

**AUTOHIDRÓLISIS DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS DE LA  
AGROINDUSTRIA COLOMBIANA: ANÁLISIS DEL PROCESO PARA LA  
PRODUCCIÓN DE XILO-OLIGOSACÁRIDOS (XOs)**

**MAYADIR LISLYE SANDOVAL JAIMES  
PAULA ANDREA VIVIESCAS AYALA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2017**

**AUTOHIDRÓLISIS DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS DE LA  
AGROINDUSTRIA COLOMBIANA: ANÁLISIS DEL PROCESO PARA LA  
PRODUCCIÓN DE XILO-OLIGOSACÁRIDOS (XOs)**

**MAYADIR LISLYE SANDOVAL JAIMES  
PAULA ANDREA VIVIESCAS AYALA**

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero químico

Director  
Ph.D Debora Alcida Nabarlatz  
En Ingeniería Química

Co - Director  
M.Sc. Rolando Acosta Fernandez  
En Ingeniería Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2017**

## **AGRADECIMIENTOS**

A la profesora Debora Nabarlatz por decirnos que Sí cuando ya habíamos renunciado a todo, por darnos la oportunidad de trabajar con ella, de aprender de su experiencia, por siempre confiar en nosotras y ser la luz en el camino.

A Rolando Acosta, nuestro maestro, que además de ser el co-director fue un compañero más en las largas jornadas de trabajo.

A los miembros del grupo de INTERFASE por las onces, los cafés y todos aquellos momentos compartidos en el laboratorio

**“No fim tudo dá certo, e se não deu certo é porque ainda não chegou ao fim”**

## DEDICATORIA

A mis padres *Rosa Ayala* y *José Antonio Viviescas*, por quien soy y seré.

***Paula Andrea Viviescas Ayala***

## DEDICATORIA

*A Dios.*

*A Martica, mi madre, por su entrega, paciencia y sobre todo por su amor.*

*A mi padre porque aunque no entendía de que se trataba todo esto siempre me  
dio su apoyo*

*Y a todas aquellas personas que hicieron de esto una experiencia única e  
inolvidable.*

***Mayadir Lislye Sandoval Jaimes***

## CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	18
<b>1. ESTADO DEL ARTE</b> .....	20
1.1. XILOOLIGOSACÁRIDOS (XOs) PROVENIENTES DE BIOMASAS RESIDUALES.....	20
1.2. PRODUCCIÓN DE XILOOLIGOSACÁRIDOS (XOs) .....	21
1.3. CINÉTICA DE REACCIÓN DE AUTOHIDRÓLISIS DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS.....	23
<b>2. OBJETIVO GENERAL</b> .....	26
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	26
<b>3. METODOLOGÍA</b> .....	27
3.1. AUTOHIDRÓLISIS.....	27
3.2. CARACTERIZACIÓN.....	28
3.3. MODELO CINÉTICO .....	30
3.4. AUTOHIDRÓLISIS EN REACTOR PARR 4848 .....	31
<b>4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	32
4.1. BIOMASA SOLUBLE .....	32
4.2. CONCENTRACIÓN DE COMPUESTOS PRESENTES EN EL HIDROLIZADO.....	37
4.3. MODELO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE AUTOHIDRÓLISIS .....	40
4.4. SELECCIÓN DE BIOMASA Y RANGO DE OPERACIÓN PARA LA AUTOHIDRÓLISIS USANDO REACTOR PARR 4848 .....	44
<b>5. CONCLUSIONES</b> .....	48

<b>6. RECOMENDACIONES .....</b>	<b>49</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>50</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>54</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>58</b>

## LISTADO DE TABLAS

<b>Tabla 1</b> Condiciones de reacción para la hidrólisis de diversos residuos lignocelulósicos.....	22
<b>Tabla 2.</b> Condiciones de temperatura y tiempo a las cuales se llevó a cabo el experimento .....	28
<b>Tabla 3.</b> Parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo cinético.....	43

## TABLA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> Camino de Reacción propuesto por <i>Rafiqul y Sakinah, 2012</i> [30] .....	24
<b>Figura 2</b> Camino de Reacción propuesto por <i>Branco et al. 2015</i> [31].....	24
<b>Figura 3</b> Camino de Reacción propuesto por <i>Mittal et al. 2009</i> [32].....	24
<b>Figura 4</b> Camino de Reacción propuesto por <i>Nabarlatz, Farriol y Montané 2004</i> [27] .....	25
<b>Figura 5</b> Diagrama de flujo de la metodología propuesta.....	27
<b>Figura 6</b> Proporción de masa soluble respecto al tiempo de reacción para la autohidrólisis de raquis de palma (■), pergamino de café (■) y bagazo de caña (■) a 160°C (a), 180°C (b) y 200°C (c).....	34
<b>Figura 7</b> Hemicelulosa presente en la masa extraída con respecto al tiempo de reacción para la autohidrólisis de raquis de palma (■), pergamino de café (■) y bagazo de caña (■) a 160°C (a), 180°C (b) y 200°C (c). <i>MOsT</i> ( g xilosa y arabinosa), ME (g masa extraída) .....	36
<b>Figura 8</b> Concentración de xilosa (■), arabinosa (■), glucosa (■) y furfural (■) para el bagazo de caña.....	38
<b>Figura 9</b> Concentración de xilosa (■), arabinosa (■), glucosa (■) y furfural (■) para el raquis de palma.....	39
<b>Figura 10</b> Concentración de xilosa (■), arabinosa (■), glucosa (■) y furfural (■) para el pergamino de café. ....	39
<b>Figura 11</b> Modelo cinético (---) ajustado a los datos experimentales (Exp) a diferentes condiciones para las concentraciones de hemicelulosa (H) [Exp (•)], XO [Exp (♦)], monómeros (MOs) [Exp (▲)] y productos de degradación (DP) [Exp (▪)] .....	42

<b>Figura 12</b> Obtención de XOs a diferentes condiciones de tiempo y temperatura para el pergamino de café .....	44
<b>Figura 13</b> Rampas de calentamiento en el micro-reactor (■) y en el reactor Parr 4848 (■) para el pergamino de café.....	45
<b>Figura 14</b> Concentración de xilosa y arabinosa como oligómero (■) y monómero (■) y furfural (■) obtenidos en el reactor Parr 4848. ....	46

## TABLA DE ANEXOS

<b>Anexo A.</b> Curvas de calibración .....	58
<b>Anexo B.</b> Desarrollo del modelo cinético .....	60
<b>Anexo C.</b> Composición de la biomasa residual .....	61
<b>Anexo D.</b> Concentración y distribución de xilosa, arabinosa, glucosa y furfural en el licor hidrolizado .....	62
<b>Anexo E.</b> Modelo cinético.....	64
<b>Anexo F.</b> Perfiles de temperatura.....	69
<b>Anexo G.</b> Resultados Reactor Parr y Factor de Severidad .....	70

## NOMENCLATURA

<i>B</i>	Bagazo de caña panelera
<i>CF</i>	Concentración total de furfural
<i>CH</i>	Concentración total de hemicelulosa
<i>CM</i>	Concentración total
<i>Ct<sub>i</sub></i>	Porcentaje en peso del especie <i>i</i> en la caracterización inicial
<i>Ctg<sub>i</sub></i>	Masa de la especie <i>i</i> en la caracterización inicial
<i>CXOs</i>	Concentración total de XOs
<i>F<sub>i</sub></i>	Porcentaje en peso de la especie <i>i</i> en la fibra con respecto a la masa inicial
<i>FurMon</i>	Masa de furfural como monómero
<i>H</i>	Hemicelulosa
<i>M<sub>i</sub></i>	Porcentaje en peso especie <i>i</i> como monómero respecto a la masa inicial
<i>MI</i>	Masa inicial
<i>MN<sub>i</sub></i>	Masa de la especie <i>i</i> como monómero
<i>MOs<sub>T</sub></i>	Monómeros totales después de la post-hidrólisis
<i>MO<sub>s</sub></i>	Monómeros
<i>MR</i>	Micro-reactor
<i>MT<sub>i</sub></i>	Masa de la especie <i>i</i> como monómero total
<i>NR</i>	No reporta
<i>O<sub>i</sub></i>	Porcentaje en peso de la especie <i>i</i> como oligómero respecto a la masa inicial
<i>Os</i>	Oligosacáridos u Oligómeros
<i>P</i>	Pergamino de café
<i>X.T.t</i>	Biomasa ( <i>X</i> ).Temperatura ( <i>T</i> °C).tiempo ( <i>t</i> min), Ej <b>P.160.15</b> (Pergamino.160°C.15 min)
<i>PD</i>	Productos de degradación
<i>R</i>	Raquis de palma
<i>Ro</i>	Factor de severidad
<i>RP</i>	Reactor Parr 4848
<i>XO<sub>s</sub></i>	Xilo-oligosacáridos (xilosa y arabinosa)

## ABSTRACT

**TITLE:** AUTOHYDROLYSIS OF LIGNOCELLULOSIC RESIDUES FROM COLOMBIAN AGROINDUSTRY: ANALYSIS OF THE PROCESS FOR THE PRODUCTION OF XYL-OLIGOSACCHARIDES

**AUTHOR:** PAULA ANDREA VIVIESCAS AYALA, MAYADIR LISLYE SANDOVAL JAIMES<sup>\*\*</sup>

**KEYWORDS:** AUTOHYDROLYSIS, RESIDUAL BIOMASS, XYLO-OLIGOSACCHARIDES, KINETIC MODEL.

### DESCRIPTION :

The bagasse of cane, coffee parchment and palm empty fruit bunch fibre are residues coming from the Colombian agroindustry that possess a high content of xylose and arabinose, they also belong to representative cultures in the region by its abundant presence. The production of xylo-oligosaccharides (XOs) was studied through autohydrolysis in 50 mL micro-reactors using a biomass / solvent ratio of 1: 8 at temperatures between 160-200 ° C and times between 15-120 min for each biomass. The coffee parchment presented the best XOs extraction with 12.38 g / L above the maximum concentrations of cane bagasse and the palm empty fruit bunch fibre 7.91 g / L and 9.03 g / L, respectively. The optimum operating region for the coffee parchment was found between 170 ° C and 200 ° C and 30 min. In this region the autohydrolysis was carried out in the 1 gal Parr reactor, where the behavior of the coffee parchment is similar to that observed in the micro-reactors, however, the maximum concentration value at the highest volume was 9.33 g / L. This means that the time and temperature conditions are necessary but not enough to increase the reaction volume in a previously designed reactor.

