

**SIMULACIÓN Y DISEÑO BÁSICO DE UN REACTOR DE HIDRÓLISIS
ENZIMÁTICA DE BAGAZO DE CAÑA**

**JAVIER ORLANDO ACEVEDO BELTRÁN
ALVARO ANDRÉS SARMIENTO NIETO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

**SIMULACIÓN Y DISEÑO BÁSICO DE UN REACTOR DE HIDRÓLISIS
ENZIMÁTICA DE BAGAZO DE CAÑA**

**JAVIER ORLANDO ACEVEDO BELTRÁN
ALVARO ANDRÉS SARMIENTO NIETO**

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

**Director
Viatcheslav Kafarov
Ph.D Ingeniero Químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

DEDICATORIA

Este trabajo esta dedicado a Dios todo poderoso por iluminarme en este camino cada momento.

A mis padres y hermana; por su apoyo incondicional, comprensión y confianza logrando guiarme hasta alcanzar esta meta.

A mi familia y amigos por su apoyo y motivación para obtener este gran triunfo.

ALVARO ANDRÉS SARMIENTO NIETO

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi Dios quien me ha dado todo y al cual agradezco su infinita piedad hacia conmigo, a mis padres **Orlando** y **Carmenza** que incansablemente me han dado su apoyo y su amor día a día desde mi nacimiento hasta el presente, a mi abuelita **Eumelia** quien anhelo este día por años alimentándome de esperanzas en este tiempo, a mis hermanos **Carlos** y **Leydi** quienes han hecho su mayor esfuerzo para colaborarme en lo que he necesitado tanto moral como sentimentalmente, a mi novia **Monse** quien me ayudó a librar arduas batallas y siempre estuvo presente su amor, por último agradezco a toda mi familia y a mis amigos con los cuales he contado y se que contaré incondicionalmente, a todos los anteriores gracias por ser mi razón de vivir.

JAVIER ORLANDO ACEVEDO BELTRÁN

CONTENIDO

1. RESUMEN.....	12
2. INTRODUCCIÓN.....	14
3. DESARROLLO METODOLÓGICO.....	21
3.1 Modelamiento general del reactor de hidrólisis enzimática.....	22
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	30
5. CONCLUSIONES.....	35
6. BIBLIOGRAFÍA.....	36
7. ANEXOS.....	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Composición de la pared celular de las plantas.....	17
Figura 2. Representación esquemática de la hidrólisis de la celulosa microcristalina y amorfa.....	17
Figura 3. Esquema de la hidrólisis enzimática.....	19
Figura 4. Esquema general del biorreactor.....	20
Figura 5. Diagrama de flujo de la metodología.....	21
Figura 6. Esquema de las ecuaciones diferenciales, Runge-Kutta diseñadas en Simulink-Matlab para el modelo matemático.....	30
Figura 7. Pantalla de ingreso para los datos de simulación.....	31
Figura 8. Presentación de las gráficas de la simulación.....	32
Figura 9. Variación de la concentración de celulosa con el tiempo.....	33
Figura10. Variación de la concentración de celobiosa con el tiempo.....	33
Figura11. Variación de la concentración de glucosa con el tiempo.....	34
Figura12. Efecto del pretratamiento en materiales lignocelulósicos.....	41
Figura 13. Variación de la concentración de celulosa.....	51

Figura14. Variación de la concentración de celobiosa.....	52
Figura15. Variación de la concentración de glucosa.....	53
Figura16. Configuración dada de los parámetros en la simulación.....	56
Figura17. Diagrama de bloques del balance de masa para la celulosa.....	57
Figura18. Diagrama de bloques del balance de masa para la celobiosa.....	58
Figura19. Diagrama de bloques del balance de masa para la glucosa.....	58

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros del modelo cinético; Ljunggren (1999).....	24
Tabla 2. Composición de celulosa para el bagazo de caña de azúcar y el maíz.....	34
Tabla 3. Propiedades de los componentes involucrados en la reacción de hidrólisis enzimática del bagazo de caña.....	46
Tabla 4. Propiedades para las ecuaciones de calor.....	49

ANEXOS

Anexo 1. Pretratamiento de los materiales lignocelulósicos.....	38
Anexo 2. Tipos de reactores químicos utilizados en la industria.....	42
Anexo 3. Definición de los parámetros del modelo cinético.....	45
Anexo 4. Ecuaciones que describen el modelo matemático para el calor	46
Anexo 5. Nomenclatura utilizada para las ecuaciones de calor en el proceso.....	50
Anexo 6. Gráficas obtenidas a diferentes concentraciones.....	51
Anexo 7. Utilización de la interfaz gráfica simulink (MATLAB).....	54

RESUMEN

TITULO: SIMULACIÓN Y DISEÑO BÁSICO DE UN REACTOR DE HIDRÓLISIS ENZIMÁTICA DE BAGAZO DE CAÑA*

AUTORES: ALVARO ANDRÉS SARMIENTO NIETO, JAVIER ORLANDO ACEVEDO BELTRÁN**

Palabras claves: Simulación, diseño, bagazo de caña, hidrólisis enzimática, celulosa, glucosa.

Descripción:

Debido a la gran demanda de biogasolina necesaria para alcanzar las metas propuestas en la legislación, es necesario encontrar nuevas y prometedoras alternativas que aporten al proceso de obtención de biocombustibles a partir de fuentes de biomasa que no afecten la seguridad alimentaria y que contribuyan a mejorar el medio ambiente.

Se explora de esta manera alternativas como los materiales lignocelulósicos ya que estos tienen mayores rendimientos que las materias primas actualmente usadas, permitiendo usar residuos como el bagazo de caña que no afecta los precios del mercado del azúcar y que puede ser aprovechado dándole un valor agregado a este subproducto del proceso.

Existe la necesidad de producir biocombustibles a partir de residuos lignocelulósicos porque la demanda actual de bioetanol no puede satisfacerse completamente con la producción que actualmente tienen las refinerías de azúcar. Además como es un proceso nuevo en nuestro país, es necesario simularlo para analizar los parámetros de producción y las distintas características del proceso.

En este trabajo se simuló el proceso de hidrólisis enzimática de celulosa con el fin de producir azúcares fermentables como glucosa, utilizados para fabricar etanol a partir de bagazo de caña de azúcar.

Se simuló y validó el modelo matemático del reactor de hidrólisis enzimática para lo cual se desarrollaron los respectivos balances de masa y energía utilizando bagazo de caña como material lignocelulósico.

*Tesis de Pregrado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director: Dr. M.Sc. VIATCHESLAV KAFAROV

ABSTRACT

TITLE: SIMULATION AND BASIC DESIGN OF A REACTOR ENZYMATIC HYDROLYSIS OF CANE BAGASSE *

AUTHORS: ALVARO ANDRÉS SARMIENTO NIETO, JAVIER ORLANDO ACEVEDO BELTRÁN**

Keywords: Simulation, design, cane bagasse, enzymatic hydrolysis, cellulose, glucose.

Description:

Due to the high demand for biogasoline necessary to achieve the goals proposed in legislation, it is necessary to find new and promising alternatives that contribute the process of obtaining biofuels from biomass sources that do not affect food security and contribute to improving the environment.

So to explores alternatives such as lignocellulosic materials since they have higher yields that materials currently used, allowing to use waste like the cane bagasse as it does not affect the market prices of sugar and that can be exploited by giving added value to this byproduct of the process.

There is a need to produce biofuels since from waste lignocellulosic because the current demand for bioethanol can not fully satisfied with the production currently refining sugar. Also as a new process in our country, it is necessary simulate to analyze the parameters of the production and the various characteristics of the process.

This work was simulated the process of enzymatic hydrolysis of cellulose to produce fermentable sugars like glucose, used to produce ethanol from sugar cane bagasse. It simulated and validated mathematical model of reactor enzymatic hydrolysis for which developed the respective balances of mass and energy use cane bagasse as lignocellulosic material.

*Undergraduate thesis

**Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering.

Director: Dr. M.Sc. VIATCHESLAV KAFAROV

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de los biocombustibles ha alcanzado significativos avances en los últimos años por ser una mejor alternativa económica y ambiental. Debido a la gran demanda de biogasolina necesaria para alcanzar las metas propuestas en la legislación, es necesario encontrar nuevas y prometedoras alternativas que aporten al proceso de obtención de biocombustibles a partir de fuentes de biomasa que no afecten la seguridad alimentaria y que contribuyan a mejorar el medio ambiente.

La alta dependencia económica de los combustibles fósiles y los efectos devastadores sobre nuestro clima y medio ambiente nos han puesto en la tarea de centrarnos en la utilización de azúcares provenientes de material lignocelulósico como el bagazo de caña de azúcar para producir un etanol con mejores características.

Algunas desventajas en la producción de combustibles fósiles como emisiones de gases contaminantes, alta polución, etc; serían reducidas sustancialmente con la producción de biocombustibles a partir de materiales lignocelulósicos como el bagazo de caña mitigando así los graves problemas de contaminación a los que estamos sometidos en la actualidad.

En este sentido, una de las tecnologías de mayor auge en los últimos años es el desarrollo de combustibles de segunda generación, obtenidos a partir de material lignocelulósico (en su mayoría residual) a través de procesos de degradación química o enzimática. Es el caso de la tecnología utilizada para la hidrólisis enzimática, la cual se encuentra actualmente en desarrollo a nivel de laboratorio y planta piloto y no han sido llevadas todavía a un nivel industrial por el gran costo de equipos y enzimas.

La hidrólisis enzimática se basa en una reacción heterogénea catalizada por una serie de enzimas llamadas celulasas.

Esta hidrólisis del bagazo de caña se constituye en una buena alternativa ya que ofrecerá una gran reducción de costos a futuro, pues es factible llegar a obtener azúcares fermentables usando condiciones más suaves de temperatura y presión, reduciendo así el problema del proceso de la industria azucarera frente a sus residuos sólidos.

