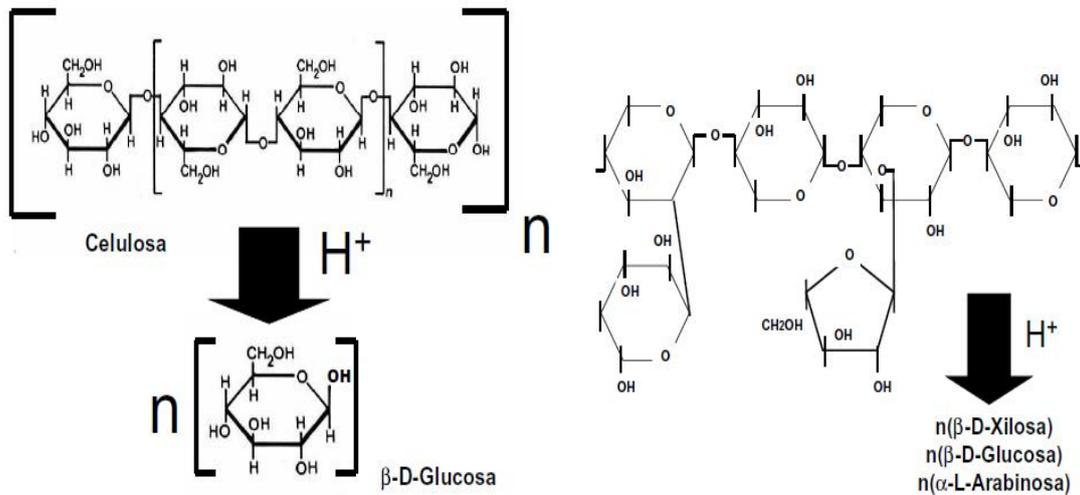
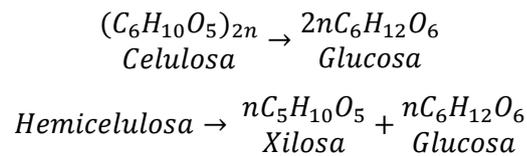


Figura 1-5. Hidrólisis de materiales lignocelulósicos
Fuente: (Noé Aguilar, 2010)



Al proceso se puede involucrar el uso de ácidos, denominado como hidrólisis ácida.

1.5.1. Hidrólisis Ácida

Según A. Sánchez et al., (2010), en el proceso de hidrólisis ácida se puede trabajar utilizando diferentes ácidos, siendo: sulfúrico, clorhídrico, nítrico y fosfórico mayormente utilizados en investigaciones. El procedimiento se lleva a cabo por lo general bajo dos condiciones de operación:

- a) Disoluciones de ácido fuertes, temperaturas de operación bajas (20-50°C), tiempos de reacción bajos (<10min).
- b) Disoluciones de ácido diluidas, temperaturas de operación altas (100-200°C), tiempos de reacción altos (>30min).

Además del tipo de ácido, para la obtención de un alto rendimiento de monosacáridos en el proceso de hidrólisis existen otros factores implicados como tipo de biomasa, tamaño de partícula, dosificación ácido-biomasa o pH, los cuales son esenciales para evitar la formación de compuestos inhibidores. Por ende, este tipo de reacciones tienden a ser complejas (N Aguilar & Canizales, 2004).

Los principales productos que se obtienen de la hidrólisis son monosacáridos como glucosa y xilosa, los cuales podrán servir para la generación de biocombustibles. Por ejemplo, mediante un proceso de fermentación generarían etanol.

1.6. Productos inhibidores generados durante hidrólisis

En el proceso de hidrólisis, además de obtener monosacáridos provenientes de la degradación de celulosa y hemicelulosa, se forman otros compuestos secundarios (ver Figura 1-6) debido a las altas temperaturas y condiciones ácidas que se genera en el proceso, los cuales pueden reducir el rendimiento global de productos mediante fermentación a partir de materiales lignocelulósicos, limitando así el uso eficiente de los hidrolizados (Oliva, 2003; Rojas, 2011).

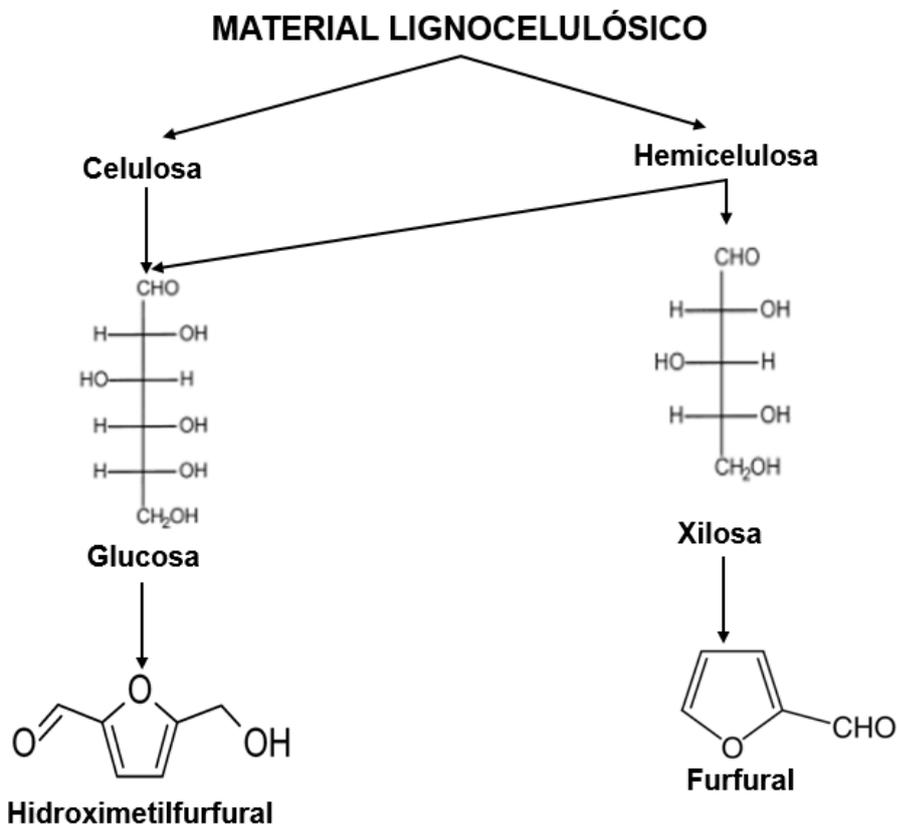


Figura 1-6. Reacciones ocurridas durante el proceso de hidrólisis de materiales lignocelulósicos

Fuente: (Palmqvist & Hahn-Hägerdal, 2000)

Los principales productos inhibidores que pueden generarse por la degradación de los monosacáridos del proceso de hidrólisis son 5-hidroximetilfurfural proveniente a partir



de la degradación de hexosas (glucosa principalmente) y furfural a partir de pentosas (xilosa) (Oliva, 2003).

Estos compuestos pueden producir efectos negativos en los microorganismos que se utilicen para la fermentación como: reducción de crecimiento de microorganismos, disminución de la velocidad y rendimiento global de reacción, disminución de la productividad volumétrica de etanol (Palmqvist & Hahn-Hägerdal, 2000).

Ante esto, se han desarrollado métodos para detoxificar a las sustancias hidrolizadas, teniendo operaciones físicas, químicas y biológicas.

Tabla 1-9. Métodos de detoxificación

Método	Descripción	Componentes que degrada
Overliming	Adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a pH básico, luego es ajustado hasta pH neutro con H_2SO_4	Compuestos fenólicos
Evaporación	Adición de temperatura a pH bajo	Furfural, ácido acético
Resinas	Intercambio iónico. Adición de resinas a $\text{pH} \approx 10$. Alto costo	Fenoles, furanos y ácidos alifáticos
Carbón vegetal	Proceso de adsorción	Furfural, HMF y derivados fenólicos
Tratamiento con hidróxidos	Precipitación de sales, las cuales son retiradas antes de fermentación	Furfural, HMF y ácido acético

Elaborado por: Autor

Fuente: (Oliva, 2003; Palmqvist & Hahn-Hägerdal, 2000; A. Sánchez et al., 2010)

De los procesos mencionados el de mayor difusión es el Overliming, sin embargo, el uso de cal causa una pérdida significativa de los azúcares. La elección del método dependerá principalmente de factores como: tipo de hidrolizado a ser detoxificado y costo de operación del método.

1.7. Diseño de experimentos

Un experimento consiste en la variación de condiciones de operación de un sistema o proceso con el objetivo de medir el efecto de aquella variación en una o varias propiedades del producto basándose en los resultados, obteniendo un mayor conocimiento del comportamiento del proceso de interés.



1.7.1. Importancia del diseño

En la industria o en el campo investigativo el diseño estadístico de experimentos es una herramienta valiosa la cual permite realizar pruebas, las cuales al arrojar respuestas generen resultados estadísticos que proporcionen evidencias que permitan responder interrogantes planteadas por el experimentador ante tal suceso (Gutiérrez & De la Vara, 2008).

Ante esto, el objetivo principal de este estudio, radica en encontrar las condiciones óptimas de proceso que son determinantes en la reacción de hidrólisis para la obtención de monosacáridos.

1.7.2. Objetivos al realizar un diseño experimental

De acuerdo con Mejía & Serrano (2011), al realizar un diseño experimental se persiguen principalmente dos objetivos de manera general:

- Analizar e identificar aquellos parámetros que influyen directamente en el rendimiento de la reacción.
- Modificar de una manera controlada los parámetros para encontrar uno o varios experimentos los cuales rindan una mejora en la reacción.

En base a esto un diseño recomendado es el diseño de superficie de respuesta Box-Behnken el cual es adecuado para determinar condiciones de un proceso si se conoce puntos óptimos o adecuados de operación, además de tener menos corridas a diferencias de otros diseños experimentales, siendo favorable con el costo del mismo.

1.8. Metodología de superficies de respuesta

Lo establecido anteriormente lleva a realizar una serie de análisis para determinar una combinación e influencia entre las variables de estudio sobre las respuestas. La metodología incluye datos estadísticos y métodos matemáticos, los cuales combinándolos de una manera apropiada, sirven para una eficiente investigación empírica del sistema de estudio (Carolla, Sánchez, & Montiel, 2007).

Un diseño de superficies de respuesta es un conjunto de técnicas del diseño de experimentos que permiten entender de mejor manera el comportamiento de un proceso y optimizar la respuesta (Minitab, 2017).

1.9. Diseño Box- Behnken

Es un tipo de diseño establecido para situaciones cuando se desea correr solamente tres niveles de los factores, pero queriendo que el diseño sea rotacional. Este diseño tiene combinaciones de tratamiento que están en los puntos medios de los bordes del espacio experimental y requieren al menos de tres factores continuos (Minitab, 2017).

En el diseño cada par de factores es variado entre los niveles bajo y alto, resultando útil si se conoce la zona de operación segura del proceso, en comparación a otros diseños los cuales suelen tener puntos axiales fuera del cubo. Además, el diseño Box- Behnken asegura que no se establezcan todos los factores en sus niveles altos para un ensayo (Statgraphics, 2006).

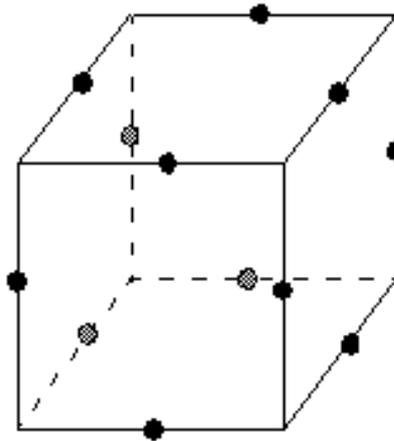


Figura 1-7. Representación del diseño Box- Behnken
Fuente: (Minitab, 2017)

1.10. Análisis de varianza

El análisis estadístico de varianza describe el impacto de los factores en segmentos separados para cada una de las variables del proceso y sus interacciones, permitiendo así observar si las variables implicadas en el proceso muestran diferencias significativas o por el contrario no difieren en el resultado.

Para un modelo de 4 factores, se tiene la siguiente expresión del modelo:

$$\begin{aligned}
 Y_{ijklm} = & \mu + A_i + B_j + C_k + D_l + (AB)_{ij} + (AC)_{ik} + (AD)_{il} + (BC)_{jk} + (BD)_{jl} + (CD)_{kl} + (ABC)_{ijk} + \\
 & (ABD)_{ijl} + (ABD)_{ikl} + (BCD)_{jkl} + (ABCD)_{ijkl} + \rho_m + \epsilon_{ijklm}
 \end{aligned}$$

Donde Y corresponde a la variable de respuesta analizada, $\mu = \bar{\mu}$ es la media general, A_i, B_j, C_k, D_l a las variables del estudio, el resto de términos sus respectivas interacciones entre los efectos y ε_{ijklm} el error aleatorio correspondiente a las variables. (Walpole, Myers, Myers, & Ye, 2012)

La técnica fundamental del análisis de varianza consiste en la separación de la suma de cuadrados (SC), la cual viene expresada por:

$$SCA = bcdn \sum_{i=1}^a (\bar{y}_i \dots - \bar{y} \dots)^2$$

$$SC(AB) = cdn \sum_i \sum_j (\bar{y}_{ij} \dots - \bar{y}_i \dots - \bar{y}_j + \bar{y})^2$$

$$SCE = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l \sum_m (\bar{y}_{ijklm} \dots - \bar{y}_{ijkl})^2$$

$$SCT = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l \sum_m (\bar{y}_{ijklm} \dots - \bar{y})^2$$

Donde, SCA se denomina como la suma de cuadrados para los efectos principales de A, SC(AB), es la suma de cuadrados de la interacción para A y B, SCE es la suma de cuadrados del error y SCT la suma de cuadrados totales.