---

\* Bachelor thesis

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D Debora Alcida Nabarlatz, Co- Director: M.Sc. Rolando Acosta Fernandez

## RESUMEN

**TITULO:** AUTOHIDRÓLISIS DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS DE LA AGROINDUSTRIA COLOMBIANA: ANÁLISIS DEL PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE XILO-OLIGOSACÁRIDOS (XOs)\*

**AUTOR:** PAULA ANDREA VIVIESCAS AYALA, MAYADIR LISLYE SANDOVAL JAIMES \*\*

**PALABRAS CLAVE:** AUTOHIDRÓLISIS, BIOMASA RESIDUAL, XILO-OLIGOSACÁRIDOS, MODELO CINÉTICO.

### DESCRIPCIÓN:

El bagazo de caña, pergamino de café y raquis de palma son residuos provenientes de la agroindustria colombiana que poseen un alto contenido de xilosa y arabinosa así mismo pertenecen a cultivos representativos en la región por su abundante presencia. Se estudió la producción de xilo-oligosacáridos (XOs) a través de la autohidrólisis en micro-reactores de 50 mL utilizando una relación biomasa/solvente de 1:8 a temperaturas entre 160 -200°C y tiempos entre 15 – 120 min para cada una de las biomásas. El pergamino de café presentó la mejor extracción de XOs con 12,38 g/L por encima de las concentraciones máximas del bagazo de caña y el raquis de palma 7,91 g/L y 9,03 g/L, respectivamente. La región óptima de operación para el pergamino de café se encontró entre 170°C y 200°C y 30 min. En esta región se llevó a cabo la autohidrólisis en el reactor Parr de 1 gal, donde el comportamiento del pergamino de café es similar al evidenciado en los micro-reactores, sin embargo el valor máximo de concentración a mayor volumen fue de 9,33 g/L. Esto significa que las condiciones de tiempo y temperatura son necesarias pero no suficientes al momento de incrementar el volumen de reacción en un reactor previamente diseñado.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D Debora Alcida Nabarlantz, Co-Director: M.Sc. Rolando Acosta Fernandez

## INTRODUCCIÓN

En la agroindustria colombiana se destacan productos agrícolas como la palma africana, el mango, el grano de café, la caña panelera, el arroz, el maíz, el cacao, el banano, entre otros [1]. Como resultado de esta actividad anualmente en el país se producen aproximadamente 4,8 Toneladas de residuos por cada tonelada de producto principal [2], por ello en los últimos años a nivel nacional se han liderado estudios que buscan estimar el potencial de estos residuos como posibles sustitutos energéticos [2]. De manera alterna surgen otras formas de dar valor agregado a los desechos de la producción agrícola, una de ellas es la extracción de biomoléculas como los oligosacáridos, los cuales son encontrados principalmente en la pared celular de los materiales lignocelulósicos [3]. Algunos de estos oligómeros son denominados prebióticos debido a que son ingredientes no digeribles de la dieta, que producen efectos beneficiosos estimulando selectivamente el crecimiento y/o actividad de uno o más tipos de bacterias en el colon [4]. Dentro de los oligómeros más representativos se encuentran los xilo-oligosacáridos (XOs), cuya incorporación como aditivos alimenticios añade propiedades fisiológicas benéficas para el cuerpo, incluyendo el mejoramiento de las funciones intestinales, la absorción de calcio y el metabolismo de los lípidos, prevención de caries dental, protección contra enfermedades cardíacas y efectos positivos en la piel, la sangre y el sistema inmunológico [5].

Dentro de los métodos de producción de oligosacáridos más comunes se encuentra la hidrólisis de polisacáridos, a través de tratamientos térmicos, químicos y enzimáticos [6], en donde la autohidrólisis surge como un método sencillo y eficaz debido a características como el tipo de solvente, condiciones de operación y

equipos implementados. Con ellos se pretende extraer de las biomásas la hemicelulosa que junto con la celulosa y la lignina se encuentra en la pared celular. Debido al precio de los XOs en el mercado (entre 22 y 50 \$US/kg) [7] y sus diversas aplicaciones, la industria química se ve interesada en el desarrollo de metodologías que permitan alcanzar la mayor extracción de oligosacáridos a partir de biomásas residuales [8]. Estas metodologías están direccionadas a describir el comportamiento de las biomásas expuestas a las reacciones de hidrólisis con el fin de diseñar equipos industriales, predecir comportamientos dinámicos, controlar tiempos de proceso y otras variables cinéticas [9]. Cabe resaltar que la optimización de estos procesos depende del comportamiento cinético, el cual es complejo puesto que de cada biomasa se extraen XOs con diferentes características, composiciones y estructuras [10].

Estudios previos realizados por el grupo de investigación INTERFASE [11] se han enfocado en la evaluación del potencial de biomásas residuales como fuentes renovables de oligosacáridos, donde las biomásas estudiadas tienen gran relevancia en la agricultura de la región. Debido a lo anterior fue seleccionado el raquis de palma africana, el bagazo de caña panelera y el pergamino de café, biomásas con el mayor potencial para la extracción de XOs, para realizar el proceso de autohidrólisis y describirlo mediante un modelo cinético, permitiendo así estimar los parámetros cinéticos que permitan optimizar y mejorar este proceso, inclusive llevarlo a volúmenes mayores haciendo uso de un reactor Parr a escala semipiloto.

## 1. ESTADO DEL ARTE

### 1.1. XILOOLIGOSACÁRIDOS (XOs) PROVENIENTES DE BIOMASAS RESIDUALES

La biomasa derivada del material vegetal es considerada como la materia prima más abundante y mayormente dispersa en el mundo, no es competitiva con la producción de alimentos, es un recurso renovable y sostenible [12]. Los materiales lignocelulósicos provenientes de los bosques y la agricultura están compuestos por lignina, celulosa y hemicelulosa, los cuales son potencialmente usados en la industria química [13]. La hemicelulosa es uno de los polisacáridos más comunes en las biomasas, es más propensa a los ataques termo-químicos por lo cual puede ser separada de los sólidos lignocelulósicos con mayor facilidad [12].

La hemicelulosa se encuentra constituida principalmente por xilanos, un polímero compuesto en su mayoría por monómeros de xilosa. Los XOs son hidratos de carbonos hidrolizables, de baja masa molar, constituidos por monosacáridos unidos por un enlace glucosídico, esta unión se da entre el carbono anomérico del monosacárido y el grupo hidroxilo de la otra unidad [14], [15].

Los XOs hacen parte de los oligosacáridos no digeribles (OND) y son considerados como sacáridos compuestos entre 3 y hasta 10 unidades de monómeros como xilosa, arabinosa y ácido acético [16]. Otros autores resaltan que estos oligómeros pueden tener un grado de polimerización más elevado (2–60 unidades) siempre y cuando presenten propiedades alimentarias funcionales [15]. Estas propiedades afectan positivamente las funciones fisiológicas del cuerpo humano de forma específica atribuyéndosele características saludables [15]. Entre estas se destacan

el bajo contenido calórico y su facultad como prebiótico, puesto que al ser un OND escapa de la digestión en el intestino delgado [17], [5] y estimula el crecimiento de bacterias benéficas residentes en el colon como la bifidobacteria [18].

## 1.2. PRODUCCIÓN DE XILOOLIGOSACÁRIDOS (XOs)

Con el objeto de extraer los XOs presentes en la biomasa residual se implementan diversos métodos, entre los cuales se distinguen la autohidrólisis o tratamiento térmico, la hidrólisis ácida, la hidrólisis básica y la hidrólisis enzimática [19], siendo la primera la más implementada. En la hidrólisis ácida y básica la obtención de oligosacáridos alcanza rendimientos superiores a los conseguidos en la autohidrólisis, aunque factores como la corrosión, formación de subproductos tóxicos e indeseados como furfural e hidroximetilfurfural (HMF) y la presencia de una gran cantidad de monosacáridos hacen que la calidad e implementación del producto sea limitada [5], [20]. Por otra parte, en la hidrólisis enzimática se producen compuestos de alta pureza, debido a su alta especificidad y condiciones suaves de reacción; aun así, este proceso se ve influenciado por factores críticos como el tipo de microorganismo, la enzima implementada, la estabilidad y actividad de las xilanasas a diferentes pH y temperaturas [5], además de ser necesaria una hidrólisis previa como pretratamiento para exponer el xilano a la enzima [21]. Debido a las complicaciones y altos costos que representan estos limitantes se reduce la aplicación de este tratamiento a mayores escalas [22].

La autohidrólisis es un tratamiento hidrotérmico que consiste en la degradación del material lignocelulósico, logrando una despolimerización hidrolítica de la hemicelulosa a oligosacáridos de alto peso molecular, que a su vez, en reacciones siguientes continúa con su proceso de degradación hasta convertirse en oligosacáridos de cadena corta, monosacáridos y productos indeseados o de degradación (PD) [22], sin causar efecto sobre la celulosa y lignina [12]. En este

proceso se tienen en cuenta los diversos factores que influyen significativamente las concentraciones finales de los productos, entre ellas: relación biomasa/agua, temperatura, tamaño de partícula del sólido, tiempo de extracción [23].

**Tabla 1** Condiciones de reacción para la hidrólisis de diversos residuos lignocelulósicos

Referencia	Biomasa	Condiciones		Tipo de hidrólisis
		Temperatura	Tiempo	
[10]	<i>Bagazo de sorgo dulce</i>	110-150 °C	0-5 h	ÁCIDA 3%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
[16]	<i>Cáscara de almendra</i>	190 °C	19 min	AUTO
[25]	<i>Mazorca</i>	175-190°C	0-12,3 h	AUTO
[26]	<i>Madera de pino</i>	250 °C	5 h	ÁCIDA 1%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
[27]	<i>Biomasa lignocelulósica</i>	150°C	200 min	AUTO
[28]	<i>Paja de centeno</i>	208°C	NR	AUTO
[29]	<i>Bagazo de Caña</i>	170°C	1.5 h	AUTO
[30]	<i>Madera meranti</i>	130°C	20 min	ÁCIDA 6%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
[31]	<i>Annona cherimola</i>	190°C	NR	AUTO
[32]	<i>Madera maple</i>	175°C	2 h	AUTO
[33]	<i>Bagazo de Cerveza</i>	150°C-190°C	NR	AUTO

Varios de los estudios realizados de hidrólisis para biomásas basan sus análisis en el factor de severidad, el cual combina en un sólo término el efecto que tienen diferentes variables operacionales sobre el proceso que se lleva a cabo, permitiendo comparar resultados obtenidos en diferentes equipos y condiciones, además de facilitar la reproducción de condiciones de operación a escalas mayores. Comúnmente las variables operacionales hacen referencia al tiempo y la temperatura, aunque en otros casos, cuando la hidrólisis es de tipo ácida, se tiene en cuenta el pH tal y como se presenta por *Ho et al. 2014* [3]. El factor de severidad influencia positiva o negativamente el proceso, puesto que tal y como lo manifiesta *Ligero et al. 2011* [12] con factores de severidad altos (Log Ro = 4,1) se pueden presentar cambios en la estructura de los componentes principales de la biomasa

(lignina, celulosa y hemicelulosa); por el contrario, con la combinación de temperaturas altas y tiempos cortos ( $\text{Log Ro} = 3,5$ ) se obtiene la máxima producción de oligómeros. Así mismo, *Cuevas et al. 2015* [24] a  $190^{\circ}\text{C}$  y 5 min ( $\text{Log Ro} = 3,59$ ) de reacción obtiene el valor más alto en la concentración de XOs.