El objetivo primordial de este trabajo fue realizar una simulación de un reactor batch no isotérmico, no adiabático; un modelo cinético fue tomado de la literatura para representar este proceso.

En este proceso algunos parámetros del modelo tomado como la inhibición de producto final de celobiosa y glucosa y la desactivación de la enzima son considerados. Debido a su estructura simple, el presente modelo puede ser aplicado convenientemente para el diseño propuesto. El bagazo de caña de azúcar es una planta que asimila la radiación solar, teniendo una eficiencia cercana al 2% de conversión de energía incidente en la biomasa.

Este subproducto, está formado principalmente por celulosa (23-53%), hemicelulosa (20-35%) y lignina (10-25%). Estos compuestos (materiales lignocelulósicos) representan el mayor componente estructural de las plantas y poseen una gran fuente de materia orgánica renovable.

Entre los compuestos más abundantes en la naturaleza se encuentra la celulosa, su capacidad energética ha sido aprovechada por numerosos organismos; recientemente ha atraído la atención de la biotecnología, la cual ha estudiado los

medios para utilizarla como fuente de combustibles y otros productos químicos de interés industrial y ambiental.

La celulosa esta formada por cadenas lineales de D-glucosa unidas por enlaces glucosídicos β (1-4).

Las cadenas de celulosa se unen mediante puentes de hidrógeno, formando microfibrillas, en las que las moléculas de celulosa están ordenadas en forma anti paralela; a su vez, varias microfibrillas se agrupan en fibrillas, cuya agregación da origen a las fibras de celulosa.

La celulosa esta organizada en un estado paracristalino y debido a esta complejidad estructural, un solo tipo de enzimas no puede hidrolizarla eficazmente, por lo que se requiere de diferentes celulasas trabajando sinérgicamente.

La hemicelulosa está constituida por varios heteropolisacáridos de composición distinta en cada planta. Los más abundantes son xilanos, mananos y galactanos. Se trata de polímeros cortos y en general ramificados, incapaces de agregar, y por tanto, susceptibles de hincharse y dispersarse fácilmente en agua; su función principal en la pared vegetal es la de unir la celulosa y la lignina (**Macarron et al., 1992**).

Por último la lignina es un polímero muy complejo y de elevado peso molecular, se forma por deshidrogenación enzimática de alcoholes derivados del fenilpropano, seguida por una polimerización no controlada, lo que hace que la lignina no tenga una estructura definida, ni siquiera en una misma especie vegetal.

El papel de la lignina es cementar los polisacáridos de la pared vegetal y actuar como barrera de la degradación microbiana del material lignocelulósico (**Hamelinck, Hooijdonk y Faaij, 2003**).

La figura 1 presenta la composición de la pared celular de las plantas en general.

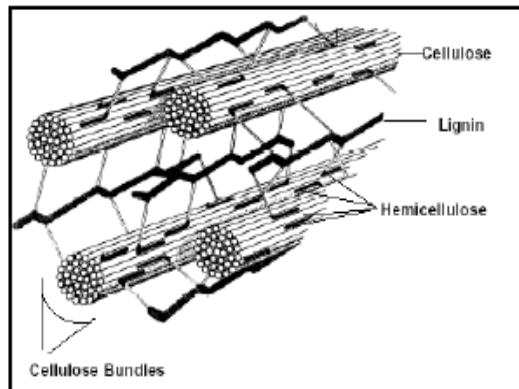


Fig .1 Composición de la pared celular de las plantas.

Los microorganismos producen las enzimas múltiples para degradar la planta de los materiales celulares, conocidos como los sistemas de la enzima.

Los componentes de sistemas de celulasa son clasificados basados en su modo de acción catalizadora y recientemente en sus propiedades estructurales.

La figura 2 muestra la representación esquemática de la hidrólisis de la celulosa.

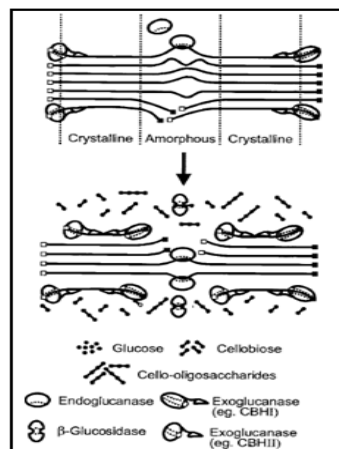


Figura 2. Representación esquemática de la hidrólisis de la celulosa microcristalina y amorfa.

La clasificación de las celulasas como endoglucanasas o celobiohidrolasas se ha basado por su capacidad para hidrolizar sustratos celulósicos de distinta naturaleza.

La transformación de la celulosa por la **hidrólisis enzimática** implica la acción de estas enzimas ya denominadas, celulasas, constituidas básicamente por tres componentes:

Endoglucanasas o endo-1,4-β-glucanasas, estas rompen los enlaces glicosídicos internos de la celulosa en forma aleatoria, lo que provoca una rápida disminución en la longitud de la cadena de los β-glucanos con un incremento lento de los grupos reductores.

Las endoglucanasas son clasificadas en familias de acuerdo a sus propiedades hidrofóbicas y su dominio catalítico.

El porcentaje de hidrólisis de celooligosacáridos de cadenas largas es alta y se incrementa con el grado de polimerización, siendo la celobiosa el principal producto de la reacción.

Exoglucanasas o exo-1,4-β-glucanasas, estas también llamadas celobiohidrolasas, actúan cortando la celobiosa del extremo no reductor de la cadena y en algunas ocasiones liberan pequeñas cantidades de glucosa.

El porcentaje de hidrólisis de la celobiosa y de celooligosacáridos de cadenas largas se incrementa con el grado de polimerización de las mismas.

β-glucosidasas, estas no son propiamente celulasas; no obstante, son componentes muy importantes de los sistemas celulóticos, ya que completan la hidrólisis de cadenas pequeñas celooligosacáridos y de celobiosa, liberados por otras enzimas, hasta glucosa. Los sistemas celulóticos con niveles bajos de β-glucosidasa tienen una baja actividad, debido a la inhibición de las endoglucanasas y las celobiohidrolasas por la celobiosa (**Hernández-Santoyo, García- Hernández y Rodríguez – Romero, 1999**).

Estas enzimas hidrolizan únicamente celooligosacáridos a una razón decreciente con el grado de polimerización y no son específicas para enlaces β-1,4.

En la figura 3 se presenta el conjunto de factores que afectan la hidrólisis enzimática.

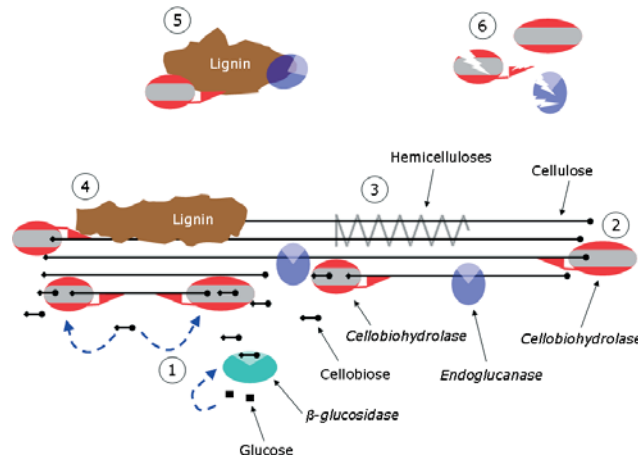


Fig 3. Esquema de la hidrólisis enzimática.

Entre los microorganismos con capacidad de producir celulasas, los rendimientos que se obtienen utilizando hongos son superiores a los conseguidos con bacterias, por lo que la mayor parte de las investigaciones se centran en la producción de este complejo enzimático a partir de hongos, principalmente de las especies *Trichoderma*, *Aspergillus*, y *Streptomyces*.

Sin embargo, aunque estos microorganismos producen altas concentraciones del complejo celulasas, su contenido en β -glucosidasa es muy bajo. Este hecho conduce a la acumulación de grandes cantidades de celobiosa durante la hidrólisis de celulosa.

El propósito del pretratamiento de estos materiales es eliminar la lignina y la hemicelulosa, así como reducir la cristalinidad y aumentar la porosidad de los materiales.

El pretratamiento debe cumplir los siguientes requisitos:

- Mejorar la formación de azúcares por medio de la hidrólisis enzimática.
- Evitar la degradación o pérdida de carbohidratos.

- Evitar la formación de subproductos inhibitorios subsecuentes a los procesos de hidrólisis y fermentación.
- El pretratamiento debe ser rentable y viable para la hidrólisis enzimática (Sun y Cheng, 2002).

Algunos de los pretratamientos más utilizados para atacar a los residuos lignocelulósicos se encuentran en el (ANEXO 1).

Generalidades de los reactores químicos: Es una unidad procesadora diseñada para que en su interior se lleve a cabo una o varias reacciones químicas. Dicha unidad procesadora esta constituida por un recipiente en la mayoría de los casos cerrado, el cual cuenta con líneas de entrada y salida para sustancias químicas.

Los reactores químicos tienen como funciones principales:

- Asegurar el tipo de contacto o modo de fluir de los reactantes en el interior del tanque, para conseguir una mezcla deseada con los materiales reactantes.
- Proporcionar el tiempo suficiente de contacto entre las sustancias y con el catalizador, para conseguir la extensión deseada de la reacción.
- Permitir condiciones de presión, temperatura y composición de modo que la reacción tenga lugar en el grado y a la velocidad deseada, atendiendo a los aspectos termodinámicos y cinéticos de la reacción.

La figura 4 muestra un esquema general de un biorreactor utilizado para el proceso de hidrólisis enzimática.