El esquema para el análisis de varianza se presenta a continuación:

Tabla 1-10. Cálculo de una tabla ANOVA

Variables	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	f calculada
Efecto Principal				
A	SCA	a-1	s_1^2	$f_1 = \frac{s_1^2}{s^2}$
B	SCB	b-1	s_2^2	$f_2 = \frac{s_2^2}{s^2}$
C	SCC	c-1	s_3^2	$f_3 = \frac{s_3^2}{s^2}$
D	SCD	d-1	s_4^2	$f_4 = \frac{s_4^2}{s^2}$
Interacciones				
AB	SC(AB)	(a-1)(b-1)	s_5^2	$f_5 = \frac{s_5^2}{s^2}$
AC	SC(AC)	(a-1)(c-1)	s_6^2	$f_6 = \frac{s_6^2}{s^2}$
AD	SC(AD)	(a-1)(d-1)	s_7^2	$f_7 = \frac{s_7^2}{s^2}$
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
Error	SCE	abcd(n-1)	s^2	
Total	STC	adcdn-1		

Elaborado por: Autor
Fuente:(Walpole et al., 2012)

Siendo s^2 la varianza de la muestra y viene dada por:

$$s^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(\mu_i - \bar{\mu})^2}{n - 1}$$

Donde n-1 son los grados de libertad. El valor f calculado es el cociente entre dos medias cuadráticas y se la puede utilizar para comparar si una prueba es estadísticamente significativa(IBM Knowledge Center, n.d.).

Hipótesis estadística

Una hipótesis es la formación de un procedimiento de decisión que conlleva a la conclusión acerca de algún sistema científico, tomando datos experimentales para tomar decisiones basadas en ellas (Walpole et al., 2012).

La aceptación o rechazo de hipótesis nunca se sabe con absoluta certeza. Es común establecerla sobre la igualdad de las medias poblacionales (μ) para la variable de respuesta, teniendo para este caso:

$$\text{Hipótesis nula} = H_0 = \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_k$$

$$\text{Hipótesis alternativa} = H_1 = \mu_1 \neq \mu_k \text{ (Al menos una igualdad no es cierta)}$$

Para validar o no la hipótesis nula, se puede realizar mediante la relación del valor- p y el valor del nivel de significancia ($\alpha=0,05$) establecido en análisis para un nivel de confianza del 95%. El valor- p indica el nivel de significancia más pequeño que conduce al rechazo de la hipótesis nula, siendo una medida directa de lo aleatorio que resulta obtener una muestra como la actual. (Universitat de Barcelona, n.d.).

Proporcionado el valor p del análisis, la decisión se toma de acuerdo a lo siguiente:

$$p_v \geq \alpha, \text{ aceptar } H_0$$

$$p_v \leq \alpha, \text{ rechazar } H_0, \text{ aceptar } H_1$$

1.11. Simulación de procesos

La simulación de un proceso consiste en ecuaciones que definen el comportamiento de la operación mediante el control de una o más variables independientes. Las ecuaciones pueden contener varios términos relacionados entre sí y por ende el modelo de simulación describe el desarrollo de un factor de interés mediante las variables de estudio o parámetros empíricos para cada componente (Godoy, Rodríguez, & Scenna, 2008)

La importancia radica en la obtención de una expresión matemática desarrollada mediante la información obtenida, que permitirá predecir el comportamiento las variables de salida del sistema estableciendo condiciones de entrada, sirviendo así para reducir costos que pueden conllevar ensayos dentro del rango y además para optimizaciones futuras del proceso.



2. CAPITULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Cascarilla de arroz

El muestreo, se adaptó lo establecido por Loja (2016), quién realizó una matriz de priorización, considerando en primer lugar que más del 90% de arroz se cultiva en las provincias de Guayas y Los Ríos. Adicional, casi el 100% de piladoras de arroz se encuentran en las provincias anteriormente mencionadas.

Por tales motivos se realizó el muestreo en las dos provincias, basándose principalmente en la superficie sembrada, el número de piladoras en dicha provincia y el rendimiento de la producción.

Los cantones seleccionados después del análisis fueron: Daule para la provincia del Guayas y Babahoyo para la provincia de Los Ríos. Para la toma de muestras se accedió a buscar piladoras de primera categoría, es decir con una capacidad de producción mayor a 2000 kg/hora. En Daule, la toma de muestra se realizó en la piladora “Rey arroz” y en el cantón Babahoyo se realizó en la piladora “AGROGRULED”. La toma de muestra se realizó en las respectivas tolvas de salida de las piladoras con el objetivo de que no exista contaminación por impurezas por agentes externos que no sean los del arroz.

Del muestreo realizado en las piladoras, que la variedad de arroz procesadas en dichos lugares corresponden principalmente a la variedad INIAP 14 y SFL- 09, y en menor cantidad las variedades INIAP 11 e INIAP 15.

De esta manera, el muestreo de cascarilla de arroz realizado en las dos piladoras de primera categoría pertenece a la mayor parte de la producción de arroz en Ecuador y que la cantidad de muestra que se tome para la parte experimental, el 60% aproximadamente corresponde a las variedades de arroz INIAP 14 y SFL- 09. Mientras que el restante corresponde INIAP 11, INIAP 15, SFL- 11, entre otros.

2.1.1. Toma de muestra

Para la parte experimental se partió con 1kg de muestra de cascarilla de arroz, seleccionada de la siguiente manera: el 70,33 % fue correspondiente a la provincia de Guayas y el 29,7% corresponde a la muestra de la piladora de Los Ríos. Esto se realizó



en base a los porcentajes de cultivo de arroz en Ecuador, como se detalló en el capítulo anterior.

2.2. Acondicionamiento de materia prima

La función de esta etapa correspondió en la reducción de tamaño de partícula de la cascarilla de arroz previo al tratamiento de hidrólisis, con el objeto de mejorar el manejo y la superficie de contacto en la reacción.

Para esto se redujo de tamaño mediante el uso de un molino de mesa, hasta tener una muestra distintiva. Lo molido fue colocado en una funda de cierre hermético para evitar contaminación o hidratación de la muestra, hasta que se realice el análisis gravimétrico.

Posterior, se armó el set de tamices # (10, 20, 60, 100, 150), colocando la muestra y llevándola al tambor vibratorio Mesa Solids Handling por 15 minutos, terminado este tiempo se obtuvieron los respectivos retenidos.

De la muestra preparada, se recogió la muestra que queda retenida en el tamiz #60 de 250 μ m y se coloca en tubos de ensayo cerrados para evitar la contaminación de la muestra. El resto se volvió a colocar el set de tamices y se repitió el proceso hasta obtener una cantidad de muestra significativa.

2.3. Identificación del proceso y factores implicados

Lo primero para identificar el diseño de respuesta adecuado es el objetivo del experimento y los efectos que se desean investigar.

Para este estudio se evalúa la reacción de hidrólisis térmica y se localizan los niveles óptimos de conversión de biomasa de cascarilla de arroz a monosacáridos (glucosa y xilosa) en concentración %P/P en base seca de biomasa, conociendo además si existe la producción de subproductos (furfural e hidroximetilfurfural), constituyendo las variables denominadas de respuestas.

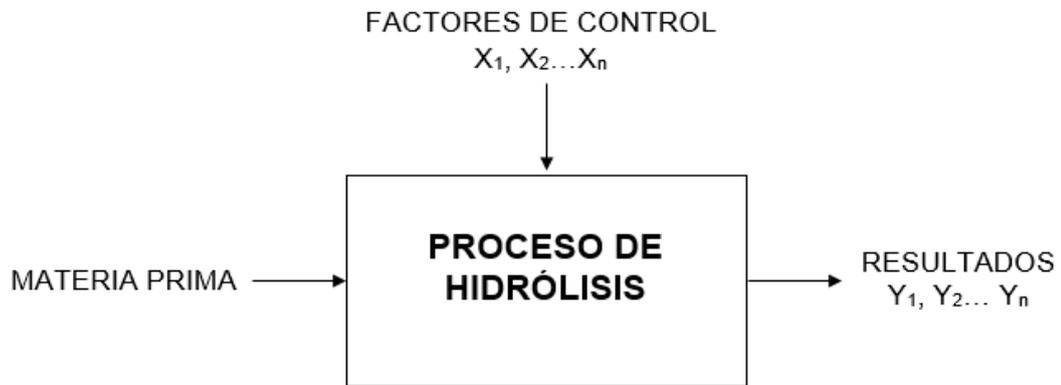


Figura 2-1. Esquema general de elementos que conforman un experimento
Elaborado por: Autor

En cuanto a factores controlables de la reacción, se han establecido cuatro:

Temperatura (°C)

Los procesos de hidrólisis se ven favorecidos a altas temperaturas, cuando se trabajan con ácidos muy diluidos. La cantidad de temperatura administrada dependerá de los equipos de operación.

Tiempo de reacción (minutos)

Este factor consta de la duración del proceso desde que se alcanza a la temperatura deseada hasta que finalice el lapso de operación. Es muy importante debido a que tiempos cortos no son suficientes para hidrolizar eficientemente el material lignocelulósico y tiempos largos llevarán a una degradación de los monosacáridos generados.

Según Barroso, (2010), existen diferentes etapas en el tiempo de reacción:

- Etapa de calentamiento: El tiempo en el que la operación alcanza la temperatura deseada.
- Tiempo de residencia: Es el tiempo de reacción, donde se mantiene el proceso a la temperatura deseada.
- Tiempo de enfriamiento: Etapa donde se enfría a la muestra. Un proceso rápido por lo que no tiene influencia en la reacción.

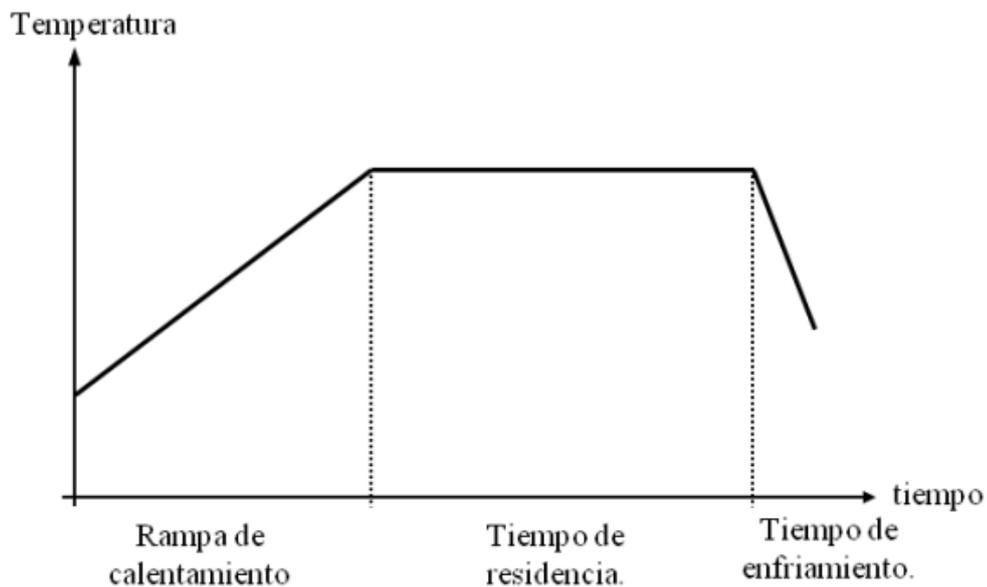


Figura 2-2. Esquema de relación entre temperatura- tiempo de operación en un proceso de hidrólisis

Fuente: (Barroso, 2010)

Concentración de ácido sulfúrico (%P/P)

Se trabaja con este compuesto para conocer su influencia en la generación de monosacáridos. En investigaciones de hidrólisis de biomásas se ha utilizado ampliamente el ácido sulfúrico, ya que tiene la ventaja de disociarse fácilmente en disolución acuosa, además de ser económicamente factible. (Mantilla, 2012).

Noé Aguilar, (2010), trabajó con concentraciones de ácido sulfúrico en una rango de 0,5 al 1,5 %P/P en residuos de caña, considerándolo como eficaz para solubilizar carbohidratos.

Concentración de biomasa de cascarilla de arroz (%P/P)

Se estudia esta variable para entender su influencia en el medio en la cantidad de monosacáridos y productos inhibidores que se podrían generarse.

Además, en todo proceso por lo general también existen otros factores los cuales son denominados factores de ruido, los cuales pueden causar variabilidad en los resultados y que no se pueden controlar durante la ejecución de los procesos.

2.4. Diseño Box- Behnken.

De acuerdo con Carolla et al., (2007), el desarrollo para la generación de una matriz de diseño Box- Behnken se basa en la combinación de 2^k sobre un modelo en bloques incompletos de una manera apropiada.

Primero, se establece el número de experimentos a realizar que viene dado por la siguiente ecuación:

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

Donde N es el número de experimentos, k el número de factores de estudio y k el número de puntos centrales(Cámara, De zan, Vera- Candiotti, & Goicochea, 2016).

Con esta consideración se tiene N=30, incluyendo 6 puntos centrales.

Posterior, al tener cuatro factores a considerar entonces se podrá crear un diseño en bloques incompletos balanceados de cuatro factores al combinar los tratamientos, obteniéndose así seis bloques ($C_2^4 = 6$), siendo cada combinación un bloque incompleto, corroborando lo establecido de un diseño Box Behnken con niveles altos, bajos y el resto con los niveles medios, denominando al conjunto como diseño factorial de bloques incompletos.

Tabla 2-1. Diseño en bloques incompletos balanceados en cuatro factores

	Factores			
	X1	X2	X3	X4
1	X	X		
2			X	X
3	X			X
4		X	X	
5		X		X
6	X		X	

Elaborado por: Autor

Fuente: (Carolla et al., 2007)

Entonces, se tendrá que representar cada X de la tabla anterior con los valores altos y bajos de cada factor, representado por un diseño factorial $2^k=2^2$, teniendo así la siguiente combinación:

Tabla 2-2. Diseño factorial 2²

X_i	X_j
-1	-1
1	-1
-1	1
1	1

Elaborado por: Autor

Fuente: (Carolla et al., 2007)

Con esto se realiza el diseño factorial Box-Behnken de cuatro factores a tres niveles y seis puntos centrales, en los espacios vacíos, se coloca el valor central o nivel medio de estudio.