Dentro de las condiciones de severidad ya mencionadas, diversos autores realizan hidrólisis desde  $150^{\circ}\text{C}$  hasta  $208^{\circ}\text{C}$ , y 20 min hasta 13 h con el fin de encontrar aquella combinación que les permita obtener la mayor cantidad de producto valioso. En promedio, tal como se muestra en la **Tabla 1**, estas condiciones oscilaron entre los  $150^{\circ}\text{C}$  y  $208^{\circ}\text{C}$  para tiempos isotérmicos entre 20 min y 2 h. Cabe resaltar que estos procesos se dieron tanto en condiciones de autohidrólisis como de hidrólisis ácida.

### 1.3. CINÉTICA DE REACCIÓN DE AUTOHIDRÓLISIS DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS

La hidrólisis es un tratamiento térmico que se realiza a residuos lignocelulósicos con el fin de obtener productos valiosos, por ello se plantea un modelo matemático cuyo fin es predecir la concentración de los productos de la reacción de autohidrólisis para ser usado como posible herramienta para optimizar el proceso [30]. Estas características permiten, además de entender el control y comportamiento del proceso, evaluar las mejores condiciones de producción, rendimientos y tipos de biomasa [31].

Una gran variedad de modelos cinéticos han sido desarrollados para la autohidrólisis de hemicelulosa, donde en la mayoría de los casos se considera un sistema homogéneo con reacciones de pseudo-primer orden [14], [27], [25], que

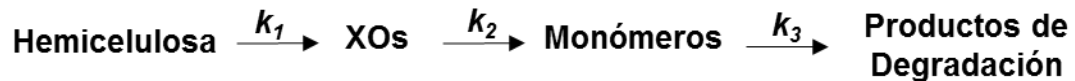
permiten conocer la velocidad en la que son producidas y descompuestas a través de los parámetros cinéticos.

**Figura 1** Camino de Reacción propuesto por *Rafiqul y Sakinah, 2012* [30]



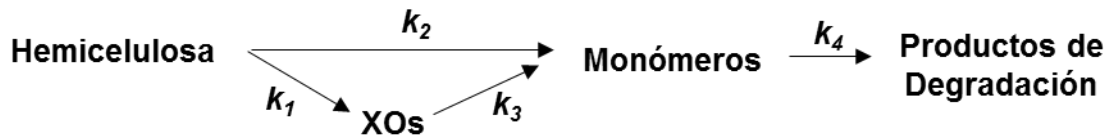
Partiendo del modelo más simple, *Rafiqul y Sakinah, 2012* [30] basan su modelo en la hidrólisis de polisacáridos, es decir, no se asume la formación de oligómeros y en su lugar la hemicelulosa es depolimerizada en sus monómeros constituyentes. Lo anterior se presenta al asumir un tipo de xilano con una estructura más susceptible a la hidrólisis de polisacáridos simples [34]

**Figura 2** Camino de Reacción propuesto por *Branco et al. 2015* [31]



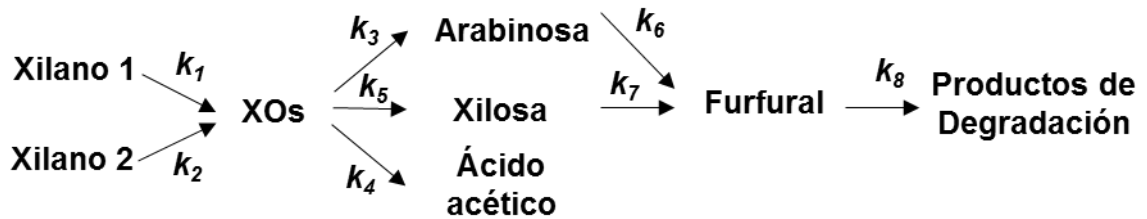
En la **Figura 2** se presenta el camino de reacción para la descomposición de hemicelulosa en oligómeros, los cuales a su vez se descomponen en sus respectivos monómeros y productos de degradación; este modelo usado por *Branco et al. 2015* [31] es más adecuado según *Santucci et al* [29], debido a las desviaciones que presenta el modelo mencionado anteriormente con respecto a los valores experimentales.

**Figura 3** Camino de Reacción propuesto por *Mittal et al. 2009* [32]



Mittal *et al.* 2009 [32] propone un modelo que involucra los aportes de los autores anteriormente mencionados, en donde expone que los monómeros no sólo se forman a partir de la descomposición de los oligómeros, sino que también lo hace directamente en el sólido lignocelulósico, es decir, los monómeros tienen dos rutas de formación (**Figura 3**). Además de ello propone calcular la fracción total del xilano presente en la biomasa que es hidrolizable o más susceptible al tratamiento térmico.

**Figura 4** Camino de Reacción propuesto por Nabarlantz, Farriol y Montané 2004 [27]



Nabarlantz, Farriol y Montané 2004 proponen en la **Figura 4** un modelo más completo en donde se tienen en cuenta dos tipos de xilano que son atribuidos a la velocidad con la cual se hidroliza el xilano, representados por fracción de lenta y rápida hidrólisis respectivamente. También involucra la formación de oligómeros que se da a partir de xilosa, arabinosa y ácido acético, de esta manera se introducen cuatro constantes cinéticas adicionales que permiten conocer la velocidad de reacción de los XO's en sus respectivos monómeros, de éstos a furfural y finalmente a PD.

## 2. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la influencia de las variables del proceso de autohidrólisis (tiempo y temperatura) en la extracción de XOs provenientes de raquis de palma, bagazo de caña panelera y pergamino de café.

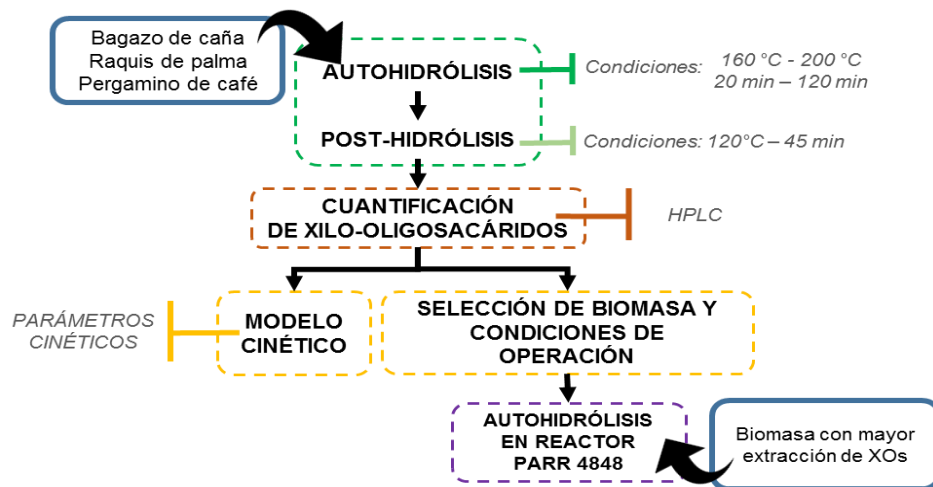
### 2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar el proceso de autohidrólisis isotérmica de las biomásas usando reactores a escala laboratorio para la extracción de XOs a diferentes condiciones de temperatura y tiempo de reacción.
- Establecer un modelo cinético que describa la autohidrólisis de los residuos lignocelulósicos estudiados.
- Evaluar el efecto del incremento en el volumen y condiciones no isotérmicas sobre la extracción de XOs por autohidrólisis usando un reactor Parr a escala semipiloto.

### 3. METODOLOGÍA

El desarrollo de esta investigación se llevó a cabo en cuatro secciones fundamentales las cuales son: Autohidrólisis en micro-reactores, Caracterización de hidrolizados, Modelo cinético y Autohidrólisis en reactor Parr 4848, siguiendo lo presentado en la **Figura 5**.

**Figura 5** Diagrama de flujo de la metodología propuesta



#### 3.1. AUTOHIDRÓLISIS.

La autohidrólisis fue realizada usando tres diferentes residuos lignocelulósicos, raquis de palma, bagazo de caña y pergamino del café, los cuales fueron seleccionados a partir del trabajo realizado por el grupo de investigación INTERFASE (Sanabria, 2016 [11]) el cual concluye que son estos los residuos lignocelulósicos con el mayor potencial de formación de oligosacáridos de las biomásas más destacadas en la agroindustria de la región. La reacción de autohidrólisis fue llevada a cabo en micro-reactores de 50 mL, en cada una de las pruebas el reactor fue cargado con 3,75 g de biomasa seca, manteniendo una

relación biomasa/agua desionizada de 8. Posteriormente fueron sumergidos dentro del baño de aceite de marca Mermmet One 10 previamente calentado a la temperatura de reacción. El perfil de temperatura dentro del reactor fue monitoreado durante el proceso. La muestra del hidrolizado fue filtrada para luego ser cuantificado por HPLC, mientras que el sólido fue lavado, secado y finalmente pesado para determinar la cantidad de masa extraída durante la autohidrólisis.

**Tabla 2.** Condiciones de temperatura y tiempo a las cuales se llevó a cabo el experimento

Temperatura [°C]	Tiempo de reacción [min]					
160	15*	30*	45	60*	90	120
180	15*	25	30*	45	60*	90
200	15*	20	30*	40	50	60*

\*Pruebas previas que hacen parte de una investigación en desarrollo del grupo INTERFASE

Las pruebas de autohidrólisis fueron realizadas por duplicado usando intervalos de temperatura de 160°C a 200°C y tiempos de reacción de 15 min a 120 min. Teniendo en cuenta que para altas condiciones de tiempo y temperatura se degradan las biomazas [24], no fueron elegidos los mismos intervalos de tiempo para todas las temperaturas. Las condiciones presentadas en la **Tabla 2** fueron seleccionadas como complemento a pruebas realizadas previamente en el grupo de investigación INTERFASE, las cuales serán usadas en conjunto para establecer el modelo cinético descrito en la sección 4.3.

### 3.2. CARACTERIZACIÓN.

La cuantificación de los productos de autohidrólisis se llevó a cabo mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) en colaboración con el grupo de investigación CICTA ubicado en el parque tecnológico Guatiguará. Para esto se usó

un cromatógrafo Thermo Dionex Chromeleon equipado con un detector de índice de refracción (RID) y ultravioleta (UV) para detectar carbohidratos y furfural, respectivamente. Para tal fin, se usó una columna Zorbax Carbohydrate a 30°C con fase móvil de acetonitrilo (ACN) / agua (65:35) v/v, respectivamente, con un flujo de 8 [mL/min]. Para los monosacáridos de interés: xilosa, arabinosa, furfural (Alfa Aesar® de pureza mayor al 98%) y glucosa (Panreac Applichem®) se establecieron curvas de calibración las cuales son presentadas en el **Anexo A**.

**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**

Para determinar los xilo-oligosacáridos presentes en los hidrolizados fue necesario romper todos los enlaces y cuantificar en su totalidad los carbohidratos presentes en el hidrolizado, para ello se llevó a cabo una post-hidrólisis usando una muestra de 5 mL, los cuales fueron mezclados con 1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5N; esta solución se hidrolizó en un autoclave a 120°C durante 45 min [37].