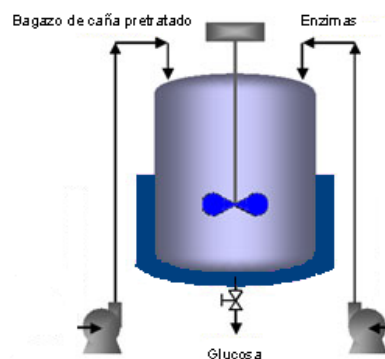


Fig 4. Esquema general del biorreactor.

Existen una gran cantidad de tipos de reactores químicos, cada uno responde a las necesidades de una situación en particular, los tipos más importantes y más utilizados en la industria química se mencionan complementariamente en el (ANEXO 2).

DESARROLLO METODOLÓGICO

Este desarrollo tiene como objeto formular, simular y validar un modelo matemático que describe el comportamiento de la hidrólisis enzimática de bagazo de caña de azúcar en un reactor batch o por lotes no isotérmico, no adiabático. El diagrama de flujo con la metodología utilizada se muestra en la figura 5.

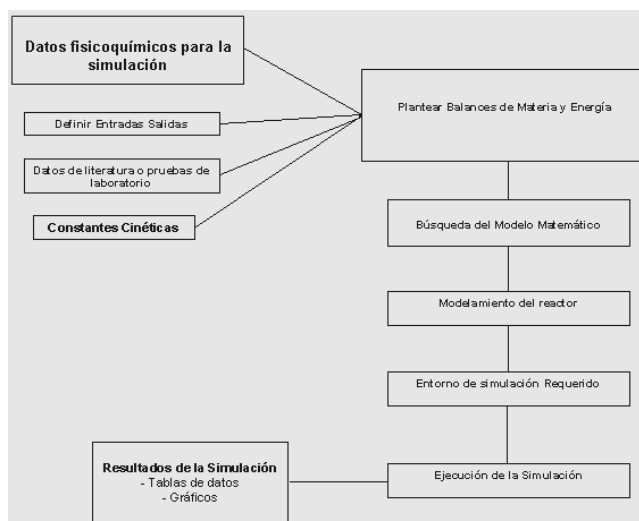


Fig 5. Diagrama de flujo de la metodología.

La metodología del diseño básico se presenta a continuación:

- **Definición del problema:** Producción de glucosa en un reactor de hidrólisis enzimática a partir de bagazo de caña de azúcar.
- **Revisión de bibliografía:** Búsqueda de un modelo cinético que describa eficazmente el proceso de hidrólisis enzimática del bagazo de caña.
- **Modelamiento matemático:** Basados en la información recopilada se desarrolló un modelo matemático que se ajustara a las condiciones de nuestro proceso.

- **Caso base:** Se desarrolló la simulación de nuestro proceso con el programa Matlab 7.0 con su herramienta Simulink.

MODELAMIENTO GENERAL DEL REACTOR DE HIDRÓLISIS ENZIMÁTICA

Para la elección del reactor a modelar y simular, se tuvo en consideración los diferentes tipos de reactores utilizados en procesos químicos; por su viabilidad económica, fácil manejo y excelentes condiciones de operación se seleccionó para este fin el reactor por lotes o cochadas (Batch).

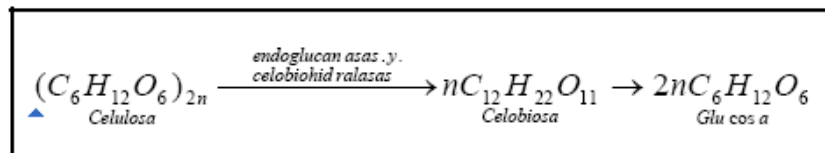
El principal objetivo de este trabajo es desarrollar un conjunto de ecuaciones y relaciones que representen de forma adecuada el sistema de un reactor en el cuál se lleve a cabo la hidrólisis enzimática para el bagazo de caña de azúcar.

Mediante el desarrollo del modelo de ecuaciones del sistema, se podrá observar los cambios dinámicos durante el proceso y a su vez detallar las condiciones óptimas de operación para obtener un mejor rendimiento.

El modelo se basa en algunas suposiciones tales como:

- Las propiedades de los compuestos no varían con la temperatura durante el proceso.
- Volumen del reactor constante durante el proceso.
- Existen pérdidas de calor hacia el ambiente.
- Se considera mezclado perfecto y el agitador no produce trabajo para el sistema.

Reacción global principal



Se desarrolló un modelo con las ecuaciones pertinentes que describen al sistema que compone el reactor batch de hidrólisis enzimática.

Para esto se plantearon las ecuaciones de balance de masa y energía.

Una vez obtenidas estas ecuaciones que definen el estudio a validarse, se formuló un modelo matemático en estado no estacionario para dicho reactor; las ecuaciones diferenciales de los respectivos balances se linealizaron y se procedió al análisis del reactor.

En primer lugar se determinó el tipo de reactor adecuado para realizar el proceso, el equipo escogido para tal labor fue un reactor batch (lotes o discontinuo) debido a que se hace necesario para este proceso una carga y descarga de masa lignocelulósica la cuál contiene residuos sólidos.

En el desarrollo del trabajo se utilizó el modelo cinético propuesto por Ljunggren basado en desarrollos experimentales de hidrólisis enzimática de bagazo de caña.

Basado en los reportes de literatura sobre modelamiento de las reacciones de hidrólisis enzimática, se planteó el balance de masa de cada uno de los componentes de la reacción (Ljunggren, 1999).

Balance de masa

$$\text{Celulosa: } \frac{d(C)}{dt} = -r_1 - r_3$$

$$\text{Celobiosa: } \frac{d(B)}{dt} = 1,056r_1 - r_2$$

$$\text{Glucosa: } \frac{d(G)}{dt} = 1,053r_2 + 1,111r_3$$

Para la obtención de glucosa a partir de celulosa existe un mecanismo de hidrólisis simultánea de celulosa que ataca a la celulosa por endoglucanasa para formar glucosa y la exoglucanasa actúa para la producción de celobiosa que posteriormente se convierte en glucosa por la acción de la β-glucosidasa.

El modelo cinético propuesto por Ljunggren de esta reacción se efectuó experimentalmente en un rango de temperatura de aproximadamente de 25 ° C a 60 °C, de esta manera se asumió un intervalo de trabajo para la simulación acorde a lo propuesto por diferentes autores en sus ensayos experimentales.

Este modelo cinético de (Ljunggren, 1999), incluye características o factores tales como inhibición de producto final de celobiosa y glucosa, desactivación de enzima y el nuevo parámetro del sustrato.

El cambio de la reacción de la hidrólisis enzimática esta bastante influenciada por características del material lignocelulósico tales como su cristalinidad, grado de polimerización y accesibilidad. El modelo de la hidrólisis enzimática está basado en reacciones homogéneas y heterogéneas las cuales son influenciadas por el producto final y desactivación de la enzima.

La cinética de la hidrólisis enzimática con sus respectivos parámetros y balance de masa se presenta a continuación.

$$r_1 = \frac{C_{dp} k_1 (C) e^{-i,t}}{1 + \frac{(B)}{k_{1B}} + \frac{(G)}{k_{1G}}}$$

$$r_2 = \frac{k_2 (B)}{k_M \left(1 + \frac{(G)}{k_{1G}} \right) + (B)}$$

$$r_3 = \frac{C_{dp} k_3 (C) e^{-i,t}}{1 + \frac{(B)}{k_{1B}} + \frac{(G)}{k_{1G}}}$$

PARÁMETROS DE LA ENZIMA	VALOR	UNIDAD
K ₁	1.77*e-4	s ⁻¹
K ₂	5.3*e-5	g/Ulh
K ₃	3.30*e-5	s ⁻¹
K _m	8,44	g/ L
Λ	5.55*e-6	s ⁻¹
K _{1B}	0,80	g/ L
K _{1G}	3,15	g/ L
K _{2G}	3,82	g/ L

Tabla 1. Parámetros del modelo cinético Ljunggren (1999).

Reemplazando se obtiene las siguientes ecuaciones de la cinética de la reacción:

$$r_1 = \frac{(1)(1.77 * e^{-4})(C)e^{-5.55 * e^{-6.t}}}{1 + \frac{(B)}{0,80} + \frac{(G)}{3,15}}$$

$$r_2 = \frac{5.3 * e^{-5}(B)}{(8,44) \left(1 + \frac{(G)}{3,82} \right) + (B)}$$

$$r_3 = \frac{(1)(3.30 * e^{-5})(C)e^{-5.55 * e^{-6.t}}}{1 + \frac{(B)}{0,80} + \frac{(G)}{3,15}}$$

Donde:

(C) = concentración de celulosa.

r_i = velocidad de reacción.

(B) = concentración de celobiosa.

t = tiempo.

(G) = concentración de glucosa.

Reemplazando la cinética del modelo en el balance de masa se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{d(C)}{dt} = - \left[\frac{(1.7713 * e^{-4})(1)(C)e^{-5.55 * e^{-6(t)}}}{1 + \frac{(B)}{0,60} + \frac{(G)}{3,15}} \right] - \left[\frac{(3.30 * e^{-5})(1)(C)e^{-5.55 * e^{-6(t)}}}{1 + \frac{(B)}{0,80} + \frac{(G)}{3,15}} \right]$$

$$\frac{d(B)}{dt} = 1,056 \left[\frac{(1.7713 * e^{-4})(1)(C)e^{-5.5 * e^{-6(t)}}}{1 + \frac{(B)}{0,60} + \frac{(G)}{3,15}} \right] - \left[\frac{(5.3 * e^{-5})(B)}{(8,44) \left[1 + \frac{(G)}{3,82} \right] + (B)} \right]$$

$$\frac{d(G)}{dt} = 1,053 \left[\frac{(5.3 * e^{-5})(B)}{(8,44) \left[1 + \frac{(G)}{3,82} \right] + (B)} \right] + 1,111 \left[\frac{(3.30 * e^{-5})(1)(C)e^{-5.55 * e^{-6}(t)}}{1 + \frac{(B)}{0,80} + \frac{(G)}{3,15}} \right]$$

La definición de los parámetros del modelo cinético seleccionado se encuentra en el (ANEXO 3).