Tabla 2-3. Diseño factorial de Box- Behnken para cuatro factores a tres niveles y seis puntos centrales

EXP	X1	X2	X3	X4	EXP	X1	X2	X3	X4	EXP	X1	X2	X3	X4
1	-1	-1	0	0	11	-1	0	0	-1	21	0	-1	0	-1
2	1	-1	0	0	12	1	0	0	-1	22	0	1	0	-1
3	-1	1	0	0	13	-1	0	0	1	23	0	-1	0	1
4	1	1	0	0	14	1	0	0	1	24	0	1	0	1
5	0	0	-1	-1	15	0	-1	-1	0	25	-1	0	-1	0
6	0	0	1	-1	16	0	1	-1	0	26	1	0	-1	0
7	0	0	-1	1	17	0	-1	1	0	27	-1	0	1	0
8	0	0	1	1	18	0	1	1	0	28	1	0	1	0
9	0	0	0	0	19	0	0	0	0	29	0	0	0	0
10	0	0	0	0	20	0	0	0	0	30	0	0	0	0

Elaborado por: Autor **Fuente:** (Carolla et al., 2007)

En algunos casos existe un desconocimiento entre la variable de respuesta y los factores independientes. Por tanto, es importante establecer un rango adecuado. En el estudio se consideraron los factores y se han codificado con sus niveles altos medios y bajos así:



Tabla 2-4. Codificación de factores para el diseño

Factor	Variable	Nivel		
		-1	0	1
A (X1)	Tiempo (minutos)	1	6	11
B (X2)	Temperatura (°C)	100	125	150
C (X3)	Ácido (%P/P)	0	0,5	1
D (X4)	Biomasa (%P/P)	0	1	1,5

Elaborado por: Autor

2.5. Reactor tipo Batch

Para los experimentos se utilizó un reactor tipo batch, con las siguientes características:

Tabla 2-5. Características del Reactor tipo Batch

Características del Reactor tipo Batch	
Característica	Descripción
Volumen total	2000ml
Diseño	Acero inoxidable 304
Materiales	Recipiente: Acero Inoxidable 304 Tapa: Acero Inoxidable 304
	Niquelina: Niquelina en forma de abrazadera de 2000W. Aislante térmico: ladrillo refractario, lana de vidrio. Estructura acero inoxidable.
Dimensiones	L 30 cm X A 30 cm X H 35 cm
Control	Termostato y termocupla de 0 - 399°C, Precisión: +/- 1°C. Presión máxima 3000 Psi
Sistema de control	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
Control manual	La carga de muestra es discontinua y las condiciones de operación dependen del proceso a operar. Para el manejo del reactor con aumento de presión y temperatura se sella el reactor y se procede al trabajo.

Elaborado por: Autor

Fuente: Datos proporcionados por proveedor.

2.5.1. Procedimiento de Reacción

- Para iniciar el proceso, pesar la cantidad de cascarilla de arroz y preparar la solución que el experimento solicite, colocándolos en un balón de aforo de 100ml.
- La mezcla se la coloca en un vaso de precipitación de 1L, se lo introduce en el reactor y se lo procede a cerrar con su respectiva tapa.
- El reactor se asegura con 6 pernos de seguridad para mantener la presión y hermeticidad en su interior. El reactor se lo acopla dentro de la camisa de calentamiento y se inserta la termocupla.
- Se enciende el equipo y se programa la temperatura del experimento que corresponda, al llegar a dicha temperatura el equipo se apaga automáticamente, tomando en cuenta desde ese instante el tiempo de reacción.

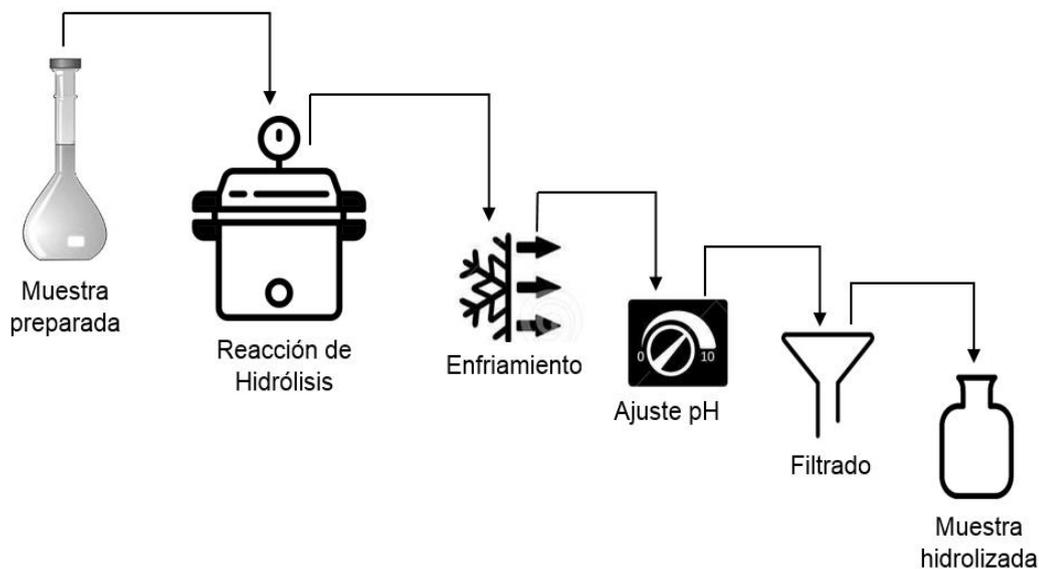


Figura 2-3: Diagrama del proceso de hidrólisis

Elaborado por: Autor

- Transcurrido el tiempo del experimento se enfría el reactor, retirándolo de la camisa de calentamiento y colocándolo en un recipiente con agua fría, hasta alcanzar una temperatura menor a 60°C, siendo estas temperaturas en las que se puede operar y donde la presión interna del reactor ha descendido. Se retira el reactor del recipiente de agua, se lo abre para tomar las muestras.

- La muestra recolectada se la enfría hasta temperatura ambiente, se coloca en un vaso de menor capacidad para estabilización de pH (entre 5-7), utilizando hidróxido de sodio al 30%, se filtra mediante el uso de papel filtro whatman 42. La muestra neutralizada y filtrada se la almacena en refrigeración para su posterior análisis.

2.6. Análisis de carbono orgánico disuelto (DOC), carbono orgánico total (TOC) y grado de solubilización.

Se determinó el DOC en las muestras hidrolizadas. El DOC se lo considera como la fracción de carbono orgánico el cual se ha solubilizado en un sistema y el cual ha sobrepasado la barrera de 0,45 micrómetros.

Para este análisis se disolvió 1ml de la muestra hidrolizada y filtrada en un balón de aforo de 100ml. Posterior a ello las muestras se pasaron a través de un filtro whatman de 0,45 µm para retener partículas en suspensión, el filtrado se lo colocó en viales para su análisis en el equipo Lotix combustionTOC analyzer.

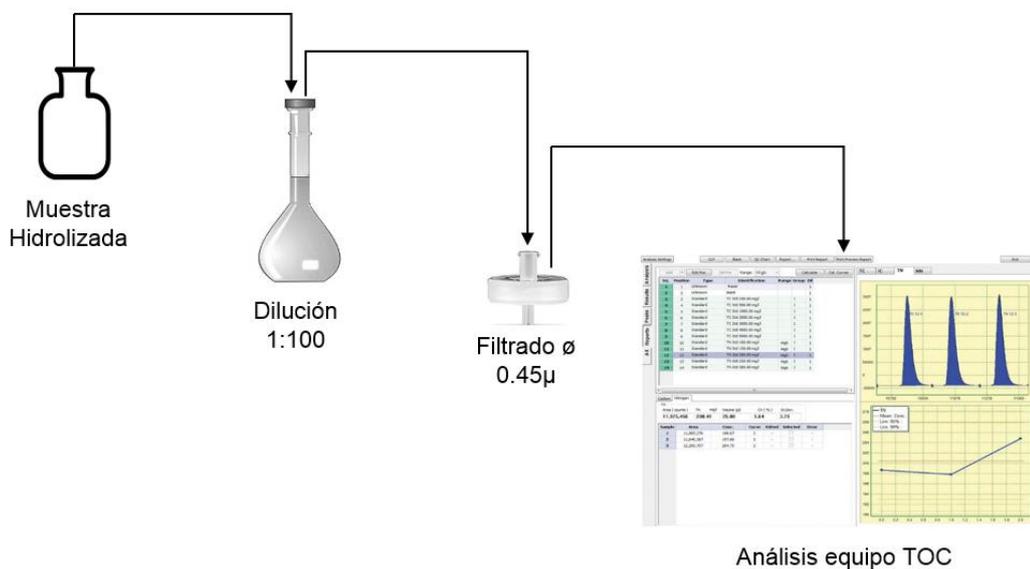


Figura 2-4: Diagrama general del proceso de análisis de carbono orgánico disuelto

Elaborado por: Autor



Con el carbono orgánico disuelto se calculó el grado de solubilización (f), el cual corresponde a la conversión de carbono insoluble a carbono soluble (Rogalinski, Ingram, & Brunner, 2008).

$$f = \frac{DOC}{TOC_{in}}$$

Siendo DOC el carbono soluble a la salida de proceso de hidrólisis y que se cuantificó mediante el análisis en el equipo TOC, mientras que TOC_{in} es el carbono insoluble a la entrada del reactor calculado en consideración de composición elemental de la biomasa (Rogalinski et al., 2008).

Para el carbono orgánico total (TOC_{in}) a la entrada del proceso de reacción se consideró el porcentaje de carbono elemental de cascarilla de arroz establecido en el estudio realizado por Peláez- Samaniego & Espinoza, (2015), teniendo valor de 47,29% de carbono elemental.

2.7. Análisis de productos de furfural e hidroximetilfurfural

Como se explicó en el capítulo anterior, se sabe que durante el proceso de hidrólisis ácida se pueden generar compuestos inhibidores de algunos procesos de fermentación, en concreto furfural y 5- HMF, de los que se ha demostrado que reducen la velocidad específica de crecimiento de diversos microorganismos fermentativos, haciendo complicado acceder a los monosacáridos generados (García, Ramírez, & Giraldo, 2011).

Se analizan estos compuestos en primer lugar para corroborar que los puntos óptimos de los factores que se están analizando sean correctos y confiables, evitando utilizar cualquier método de detoxificación, abaratando costos que a gran escala tendrán una diferencia significativa.

2.7.1. Determinación

El método se basa en una determinación simultánea de furfural y 5-hidroximetilfurfural basado en medición de longitud de onda por espectrofotometría UV.

La espectrofotometría UV/Visible utiliza la radiación del espectro electromagnético y está comprendida en el rango de 100 a 800nm de longitud de onda. Se emplea



comúnmente para el análisis cuantitativo de soluciones de elementos metálicos o compuestos orgánicos conjugados.

Para la determinación de furfural e hidroximetilfurfural se utilizó el método desarrollado por Chi, Zhang, Chang, & Jameel (2009), donde se realizan lecturas a dos longitudes de onda (277nm y 285nm), las cuales reemplazan los valores en dos ecuaciones simultaneas para obtener las concentraciones de furfural e hidroximetilfurfural.

Para el análisis se tomó 4ml del filtrado hidrolizado y se aforó a 100ml con agua destilada. De la primera dilución se tomó 20ml y se aforó a 100ml nuevamente con agua destilada. Posteriormente, se analizaron las muestras en el equipo Espectrofotómetro UV CIBA. Primero, se enciende y calibra el equipo ajustándolo a la longitud de onda deseada, se lo encera con una muestra blanco (agua destilada) y se analizan las muestras por duplicado. Una vez terminado, se vuelve a repetir el proceso con la longitud de onda restante.

Para calcular las diferentes concentraciones de furfural e hidroximetilfurfural se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$C_{Furfural} = 0,0003156A_{R277} - 0,0002780A_{R285}$$

$$C_{HMF} = 0,0002882A_{R285} - 0,0002536A_{R277}$$

En donde las concentraciones son expresadas en mol por litro. Con esto se tiene expresada la concentración de C_C .

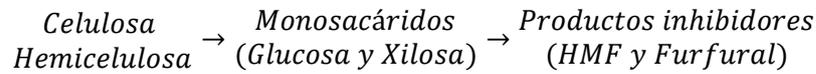
2.8. Determinación de monosacáridos

Para la determinación de monosacáridos se basó en la relación entre el grado de solubilización de acuerdo a la reacción general de conversión de celulosa y hemicelulosa a monosacáridos de interés (glucosa y xilosa).



Siendo C_A la concentración de hemicelulosa y celulosa que existe al iniciar el proceso de reacción, el cual se va consumiendo para la generación de C_B , que será la

concentración de monosacáridos generados de la reacción y C_C el cual corresponderá a la concentración de productos inhibidores de reacción que se podrían generar.



Teniendo en consideración estos parámetros se lo relaciona con el grado de solubilización (f), el cual proporciona el parámetro de conversión que existió de carbono orgánico a la entrada con el solubilizado en la muestra. Puesto que C_{A_0} es la concentración inicial de A, por tanto será la concentración de carbono elemental de la muestra. Asumiendo que no existe conversión, se tiene:

$$f = \frac{DOC}{TOC_{in}}$$

$$f = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}}$$

De lo cual se puede encontrar el factor de interés (C_A) el cual indicará la cantidad de celulosa y hemicelulosa que se tendrá al transcurrir la reacción y por ende será el compuesto limitante de la reacción.

$$C_A = C_{A_0} - C_{A_0} \cdot f$$

Teniendo C_{A_0} y C_A se podrá encontrar la concentración de C_B mediante diferencia:

$$C_{A_0} = C_A + C_B + C_C$$

$$C_B = C_{A_0} - C_A - C_C$$



2.9. Simulación del proceso mediante ecuaciones del modelo

Para la simulación del proceso, se hizo uso de las ecuaciones de regresión obtenidas en el análisis estadístico de carbono orgánico disuelto, furfural e hidroximetilfurfural, mediante solución directa del modelo en las hojas de cálculo del programa de cálculo Microsoft Excel® considerando las operaciones anteriormente descritas para el cálculo de monosacáridos (C_B), con las siguientes restricciones:

$$\text{Biomasa} = 0 \text{ No existe conversión}$$

$$0 \leq f \leq 1$$

$$\text{Si } C_B = 0 \therefore \text{Furfural} = 0; \text{HMF} = 0$$

$$\text{Furfural calculado} \geq 0$$

$$\text{Hidroximetilfurfural calculado} \geq 0$$



3. CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Carbono orgánico Disuelto

En la Tabla 3-1 se muestra en resumen los resultados obtenidos en el diseño Box Behnken después de realizados los respectivos experimentos.