La cantidad de xilo-oligosacáridos se calculó a partir de la Ecuación (1) donde  $MO_s$  y  $MO_{s_T}$  son la cantidad de monómeros (xilosa y arabinosa) obtenidos de la autohidrólisis y del rompimiento de los enlaces en la post-hidrólisis, respectivamente, cuantificados mediante HPLC.

$$XO_s = MO_{s_T} - MO_s \quad (1)$$

El porcentaje de masa extraída ( $ME$ ) se expresa mediante la Ecuación (2) donde  $MI$  es la masa inicial de la biomasa y  $MF$  es la biomasa obtenida después de la autohidrólisis ( $MI$  y  $MF$  son biomásas secas)

$$ME = \frac{MI - MF}{MI} \times 100 \quad (2)$$

El porcentaje de hemicelulosa presente en el licor ( $H$ ) se determinó de acuerdo a la Ecuación (3).

$$H = \frac{MO_{sT}}{ME} \times 100 \quad (3)$$

### 3.3. MODELO CINÉTICO

El modelo cinético ha desarrollar servirá como herramienta para un mejor entendimiento del proceso de autohidrólisis de residuos lignocelulósicos seleccionados. El camino de reacción utilizado para el desarrollo del modelo fue el propuesto por *Branco et al. 2015* [31] (**Figura 2**).

Las velocidades de reacción dependen de la temperatura según el modelo propuesto por Arrhenius. Para el desarrollo del modelo cinético de la despolimerización de la hemicelulosa se consideraron reacciones pseudo-homogéneas y de primer orden (se asume la transferencia de masa en fase líquida), además con el fin de simplificar el modelo se tienen en cuenta las siguientes premisas adicionales [27].

1. No existe formación directa de monómeros en el sólido lignocelulósico a partir de la hemicelulosa.
2. Los monómeros son formados únicamente a través de la despolimerización de los XOs.
3. La velocidad de formación monomérica de los oligómeros es independiente de la masa molar, estructura y composición de los mismos.

La estructura matemática se describió a través de los balances de masa individuales derivados del camino de reacción, considerando un reactor batch perfectamente mezclado. Las ecuaciones diferenciales que representan el proceso de hidrólisis se encuentran en el **Anexo B. 1**. Para ajustar los parámetros cinéticos desconocidos en el modelo, se minimizó la función de mínimos cuadrados representada por la Ecuación (4).

$$F_o = \sum (H - H^*)_i^2 + (XOs - XOs^*)_i^2 + (MOs - MOs^*)_i^2 + (PD - PD^*)_i^2 \quad (4)$$

La función objetivo contempla dos términos, uno hace referencia a las concentraciones de las especies obtenidas en el modelo cinético, mientras que el otro, denotado por el asterisco (\*) representa los valores experimentales para cada tiempo  $i$  de reacción.

### 3.4. AUTOHIDRÓLISIS EN REACTOR PARR 4848

Con el fin de verificar el efecto del incremento del volumen en la distribución de los oligómeros, la similitud del proceso y la severidad, se realiza la reacción de autohidrólisis usando un reactor Parr 4848 con volumen de un galón. Para tal fin, el reactor fue cargado con 270 g de biomasa seca manteniendo la misma relación sólido/agua de la sección 4.1. El residuo lignocelulósico utilizado para esta etapa fue la biomasa, que de acuerdo a lo mencionado en la sección 4.1, presentó mayor concentración de XOs. Considerando el mejor tiempo de reacción obtenido en el micro-reactor se realiza un barrido de temperatura entre los 170°C y 200°C. Los hidrolizados obtenidos fueron caracterizados de igual forma que en la sección 4.2.

## 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 4.1. BIOMASA SOLUBLE

La .

A pesar de que los residuos lignocelulósicos fueron expuestos a las mismas condiciones de severidad durante el tratamiento de autohidrólisis, los porcentajes de masa extraída para el raquis de palma y el bagazo de caña son mayores comparados con los obtenidos para el pergamino de café. Este comportamiento se atribuye a que las biomásas no fueron sometidas a pre-tratamientos para la remoción de extractivos orgánicos y acuosos, los cuales de acuerdo con la **Tabla C. 1** , para el bagazo de caña y raquis de palma son de 9,89% y 21,87%, respectivamente, mientras que para el pergamino de café no supera el 5%, compuestos que durante el proceso de autohidrólisis fueron disueltos generando así el aumento en la masa extraída. Aunque lo anterior explica la mayor cantidad de masa extraída de las demás biomásas sobre el pergamino de café, no justifica por qué los valores son similares entre ellas; de acuerdo con [27], la distribución y composición de los hidrolizados no sólo depende de las condiciones de proceso, sino además de la naturaleza de la biomasa.

presenta la fracción de biomasa soluble respecto a las condiciones del proceso de autohidrólisis. Durante la hidrólisis de las 3 biomásas a 160°C y 180°C se observa que la masa extraída se incrementa con el tiempo de reacción, obteniendo de esta forma valores máximos a 120 min y 90 min como se muestra en la .

A pesar de que los residuos lignocelulósicos fueron expuestos a las mismas condiciones de severidad durante el tratamiento de autohidrólisis, los porcentajes de masa extraída para el raquis de palma y el bagazo de caña son mayores comparados con los obtenidos para el pergamino de café. Este comportamiento se atribuye a que las biomásas no fueron sometidas a pre-tratamientos para la remoción de extractivos orgánicos y acuosos, los cuales de acuerdo con la **Tabla C. 1** , para el bagazo de caña y raquis de palma son de 9,89% y 21,87%, respectivamente, mientras que para el pergamino de café no supera el 5%, compuestos que durante el proceso de autohidrólisis fueron disueltos generando así el aumento en la masa extraída. Aunque lo anterior explica la mayor cantidad de masa extraída de las demás biomásas sobre el pergamino de café, no justifica por qué los valores son similares entre ellas; de acuerdo con [27], la distribución y composición de los hidrolizados no sólo depende de las condiciones de proceso, sino además de la naturaleza de la biomasa.

**(a) y .**

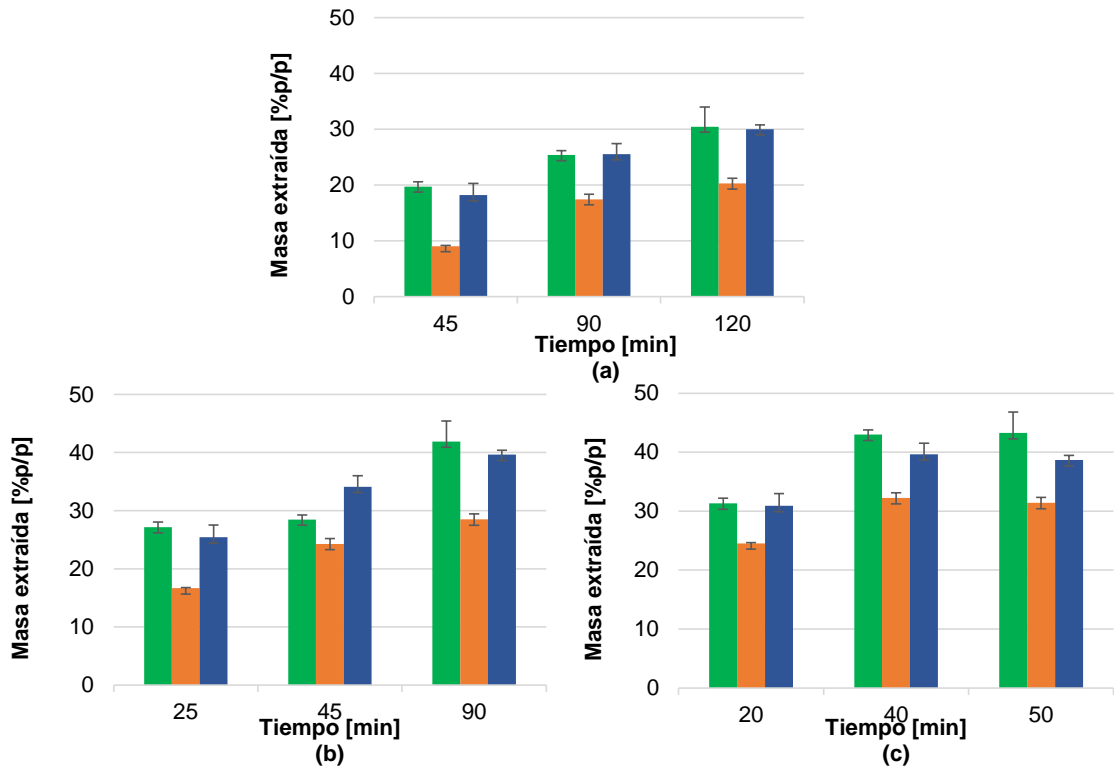
A pesar de que los residuos lignocelulósicos fueron expuestos a las mismas condiciones de severidad durante el tratamiento de autohidrólisis, los porcentajes de masa extraída para el raquis de palma y el bagazo de caña son mayores comparados con los obtenidos para el pergamino de café. Este comportamiento se atribuye a que las biomásas no fueron sometidas a pre-tratamientos para la remoción de extractivos orgánicos y acuosos, los cuales de acuerdo con la **Tabla C. 1** , para el bagazo de caña y raquis de palma son de 9,89% y 21,87%, respectivamente, mientras que para el pergamino de café no supera el 5%, compuestos que durante el proceso de autohidrólisis fueron disueltos generando así el aumento en la masa extraída. Aunque lo anterior explica la mayor cantidad de masa extraída de las demás biomásas sobre el pergamino de café, no justifica por

qué los valores son similares entre ellas; de acuerdo con [27], la distribución y composición de los hidrolizados no sólo depende de las condiciones de proceso, sino además de la naturaleza de la biomasa.

**(b)**, respectivamente. En el tratamiento realizado a 200°C, una vez transcurren 40 min, se puede suponer que se ha extraído toda la masa posible puesto que los porcentajes presentados no varían considerablemente con el tiempo.

A pesar de que los residuos lignocelulósicos fueron expuestos a las mismas condiciones de severidad durante el tratamiento de autohidrólisis, los porcentajes de masa extraída para el raquis de palma y el bagazo de caña son mayores comparados con los obtenidos para el pergamino de café. Este comportamiento se atribuye a que las biomásas no fueron sometidas a pre-tratamientos para la remoción de extractivos orgánicos y acuosos, los cuales de acuerdo con la **Tabla C. 1**, para el bagazo de caña y raquis de palma son de 9,89% y 21,87%, respectivamente, mientras que para el pergamino de café no supera el 5%, compuestos que durante el proceso de autohidrólisis fueron disueltos generando así el aumento en la masa extraída. Aunque lo anterior explica la mayor cantidad de masa extraída de las demás biomásas sobre el pergamino de café, no justifica por qué los valores son similares entre ellas; de acuerdo con [27], la distribución y composición de los hidrolizados no sólo depende de las condiciones de proceso, sino además de la naturaleza de la biomasa.