El reactor seleccionado es un reactor batch de forma cilíndrica hecho en material acero inoxidable AISI 304 (Chemical reactores; design / engineering / operation, Traambouze, Pierre).

Se utilizó un recubrimiento de lana de vidrio como aislante para disminuir las pérdidas de calor del sistema. Se asume que el reactor tiene un control de sistema para la temperatura y para el flujo de agua. El recipiente del reactor debe ser esterilizable, tener alta resistencia a la corrosión y debe ser construido con materiales que no sean tóxicos.

BALANCE DE ENERGÍA

El balance de energía para el reactor a volumen constante es el siguiente:

$$Q = \sum C_i V_i C_{pi} \frac{dT}{dt} + \sum H_i V_i \frac{dC_i}{dt}$$

Donde:

$$\sum C_i V_i C_{pi} \frac{dT}{dt} = V \left((C) C_{p(C)} + (B) C_{p(B)} + (G) C_{p(G)} \right) \frac{dT}{dt}$$

$$\sum H_i V_i \frac{dC_i}{dt} = V \left(H(C) \frac{d(C)}{dt} + H(B) \frac{d(B)}{dt} + H(G) \frac{d(G)}{dt} \right)$$

Donde V es el volumen del reactor, C_i es la concentración respectiva para cada componente de la reacción [celulosa (C), celobiosa (B), y glucosa (G)]; C_{pi} es la capacidad calorífica respectiva para cada componente de la reacción [celulosa ($C_{p(C)}$), celobiosa ($C_{p(B)}$), glucosa ($C_{p(G)}$).

T es la temperatura de operación asignada por el usuario, H_i es el calor de reacción para cada componente de la reacción [celulosa ($H(C)$), celobiosa ($H(B)$), glucosa ($H(G)$)]; t es el tiempo de operación; Q es el calor necesario para el proceso.

El calor necesario para el proceso es igual, al calor para aumentar la temperatura hasta la temperatura de operación más el calor necesario para mantenerlo durante cada paso del proceso.

El rango de temperatura para el cual fue desarrollado este modelo se determinó de acuerdo al rango de temperatura utilizado en la enzima; esta posee un tiempo de vida mayor que a temperaturas mas altas o más bajas que las escogidas, complementariamente la temperatura a 45° C es la temperatura optima para la enzima. El rango de temperatura a trabajar por el usuario fue la siguiente (26,67°C – 60°C).

Las ecuaciones que describen el modelo matemático para calcular el calor se sintetizan a continuación, las demás se encuentran completas en el (ANEXO 4).

El calor para incrementar la temperatura del medio acuoso con bagazo de caña Q_2 es igual a:

$$Q_2 = \left(m_{\text{agua}} C_{p_{\text{agua}}} \Delta T \right)_{H_2O} + \left(m_{\text{bagazo}} C_{p_{\text{bagazo}}} \Delta T \right)_{\text{bagazo}}$$

Donde m_{agua} es la masa de agua, m_{bagazo} es la masa de bagazo seco, F es la masa de bagazo hidratado ya pretratado; $C_{p_{H_2O}}$ es la capacidad calorífica del agua a la temperatura de operación que el usuario elija, análogamente el $C_{p_{\text{bagazo}}}$ es la capacidad calorífica del bagazo de caña de azúcar la cual se asumió

constante debido a que en el rango de temperatura elegido para el proceso el cambio de temperatura es muy pequeño.

El ΔT es el delta de temperatura desde la T de referencia la cual es la T ambiental hasta la temperatura de operación asignada por el usuario.

El calor para mantener la temperatura es igual al calor perdido durante el proceso, aquí el calor perdido es igual al calor que se escapa por las paredes del reactor.

El Q1 perdido a través de las paredes del reactor es:

$$Q_1 = U_1 \cdot A_{out} \cdot D \cdot T_{entrada}$$

El coeficiente global de intercambio térmico para la pared cilíndrica fue calculado de la siguiente

forma:

$$U_1 = \frac{1}{\left[\frac{A_{out}}{A_{in} - h_{in}} + \frac{A_{out} \cdot \ln\left(\frac{r_{out}}{r_{in}}\right)}{2\pi K_{asilante} H_i} + \frac{1}{h_{out}} \right]}$$

Donde:

$$h_{in} = N_u \frac{K_{in}}{D}$$

$$N_u = 0,87 \cdot R_e^{0,62} \cdot p_r^{0,33}$$

$$R_e = \frac{N \cdot D^2 \cdot \rho}{\mu}$$

Este primer término está relacionado con la convección dentro del reactor; para determinar estos parámetros, el agua fue considerada en este caso.

El segundo término está relacionado con el aislamiento para la pared del reactor.

$$A_{out} = 2\pi r_{out} H_i$$

$$r_{in} = \frac{D}{2} \quad \text{Donde el diámetro está en unidades de metros (m).}$$

$$A_{in} = 2\pi r_{in} H_i$$

$$r_{out} = \frac{D_{out}}{2}$$

$$D_{out} = D + 2E_{aislante}$$

$$D_{out} = D + 2(0,05)$$

El espesor del aislante (lana de vidrio) se tomó constante para el desarrollo del modelo con un valor de 0.05 m.

$$K_{lana\ de\ vidrio} = 10.41 \frac{W}{m \cdot ^\circ C}$$

El tercer término está relacionado con la convección fuera del reactor.

$$h_{out} = N_{\mu 2} \frac{K_{aire}}{D_{out}}$$

$$N_{\mu 2} = C(G_r P_r)^m$$

C y m son constantes para el problema y tienen un valor determinado según su $G_r \cdot P_r$, descritos en la tabla 2 en el (Anexo 4).

El calor para incrementar la temperatura del medio acuoso con bagazo de caña Q_2 es igual a:

$$Cp_{bagazo} = 17.3 \left(\frac{J}{g \cdot ^\circ C} \right)$$

$$Q_2 = \left(m_{agua} Cp_{agua} \Delta T \right)_{H_2O} + \left(m_{bagazo} Cp_{bagazo} \Delta T \right)_{bagazo}$$

$$Q_2 = \left(0,9 F_B Cp_{H_2O} \Delta T \right)_{H_2O} + \left(0,1 F_B Cp_{bagazo} \Delta T \right)_{bagazo}$$

$$\Delta T_{H_2O} = \Delta T_{bagazo}$$

El calor total es el igual a la suma de los dos calores ya calculados

$$Q_T = (Q_1 + Q_2) \cdot t$$

Todas las correlaciones se ajustaron perfectamente para el rango de temperatura que requiere el proceso (Holman, 1996).

El modelo obtenido para el reactor de hidrólisis enzimática forma un sistema de ecuaciones diferenciales lineales de primer orden.

Este sistema tiene una variación debido al cambio de condiciones de operación asignadas por el usuario y que se quiere simular; el tipo de ecuaciones diferenciales fue resuelto por el método numérico de Runge- Kutta por medio de MATLAB y su interfaz gráfica en SIMULINK.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Una vez obtenido el modelo del proceso de hidrólisis enzimática, se procedió a desarrollar la simulación; para esto se seleccionó como entorno de simulación Matlab-simulink por las herramientas que estos ofrecen y el manejo interno de ecuaciones, el cual permite solucionar el sistema de ecuaciones diferenciales resultante del modelamiento a través de Runge-Kutta.

Ecuaciones diferenciales, Runge-Kutta.

La figura 6 muestra el esquema de las ecuaciones diferenciales, Runge-Kutta diseñadas por bloques en Simulink-Matlab para este modelo.

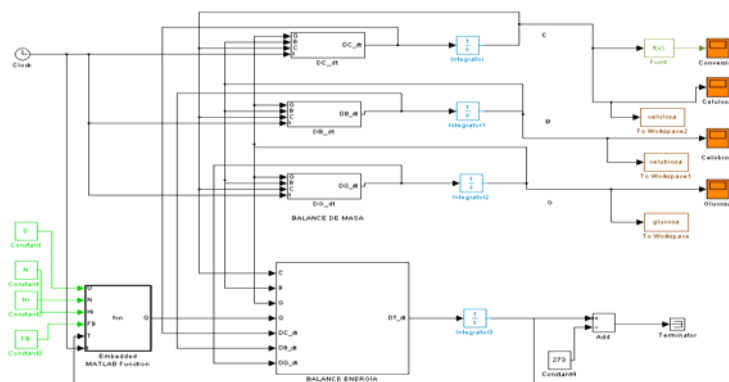


Fig 6. Esquema de las ecuaciones diferenciales, Runge-Kutta diseñadas por bloques en Simulink-Matlab para el modelo.

Buscando un entorno de trabajo mas amigable con el usuario, se desarrolló una interfaz gráfica a través de la herramienta Guide ofrecida por Matlab, en el cual el usuario puede ingresar los datos del proceso de hidrólisis como temperatura, masa etc, así como las características de diseño del reactor. La figura 7 presenta una imagen con la presentación para el ingreso de los datos de la simulación.

The image shows a software interface titled "SIMULACION DEL REACTOR DE HIDROLISIS ENZIMATICA PARA OBTENCION DE GLUCOSA A PARTIR DE BAGAZO DE CAÑA". It features two main input panels. The left panel contains three input fields: "Altura del reactor:" with a value of 0.2 [m], "Diámetro del reactor:" with a value of 0.04 [m], and "Masa de bagazo pretratado e hidratado:" with a value of 0.1 [Kg]. The right panel contains two input fields: "Temperatura:" with a value of 45 [°C] and a help icon, and "Velocidad de mezcla:" with a value of 7800 [rph]. A "SIMULAR" button is located at the bottom right of the interface.