Tabla 3-1. Resultados de los procesos de hidrólisis para carbono orgánico disuelto de acuerdo al modelo Box Behnken

Ensayo	Tiempo (Min)	Temperatura (°C)	Acido %	Biomasa %	DOC %P/P
A1	6	125	1	1,5	19,733
A2	6	125	0,5	1	20,715
A3	6	125	0	0,5	8,833
A4	11	100	0,5	1	19,958
A5	1	150	0,5	1	41,039
A6	6	125	1	0,5	19,571
A7	6	125	0,5	1	19,265
A8	11	150	0,5	1	34,311
A9	1	100	0,5	1	14,608
A10	6	125	0	1,5	9,019
A11	1	125	0,5	0,5	21,464
A12	11	125	0,5	0,5	32,248
A13	6	100	1	1	19,631
A14	6	150	1	1	32,237
A15	11	125	0,5	1,5	30,087
A16	6	150	0	1	21,531
A17	6	125	0,5	1	22,952
A18	6	100	0	1	5,820
A19	6	125	0,5	1	22,013
A20	1	125	0,5	1,5	15,209
A21	11	125	1	1	23,675
A22	1	125	1	1	21,113
A23	1	125	0	1	10,401
A24	6	125	0,5	1	28,810
A25	6	100	0,5	0,5	20,579
A26	6	150	0,5	1,5	31,490
A27	6	100	0,5	1,5	17,106
A28	6	125	0,5	1	20,077
A29	6	150	0,5	0,5	33,340
A30	11	125	0	1	15,642

Elaborado por: Autor



3.1.1. Análisis estadístico de varianza

Para el análisis estadístico de varianza se trabajó con un nivel de confianza de 95% y $\alpha=0,05$, siendo α el umbral para la probabilidad por el cual la variable se vuelve significativo o no.

En la siguiente tabla se resume los resultados obtenidos de análisis de varianza para carbono orgánico disuelto.

Tabla 3-2. Análisis estadístico de varianza para carbono orgánico disuelto

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Efectos principales					
A:TIEMPO	768,502	1	768,502	64,493	0,0291
B:TEMPERATURA	553,901	1	553,901	46,484	0
C:ACIDO	246,160	1	246,16	20,658	0,0003
D:BIOMASA	390,515	1	390,515	32,772	0
Interacciones					
AA	921,783	1	921,783	77,357	0,0195
AB	25,7353	1	25,735	2,160	0,0161
AC	1,26563	1	1,266	0,106	0,0478
AD	50,5308	1	50,531	4,241	0,0461
BB	1070,595	1	1070,595	89,845	0,027
BD	40,7299	1	40,7299	3,418	0,0083
CC	203,614	1	203,614	17,087	0,0008
Bloques	6,8419	2	3,4209	0,287	0,0007
Error total	190,656	16	11,916		
Total (corr.)	2312,95	29			

Elaborado por: Autor

De este análisis se obtuvo un coeficiente de determinación R² de 91,757%; R² ajustado de 85,1%.

El coeficiente de determinación estadístico (R²) es usado para apreciar la capacidad del modelo para replicar resultados, esto dependerá de la relación entre las variables implicadas, mientras que el coeficiente de determinación ajustado evalúa el porcentaje de desviación de la variable de estudio teniendo en consideración el número de variables implicados en el modelo y el tamaño del conjunto de experimentos realizados (IBM Knowledge Center, n.d.).

Por lo general, el valor de R^2 es levemente mayor al valor de R^2 ajustado, siendo variables no decrecientes, ya que al aumentar el número de variables e interacciones el valor de los coeficientes aumentan.

En cuanto a los valores de Razón- F presentados en la Tabla 3-2 manifiestan que los efectos más relevantes producidos por las interacciones, siendo los más altos los factores temperatura y tiempo.

De la Tabla 3-2, se observa que todas las variables son significativas teniendo un valor p en el umbral de 0,05, rechazando así la hipótesis nula para los efectos principales e interacciones, concluyendo que al cambiar por lo menos una condición de las variables implicadas y sus interacciones, este afectará significativamente a la variable de respuesta.

Para verificar el análisis de hipótesis es preciso realizar un análisis de residuos mediante el análisis de errores.

Prueba de normalidad de errores

En este caso el error debe presentar una distribución normal si se ajusta a una recta.

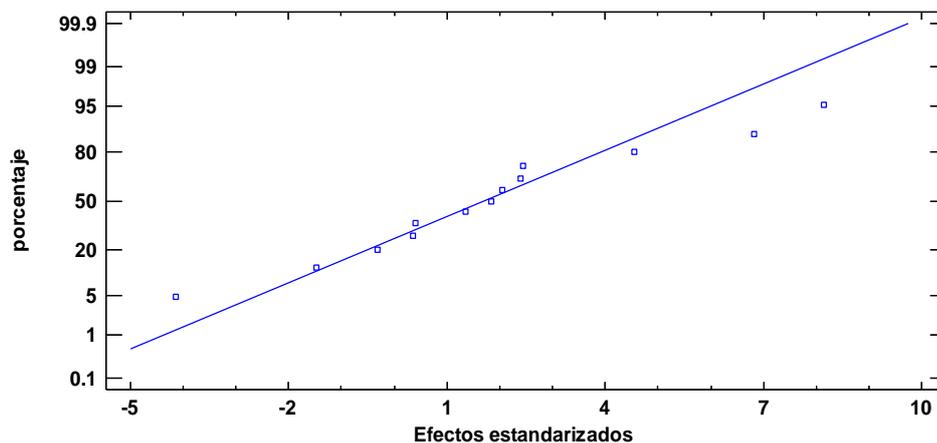


Figura 3-1. Gráfica de prueba normal de residuos para carbono orgánico disuelto
Elaborado por: Autor

En la Figura 3-1 observa que los datos se ajustan a una línea recta, por lo que concluye que el error proviene de una distribución normal.

Prueba de errores independiente

En este caso los errores no deberán provenir de algún patrón de tendencia, deben ser aleatorios.

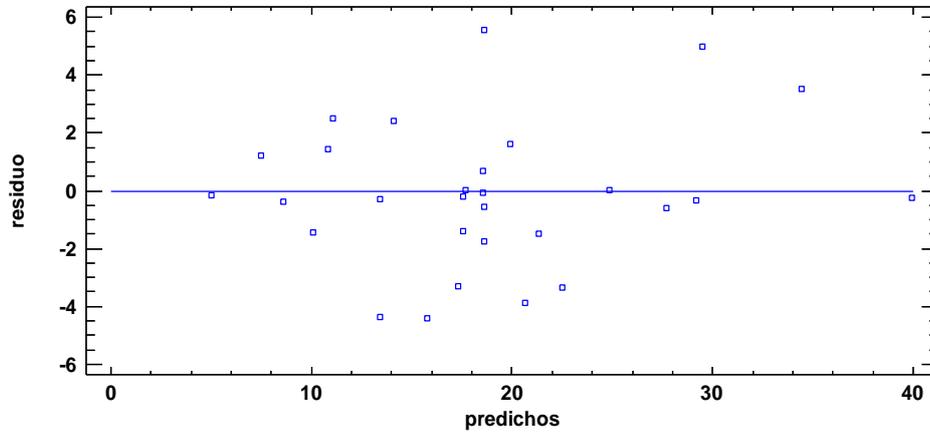


Figura 3-2. Gráfica de residuos para carbono orgánico disuelto
Elaborado por: Autor

Se puede observar en el gráfico anterior que los residuales se presentan independientes y no continúan un patrón definido, distribuyéndose aleatoriamente en el plano. Por tanto se concluye que no existen errores sistemáticos.

Expresión matemática para carbono orgánico disuelto

Realizado el análisis, se obtuvo la ecuación matemática que se ha ajustado a los datos de los coeficientes de regresión de cada uno de los efectos. La ecuación del modelo ajustado para el carbono orgánico disuelto es:

$$\begin{aligned}
 \text{DOC} = & 58,8753 + 1,8839 \cdot A - 1,33693 \cdot B + 17,3587 \cdot C - 13,437 \cdot D - 0,00980167 \cdot A^2 - \\
 & 0,11536 \cdot A \cdot B - 0,125 \cdot A \cdot C + 0,8217 \cdot A \cdot D + 0,00766653 \cdot B^2 - 0,17216 \cdot B \cdot C + 0,13528 \cdot B \cdot D - \\
 & 2,25117 \cdot C^2 + 11,45 \cdot C \cdot D - 5,01767 \cdot D^2
 \end{aligned}$$

Correspondiendo A al factor tiempo, B al factor temperatura, C al factor ácido y D al factor biomasa. Esta ecuación modela el proceso de generación de carbono orgánico disuelto dentro de los límites establecidos.



3.1.2. Valores óptimos de las variables de estudio

Para el análisis de monosacáridos se basó en la mayor cantidad o valor óptimo de carbono orgánico disuelto. Mediante el uso del programa estadístico *Statgraphics Centurion XVI* se obtuvo los valores óptimos de las variables del proceso con el objetivo de optimizar la cantidad de DOC, ya que será proporcional a la cantidad de monosacáridos que se obtendrán. Los valores obtenidos son los siguientes:

Tabla 3-3. Valores de variables para optimización del proceso

Factor	Niveles Bajos	Niveles Altos	Niveles Óptimos
Tiempo (A)	1	11	6,82
Temperatura (B)	100	150	149,68
Acido (C)	0	1	0,86
Biomasa (D)	0,5	1,5	1,48

Elaborado por: Autor

Con los resultados, se genera un valor óptimo de carbono orgánico disuelto cuyo valor es de 34,56%P/P en base seca.

3.2. Productos inhibidores (hidroximetilfurfural y furfural)

En la Tabla 3-4 se exponen en resumen los resultados obtenidos en el diseño Box Behnken para los productos inhibidores de reacción (furfural e hidroximetilfurfural) después de realizados los respectivos experimentos y análisis.

Tabla 3-4. Resultados de los procesos de hidrólisis para subproductos inhibidores de acuerdo a modelo Box Behnken

Ensayo	Tiempo (Min)	Temperatura (°C)	Acido %	Biomasa %	HMF (%P/P)	Furfural (%P/P)	CC %P/P
A1	6	125	1	1,5	0,113	0,0000	0,1132
A2	6	125	0,5	1	0,086	0,0000	0,0858
A3	6	125	0	0,5	0,042	0,0000	0,0425
A4	11	100	0,5	1	0,006	0,0194	0,0254
A5	1	150	0,5	1	0,158	0,0000	0,1584
A6	6	125	1	0,5	0,192	0,0000	0,1915
A7	6	125	0,5	1	0,086	0,0000	0,0858
A8	11	150	0,5	1	0,162	0,0042	0,1667
A9	1	100	0,5	1	0,016	0,0104	0,0267
A10	6	125	0	1,5	0,000	0,0103	0,0103
A11	1	125	0,5	0,5	0,123	0,0000	0,1230
A12	11	125	0,5	0,5	0,111	0,0112	0,1222
A13	6	100	1	1	0,017	0,0248	0,0417
A14	6	150	1	1	0,288	0,0000	0,2877
A15	11	125	0,5	1,5	0,057	0,0124	0,0699
A16	6	150	0	1	0,033	0,0032	0,0363
A17	6	125	0,5	1	0,086	0,0000	0,0858
A18	6	100	0	1	0,005	0,0051	0,0105
A19	6	125	0,5	1	0,086	0,0000	0,0858
A20	1	125	0,5	1,5	0,052	0,0000	0,0517
A21	11	125	1	1	0,152	0,0055	0,1577
A22	1	125	1	1	0,152	0,0000	0,1524
A23	1	125	0	1	0,022	0,0000	0,0222
A24	6	125	0,5	1	0,086	0,0000	0,0858
A25	6	100	0,5	0,5	0,018	0,0087	0,0263
A26	6	150	0,5	1,5	0,104	0,0000	0,1043
A27	6	100	0,5	1,5	0,005	0,0211	0,0259
A28	6	125	0,5	1	0,086	0,0000	0,0858
A29	6	150	0,5	0,5	0,216	0,0000	0,2165
A30	11	125	0	1	0,016	0,0182	0,0344

Elaborado por: Autor



3.2.1. Hidroximetilfurfural

Análisis estadístico de varianza

En la siguiente tabla se resumen los resultados obtenidos de análisis de varianza para hidroximetilfurfural con un nivel de confianza de 95% y $\alpha=0,05$.

Tabla 3-5. Análisis estadístico de varianza para hidroximetilfurfural

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Efectos principales					
A:TIEMPO	0,000305379	1	0,000305	30,450	0,0000
B:TEMPERATURA	0,0048229	1	0,000482	48,090	0,0000
C: ACIDO	0,00001462		0,000015	1,4563	0,0453
D:BIOMASA	0,0000193783	1	0,000019	1,932	0,0179
Interacciones					
AA	0,0000987268	1	0,000099	9,844	0,0052
AC	0,0000405212	1	0,000041	4,040	0,0481
BB	0,000226916	1	0,000227	22,626	0,0001
BC	0,000131241	1	0,000131	13,086	0,0017
BD	0,0000381924	1	0,000038	3,808	0,0045
Error total	0,000200576	20	0,00001003		
Total (corr,)	0,00159845	28			

Elaborado por: Autor

Del análisis se obtuvo un coeficiente de determinación R^2 de 87,452% y R^2 ajustado de 82,433%.

Con el objetivo de mejorar el coeficiente de determinación, se han eliminado algunas interacciones debido a que no eran significativas.

Para validar o no la hipótesis nula H_0 , de la Tabla 3-5, se puede observar que todas las variables son significativas teniendo un valor p en el umbral de 0,05, rechazando la hipótesis nula para los efectos principales e interacciones determinando que al cambiar por lo menos una condición de las variables implicadas y sus interacciones, este afectará significativamente a la variable de respuesta.

Prueba de normalidad de errores

En la Figura 3-3 se puede observar que los datos se ajustan a una línea recta, concluyendo que el error proviene de una distribución normal.