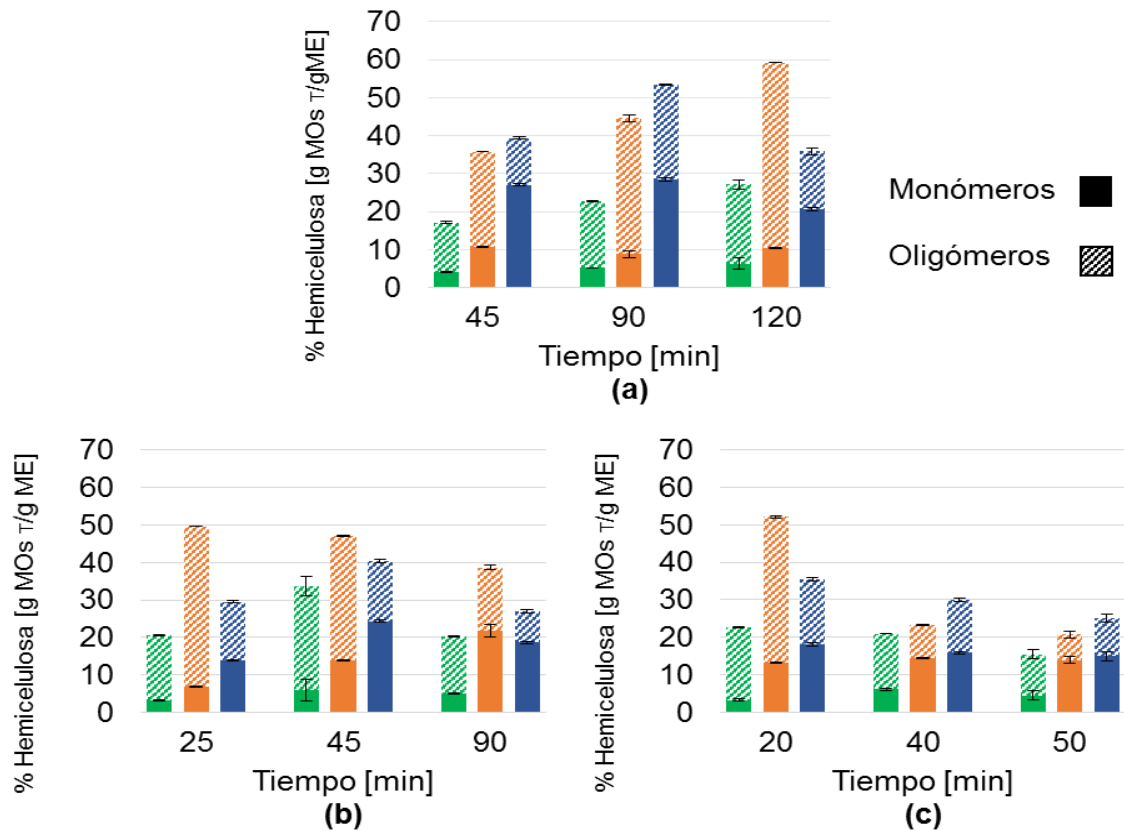
**Figura 6** Proporción de masa soluble respecto al tiempo de reacción para la autohidrólisis de raquis de palma (■), pergamino de café (■) y bagazo de caña (■) a 160°C (a), 180°C (b) y 200°C (c).



Las tendencias evidenciadas coinciden con lo reportado por *Xiao et al. 2013* [20] y *Leal 2017* [22] donde el alto grado de severidad en las condiciones de operación genera mayor extracción de hemicelulosa y una posible despolimerización de la celulosa y otros componentes.

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra la cantidad de emicelulosa presente en la masa soluble extraída calculada de acuerdo a la Ecuación (3), así como también la distribución de los carbohidratos como monómeros y oligómeros para cada una de las biomásas. El porcentaje de hemicelulosa en la masa extraída del raquis de palma es menor en la mayoría de las condiciones dadas para los experimentos, mientras, el bagazo de caña y el pergamino de café presentan porcentajes máximos a 90 min y 120 min, respectivamente para 180°C.

**Figura 7** Hemicelulosa presente en la masa extraída con respecto al tiempo de reacción para la autohidrólisis de raquis de palma (■), pergamino de café (■) y bagazo de caña (■) a 160°C (a), 180°C (b) y 200°C (c).  $MO_{s_T}$  (g xilosa y arabinosa), ME (g masa extraída)



Es de destacar, que la relación de monómeros respecto al total de hemicelulosa en los hidrolizados de raquis de palma es menor al 30% para todos los casos. La mayor extracción de hemicelulosa compuesta por monómeros se observa en el bagazo de caña, lo cual supone una mayor susceptibilidad de esta biomasa al proceso hidrolítico. Para resaltar esta suposición, se observa que para B.160.45 y P.160.45 aunque los valores de hemicelulosa extraída son similares, para el bagazo de caña

(39,35%) aproximadamente dos tercios corresponde a los monómeros, mientras que para el pergamino (35,84%) un tercio está constituido por monómeros.

De manera general, se evidencia que cada biomasa se comporta diferente con las condiciones de tiempo y temperatura, sin embargo, en la mayoría de los experimentos se logra observar un incremento de la presencia de oligómeros hasta cierta condición (diferente para cada biomasa), en donde la severidad de las condiciones del proceso hacen que los oligómeros se descompongan en sus monómeros constituyentes y estos a su vez en PD [38] [27].

#### 4.2. CONCENTRACIÓN DE COMPUESTOS PRESENTES EN EL HIDROLIZADO

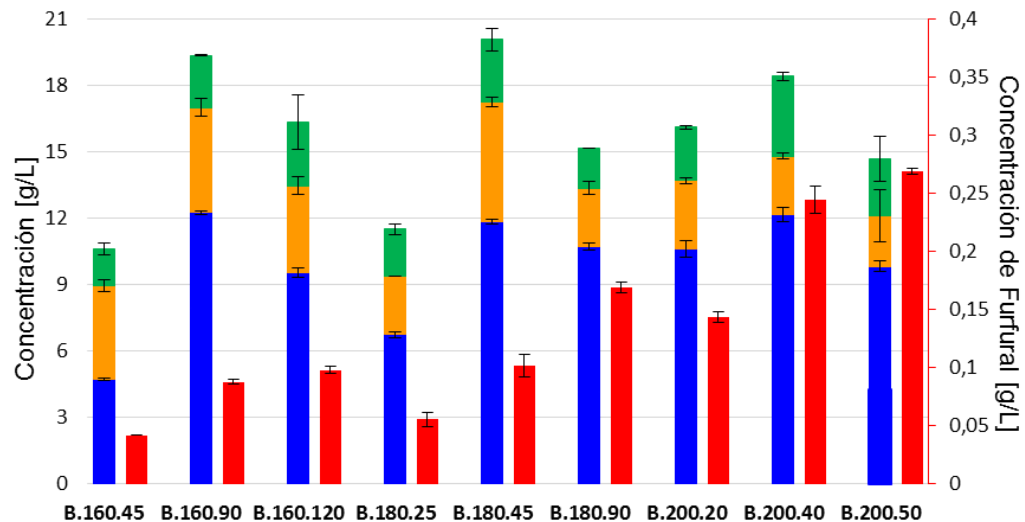
Para las tres biomásas se evidencia que la concentración de xilosa (MOs y Os) es mayor que la concentración de arabinosa, glucosa y furfural. En el caso del bagazo de caña se obtienen máximas concentraciones de xilosa de 12,25, 11,85 y 12,18 g/L para las muestras B.160.90, B.180.45 y B.200.40, respectivamente (**¡Error! No e encuentra el origen de la referencia.**); aunque los valores sean similares, cabe resaltar que su distribución de oligómeros es totalmente diferente, decreciendo de 64,60% hasta un 47,64% (**Anexo D.1**).

Para el raquis de palma las máximas concentraciones de xilosa (MO y Os) se presentan en R.160.120, R.180.45 y R.200.40 las cuales son 7,85, 9,65 y 9,46 g/L, respectivamente (**Figura 9**), para esta biomasa el porcentaje de oligómeros se mantiene alrededor del 80% (**Anexo D.2**) mientras que para el pergamino de café la máxima concentración se obtiene en P.200.20 con un valor de 14,63 [g/L] donde el 81,87% está presente como oligómeros (

**Figura 10**).

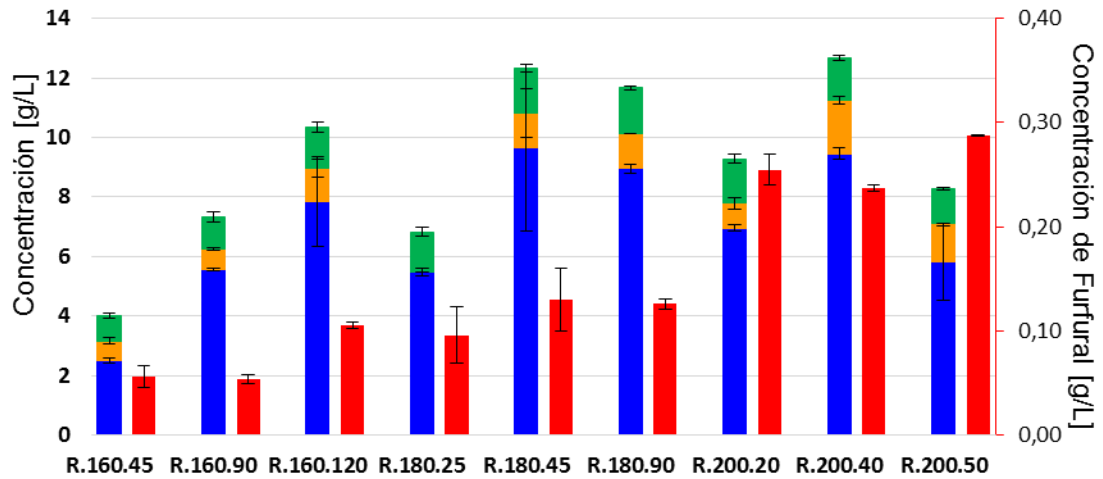
En cuanto a la arabinosa (MOs y Os), se encuentra que la mayor extracción se da para el bagazo de caña con una concentración de 4,24 [g/L]. Según *Gullón et al. 2010* [28], la baja concentración de este azúcar se debe a que presenta una alta susceptibilidad frente a los procesos hidrotérmicos, por ende se degrada más rápidamente. Se atribuye la presencia de glucosa a la degradación de celulosa [10] y a la existencia de varios tipos de xilano que en sus cadenas contienen unidades de glucosa como el xiloglucano [34]