Fig 7. Pantalla de ingreso para los datos de simulación.

La metodología de programación que se incorpora, tiene como idea básica la programación como objetivo principal.

La pantalla inicial como se describió anteriormente contiene los datos de entrada que son seleccionados por el usuario, entre los cuales tenemos altura y diámetro del reactor, masa de bagazo de caña pretratada e hidratada, temperatura y velocidad de mezcla del proceso; adicional a esto posee un botón para ejecutar la simulación.

En la figura 8 se presentan algunos de los resultados gráficos suministrados por la simulación del reactor de hidrólisis enzimática de bagazo de caña, correspondientes a los perfiles de celulosa, celobiosa y glucosa.

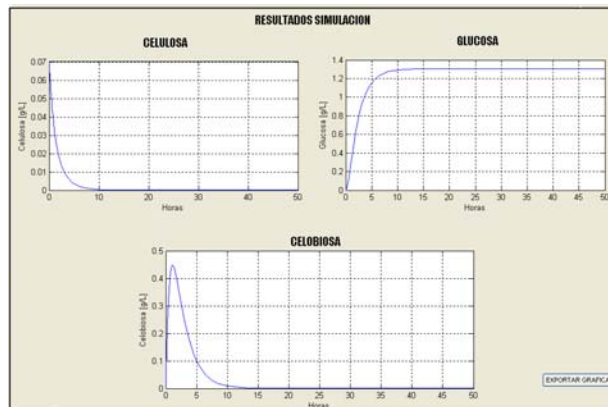


Fig 8. Presentación de las gráficas de la simulación.

VALIDACIÓN DE LA SIMULACIÓN

Los resultados a través del desarrollo y simulación del modelo matemático fueron comparados con un modelo experimental descrito por (Zhu, 2005), en donde describe la obtención de glucosa a partir de masa lignocelulósica.

Debido a que los reportes experimentales de hidrólisis enzimática de bagazo de caña son escasos en la literatura se realizó la validación con un documento propuesto por (Zhu, 2005), donde el material lignocelulósico era maíz.

La validación del modelo se realizó comparando los resultados de la simulación con los obtenidos experimentalmente por Zhu; el modelo fué ajustado asumiendo características de composición y mezcla (volumen de 20 ml, masa agregada de 0.2g, temperatura a 45°C y velocidad de mezcla 1.66 rps) para obtener características comparables a los resultados experimentales reportados por (Zhu, 2005), asumiendo una composición de celulosa del 35% para el bagazo de caña. A continuación se presentan los resultados de la validación del modelo reportando los resultados de la simulación en contraste con los resultados experimentales reportados por (Zhu, 2005).

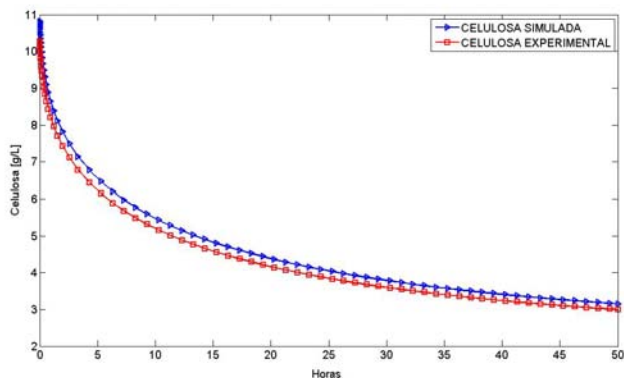


Fig9. Variación de la concentración de celulosa con el tiempo.

En la gráfica de la celulosa se puede observar que el comportamiento de consumo es muy similar, esta se consume con la misma rata de tiempo, el porcentaje de error es del 1.25% haciendo que esta simulación pueda predecir acertadamente el comportamiento de la celulosa en la hidrólisis enzimática.

Los datos experimentales muestran una concentración que inicia aproximadamente en 10.5 (g/L), la del modelo planteado se encuentra en 11(g/L), al cabo de 50 horas la concentración de celulosa desciende a 3(g/L), mientras que la modelada alcanza un valor aproximado de 3.2 (g/L).

La figura 10 muestra la variación de la concentración de la celobiosa con el tiempo.

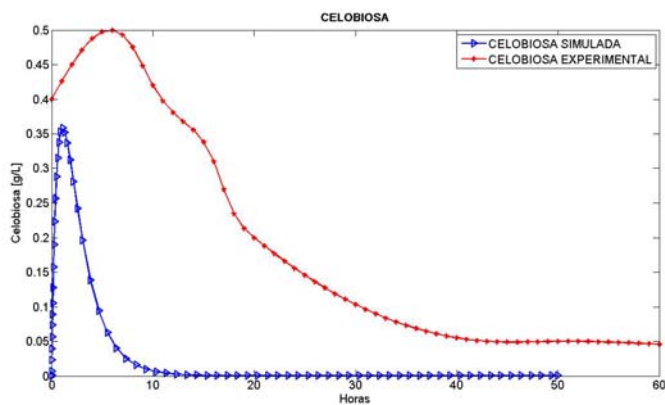


Fig10. Variación de la concentración de celobiosa con el tiempo.

El comportamiento de la concentración de celobiosa posee un rango de error entre los datos experimentales y la simulada debido a que algunas propiedades del maíz difieren a las del bagazo ocasionando que en el proceso de producción de glucosa para el maíz se produzca mayor cantidad de celobiosa y a la vez se consume en mayor tiempo; la simulación con las condiciones de operación dadas producen una concentración de celobiosa aproximada de 0.36(g/L) mientras que la experimentada llega a 0.5(g/L).

En el comportamiento de la figura de la glucosa se observa que la concentración de glucosa tiene una actividad similar hasta las 5 horas de hidrólisis, después de este tiempo el comportamiento es constante paralelamente con la curva de datos experimentales con un error del 6.66%, el modelo simulado es muy eficiente en las primeras horas de hidrólisis y mantiene la tendencia dada por los datos experimentales.

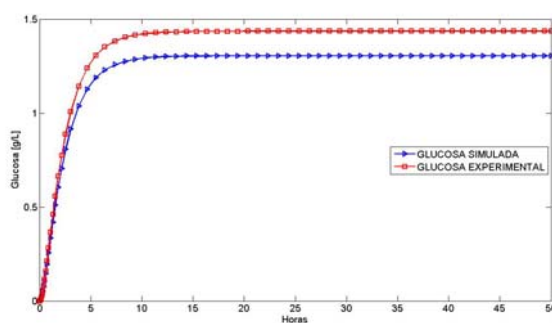


Fig11. Variación de la concentración de glucosa con el tiempo.

Comparando los niveles de glucosa durante 20 horas, la hidrólisis revela que el bagazo de caña libera menos cantidad de glucosa comparado con la del otro material (maíz), esto puede ser debido al alto contenido de celulosa por parte del maíz. La tabla 2 muestra la composición de celulosa para el bagazo de caña y el maíz.

BIOMASA	% CELULOSA
Bagazo de caña	35%
Maíz	45%

Tabla2. Sun, Y., Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production.

CONCLUSIONES

- Los datos obtenidos en la simulación tienen concordancia con los datos experimentales reportados por (Zhu, 2005), para procesos de hidrólisis enzimática, mostrando en buena medida que Simulink, herramienta de Matlab es adecuada para simular este tipo de procesos.
- El modelo puede predecir los resultados de distintos materiales lignocelulósicos para la hidrólisis enzimática, describiendo un comportamiento aproximado para la producción de glucosa a partir de celulosa.
- Se desarrolló y validó el modelo matemático del reactor de hidrólisis enzimática con éxito, el cual incorpora nuevos parámetros de calor para el balance de energía y para el balance de masa algunos como inhibición de producto final de celobiosa y desactivación de enzima.
- Una limitación identificada en la simulación del modelo es que el efecto de la temperatura no está muy representado ya que el rango de temperatura está restringido debido a la desactivación de la enzima.
- Esta simulación colaborará con próximos estudios a realizar para la producción de bioetanol a partir de bagazo de caña de azúcar e inclusive para la producción de este biocombustible con cualquier masa lignocelulósica.

BIBLIOGRAFIA

Jorgensen, H., Kristensen, J.B. and Felby, C.(2007). Enzymatic conversion of lignocelluloses into fermentable sugars: challenges and opportunities; University of Copenhagen, Denmark; Biofuels, Bioprod. Bioref.

Sun, Y., Cheng, J.(2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review; Bioresource Technology, 83,1-11.

Hernández, S.A., García,H.E., Rodríguez, R.A.,(1999). Celulosomas: sistemas multienzimáticos; Departamento de Bioquímica, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México; Revista de la Sociedad Química de México, vol. 43, Num. 3,4 pg. 137-142.

Wooley, J. R., Putsche V. (1996). Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components; National Renewable Energy Laboratory (NREL).; national laboratory of the U.S. Department of Energy.

Brown, B.R., Ziemer, S.P., Niederhauser, T.L., Woolley, E.M.(2005). Apparent molar volumes and apparent molar heat capacities of aqueous D(+)-cellobiose, D(+)-maltose, and sucrose at temperatures from (278.15 to 393.15) K and at the pressure 0.35 Mpa; Department of chemistry and Biochemistry, Brigham Young University, Provo;J. Chem. Thermodynamics 37 ,843-853.

Aden, A., Ruth, M., Ibsen, K., Jechura, J., Neeves, K., Sheehan, J., Wallace, B.(2002).Lignocellulosic Biomass to ethanol process design and economics utilizing cocurrent dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis for corn stover; National Renewable Energy Laboratory (NREL); Golden, Colorado.