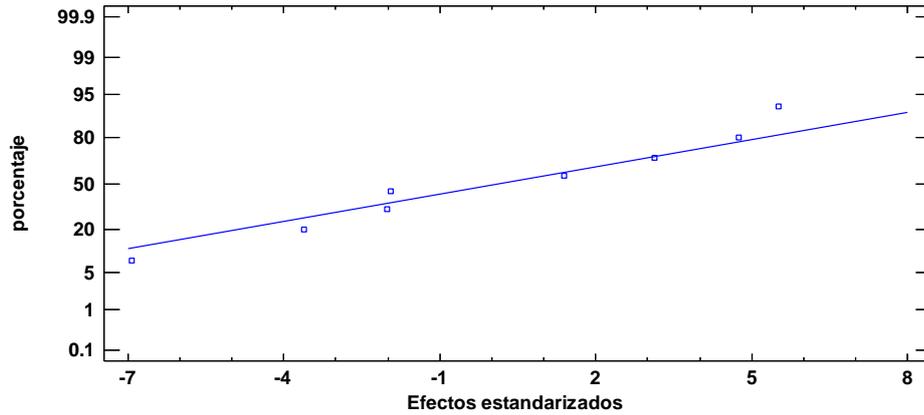


Figura 3-3. Gráfica de prueba normal de residuos para hidroximetilfurfural.
Elaborado por: Autor

Prueba de errores independiente

En este caso los errores no siguen algún patrón de tendencia, son aleatorios, concluyendo así que los errores son independientes.

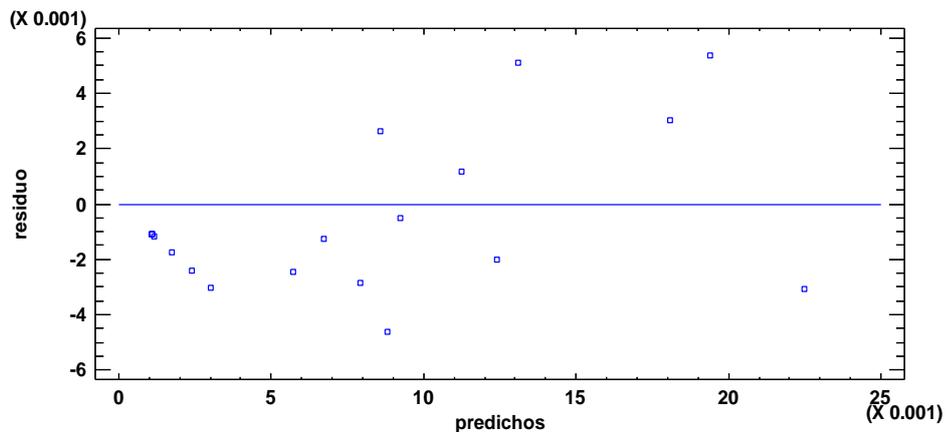


Figura 3-4. Gráfica de residuos para carbono orgánico disuelto
Elaborado por: Autor

Expresión matemática para hidróximetilfurfural

Realizado el análisis, se obtuvo la ecuación matemática que se ha ajustado a los datos de los coeficientes de regresión de cada uno de los efectos. La ecuación del modelo ajustado para hidroximetilfurfural es:

$$\begin{aligned}
 \text{HMF} = & 0,112218 - 0,000172581*A - 0,00209425*B + 0,064919*C + 0,0335656*D + \\
 & 0,000151506*A^2 - 0,00127312*A*C + 0,00000918765*B^2 - 0,000458242*B*C - \\
 & 0,0002472*B*D
 \end{aligned}$$

Esta ecuación modela el proceso de generación de hidroximetilfurfural dentro de los límites establecidos.

3.2.2. Furfural

Análisis estadístico de varianza

En la siguiente tabla se resumen los resultados obtenidos de análisis de varianza para furfural con un nivel de confianza de 95% y $\alpha=0,05$.

Tabla 3-6. Análisis estadístico de varianza para furfural

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Efectos principales					
A:TIEMPO	0,000149296	1	0.000149296	37,65	0,0087
B:TEMPERATURA	0,000338528	1	0.000338528	85,38	0,0027
C:ACIDO	0,0000810424	1	0.0000810424	20,44	0,0202
D:BIOMASA	0,0000623091	1	0.00000623091	1,57	0,0298
Interacciones					
AB	0,0000618336	1	0.00000623091	15,60	0,0290
BB	0,00000234284	1	0.0000618336	0,59	0,0498
BC	0,000251552	1	0.00000234284	63,45	0,0041
BD	0,0000224054	1	0.000251552	5,65	0,0479
DD	0,000005097	1	0.0000224054	0,13	0,0373
Error total	0,0000118946	3	0,0000005097		
Total (corr,)	0,000583941	12			

Elaborado por: Autor

De este análisis se obtuvo un coeficiente de determinación R^2 de 97,963% y R^2 ajustado de 91,852%.

De la Tabla 3-6 se han eliminado algunas interacciones que no eran significativas con el objetivo de mejorar el coeficiente de determinación.

Para validar o no la hipótesis nula, de la Tabla 3-6, se puede observar que todas las variables son significativas teniendo un valor p en el umbral de 0,05, rechazando la hipótesis nula para los efectos principales e interacciones determinando que al cambiar por lo menos una condición de las variables implicadas y sus interacciones, este afectará significativamente a la variable de respuesta.

Prueba de normalidad de errores

De la Figura 3-5 se observa que los datos se ajustan a una línea recta, concluyendo que el error proviene de una distribución normal.

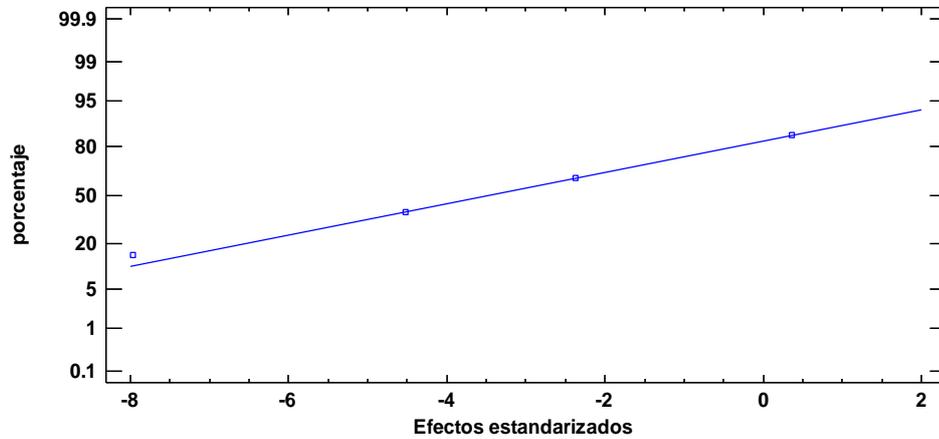


Figura 3-5. Gráfica de prueba normal de residuos para furfural
Elaborado por: Autor

Prueba de errores independiente

En este caso los errores no siguen algún patrón de tendencia, son aleatorios, concluyendo así que los errores son independientes.

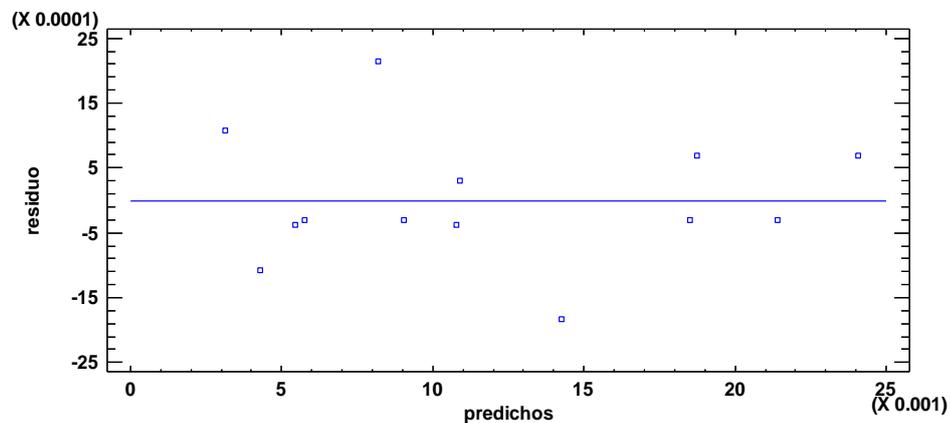


Figura 3-6. Gráfica de residuos para furfural
Elaborado por: Autor

Expresión matemática para furfural

Realizado el análisis, se obtuvo la expresión matemática que se ha ajustado a los datos de los coeficientes de regresión de cada uno de los efectos. La ecuación del modelo ajustado para furfural es:

$$\text{FURFURAL} = -0,0313432 - 0,00596241 \cdot A + 0,000404268 \cdot B + 0,14396 \cdot C + 0,0447045 \cdot D + 0,0000675812 \cdot A \cdot B - 0,00000189185 \cdot B^2 - 0,00125353 \cdot B \cdot C - 0,000360062 \cdot B \cdot D + 0,00183082 \cdot D^2$$

Esta ecuación modela el proceso de generación de furfural dentro de los límites establecidos.

3.3. Cálculo de monosacáridos

Para calcular la cantidad de monosacáridos obtenidos se obtienen con las ecuaciones descritas en la sección 2.8. Se describe mediante un ejemplo con el valor de carbono orgánico disuelto obtenido de los valores óptimos encontrados:

$$f = \frac{DOC}{TOC_{in}}$$

$$f = \frac{34,56}{47,29}$$

$$f = 0,73$$

$$f = \frac{CA_0 - CA}{CA_0}$$

$$0,73 = \frac{47,29 - C_A}{47,29}$$

$$C_A = CA_0 - CA_0 \cdot f$$

$$C_A = 47,29 - (47,29 \cdot 0,73)$$

$$C_A = 12,77\%P/P$$

$$C_B = CA_0 - C_A - C_c$$

$$C_B = 47,29 - 12,77 - 0,061$$

$$C_B = 34,46\%P/P$$

Obteniendo así un óptimo de 34,46 %P/P en base seca de monosacáridos generados en la conversión. Este proceso se repite para calcular C_B con los valores obtenidos de los experimentos.

De los datos de los análisis y cálculos se tiene los resultados de monosacáridos (CB) e inhibidores (CC) para cada uno de los experimentos.

Tabla 3-7. Resultados de concentración de monosacáridos e inhibidores en las corridas experimentales del diseño Box- Behnken

Ensayo	Tiempo (Min)	Temperatura (°C)	Acido %	Biomasa %	f	CA %P/P	CB %P/P	CC %P/P
A1	6	125	1	1,5	0,42	27,557	19,620	0,1132
A2	6	125	0,5	1	0,44	26,575	20,630	0,0858
A3	6	125	0	0,5	0,19	38,457	8,791	0,0425
A4	11	100	0,5	1	0,42	27,332	19,933	0,0254
A5	1	150	0,5	1	0,87	6,251	40,881	0,1584
A6	6	125	1	0,5	0,41	27,719	19,380	0,1915
A7	6	125	0,5	1	0,41	28,025	19,180	0,0858
A8	11	150	0,5	1	0,73	12,979	34,144	0,1667
A9	1	100	0,5	1	0,31	32,682	14,582	0,0267
A10	6	125	0	1,5	0,19	38,271	9,009	0,0103
A11	1	125	0,5	0,5	0,45	25,826	21,341	0,1230
A12	11	125	0,5	0,5	0,68	15,042	32,125	0,1222
A13	6	100	1	1	0,42	27,659	19,589	0,0417
A14	6	150	1	1	0,68	15,053	31,949	0,2877
A15	11	125	0,5	1,5	0,64	17,203	30,017	0,0699
A16	6	150	0	1	0,46	25,759	21,495	0,0363
A17	6	125	0,5	1	0,49	24,338	22,867	0,0858
A18	6	100	0	1	0,12	41,470	5,810	0,0105
A19	6	125	0,5	1	0,47	25,277	21,927	0,0858
A20	1	125	0,5	1,5	0,32	32,081	15,157	0,0517
A21	11	125	1	1	0,50	23,615	23,517	0,1577
A22	1	125	1	1	0,45	26,177	20,961	0,1524
A23	1	125	0	1	0,22	36,889	10,379	0,0222
A24	6	125	0,5	1	0,61	18,480	28,724	0,0858
A25	6	100	0,5	0,5	0,44	26,711	20,552	0,0263
A26	6	150	0,5	1,5	0,67	15,800	31,386	0,1043
A27	6	100	0,5	1,5	0,36	30,184	17,080	0,0259
A28	6	125	0,5	1	0,42	27,213	19,992	0,0858
A29	6	150	0,5	0,5	0,71	13,950	33,124	0,2165
A30	11	125	0	1	0,33	31,648	15,607	0,0344

Elaborado por: Autor

3.3.1. Comparación de valores obtenidos en TOC con análisis por FTIR

Se realizaron análisis de monosacáridos por medio de la metodología de espectroscopia de infrarrojo cercano (IR). Para este tipo de análisis se hizo uso del equipo Thermo SCIENTIFIC, NICOLET iS5. Con el equipo calibrado, se toma la muestra previamente filtrada y se coloca en el equipo con el uso de una pipeta. Utilizando el programa OMNIC, se colecta el análisis de la muestra, se archiva el espectro y se cuantifica el compuesto de interés con el método respectivo. Para el análisis se usó curvas de calibración de glucosa y xilosa ya establecidos.

De los estudios se obtuvieron los siguientes resultados y se compararon con las respuestas generadas de monosacáridos calculados mediante carbono orgánico disuelto medido en el equipo Lotix combustionTOC analyzer.

Tabla 3-8. Análisis de muestras de hidrolizados de cascarillas de arroz mediante análisis en IR y análisis en TOC

Ensayo	Monosacáridos por IR %	Monosacáridos por cálculo DOC %	Diferencia %
A4	18,619	19,933	7%
A7	16,821	19,180	12%
A14	29,607	31,949	7%
A19	23,286	21,927	6%
A20	16,310	15,157	8%
A21	26,702	23,517	12%
A24	30,286	28,724	5%

Elaborado por: Autor

De la Tabla 3-8 se puede observar que entre ambos tipos análisis existe congruencia llegando a tener un error absoluto promedio del 8%.