**Figura 8** Concentración de xilosa (■), arabinosa (■), glucosa (■) y furfural (■) para el bagazo de caña.

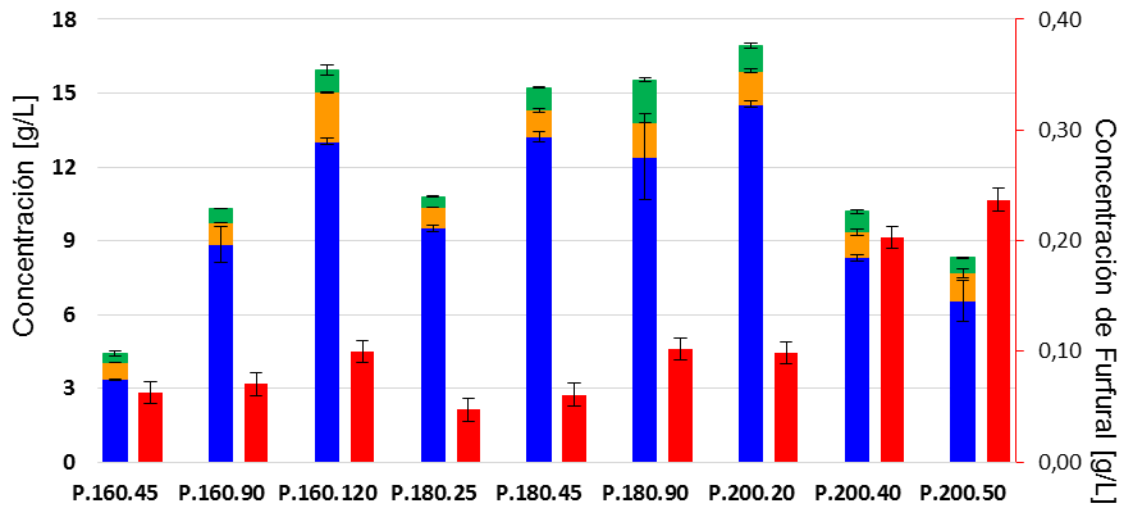


El contenido máximo de XO para el bagazo de caña es encontrado en B.160.90 con valor de 7,91 g/L, para el raquis de palma en R.180.45 con un valor de 9,03 g/L, el cual es menor que el reportado por *Ho et al. 2014* [3] donde su máxima concentración es de 17,6 g/L a 220°C en condiciones no isotérmicas, mientras que para el pergamino de café se obtiene en P.160.120 y P.200.20 de 12,38 y 11,98 g/L, respectivamente, a partir de lo anterior, esta biomasa presenta la mayor cantidad de XO extraídos.

**Figura 9** Concentración de xilosa (■), arabinosa (■), glucosa (■) y furfural (■) para el raquis de palma.



**Figura 10** Concentración de xilosa (■), arabinosa (■), glucosa (■) y furfural (■) para el pergamino de café.



Se observa que para las tres biomásas la cantidad de furfural es baja con respecto a los valores presentados de carbohidratos. El furfural tiene tendencia a aumentar su concentración cuando aumenta la severidad, tal como lo reporta Liu et al. 2012

[10], Rivas et al. 2014 [26] y Jin et al. 2011 [39]. En este sentido, es importante resaltar que con la severidad de las condiciones el furfural sigue su camino de descomposición [14], lo cual claramente se ve representado en la **Figura 9** para el raquis de palma donde en R.180.45 y R.180.90 la variación en la concentración es mínima.

#### 4.3. MODELO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE AUTOHIDRÓLISIS

Los balances de masa individuales que describen el modelo cinético están descritos por las expresiones (5)-(7), representando el cambio de la concentración para la hemicelulosa (H), xilo-oligosacáridos (XOs) y monómeros (MOs) con respecto al tiempo de reacción. Los PD son calculados por diferencia en la Ecuación (8), éstos incluyen el furfural, hidroximetilfurfural, ácido acético, entre otros productos. Finalmente se integran para obtener las expresiones (B.1.1 – B.1.3) presentes en el **Anexo B.1**

$$\frac{d[H]}{dt} = -k_1 \quad (5)$$

$$\frac{d[XOs]}{dt} = k_1 \times [H] - k_2 \times [XOs] \quad (6)$$

$$\frac{d[MOs]}{dt} = k_2 \times [XOs] - k_3 \times [MOs] \quad (7)$$

$$[PD] = 100 - [H] - [XOs] - [MOs] \quad (8)$$

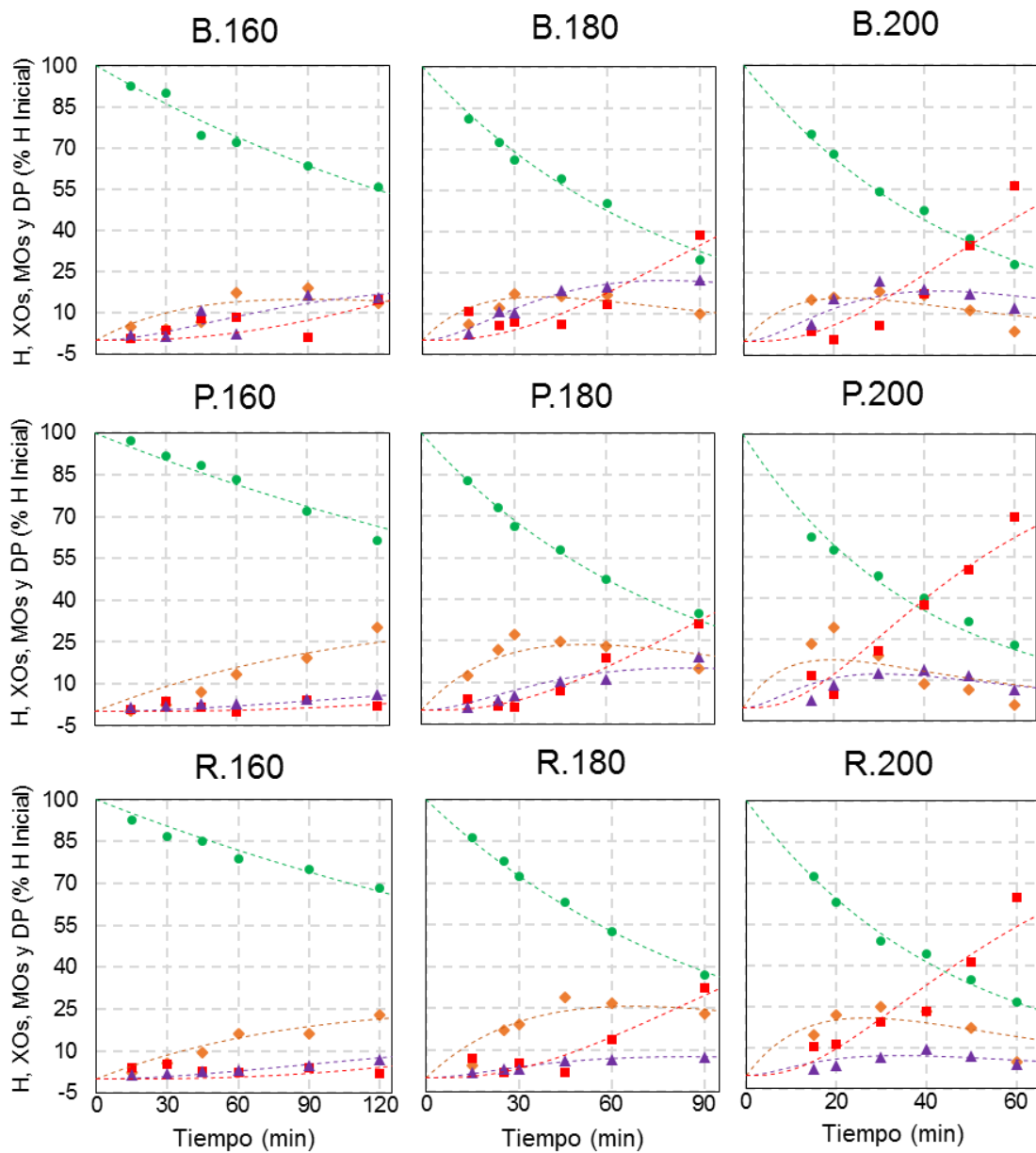
Para optimizar la Ecuación (4) se utilizó la función lsqnonlin de MATLAB, el código de programación se encuentra en el **Anexo E. 1** Los datos que se obtuvieron de la experimentación fueron tratados con el fin de ser introducidos al modelo, en el **Anexo E.2** se encuentran las formulas usadas para ello.

La **Figura 11** muestra los datos experimentales y el modelo ajustado para las ecuaciones anteriores. En ella se observa la concentración de hemicelulosa (•) presente en el sólido lignocelulósico, que conforme aumenta el tiempo se va descomponiendo en oligómeros (♦). La fracción que permanece es atribuida a la celulosa que no es despolimerizada, dado que de acuerdo con Santucci et al. 2015 [29] el 90% de ella se preserva en el sólido residual. Los XOs alcanzan un punto máximo de extracción y son finalmente degradados en sus respectivos monómeros (▲). Con el incremento del tiempo se ve un evidente aumento de los productos de degradación (▪) tal y como lo expone Nabarlantz [14].

El ajuste presentado por el modelo para las biomásas estudiadas con respecto a la hemicelulosa se encuentra por encima de 0,97 ( $R^2$ ). Por el contrario, los productos de degradación reflejan el desajuste con valores por encima de 0,67. Lo anterior se debe a que con el aumento de la severidad en las condiciones de operación se favorece la formación de PD, los cuales son calculados mediante la diferencia del balance, por ello se incurre en un error que no es contemplado en el modelo, comportamiento que es evidenciado por *Santucci et al. 2015* [29].

Los parámetros cinéticos se presentan en la **Tabla 3**; éstos presentan un factor de ajuste aceptable ( $R^2 > 0,97$ ) permitiendo observar cómo el efecto de las velocidades de reacción influencia la formación y despolimerización de XOs. En la **Figura E. 1** en el **Anexo E** se pueden observar las rectas a través de las cuales se estimaron los valores del modelo de Arrhenius ( $K_{0i}$  y  $E_{ai}$ ). En la **Tabla E. 1 (Anexo E)** se presentan los resultados obtenidos de diversos modelos cinéticos consultados en la literatura, permitiendo a continuación comparar los resultados de este estudio con lo realizado previamente con otros autores.

**Figura 11** Modelo cinético (---) ajustado a los datos experimentales (Exp) a diferentes condiciones para las concentraciones de hemicelulosa (H) [Exp (●)], XO's [Exp (◆)], monómeros (MOs) [Exp (▲)] y productos de degradación (DP) [Exp (■)]



Las energías de activación arrojadas por el modelo se encuentran en un rango comprendido entre 58,53 a 117,05 [kJ\*mol<sup>-1</sup>] lo cual coincide con los resultados presentados por *Mittal et al. 2009* [32], *Rivas et al. 2014* [26], *Carvalho et al. 2005*

[33] para *madera maple*, *madera de pino* y *bagazo de cerveza*, respectivamente. Sin embargo, en la literatura se pueden encontrar valores por encima de este rango presentado, como lo reportado por *Nabarlantz, Farriol y Montané 2005* [16] donde el valor máximo para la *cáscara de almendra* puede llegar hasta 298,90 [kJ\*mol<sup>-1</sup>], al igual que lo reportan los mismos autores para la *biomasa lignocelulósica* con energías de activación hasta de 251,7 [kJ\*mol<sup>-1</sup>] [27], la *paja de centeno* usada en sus estudios por *Gullón et al. 2010*[28] también presenta valores similares. Por debajo de este rango se encuentra la *annonna cherimola* [31] y el *bagazo de sorgo dulce* [10].