Ljunggren, M.(1999). Kinetic analysis and modeling of enzymatic hydrolysis and SSF; Department of chemical engineering, Lund Institute of technology, Lund, Sweden.

Schell, D.J., Ruth, M.F., Tucker, M.P.(2000). Modeling the enzymatic hydrolysis of dilute-acid pretreated Douglas Fir; National Renewable Energy Laboratory.

Zhu, L.(2005). Fundamental study of structural features affecting enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass; Doctor of philosophy; Texas A.M University.

Okazaki, M., Moo-Young, M.(1978). Kinetics of enzymatic hydrolysis of cellulose: Analytical description of a mechanistic model; Biochemical and food engineering group, department of chemical engineering, university of waterloo, Biotechnology and Bioengineering, vol XX, p 637-663.

Holman, J.P. (1996). Transferencia de calor; séptima edición; compañía editorial continental, S.A. de C.V. México.

Haagensen, F., Ahring, B.K. (2002). Enzymatic hydrolysis and glucose fermentation of wet oxidized sugarcane bagasse and rice straw for bioethanol production; Environmental Microbiology and Biotechnology Research group; Biocentrum-DTU, Technical university of Denmark.

Hamelinck, C. N., Hooijdonk, V. G., Faaij, A.P.C.(2003). Prospects for ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance as development progresses; University Utrecht.

ANEXOS

ANEXO 1

Pretratamiento de los materiales Lignocelulósicos

Los pretratamientos de los materiales lignocelulósicos se dividen en cuatro grupos:

Pretratamiento físico

Pirólisis

La pirólisis se ha usado para el pretratamiento de materiales lignocelulósicos. A temperaturas mayores de 300 °C, la celulosa rápidamente se descompone para producir productos y gases residuales, la descomposición es muy lenta y a baja temperatura se forman productos volátiles.

La pirólisis ha arrojado conversiones hasta del 80% con respecto a la glucosa.

Cuando el cloruro de zinc o el carbonato sódico se usa como catalizador la descomposición de celulosa puede ocurrir a bajas temperaturas.

Pretratamiento físico-químico

La explosión de vapor o auto hidrólisis.

La explosión de vapor es el método normalmente usado para el pretratamiento de materiales lignocelulósicos, en este método la biomasa cortada se trata con el vapor saturado de alta presión, la presión se reduce rápidamente y hace que el material sufra una descompresión explosiva.

La explosión de vapor se hace a una temperatura entre 160-260 °C (presiones entre 0.69-4.83 Mpa) durante unos minutos, antes el material se deja a presión atmosférica; el proceso causa degradación de la hemicelulosa y transformación de la lignina debido a las altas temperaturas, aumentando así el potencial de la hidrólisis de la celulosa. La hidrólisis puede ser lograda a cualquier temperatura alta y en tiempos de residencia cortos (270,1 min) aún hasta a mas bajas temperaturas (190,10 min).

Estudios recientes indican que es más favorable trabajar a temperaturas más bajas y tiempos un poco más largos.

Las condiciones óptimas del pretratamiento del bagazo de caña por medio de la explosión de gases es de 220 °C y 30 segundos de tiempo de residencia, la proporción de agua a sólidos es de 2:1.

Una de las ventajas de este pretratamiento es el bajo requerimiento de energía comparado con los métodos tradicionales, estos métodos convencionales requieren hasta un 30% más de energía para un mismo tamaño de partícula.

Entre las limitaciones que tiene este pretratamiento se encuentra la destrucción de una parte de la xylan, la ruptura incompleta del hidrato de lignina de carbono; se pueden crear productos inhibitorios debido al crecimiento microbiano en la hidrólisis y en la fermentación.

Pretratamiento químico

Ozonólisis

El ozono puede utilizarse para degradar la lignina y la hemicelulosa en muchos materiales lignocelulósicos. La degradación con este proceso es esencialmente limitada a los dos componentes nombrados (lignina y hemicelulosa); mientras que a la celulosa, componente principal del lignocelulósico no es afectada en su totalidad.

El pretratamiento con ozonólisis tiene ventajas como la efectividad de remover la lignina, no produce residuos tóxicos en las aguas de proceso, y las reacciones son llevadas a temperatura y presión bajas, sin embargo se requiere una gran cantidad de ozono lo que hace este proceso muy costoso.

Hidrólisis ácida

Ácidos como el HCl y ácido sulfúrico son utilizados para el pretratamiento de materiales lignocelulósicos; aunque estos son poderosos agentes para la hidrólisis de la celulosa, estos ácidos concentrados son muy tóxicos, corrosivos y peligrosos.

El ácido debe ser recuperado después de la hidrólisis para que el proceso sea económicamente viable. El pretratamiento con ácido sulfúrico diluido puede generar altos grados de reacción y así mejorar significativamente la tasa de hidrólisis de la celulosa.

Hidrólisis alcalina

Algunas bases también se pueden usar para el tratamiento previo de materiales lignocelulósicos y el efecto del pretratamiento alcalino depende del contenido de lignina de estos materiales.

Tratamiento de NaOH diluido a los materiales lignocelulósicos causa un grado de hinchamiento, que se ve reflejado en un aumento de la superficie interior, una disminución en el grado de polimerización, una disminución de la cristalinidad, separación de los vínculos estructurales entre la lignina y los carbohidratos y perturbación en la estructura de la lignina.

Pretratamiento biológico

En los procesos de pretratamiento biológico, microorganismos y hongos son utilizados para degradar la lignina y hemicelulosa en materiales de desecho.

Las ventajas de la utilización de este pretratamiento incluyen el bajo consumo de energía y un bajo requisito en las condiciones ambientales, sin embargo la tasa de hidrólisis en la mayoría de los procesos donde se recurra a este pretratamiento son muy bajas (**Sun y Cheng, 2002**).

En la figura 12 se muestra un esquema donde mostramos a grandes rasgos el efecto del pretratamiento en materiales lignocelulósicos.

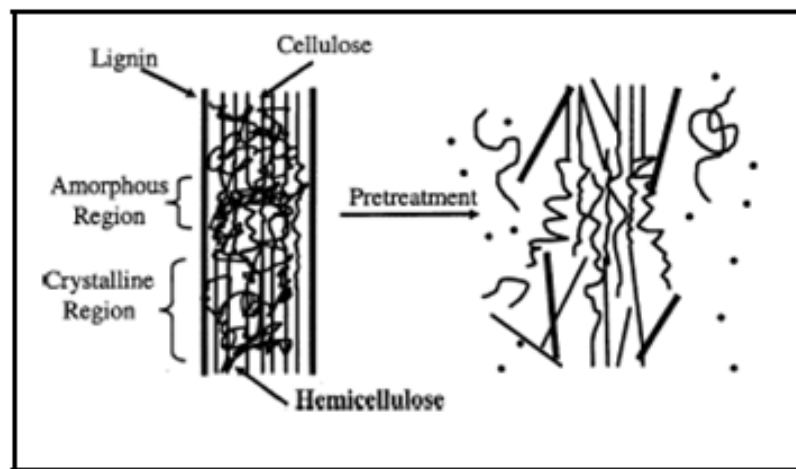


Fig12. Efecto del pretratamiento en materiales lignocelulósicos.

ANEXO 2

Tipos de reactores químicos utilizados en la industria

Entre los distintos tipos de reactores se pueden mencionar los siguientes:

- Reactor discontinuo (Batch o por lotes)
- Reactor continuo Tubular continuo
 Semicontinuo (Backmix)

Un reactor por lotes es un recipiente sometido a una agitación interna en el cual los reactivos son precargados, se vacía cuando la reacción se ha completado.

En los reactores discontinuos todos los reactivos son cargados inicialmente en el reactor y la reacción continua entonces hasta obtenerse la cantidad de producto deseado.

Los reactores discontinuos o por lotes se caracterizan por trabajar en condiciones no estacionarias, es decir, que durante la operación la composición y la generación de calor cambian con respecto al tiempo.

Los reactores batch o por lotes pueden ser exotérmicos o endotérmicos según los requerimientos del proceso o según las reacciones que se den dentro de el.

Fases del reactor batch:

Un reactor batch exotérmico se compone de cuatro fases, etapas o pasos de operación.

- Fase inicial: elevar la temperatura del reactor mediante el uso de vapor hasta la temperatura predefinida de reacción.
- Reacción: mantener la temperatura mediante el uso de agua de refrigeración o algún refrigerante mientras se produce la reacción y se genera calor.

- Digestión: mantener la temperatura mediante agua de refrigeración o vapor una vez ha finalizado la reacción principal y acaban de reaccionar el resto de componentes, hasta que se haya completado la reacción.
- Fase final: bajar la temperatura para la descarga de los productos.

A continuación mostramos las ecuaciones necesarias y los parámetros a tener en cuenta para el diseño básico del reactor batch. La ecuación general de diseño correspondiente a un reactor discontinuo ideal es la siguiente:

$$t = N_{t0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)V}$$

Tanto el volumen como la velocidad de reacción pueden modificarse con la temperatura, si la reacción es en fase líquida podemos suponer que no existen variaciones de volumen, en este caso podemos escribir la ecuación de la siguiente manera:

$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

Componentes básicos del bioreactor

El recipiente

- Debe ser esterilizable.
- Resistente a la corrosión.
- Construido con materiales que no sean tóxicos.
- Vidrio de espesor apropiado o acero inoxidable.
- Entrada/salida de aire o gases.
- Entrada del medio de cultivo y salida del producto obtenido.
- Alimentación del inóculo.
- Líneas de muestreo.
- Sistemas de agitación mecánica.

ANEXO 3

Definición de los parámetros del modelo cinético

C_{dp} = 1 hallado experimentalmente para el bagazo de caña.