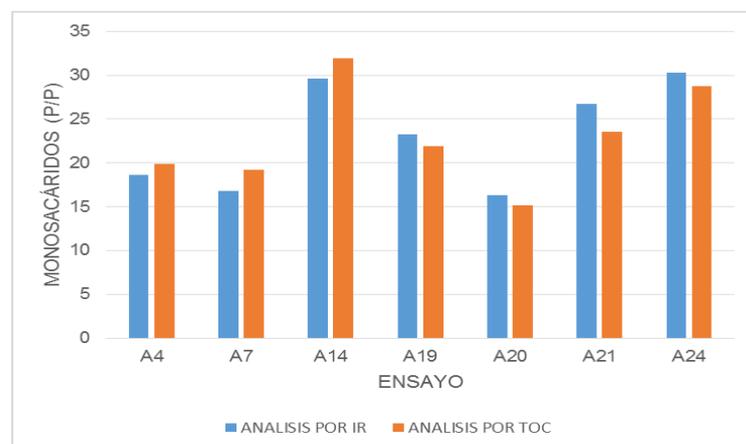


Figura 3-7. Análisis de lecturas realizadas para hidrolizados mediante IR y TOC
Elaborado por: Autor



Además, por medio de las lecturas realizadas en IR, se analizaron las respuestas de glucosa y xilosa respectivamente como se puede observar en la tabla 3-9.

Tabla 3-9. Lecturas de glucosa y xilosa obtenidas en los hidrolizados por FTIR

Ensayo	Lecturas		Total de Monosacáridos %P/P
	Glucosa %P/P	Xilosa % P/P	
A4	17,048	1,571	18,619
A7	15,310	1,512	16,821
A14	27,333	2,274	29,607
A19	21,810	1,476	23,286
A20	14,726	1,583	16,310
A21	22,250	2,452	26,702
A24	29,845	1,440	30,286

Elaborado por: Autor

Con las lecturas de la tabla 3-9 se calcula el porcentaje monosacáridos que pertenecen a glucosa y xilosa.

Tabla 3-10. Porcentaje de glucosa y xilosa obtenidos en los hidrolizados

Ensayo	Monosacáridos por IR (% P/P)	Glucosa %	Xilosa %
A4	18,619	91,56	8,44
A7	16,821	91,01	8,99
A14	29,607	92,32	7,68
A19	23,286	93,66	6,34
A20	16,310	90,29	9,71
A21	26,702	90,82	9,18
A24	30,286	95,24	4,76

Elaborado por: Autor

Del análisis realizado se estableció que, de las muestras, por promedio el 92,13% de monosacáridos corresponde a glucosa, mientras que el 7,87% a xilosa.

Por lo tanto, con el valor óptimo de monosacáridos obtenido anteriormente, el cual fue del 34,46% de monosacáridos, mediante la consideración anterior se deriva que 31,74% corresponde a glucosa y 2,71% a xilosa.

3.4. Simulación mediante ecuaciones de regresión/ superficies de respuesta

Obtenidas las ecuaciones del producto de interés (monosacáridos) y subproductos (furfural e hidroximetilfurfural) generados en el proceso de hidrólisis, se simuló

cambiando las condiciones de las variables del proceso, de las cuales se han determinado las más importantes temperatura y concentración de ácido, debido a que estos factores son relevantes en el proceso desde el punto de vista económico.

3.4.1. Simulación por variación de temperatura

En las Tablas 3-11, 3-12 y 3-13 se muestran los resultados obtenidos para la simulación del proceso de hidrólisis bajo los valores óptimos de concentración de ácido y concentración de biomasa obtenida, pero con variación de temperatura en los niveles bajo medio y altos establecidos para el análisis de generación de productos y subproductos en un rango de tiempo de 0 a 15 minutos.

Simulación T100

Condiciones

- Temperatura: 100°C
- Concentración de ácido: 0,86%
- Biomasa: 1,48%

Tabla 3-11. Resultados simulación T100

Tiempo (Min)	DOC (ppm)	DOC (%P/P)	F	CAO (%P/P)	CA (%P/P)	CC (%P/P)	CB (%P/P)
0	3,53	2,84	0,06	47,29	44,45	0,0470	2,79
1	5,36	4,31	0,09	47,29	42,98	0,0457	4,27
2	7,17	5,77	0,12	47,29	41,52	0,0447	5,72
3	8,96	7,21	0,15	47,29	40,08	0,0441	7,16
4	10,73	8,63	0,18	47,29	38,66	0,0439	8,59
5	12,48	10,04	0,21	47,29	37,25	0,0440	9,99
6	14,21	11,43	0,24	47,29	35,86	0,0444	11,39
7	15,92	12,81	0,27	47,29	34,48	0,0453	12,76
8	17,61	14,17	0,30	47,29	33,12	0,0464	14,12
9	19,29	15,51	0,33	47,29	31,78	0,0480	15,46
10	20,94	16,84	0,36	47,29	30,45	0,0499	16,79
11	22,57	18,15	0,38	47,29	29,14	0,0522	18,10
12	24,18	19,45	0,41	47,29	27,84	0,0554	19,40
13	25,78	20,73	0,44	47,29	26,56	0,0594	20,67
14	27,35	22,00	0,47	47,29	25,29	0,0637	21,94
15	28,91	23,25	0,49	47,29	24,04	0,0683	23,18

Elaborado por: Autor

Simulación T125

Condiciones

- Temperatura: 125°C
- Concentración de ácido: 0,86%
- Biomasa: 1,48%

Tabla 3-12. Resultados simulación T125

Tiempo (Min)	DOC (ppm)	DOC (%P/P)	F	CAO (%P/P)	CA (%P/P)	CC (%P/P)	CB (%P/P)
0	14,51	11,67	0,25	47,29	35,62	0,0331	11,64
1	16,05	12,91	0,27	47,29	34,38	0,0347	12,88
2	17,57	14,14	0,30	47,29	33,15	0,0367	14,10
3	19,08	15,34	0,32	47,29	31,95	0,0391	15,30
4	20,56	16,54	0,35	47,29	30,75	0,0418	16,49
5	22,02	17,71	0,37	47,29	29,58	0,0448	17,67
6	23,46	18,87	0,40	47,29	28,42	0,0483	18,82
7	24,89	20,02	0,42	47,29	27,27	0,0521	19,97
8	26,29	21,15	0,45	47,29	26,14	0,0562	21,09
9	27,67	22,26	0,47	47,29	25,03	0,0607	22,20
10	29,04	23,36	0,49	47,29	23,93	0,0656	23,29
11	30,38	24,44	0,52	47,29	22,85	0,0708	24,37
12	31,71	25,50	0,54	47,29	21,79	0,0764	25,43
13	33,01	26,55	0,56	47,29	20,74	0,0823	26,47
14	34,30	27,59	0,58	47,29	19,70	0,0886	27,50
15	35,56	28,61	0,60	47,29	18,68	0,0953	28,51

Elaborado por: Autor



Simulación T150

Condiciones

- Temperatura: 150°C
- Concentración de ácido: 0,86%
- Biomasa: 1,48%

Tabla 3-13. Resultados simulación T150

Tiempo (Min)	DOC (ppm)	DOC (%P/P)	F	CAO (%P/P)	CA (%P/P)	CC (%P/P)	CB (%P/P)
0	35,10	28,23	0,60	47,29	19,06	0,0407	28,19
1	36,35	29,24	0,62	47,29	18,05	0,0443	29,20
2	37,59	30,23	0,64	47,29	17,06	0,0483	30,18
3	38,80	31,21	0,66	47,29	16,08	0,0527	31,16
4	39,99	32,17	0,68	47,29	15,12	0,0574	32,11
5	41,17	33,11	0,70	47,29	14,18	0,0625	33,05
6	42,32	34,04	0,72	47,29	13,25	0,0679	33,97
7	43,45	34,95	0,74	47,29	12,34	0,0737	34,88
8	44,57	35,85	0,76	47,29	11,44	0,0799	35,77
9	45,67	36,73	0,78	47,29	10,56	0,0864	36,65
10	46,74	37,60	0,80	47,29	9,69	0,0933	37,50
11	47,80	38,45	0,81	47,29	8,84	0,1005	38,35
12	48,83	39,28	0,83	47,29	8,01	0,1081	39,17
13	49,85	40,10	0,85	47,29	7,19	0,1161	39,98
14	50,85	40,90	0,86	47,29	6,39	0,1244	40,78
15	51,83	41,69	0,88	47,29	5,60	0,1331	41,56

Elaborado por: Autor

3.4.2. Simulación por variación de concentración de ácido

En las Tablas 3-14, 3-15 y 3-16 se muestran los resultados obtenidos para la simulación del proceso de hidrólisis bajo los valores óptimos de temperatura y concentración de biomasa obtenida, pero con variación de la concentración de ácido en los niveles bajo medio y altos establecidos para el análisis en un rango de tiempo de 0 a 15 minutos.

Simulación A0

Condiciones

- Concentración de ácido: 0,0%
- Temperatura: 149,68°C
- Biomasa: 1,48%

Tabla 3-14. Resultados simulación A0

Tiempo (Min)	DOC (ppm)	DOC (%P/P)	F	CAO (%P/P)	CA (%P/P)	CC (%P/P)	CB (%P/P)
0	29,62	23,82	0,50	47,29	23,47	0,054	23,77
1	30,98	24,92	0,53	47,29	22,37	0,054	24,86
2	32,32	26,00	0,55	47,29	21,29	0,054	25,95
3	33,65	27,07	0,57	47,29	20,22	0,055	27,01
4	34,95	28,11	0,59	47,29	19,18	0,056	28,06
5	36,24	29,15	0,62	47,29	18,14	0,057	29,09
6	37,50	30,17	0,64	47,29	17,12	0,060	30,11
7	38,75	31,17	0,66	47,29	16,12	0,066	31,10
8	39,98	32,16	0,68	47,29	15,13	0,073	32,08
9	41,18	33,13	0,70	47,29	14,16	0,079	33,05
10	42,37	34,08	0,72	47,29	13,21	0,086	33,99
11	43,54	35,02	0,74	47,29	12,27	0,093	34,93
12	44,68	35,94	0,76	47,29	11,35	0,101	35,84
13	45,81	36,85	0,78	47,29	10,44	0,108	36,74
14	46,92	37,74	0,80	47,29	9,55	0,116	37,63
15	48,01	38,62	0,82	47,29	8,67	0,125	38,49

Elaborado por: Autor



Simulación A0,5

Condiciones

- Concentración de ácido: 0,5%
- Temperatura: 149,68°C
- Biomasa: 1,48%

Tabla 3-15. Resultados simulación A0,5

Tiempo (Min)	DOC (ppm)	DOC (%P/P)	F	CAO (%P/P)	CA (%P/P)	CC (%P/P)	CB (%P/P)
0	33,02	26,56	0,56	47,29	20,73	0,03	26,53
1	34,32	27,61	0,58	47,29	19,68	0,04	27,57
2	35,60	28,64	0,61	47,29	18,65	0,04	28,60
3	36,87	29,65	0,63	47,29	17,64	0,04	29,61
4	38,11	30,65	0,65	47,29	16,64	0,05	30,60
5	39,33	31,64	0,67	47,29	15,65	0,05	31,58
6	40,53	32,60	0,69	47,29	14,69	0,06	32,55
7	41,72	33,56	0,71	47,29	13,73	0,06	33,49
8	42,88	34,49	0,73	47,29	12,80	0,07	34,42
9	44,02	35,41	0,75	47,29	11,88	0,08	35,34
10	45,15	36,32	0,77	47,29	10,97	0,08	36,24
11	46,25	37,21	0,79	47,29	10,08	0,09	37,12
12	47,34	38,08	0,81	47,29	9,21	0,09	37,98
13	48,41	38,94	0,82	47,29	8,35	0,10	38,83
14	49,45	39,78	0,84	47,29	7,51	0,11	39,67
15	50,48	40,60	0,86	47,29	6,69	0,12	40,49

Elaborado por: Autor

Simulación A1

Condiciones

- Concentración de ácido: 1,0%
- Temperatura: 149,68°C
- Biomasa: 1,48%

Tabla 3-16. Resultados simulación A1

Tiempo (Min)	DOC (ppm)	DOC (%P/P)	F	CAO (%P/P)	CA (%P/P)	CC (%P/P)	CB (%P/P)
0	35,30	28,40	0,60	47,29	18,89	0,03	28,36
1	36,54	29,39	0,62	47,29	17,90	0,04	29,35
2	37,76	30,37	0,64	47,29	16,92	0,04	30,33
3	38,96	31,34	0,66	47,29	15,95	0,04	31,29
4	40,14	32,29	0,68	47,29	15,00	0,05	32,24
15	41,30	33,22	0,70	47,29	14,07	0,05	33,17
6	42,44	34,14	0,72	47,29	13,15	0,06	34,08
7	43,56	35,04	0,74	47,29	12,25	0,06	34,98
8	44,66	35,92	0,76	47,29	11,37	0,07	35,86
9	45,74	36,79	0,78	47,29	10,50	0,07	36,72
10	46,80	37,65	0,80	47,29	9,64	0,08	37,57
11	47,85	38,49	0,81	47,29	8,80	0,08	38,40
12	48,87	39,31	0,83	47,29	7,98	0,09	39,22
13	49,87	40,12	0,85	47,29	7,17	0,10	40,02
14	50,86	40,91	0,87	47,29	6,38	0,10	40,81
15	51,82	41,68	0,88	47,29	5,61	0,11	41,57

Elaborado por: Autor

3.4.3. Análisis de resultados simulados

Con los resultados obtenidos se realizan los respectivos análisis presentadas tanto para la generación de monosacáridos como de productos inhibidores (hidroximetilfurfural y furfural).

Generación de monosacáridos

En las Figuras 3-8 y 3-9 se describe el comportamiento de la producción de monosacáridos por la influencia de la variación de temperatura y concentración de ácido, respectivamente.