**Tabla 3.** Parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo cinético.

Parámetros	Pergamino de Café			Raquis de Palma			Bagazo de Caña		
	$Ln(k0_i)$ min <sup>-1</sup>	$Ea_i$ kJ*mol <sup>-1</sup>	$R^2$	$Ln(k0_i)$ min <sup>-1</sup>	$Ea_i$ kJ*mol <sup>-1</sup>	$R^2$	$Ln(k0_i)$ min <sup>-1</sup>	$Ea_i$ kJ*mol <sup>-1</sup>	$R^2$
k1	18,43	86,52	0,980	16,83	80,93	0,989	11,50	60,28	0,979
k2	29,34	124,61	0,993	19,87	89,34	0,999	12,43	58,54	0,988
k3	24,92	106,37	0,999	28,11	117,05	0,973	12,72	61,35	0,997

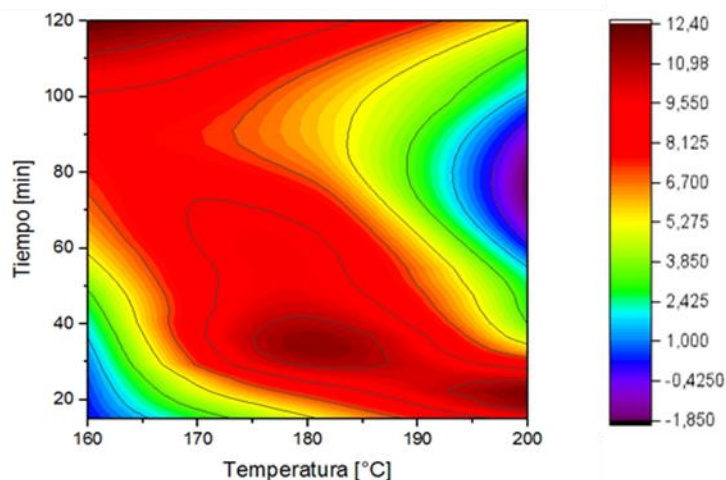
Para el raquis de palma y el pergamino del café se presenta que  $k_3 > k_2 > k_1$ , lo cual quiere decir, que se descomponen más rápido las pentosas (arabinosa y xilosa) en productos de descomposición que la hemicelulosa en XOs. Ahora bien, en el bagazo de caña se presenta  $k_2 > k_3 > k_1$ , en este caso se descomponen con mayor velocidad los XOs, por ello se obtiene una mayor concentración de MOs, lo que concuerda con lo expuesto en la

**Figura 7.** De igual manera se observa en la **Figura 11**, donde los MOs presentan una tendencia mayor sobre los PD, siempre y cuando no aumente la severidad. Dicho comportamiento también es expuesto por *Carvalho et al. 2005* [33] para el bagazo de cerveza.

#### 4.4. SELECCIÓN DE BIOMASA Y RANGO DE OPERACIÓN PARA LA AUTOHIDRÓLISIS USANDO REACTOR PARR 4848

Del análisis realizado en la sección 5.1 y 5.2 es posible concluir que el pergamino de café es la biomasa con mayor potencial para la extracción de XOs, por ello se seleccionó esta biomasa para la realizar la autohidrólisis a un volumen mayor.

**Figura 12** Concentración de XOs a diferentes condiciones de tiempo y temperatura para el pergamino de café

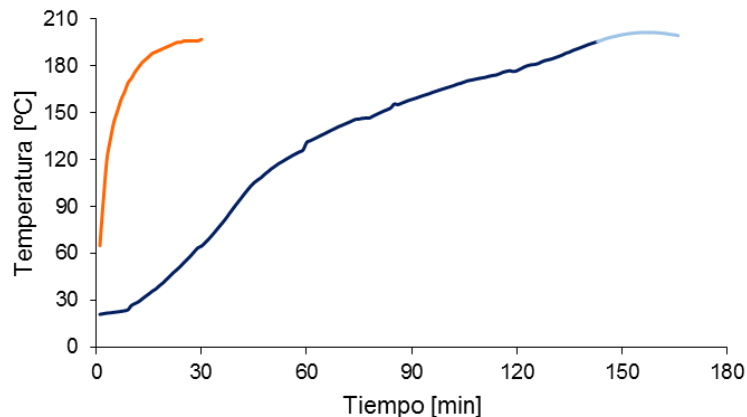


Los datos experimentales utilizados para el pergamino de café en la sección 5.3 son presentados en la **Figura 12** mediante un gráfico de contorno, donde se presenta la influencia de la temperatura y el tiempo de reacción sobre la concentración de XOs para el pergamino de café. Este gráfico permite observar cómo la combinación de tiempo y temperatura conduce a encontrar concentraciones de XOs similares, por ejemplo para P.160.120 (baja temperatura-mayor tiempo) y P.200.20 (alta temperatura-menor tiempo) la concentración de XOs es de 12,27 g/L y 11,98 g/L, respectivamente. Sin embargo, los mejores valores de rendimiento de XOs se encuentran comprendidos en una zona entre 170°C–190°C y 25 min–40 min. Un factor a considerar en la autohidrólisis a volúmenes mayores, es la velocidad de

calentamiento, la cual puede presentar diferencias considerables y afectar el proceso.

En este caso para el micro-reactor la rampa de calentamiento fue de 4,5 °C/min, aproximadamente 3,8 veces más rápida que la del reactor Parr 4848, es por ello que su comportamiento se asume como un perfil isotérmico mientras que el del reactor Parr 4848 es no isotérmico. Esto se debe a que los micro-reactores fueron sumergidos en el baño de aceite ya precalentado a la temperatura deseada, por lo que la velocidad de calentamiento es elevada, mientras que en el reactor Parr el calentamiento se da mediante una resistencia eléctrica que se enciende y se pone en marcha con la biomasa ya dentro.

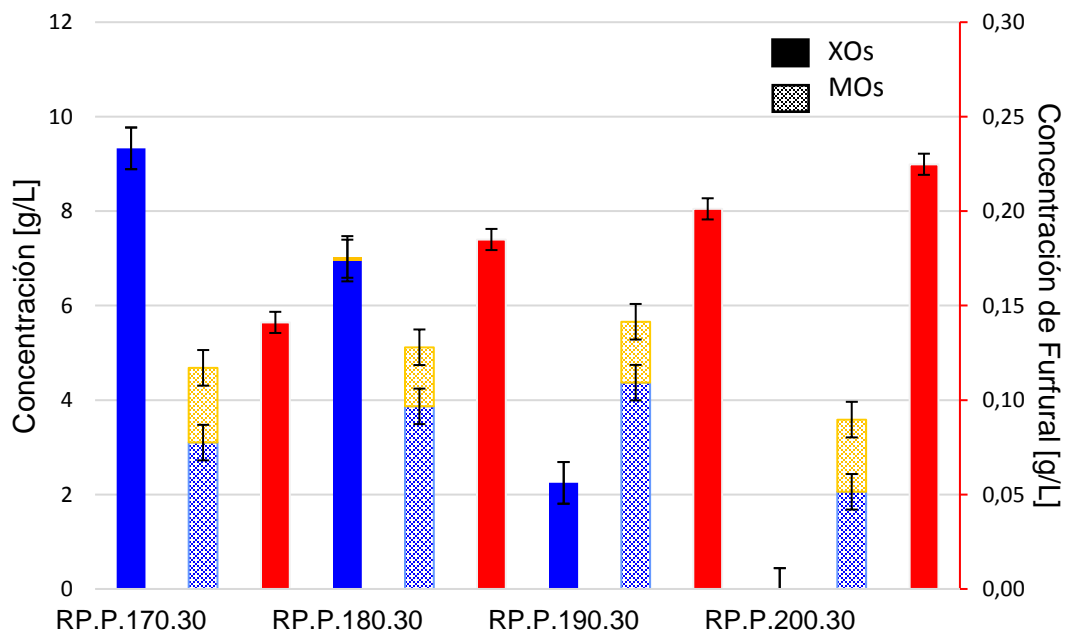
**Figura 13** Rampas de calentamiento en el micro-reactor (■) y en el reactor Parr 4848 (■) para el pergamino de café.



Como se observa en la **Figura 13** el tiempo de reacción para el micro-reactor se contabilizó desde tiempo igual a cero (—), mientras que para el reactor Parr 4848 se realizó una vez alcanzada la temperatura deseada (—) (En el **Anexo F** los perfiles de temperatura en el micro-reactor (**Figura F. 1**) y reactor Parr 4848 (**Figura F. 2**) para todas las temperaturas).

En la **Figura 14** se observan las concentraciones de xilosa y arabinosa, como monómeros y oligómeros obtenidas en el reactor Parr 4848, así mismo la concentración del furfural. Los resultados presentan un comportamiento similar al observado en los micro-reactores, sin embargo, las concentraciones obtenidas son menores. Lo anterior se le atribuye a la diferencia en la velocidad de calentamiento en cada uno de los equipos, puesto que es posible que parte de la hemicelulosa reaccione durante el periodo de calentamiento no isotérmico [40]. Lo anterior puede verse reflejado en: las altas concentraciones de monómeros obtenidas, ya que para RP.P.180.30 fue de 5,11 g/L mientras que para el MR.P.180.30 tan solo fue de 2,16 g/L., así mismo, en el porcentaje de hemicelulosa extraída, donde para estas mismas muestras, son de 30,13% (**Tabla G. 1**) y 51,51%, respectivamente, lo cual infiere que en los micro-reactores se obtienen mayor cantidad de XOs a las mismas condiciones.

**Figura 14** Concentración de xilosa (■) y arabinosa (■) como oligómero y monómero y furfural (■) obtenidos en el reactor Parr 4848.



Con el fin de comparar las concentraciones obtenidas en los micro-reactores y el reactor Parr 4848 se determinaron los factores de severidad mediante la ecuación (G. 1) y (G. 2) (**Anexo G**) para perfiles isotérmicos y no isotérmicos, respectivamente. Observando la tendencia de las concentraciones con respecto a los factores de severidad (**Tabla G. 2**) es evidente que otros factores como las dimensiones del equipo, transferencia de calor y otras variables afectan directamente el proceso de autohidrólisis, haciendo de esta manera que la cantidad de carbohidratos obtenidos en los micro-reactores no sea reproducible en el reactor Parr 4848 usando las mismas condiciones de temperatura y tiempo.

## 5. CONCLUSIONES

- De acuerdo a los resultados presentados se evidencia que el pergamino de café es la biomasa más susceptible a la extracción de XOs, con una concentración máxima de 12,38 g/L por encima de las concentraciones máximas del bagazo de caña y el raquis de palma 7,91 g/L y 9,03 g/L, respectivamente . La región óptima de operación para el pergamino de café se encuentra entre 170°C y 200°C y 30 min, debido a que concentran las mayores cantidades de XOs.
- 
- El estudio cinético implementado además de presentar un buen ajuste describe satisfactoriamente el proceso de autohidrólisis para el raquis de palma, pergamino de café y bagazo de caña reflejados en los datos experimentales para la hemicelulosa, xilo-oligosacáridos y monómeros. Sin embargo, con respecto a los productos de degradación surge una oportunidad de mejora debido a que es posible considerar suposiciones más complejas que describan mejor el proceso de la degradación de pentosas.
- 
- El comportamiento del pergamino de café en la autohidrólisis llevada a cabo en el reactor Parr es similar al evidenciado en los micro-reactores, sin embargo el valor máximo de concentración a mayor volumen fue de 9,33 g/L, mientras que la concentración máxima de XOs en la autohidrólisis realizada en micro-reactores fue de 12,38 g/L. Esto significa que las condiciones de tiempo y temperatura son necesarias pero no suficientes al momento de incrementar el volumen de reacción en un reactor previamente diseñado.