K₁ = Cambio máximo específico de hidrólisis de celulosa a Celobiosa [s^{-1}].

K_{1B} = Constante inhibición de celulosa por celobiosa [g / L].

K_{1G}, K_{2G} = Constante inhibición de celulosa y β -glucosidasa respectivamente por glucosa [g / L].

K₂ = Cambio específico de hidrólisis de celobiosa a glucosa [g / UIh].

K₃ = Cambio máximo específico de hidrólisis de celulosa a glucosa [s^{-1}].

K_m = Constante de saturación de celobiosa por β -glucosidasa [g / L].

λ = Constante desactivación de enzima [s^{-1}].

ANEXO 4

Ecuaciones que describen el modelo matemático para el calor

Propiedades de los componentes utilizados en la reacción

COMPONENTE	CAPACIDAD CALORÍFICA (Cp) $\left(\frac{J}{g \cdot ^\circ C}\right)$	Calor de reacción (H) $\left(\frac{J}{g}\right)$
Celulosa	-8.90	-2.71
Celobiosa	0.567	-1.72
Glucosa	-4.44	-3.49

Tabla 3. Wooley, J. R., Putsche, V. (1996) Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components.

El calor para incrementar la temperatura del medio acuoso con bagazo de caña

Q_2 es igual a:

$$m_{agua} = 0,9F_B$$

$$m_{bagazo} = 0,1F_B$$

$$Cp_{H_2O} = \text{datos} - \text{iterpolados}$$

$$Cp_{bagazo} = 17.3 \left(\frac{J}{g \cdot ^\circ C}\right)$$

$$Q_2 = \left(m_{agua} Cp_{agua} \Delta T\right)_{H_2O} + \left(m_{bagazo} Cp_{bagazo} \Delta T\right)_{bagazo}$$

$$Q_2 = \left(0,9F_B Cp_{H_2O} \Delta T\right)_{H_2O} + \left(0,1F_B Cp_{bagazo} \Delta T\right)_{bagazo}$$

$$\Delta T_{H_2O} = \Delta T_{bagazo}$$

El Q1 perdido a través de las paredes del reactor es:

$$Q_1 = U_1 \cdot A_{out} \cdot D \cdot T_{entrada}$$

El coeficiente global de intercambio térmico para la pared cilíndrica fue calculado de la siguiente forma:

$$U_1 = \frac{1}{\left[\frac{A_{out}}{A_{in}} - h_{in} + \frac{A_{out} \cdot LN\left(\frac{r_{out}}{r_{in}}\right)}{2\pi K_{asilante} H_i} + \frac{1}{h_{out}} \right]}$$

Donde:

$$h_{in} = N_u \frac{K_{in}}{D}$$

$$R_e = \frac{N \cdot D^2 \cdot \rho}{\mu}$$

$$N_u = 0,87 \cdot R_e^{0,62} \cdot p_r^{0,33}$$

Este primer término está relacionado con la convección dentro del reactor; para determinar estos parámetros, el agua fue considerada en este caso. Las siguientes propiedades debido a que la variación es mínima en el rango de temperatura tomado, fueron halladas con un valor promedio de temperatura de 45°C respectivamente.

$$K_{in} = 0,644 \left(\frac{W}{m \cdot ^\circ C} \right)$$

$$\rho_{agua} = 988,8 \left(\frac{Kg}{m^3} \right)$$

$$u_{agua} = 5,62 \cdot e^{-4} \left(Kg / m.s \right)$$

$$Pr_{agua} = 3,64$$

El segundo término está relacionado con el aislamiento para la pared del reactor.

$$A_{out} = 2\pi r_{out} H_i$$

$$r_{in} = D/2 \quad \text{Donde el diámetro está en unidades de metros (m).}$$

$$A_{in} = 2\pi r_{in} H_i$$

$$r_{out} = D_{out}/2$$

$$D_{out} = D + 2E_{aislante}$$

$$D_{out} = D + 2(0,05)$$

$$K_{lana\ de\ vidrio} = 10.41 W/m.^{\circ}C_i$$

El tercer término está relacionado con la convección fuera del reactor.

$$h_{out} = N_{\mu 2} K_{aire} / D_{out}$$

$$K_{aire} = \text{datos} - \text{interpolados}$$

$$N_{\mu 2} = C(G_r P_r)^m$$

Donde:

$$G_r = g \cdot B (T_{\text{sup erficie}} - T_{\text{ambiente}}) H^3 / \nu^2$$

$$g = 9.8 (m / s^2)$$

$$B = \frac{1}{(T_{\text{sup erficie}} + 273,15)}$$

$$T_{\text{sup erficie}} = \frac{T_{\text{entrada}} + T_{\text{ambiente}}}{2}$$

$$T_{\text{sup erficie}} = \frac{T_{\text{entrada}} + 25^\circ C}{2}$$

Donde ν es viscosidad cinemática del aire a la temperatura de operación.

$\nu = \text{datos} - \text{interpolados}$

El volumen utilizado para el reactor fue de:

$$V = \pi \cdot D^2 \cdot H_i / 4$$

$P_r = 0,708$ para el aire a temperatura ambiente ($25^\circ C$).

Propiedades de las ecuaciones de calor

Si $G_r \cdot P_r \Rightarrow$	C	m
$10^{-1} - 10^4$	0.001	1/8
$10^4 - 10^9$	0,59	1/4
$10^9 - 10^{13}$	0,10	1/3

Tabla 4. Holman, J.P. (1996). Transferencia de calor; séptima edición.

Donde C y m son constantes para el problema y tienen un valor determinado según su $G_r \cdot P_r$.

El calor total es el igual a la suma de los dos calores ya calculados.

$$Q_T = (Q_1 + Q_2) \cdot t$$

ANEXO 5

Nomenclatura utilizada para las ecuaciones de calor en el proceso

- A** = Área de intercambio térmico. (m^2)
- A_{out}** = Área fuera del reactor.
- A_{in}** = Área dentro del reactor.
- C, m** = Constantes para el sistema.
- D** = Diámetro dentro el reactor. (m)
- D_{out}** = Diámetro fuera del reactor.
- G** = Aceleración de la gravedad. (m / s^2)
- Gr** = Número de Grashof. (Adimensional)
- h** = Coeficiente convectivo de intercambio térmico. ($W / m^2 \cdot ^\circ C$)
- h_{in}** = Coeficiente convectivo dentro del reactor.
- h_{out}** = Coeficiente convectivo fuera del reactor.
- K** = Conductividad térmica. ($W / m \cdot ^\circ C$)
- K_{in}** = Conductividad térmica dentro.
- K_{aislante}** = Conductividad térmica del aislante (Lana de vidrio).
- K_{aire}** = Conductividad térmica del aire.
- H_i** = Altura del reactor. (m)
- N** = Velocidad de agitación. (rps)
- Nu** = Número de Nusselt. (adimensional)
- Pr** = Número de Prandtl. (adimensional)
- Q** = Calor. (J)

ANEXO 6

Gráficas obtenidas a diferentes concentraciones

La siguiente simulación se efectuó con las siguientes condiciones de operación,

Altura del reactor=0.8 m

Diámetro del reactor=0.4 m

Masa de bagazo=500 g

Velocidad de mezcla= 2.33 rps

Temperatura= 45°C

Como se puede observar el comportamiento de la celulosa y la glucosa es muy semejante al de la validación con estas nuevas condiciones.

Observamos que la concentración de la celulosa inicia aproximadamente en 172 (g/L), en un tiempo de 50 horas se consume hasta 125 (g/L) con un cambio exponencial.

La figura 13 muestra la variación de la concentración de la celulosa con el tiempo.

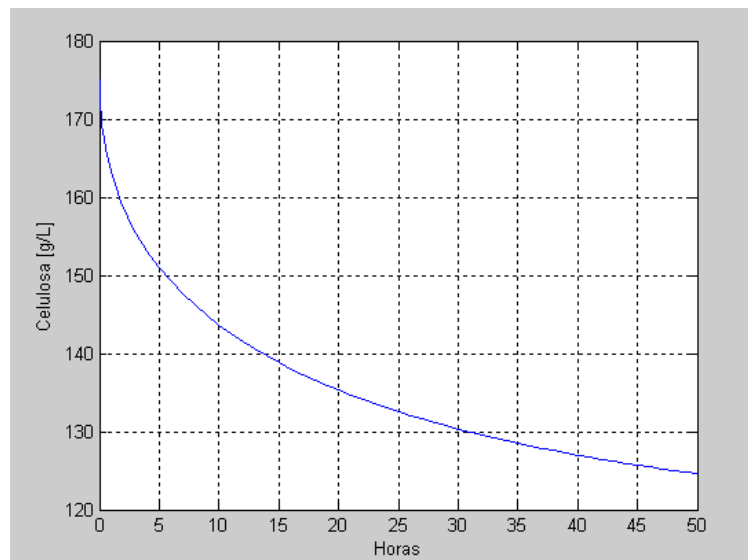


Fig13. Variación de la concentración de celulosa.

Con el comportamiento de la celobiosa podemos observar que la producción empieza en cero en un tiempo cero, al cabo de 40 horas llega a su máxima producción aproximadamente (600g/L), la concentración empieza a decrecer y después de 200 horas la concentración decrece aproximadamente a (300g/L). La figura 14 muestra la variación de la concentración de la celobiosa con el tiempo.