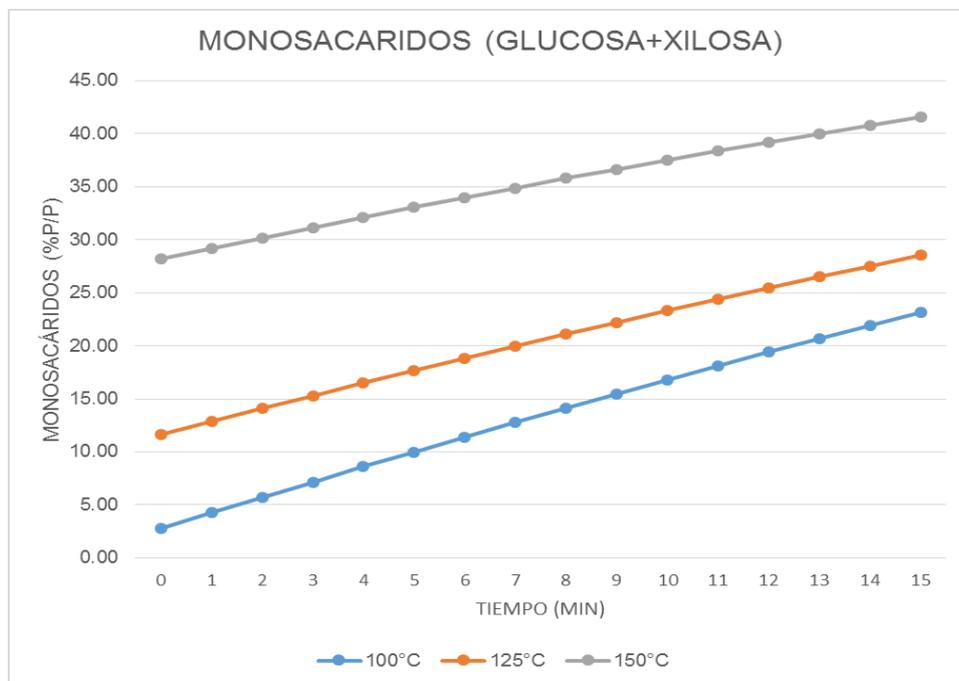


Figura 3-8. Efecto de la variación de temperatura en la producción de monosacáridos
Elaborado por: Autor

En la Figura 3-8 se puede describir un comportamiento importante de la generación de monosacáridos en el proceso. La secuencia más importante a tomar en consideración es la notable diferencia existente en la producción a desde 125°C hasta 150°C, evidenciando así la influencia significativa que conlleva la temperatura en la producción de monosacáridos.

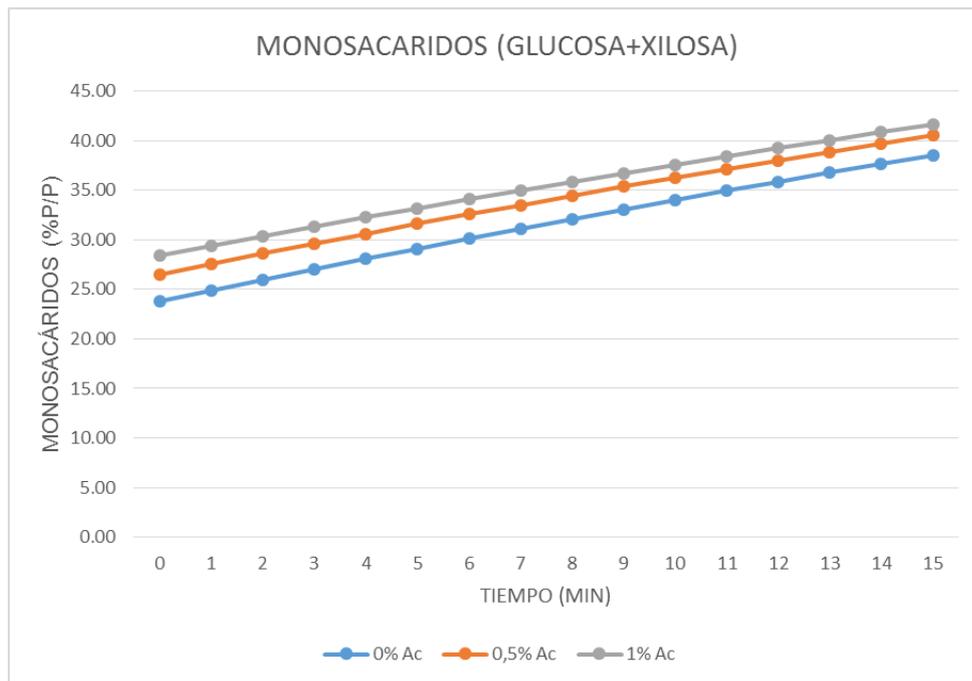


Figura 3-9. Efecto de la variación de la concentración de ácido en la producción de monosacáridos
Elaborado por: Autor

De los resultados en los datos simulados que se exponen en la Figura 3-9 se puede evidenciar que la concentración de ácido para el proceso influye de manera directa, pero no de un modo significativo como en el caso de la temperatura, ya que al comenzar el tiempo de operación los resultados simulados se encuentran en rangos cercanos.

De las ecuaciones encontradas se observó que tienen una tendencia muy buena, observándose que según lo descrito existe mayor generación de monosacáridos en los límites superiores, evidenciando la gran influencia que tienen dos factores de estudio principalmente: tiempo y temperatura, factores que notorios en el análisis de varianza de monosacáridos, donde poseen un nivel de razón F altos (64,493 y 46,484 respectivamente), a diferencia del resto de factores.

En algunos estudios, se obtienen numerosos resultados, como el de hidrólisis de sustratos residuales agroindustriales de paja de trigo y maíz, (Fonseca et al., 2013) utilizando una temperatura de reacción de 100°C, ácido sulfúrico a diferentes concentraciones y tiempos de reacción de 4 a 8 horas, donde se logró un porcentaje de monosacáridos del 24% para paja de trigo y del 18% para restos de maíz. De igual forma, en el estudio efectuado por (N Aguilar & Canizales, 2004) donde trabajan con cascarilla de cebada, realizando diversos ensayos de hidrólisis ácida a niveles de operación diferentes, donde obtienen un porcentaje de monosacáridos generados del

37,79% a 10 minutos de reacción, 150°C y 1% de H₂SO₄. En la hidrólisis de cáscara de patata realizado por (Lenihan et al., 2010), donde a 150°C, 5% de H₂SO₄ y 15 minutos de reacción, obtienen una producción de 25,97 gramos de monosacáridos por cada 100 gramos de biomasa, con una generación de 2,2% de inhibidores.

Los resultados de las diferentes investigaciones expuestas son muy variados, ya sea por la diferentes ventajas en equipos como variedad de biomasa utilizadas, pero al ser líneas experimentales, se trata de mejorar las técnicas empleadas hasta un sobresaliente aprovechamiento.

Generación de productos inhibidores

En las Figuras 3-10 y 3-11 se describe el comportamiento de la producción de monosacáridos por la influencia de la variación de temperatura y concentración de ácido, respectivamente.

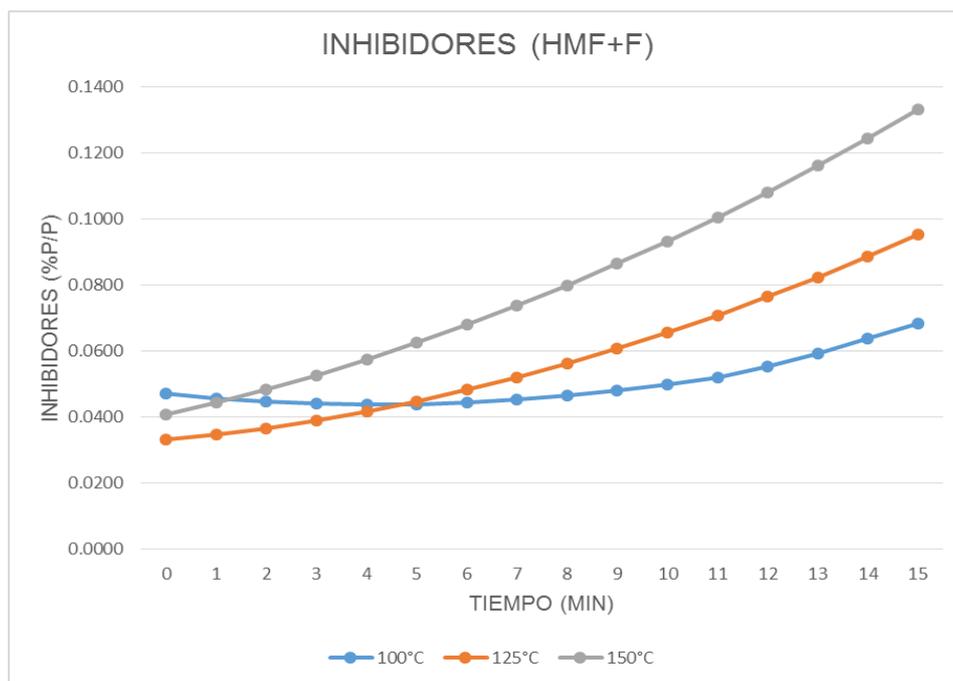


Figura 3-10. Efecto de la variación de temperatura en la producción de inhibidores generados

Elaborado por: Autor

Mientras que en el análisis comparativo de productos inhibidores presentados en la Figura 3-10, se puede evidenciar que en los factores simulados existe también una notable diferencia de resultados que se muestra en consideración principalmente al

aumento de temperatura en cuanto concurre el tiempo de operación, teniendo que en la temperatura de 150°C se obtienen mayor generación de productos inhibidores. Los resultados proyectan que en el tiempo cero de reacción existe evidencia de productos inhibidores, esto se puede dar ya que existe un tiempo anterior al proceso que transcurre hasta llegar a la temperatura de reacción deseada donde se registra el inicio del tiempo de operación.

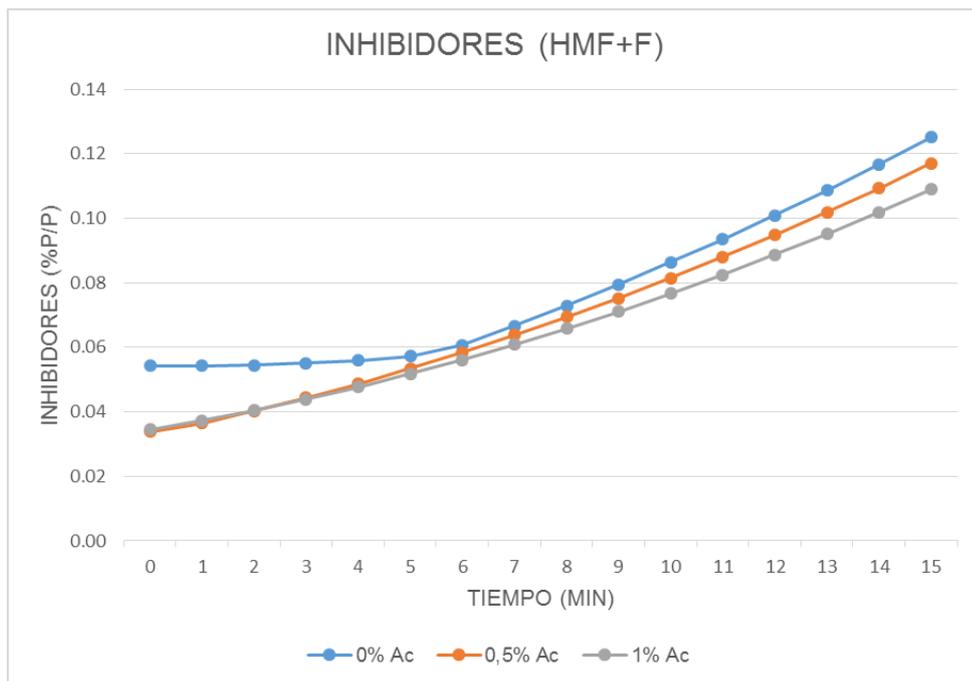


Figura 3-11. Efecto de la variación de la concentración de ácido en la producción de inhibidores generados
Elaborado por: Autor

Por el contrario, en los resultados expuestos en la Figura 3-11 se observa que de igual manera los resultados se mantienen en un mismo rango de concentración que aumenta acorde prosigue el proceso de hidrólisis, evidenciando que la concentración de ácido en los rangos de estudio establecidos (0-1%) no afecta de manera significativa en la generación de productos inhibidores, pero de manera similar al análisis anterior de productos inhibidores (Figura 3-10), los valores obtenidos son bajos.

Estos resultados se asimilan con los obtenidos por (Vallejos et al., 2015), que trabajan con bagazo de caña a temperaturas de 160°C, donde en tiempos de reacción de 10 a 20 minutos, obtienen valores bajos de furfural (0,03%) y casi nulos de hidroximetilfurfural (0,01%).

En cambio, para la influencia de furfural e hidroximetilfurfural, en el estudio realizado por (Bellido et al., 2011) se analizan la influencia de productos inhibidores en etapas fermentativas, donde concluyen que la presencia de furfural e hidroximetilfurfural en una rango promedio mayor a 3,5 g/L de cada uno de los productos inhibidores produce un retraso notorio en la etapa fermentativa para la obtención de etanol.

Por tanto, bajo los resultados obtenidos no sería necesario el uso de algún método de detoxificación, en el caso que los monosacáridos obtenidos se requieran para la producción de etanol.



4. CAPITULO IV CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. Conclusiones

Del estudio realizado se observó que el modelo de simulación desarrollado por medio las expresiones matemáticas generadas del diseño Box Behnken fueron satisfactorias, teniendo en consideración el hecho que se trabajó con cuatro variables de estudio, alcanzando una representación confiable del proceso, con valores de R^2 ajustado de: 85,10%, 82,43% y 91,85% para carbono orgánico disuelto, hidroximetilfurfural y furfural respectivamente.

Las ecuaciones proporcionadas son provechosas para posteriores estudios, ya que se puede pronosticar el comportamiento de la reacción de hidrólisis de cascarilla de arroz, en el caso que se quiera modificar alguna variable de estudio bajo los rangos de establecidos.

De las simulaciones realizadas, se pudo observar que los factores temperatura y tiempo son los más significativos en el análisis, ya que a una temperatura de 150°C y 15 minutos, se alcanzó un valor máximo de monosacáridos correspondiente a 41,56%.