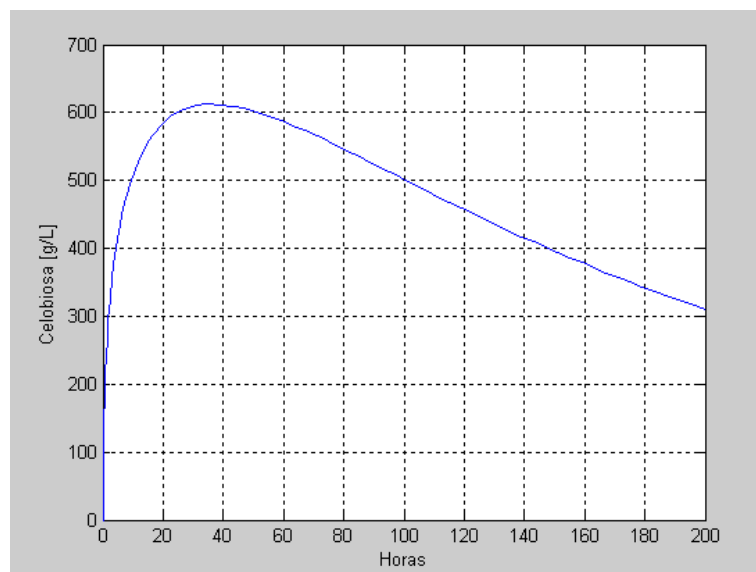


Fig14. Variación de la concentración de celobiosa.

El comportamiento de la gráfica de la glucosa es similar a la validada, en esta figura podemos observar que la concentración arranca en un punto inicial cero, crece exponencialmente y al cabo de 50 horas llega a una producción en su concentración de aproximadamente (430 g/J).

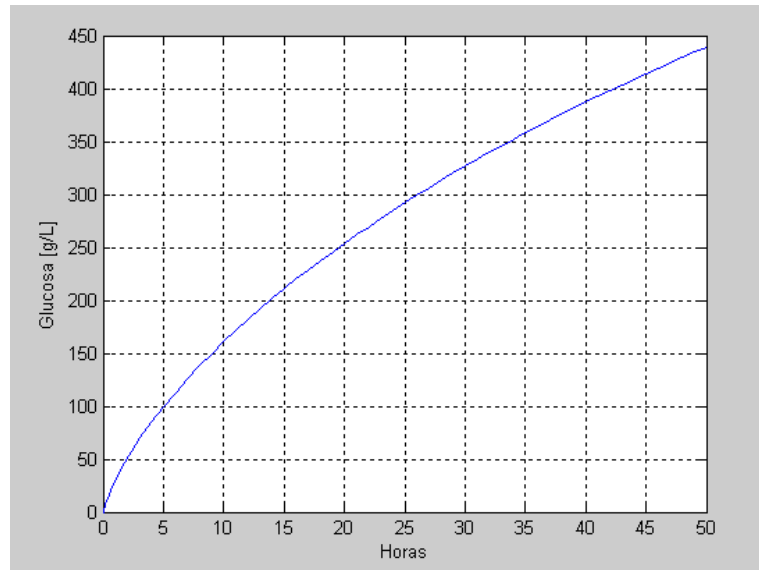


Fig15. Variación de la concentración de glucosa.

ANEXO 7

Utilización de la interfaz gráfica simulink (MATLAB)

Los distintos elementos trabajados en un modelo en simulink son objetos o iconos que se agrupan en librerías que ofrece Matlab para las diferentes aplicaciones y usos que se necesiten.

Creación del modelo en Simulink

Para crear un diagrama de bloques en simulink, ya abierto un fichero nuevo y con la ventana de simulink abierta seguimos lo descrito a continuación:

- Abrimos la librería donde se halla el objeto necesario para efectuar la simulación.
- Para escoger un objeto de la ventana de trabajo, seleccionamos el objeto a utilizar y lo arrastramos a la ventana donde vamos a modelar.
- Para unir los bloques de el modelo, realizamos una conexión entre el laso de una salida y una entrada específica del modelo, colocamos el cursor sobre la salida del objeto, pulsamos el botón izquierdo del mouse y sin soltar desplazamos el cursor hasta el otro punto que se quiere unir.
- Haciendo un doble clic sobre los objetos seleccionados o bloques del sistema podemos modificar todo tipo de parámetros relacionados con esa unidad.
- Las ecuaciones que describen el comportamiento del modelo de cada bloque se introducen en el sistema entrando en los mismos haciendo clic en el objeto a trabajar.

Solución de las ecuaciones diferenciales propuestas en este trabajo

El tiempo de los cálculos requerido para la simulación depende del número total de ecuaciones, de lo complejo de estas ecuaciones diferenciales y de la frecuencia con que se producen los cambios en las derivadas.

Por lo general el método de Runge-Kutta aporta un tiempo de cálculo óptimo, ya que este adapta el paso de integración al módulo local de las variables de estado, también realiza para cada paso de integración una verificación interna del error, de esta manera son automáticos frente a otros métodos que no realizan esta verificación. De esta forma se requiere de un programa especializado para la resolución de las ecuaciones diferenciales del modelo.

Configuración de la simulación en Matlab Simulink

Se debe configurar la simulación del modelo antes de ejecutarla, para esto debemos seguir lo siguiente; en el menú principal de la ventana del modelo creado con simulink nos dirigimos a simulation parameters y acá podemos configurar las diferentes características sobre la simulación, observando la forma de resolver el sistema de ecuaciones diferenciales que componen el modelo diseñado en simulink y su tiempo de simulación.

La figura 16 muestra la configuración de los parámetros en la simulación.

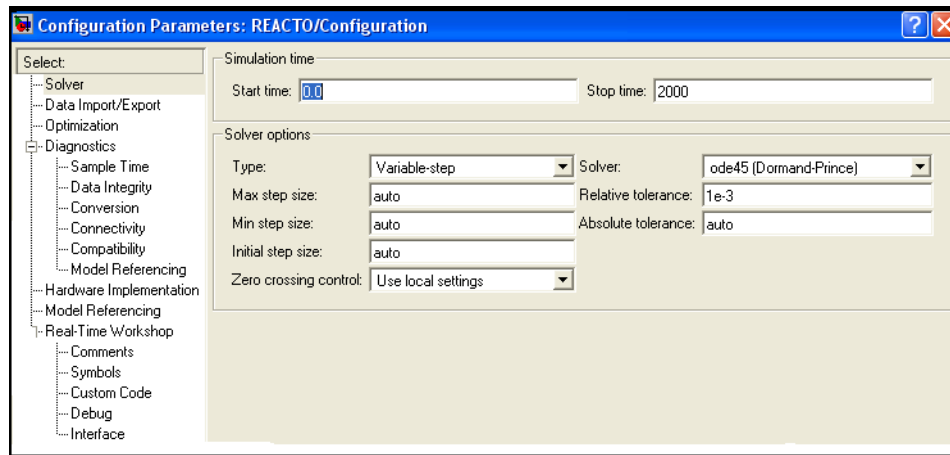


Fig16. Configuración dada de los parámetros en la simulación.

Las ecuaciones diferenciales que describen este modelo son ecuaciones diferenciales ordinarias en el tiempo, las cuales, sus incógnitas (C, B, G) son las concentraciones de celulosa, celobiosa y glucosa respectivamente con su variación respecto al tiempo, para esto se necesita.

- Un total conocimiento de los parámetros de las ecuaciones cinéticas de los modelos establecidos para el modelamiento, estos fueron tomados de la literatura.
- Conocer las condiciones iniciales para la reacción en este caso la del sustrato o biomasa referida a la celulosa para un tiempo $t=0$.
Para estas condiciones, las ecuaciones diferenciales acá mencionadas las podemos resolver por los métodos numéricos normales de las ecuaciones diferenciales ordinarias con problemas de un valor inicial.
- Tener en cuenta las distintas variables de salida que se han de presentar en el modelamiento y simulación del programa Matlab.

Paso de la simulación

Para analizar este entorno debemos tener en cuenta los siguientes aspectos.

- Al ser el paso de la simulación muy bajito, el tiempo de la ejecución será elevado, si es demasidamente alto se verá perjudicada la resolución y no se podrá representar en forma correcta el comportamiento del sistema.
- El paso de la simulación, definido como el intervalo de integración de los algoritmos de resolución de dicho modelo, lo podemos definir como variable en la mayoría de los casos.

Subsistemas creados en la simulación para el balance de masa

Balance de masa para la celulosa (dC/dt)

La figura 17 muestra el diagrama de bloques utilizado para el balance de masa de la celulosa.

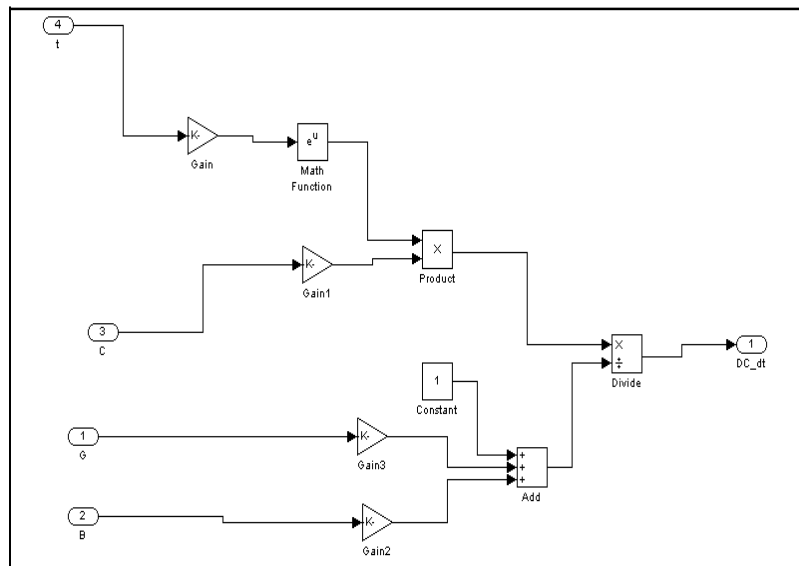


Fig17. Diagrama de bloques del balance de masa para la celulosa.