Se determinaron las condiciones más viables de las variables de estudio dentro de los rangos en los cuales se ejecutaron los experimentos los cuales son:

- Tiempo: 6,82 minutos.
- Temperatura: 149,6 °C.
- Concentración de ácido sulfúrico: 0,86%
- Concentración de biomasa: 1,48%.

Con los valores óptimos, se obtuvo 0,35g de monosacáridos por cada gramo de biomasa seca hidrolizable, de los cuales 0,32 gramos corresponden a glucosa y 0,03 gramos a xilosa, los cuales pueden ser utilizados para la generación de algún tipo de biocombustible como etanol o para la producción de biogás.

Los resultados de las variables se ubican próximos a los límites superiores de estudio, siendo satisfactorios al poseer bajo dichas condiciones cantidades mínimas de furfural e hidroximetilfurfural generados, llegando a un máximo de 0,061% del total de inhibidores, mientras que en los experimentos se obtuvo un 0,288% para hidroximetilfurfural y 0,025% para furfural, los cuales justifican las condiciones óptimas encontradas en el estudio para la obtención de monosacáridos, por lo que estos no influenciarían de manera negativa en algún proceso fermentativo de los monosacáridos conseguidos.

Es factible encontrar las mejores condiciones para la transformación de biomasa residual en materiales aprovechables para la generación de algún tipo de fuente energética, siempre y cuando los escenarios de operación también sean favorables, por lo que las investigaciones no solo deben basarse en los mejores rendimientos si no en encontrar resultados viables si se desearía trabajar dichos proyectos a escala industrial, debido a los costos de operación e inversión que estos impliquen para su desarrollo.

4.2. Recomendaciones

Se recomienda en siguientes etapas del estudio trabajar con los valores de los factores obtenidos, pero ahora a mayores rangos de tiempo, para observar la tendencia que se provocaría en la producción de monosacáridos y productos inhibidores que se generen.

Analizar la influencia que tendría en el estudio el tamaño de partícula de cascarilla de arroz, en caso de ser favorable se podría omitir dicha etapa, lo cual resultaría beneficioso a escalas mayores.

Evaluar las cantidades de furfural o hidroximetilfurfural que se podrían generar con cascarilla de arroz, ya que puede ser fuente para la generación de dichos compuestos, siendo de gran interés en la industria para la generación de derivados poliméricos.

Es necesario adaptar algunas mejoras al reactor utilizado para el proceso, ya que bien posee beneficios como alcanzar temperaturas altas y un eficiente cierre hermético, es una deficiencia que no pueda constar con un sistema de agitación, ya que se podría obtener mejores resultados.

Continuar con los estudios de aprovechamiento de biomásas para la generación de fuentes energéticas con el objetivo principal de disminuir la dependencia de combustibles fósiles, además de un eficiente manejo de desechos.



REFERENCIAS

- Agencia de Regulación y Control de Electricidad. (2016). Ecuador posee un 51,78% de energía renovable | Agencia de Regulación y Control de Electricidad. Retrieved October 24, 2017, from <http://www.regulacionelectrica.gob.ec/ecuador-posee-un-5155-de-energia-renovable/>
- Aguilar, N. (2010). Modelo cinético de la hidrólisis del residuo de cosecha cañero kinetic model of hydrolysis of sugarcane waste. *Ciencia E Ingeniería Neogranadina*, 20(2), 5–18. Retrieved from <https://revistas.unimilitar.edu.co/index.php/rcin/article/view/274/1914>
- Aguilar, N., & Canizales, M. (2004). Cinética de la hidrólisis acida de la cascarilla de cebada. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 3, 257–263.
- Barroso, M. (2010). *Pretratamiento de biomasa celulósica para la obtención de etanol en el marco de una biorrefinería*. Universidad Politécnica de Madrid.
- Bellido, C., Bolado, S., Coca, M., Lucas, S., González-benito, G., & García-cubero, M. T. (2011). Effect of inhibitors formed during wheat straw pretreatment on ethanol fermentation by *Pichia stipitis*. *Bioresource Technology*, 102(23), 10868–10874. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.128>
- Bracmort, K. (2015). Biomass: comparison of definitions in legislation. *Congressional Research Service*, 1–15. Retrieved from <https://www.fas.org/sgp/crs/misc/R40529.pdf>
- Cámara, M., De zan, M., Vera- Candiotti, L., & Goicochea, H. (2016). *Diseño experimental y optimización de sistemas con múltiples respuestas*. Santa Fé.
- Carolla, C., Sánchez, R., & Montiel, E. (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*, 22(2), 83–90.
- Cheng, K.-K., Cai, B.-Y., Zhang, J.-A., Ling, H.-Z., Zhou, Y.-J., Ge, J.-P., & Xu, J.-M. (2008). Sugarcane bagasse hemicellulose hydrolysate for ethanol production by acid recovery process. *Biochemical Engineering Journal*, 38(1), 105–109. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.07.012>
- Chi, C., Zhang, Z., Chang, H., & Jameel, H. (2009). Determination of Furfural and Hydroxymethylfurfural Formed From Biomass Under Acidic Conditions. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, (November 2013), 37–41. <https://doi.org/10.1080/02773810903096025>
- Cuervo, L., Folch, J., & Quiroz, R. (2009). Lignocelulosa como fuente de azúcares para la producción de etanol. *Bio Tecnología*, 13(3), 11–25. Retrieved from http://www.smbb.com.mx/revista/Revista_2009_3/Lignocelulosa.pdf
- Delgado, F. (2011). *Arroz del Ecuador*.
- Echeverría C., M. A., & López M., O. A. (2010). *Caracterización energética de la cascarilla de arroz para su aplicación en la generación de energía termoeléctrica*. Escuela Politécnica Nacional. Retrieved from <http://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/2058/1/CD-2863.pdf>
- ESPA, & INEC. (2014). Estadísticas Agropecuarias | Instituto Nacional de Estadística y Censos. Retrieved April 3, 2017, from



- <http://www.ecuadorencifras.gob.ec/estadisticas-agropecuarias-2/>
- Fernández, J. (2004). Energía de la biomasa. *Energías Renovables*, 135.
- Ferrer, J. R., Páez, G., Moreno, L. A. De, Chandler, C., Mármol, Z., & Sandoval, L. (2002). Cinética de la hidrólisis ácida de bagacillo de caña. *Rev. Fac. Agron (LUZ)*, 19(2580), 23–33.
- Fonseca, E., Oviedo, A., & Vargas, I. (2013). Hidrólisis Ácida De Sustratos Residuales Agroindustriales Colombianos. *Visión Colombia Al Año 2019*, 1, 5–11.
- García, R., Ramírez, M., & Giraldo, A. (2011). Efecto del hidroximetil furfural sobre el crecimiento de hongos en pan de molde. *Ciencias Agronómicas*, 18, 27–31.
- Godoy, S., Rodríguez, N., & Scenna, N. (2008). *Propiedades Termodinámicas de Equilibrio. Determinación de estado de equilibrio de fases*. Rosario.
- Gutiérrez, H., & De la Vara, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos*. (G. Hill, Ed.) (Segunda). México.
- IBM Knowledge Center. (n.d.). R2 ajustado. Retrieved October 24, 2017, from https://www.ibm.com/support/knowledgecenter/es/SS4QC9/com.ibm.solutions.wa_an_overview.2.0.0.doc/rsquared_adjusted.html
- Instituto Nacional de Preinversión. (2014). *Atlas bioenergético del Ecuador* (Primera).
- Islas, J., Manzini, F., & Masera, O. (2007). A prospective study of bioenergy use in Mexico. *Energy*, 32, 2306–2320. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2007.07.012>
- Lenihan, P., Orozco, A., O'Neill, E., Ahmad, M. N. M., Rooney, D. W., & Walker, G. M. (2010). Dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Chemical Engineering Journal*, 156(2), 395–403. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.061>
- Loja, C. (2016). “Optimización de los residuos de cascarilla de arroz mediante pretratamiento por hidrólisis ácida para la obtención de azúcares reductores.” Universidad de Cuenca.
- MAGAP, ESPAC, & INEC. (2014). Arroz: Información de superficie, producción y rendimiento. Retrieved March 29, 2017, from <http://sinagap.agricultura.gob.ec/index.php/arroz/file/113-serie-historica-2000-2013>
- Mantilla, J. (2012). *Hidrólisis ácida del bagazo de caña de azúcar y paja de trigo con una posterior fermentación alcohólica para obtención de etanol*. Universidad Central del Ecuador.
- Mejía, W., & Serrano, J. (2011). *Obtención del 5-Hidroximetilfurfural a partir de fructosa*. Universidad de Cuenca. Retrieved from <http://cdjbv.ucuenca.edu.ec/ebooks/tq1090.pdf>
- Minitab. (2017). ¿Qué es un diseño de Box-Behnken? Retrieved May 2, 2017, from <http://support.minitab.com/es-mx/minitab/17/topic-library/modeling-statistics/doe/response-surface-designs/what-is-a-box-behnken-design/>
- Moreno, B. (2014). *Rendimientos del arroz en el Ecuador Primer cuatrimestre del 2014 (Marzo-Junio)* (Vol. 2014). Quito. Retrieved from http://sinagap.agricultura.gob.ec/pdf/estudios_agroeconomicos/rendimiento_arroz_1er_cuatrimestre.pdf



- Moreno, B., & Salvador, S. (2014). *Rendimientos del arroz en el Ecuador segundo cuatrimestre del 2014 (Julio- Octubre)* (Vol. 2014). Quito.
- Nogués, F., & Royo, J. (2002). *La biomasa como fuente de energía renovable. Ciclo de energías renovables. Jornadas de Biomasa*. Retrieved from http://www.agenergia.org/files/resourcesmodule/@random4991a1ff1b986/1234281334_Gralidades_biomasa.pdf
- Oliva, J. (2003). *Efecto de los productos de degradación originados en la explosión por vapor de biomasa de chopo sobre kluveromyces marxianus*. Universidad Complutense de Madrid.
- Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. (1985). *Prevención de pérdidas de alimentos poscosecha : manual de capacitación*. FAO. Retrieved from <http://www.fao.org/docrep/x5037s/x5037S00.htm#Contents>
- Palmqvist, E., & Hahn-Hägerdal, B. (2000). Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: Inhibitors and mechanisms of inhibition. *Bioresource Technology*, 74(1), 25–33. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00161-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00161-3)
- Peláez- Samaniego, R., & Espinoza, J. (2015). *Energías renovables en el Ecuador. Situación actual, tendencias y perspectivas*. Cuenca.
- Prinsen, P. (2010). *Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas*. Universidad de Sevilla.
- Ragauskas, A. J., Williams, C. K., Davison, B. H., Britovsek, G., Cairney, J., Eckert, C. A., ... Tschaplinski, T. (2006). The Path Forward for Biofuels. *Science*, 311, 484–489. <https://doi.org/10.1126/science.1114736>
- Rogalinski, T., Ingram, T., & Brunner, G. (2008). Hydrolysis of lignocellulosic biomass in water under elevated temperatures and pressures. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47, 54–63. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.05.003>
- Rojas, L. (2011). *Evaluación de pretratamientos biológicos y térmicos previos a la hidrólisis enzimática de fibra prensada de palma , para la producción de azúcares fermentables*. Universidad Nacional de Colombia Facultad.
- Sánchez, A., Gutierrez, A., Muñoz, J., & Rivera, C. (2010). Producción de bioetanol a partir de subproductos agroindustriales lignocelulósicos. *Revista Tumbaga*, 5, 61–91.
- Sánchez, J. (2013). *Evaluación energética de cáscaras de cacao Nacional y CCN-51*. Universidad de Cuenca. Retrieved from <http://dspace.ucuenca.edu.ec/bitstream/123456789/4508/1/tesis.pdf>
- Silva, E., & Rincón, J. (2015). *Bioenergía: Fuentes, conversión y sustentabilidad - Google Libros* (Primera). Bogotá. Retrieved from <https://books.google.com.ec/books?id=YpnxCAAQBAJ&pg=PA23&dq=generalidades+de+la+biomasa&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwi3o5rD0OrSAhUHziYKHQIZA uGQ6AEIGDAA#v=onepage&q&f=false>
- Statgraphics. (2006). *Diseño de Experimentos – Diseño de Superficie de Respuesta*. Retrieved from <http://www.statgraphics.net/wp-content/uploads/2011/12/tutoriales/DDE - Diseno de Superficies de Respuesta.pdf>
- Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review. *Bioresource Technology*, 83(1), 1–11.



[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00212-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00212-7)

- Tejeda, L., Quintana, J., Pérez, J., & Young, H. (2011). OBTENCIÓN DE ETANOL A PARTIR DE RESIDUOS DE PODA, MEDIANTE HIDRÓLISIS ÁCIDA E HIDRÓLISIS ENZIMÁTICA. *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*, 14(1), 111–116.
- Tipaluisa, L. (2012). *Caracterización de los productos de combustión de la cascarilla de arroz utilizando un sistema térmico con capacidad de 60000 Kcal/h*. Escuela Politécnica del Ejército.
- Universitat de Barcelona. (n.d.). El p-valor. Retrieved October 24, 2017, from <http://www.ub.edu/stat/GrupsInnovacio/Statmedia/demo/Temas/Capitulo9/B0C9m1t18.htm>
- Urquiza, J., & Acero, H. (n.d.). Reemplazar el uso de diésel por cascarilla de arroz empleado para generación de vapor. Aspectos técnicos y económicos. *Revista Tecnológica ESPOL*, xx. Retrieved from https://www.dspace.espol.edu.ec/bitstream/123456789/19195/1/resumen_cascarilla_de_arroz.pdf
- Vallejos, M. E., Felissia, F. E., Kruyeniski, J., & Area, M. C. (2015). Kinetic study of the extraction of hemicellulosic carbohydrates from sugarcane bagasse by hot water treatment. *Industrial Crops and Products*, 67, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.12.058>
- Valverde, A., Sarria, B., & Monteagudo, J. (2007). Análisis comparativo de las características fisicoquímicas de la cascarilla de arroz. *Scientia et Technica*, 13(37), 255–260.
- Walpole, R., Myers, R., Myers, S., & Ye, K. (2012). *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias*.