## 6. RECOMENDACIONES

- Se recomienda optimizar el método de cuantificación de carbohidratos incluyendo la medición de los productos de degradación como el Hidroximetilfurfural, ácido acético, entre otros, para que de esta manera el balance de masa para los PD pueda ser incluido en el modelo, así mismo, sería posible disminuir las desviaciones, ya que se tendría en cuenta la composición del sólido remanente durante el proceso de autohidrólisis.
- Se recomienda determinar y evaluar los parámetros que afectan el proceso de autohidrólisis (además del tiempo y la temperatura) en el reactor Parr 4848 con el fin de replicar e inclusive mejorar los resultados obtenidos en los reactores a escala laboratorio.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DANE, 2016. Boletín técnico Encuesta Nacional Agropecuaria ENA 2015. Bogotá: Disponible en: [www.dane.gov.co](http://www.dane.gov.co).
- [2] ESCALANTE HERNÁNDEZ, Humberto et al. Atlas del Potencial Energético de la Biomasa Residual en Colombia. Bucaramanga: s.n. 2010.
- [3] LING, Ai et al. Production and purification of xylooligosaccharides from oil palm empty fruit bunch fibre by a non-isothermal process. *Bioresource Technology* , 2014. vol. 152, pp. 526–529.
- [4] DE LAS CAGIGAS REIG, Ada Lydia y BLANCO ANESTO, Jorge. Prebióticos y probióticos, una relación beneficiosa. *Revista Cubana Aliment Nutr* , 2002. vol. 16, no. 1, pp. 63–68.
- [5] CARVALHO, Ana Flávia Azevedo et al. Xylo-oligosaccharides from lignocellulosic materials: Chemical structure, health benefits and production by chemical and enzymatic hydrolysis. *Food Research International*, 2013. vol. 51, no. 1, pp. 75–85.
- [6] SILVA-FERNANDES, Talita et al. Hydrothermal pretreatment of several lignocellulosic mixtures containing wheat straw and two hardwood residues available in Southern Europe. *Bioresource Technology*, 2015. vol. 183, pp. 213–220.
- [7] CHEN, Ming-hsu et al. *Bioresource Technology* Autohydrolysis of *Miscanthus x giganteus* for the production of xylooligosaccharides (XOS): Kinetics, characterization and recovery. *Bioresource technology* , 2014. vol. 155, pp. 359–365.
- [8] IMMAN, Saksit et al. Autohydrolysis of tropical agricultural residues by compressed liquid hot water pretreatment. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2013. vol. 170, no. 8, pp. 1982–1995.
- [9] FIGUEROA, Omar Alfredo, ZAPATA, José Edgar y GUTIÉRREZ, Gail Albeiro. Modelamiento de la cinética de la hidrólisis enzimática de proteínas del plasma bovino. *Revista EIA*, 2012. vol 2, no. 17, pp. 71–84.
- [10] LIU, Xuejun et al. Kinetic model analysis of dilute sulfuric acid-catalyzed hemicellulose hydrolysis in sweet sorghum bagasse for xylose production. *Industrial Crops and Products* , 2012. vol. 38, no. 1, pp. 81–86.
- [11] SANABRIA, Javier. Caracterización de biomasa residual agrícola para la evaluación de su uso como materia prima en la producción de oligosacáridos. 2016. S.I.: Universidad Industrial de Santander.

- [12] LIGERO, Pablo et al. Production of xylo-oligosaccharides from *Miscanthus x Giganteus* by autohydrolysis. *BioResources*, 2011. vol. 6, no. 4, pp. 4417–4429.
- [13] MOURE, Andrés et al. Advances in the manufacture, purification and applications of xylo-oligosaccharides as food additives and nutraceuticals. *Process Biochemistry*, vol. 41, 2006. no. 9, pp. 1913–1923.
- [14] NABARLATZ, Debora Alcida. Autohydrolysis of agricultural by-products for the production of xylo-oligosaccharides. 2007. s.l.: Universitat Rovira I Virgili.
- [15] MUSSATTO, Solange I. y MANCILHA, Ismael M. Non-digestible oligosaccharides: A review. *Carbohydrate Polymers*, 2007. vol. 68, no. 3, pp. 587–597.
- [16] NABARLATZ, Debora, FARRIOL, Xavier y MONTANÉ, Daniel. Autohydrolysis of almond shells for the production of xylo-oligosaccharides: Product characteristics and reaction kinetics. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2005. vol. 44, no. 20, pp. 7746–7755.
- [17] SLAVIN, Joanne L. Carbohydrates, dietary fiber, and resistant starch in white vegetables: links to health outcomes. *Advances in nutrition (Bethesda, Md.)*, 2013. vol. 4, no. 3, pp. 351S–5S.
- [18] CRITTENDEN, Robert. G. y PLAYNE, Martin. J. Production, properties and applications of food-grade oligosaccharides. *Trends in Food Science and Technology*, 1996. vol. 7, no. 11, pp. 353–361.
- [19] KING, J. G. et al. Xylo-oligosaccharides production by autohydrolysis of corn fiber separated from DDGS. *BioResources*, 2015. vol. 7, no. 1, pp. 224.
- [20] XIAO, Xiao et al. Autohydrolysis of bamboo (*Dendrocalamus giganteus* Munro) culm for the production of xylo-oligosaccharides. *Bioresource Technology*, 2013. vol. 138, pp. 63–70.
- [21] AACHARY, Ayyappan y PRAPULLA, Siddalingaiya. Value addition to corncob: Production and characterization of xylooligosaccharides from alkali pretreated lignin-saccharide complex using *Aspergillus oryzae* MTCC 5154. *Bioresource Technology* 2009, vol. 100, no. 2, pp. 991–995.
- [22] LEAL GUTIERREZ, Manuel José. Producción de oligosacáridos mediante autohidrólisis de residuos provenientes de la cadena agroindustrial del café. 2017. S.l.: Universidad Industrial de Santander.
- [23] BALLESTEROS, Lina F., TEIXEIRA, José A. y MUSSATTO, Solange I. Extraction of polysaccharides by autohydrolysis of spent coffee grounds and evaluation of their antioxidant activity. *Carbohydrate Polymers*, 2017. vol. 157, pp. 258–266.
- [24] CUEVAS, Manuel et al. Oligosaccharides and sugars production from olive stones by autohydrolysis and enzymatic hydrolysis. *Industrial Crops and*

- Products , 2015. vol. 70, pp. 100–106.
- [25] GARROTE, Gil, DOMÍNGUEZ, Herminia y PARAJÓ, Juan Carlos. Kinetic Modelling of corncob autohydrolysis. *Process Biochemistry*, 2001. vol. 1475, pp. 1456–1475.
- [26] RIVAS, Sandra et al. Acidic processing of hemicellulosic saccharides from pine wood: Product distribution and kinetic modeling. *Bioresource Technology* , 2014. vol. 162, pp. 192–199.
- [27] NABARLATZ, Debora Alcida, FARRIOL, Xavier y MONTANÉ, Daniel. Kinetic modeling of the autohydrolysis of lignocellulosic biomass for the production of hemicellulose-derived oligosaccharides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004. vol. 43, pp. 4124–4131.
- [28] GULLÓN, B. et al. Production of oligosaccharides and sugars from rye straw: A kinetic approach. *Bioresource Technology*, 2010. vol. 101, no. 17, pp. 6676–6684.
- [29] SANTUCCI, Beatriz S. et al. Autohydrolysis of Hemicelluloses from Sugarcane Bagasse During Hydrothermal Pretreatment: a Kinetic Assessment. *Bioenergy Research*, 2015. vol. 8, no. 4, pp. 1778–1787.
- [30] RAFIQU, Islam. S M y MIMI SAKINAH, Abdul. M. Kinetic studies on acid hydrolysis of Meranti wood sawdust for xylose production. *Chemical Engineering Science* , 2012. vol. 71, pp. 431–437.
- [31] BRANCO, P. C. et al. Autohydrolysis of Annona cherimola Mill. seeds: Optimization, modeling and products characterization. *Biochemical Engineering Journal* , 2015.vol. 104, pp. 2–9.
- [32] MITTAL, Ashutosh et al. Modeling xylan solubilization during autohydrolysis of sugar maple and aspen wood chips: Reaction kinetics and mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 2009. vol. 64, no. 13, pp. 3031–3041.
- [33] CARVALHEIRO, Florbela et al. Kinetic Modeling of Brewery's Spent Grain Autohydrolysis. *Biotechnology Progress* , 2005. vol. 21, no. 1, pp. 233–243.
- [34] EBRINGEROVA, Anna y HEINZE, Thomas. Xylan and xylan derivatives – biopolymers with valuable properties , 1 : Naturally occurring xylans structures , isolation procedures and properties. *Macromolecular: rapid communications*, 2000. vol. 21, no. July 2014, pp. 542–556.
- [35] HILL, Charles G. y ROOT, Thatcher W., An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design. New York: s.n. 1977.
- [36] LUYBEN, William L., *Chemical Reactor Design and Control* [en línea]. New Jersey: Jhon Wiley & Sons Inc. 2007.
- [37] NABARLATZ, Debora, EBRINGEROVÁ, Anna y MONTANÉ, Daniel. Autohydrolysis of agricultural by-products for the production of xylo-

- oligosaccharides. *Carbohydrate Polymers*, 2007. vol. 69, no. 1, pp. 20–28.
- [38] CARA, Cristóbal et al. Production, purification and characterisation of oligosaccharides from olive tree pruning autohydrolysis. *Industrial Crops and Products* , 2012. vol. 40, no. 1, pp. 225–231.
- [39] JIN, Qiang et al. Kinetic characterization for hemicellulose hydrolysis of corn stover in a dilute acid cycle spray flow-through reactor at moderate conditions. *Biomass and Bioenergy* , 2011. vol. 35, no. 10, pp. 4158–4164.
- [40] GARROTE, G y PARAJO, J C. Non-isothermal autohydrolysis of Eucalyptus wood. *Wood Science and Tec*, 2002. vol. 36, pp. 111–123.
- [41] CARDOSO DIONÍSIO, Ana Miguel,. *Produção de oligossacarídeos por auto-hidrólise*. 2013. S.l.: Universidade de Aveiro.

## BIBLIOGRAFÍA

- AACHARY, Ayyappan y PRAPULLA, Siddalingaiya. Value addition to corncob: Production and characterization of xylooligosaccharides from alkali pretreated lignin-saccharide complex using *Aspergillus oryzae* MTCC 5154. *Bioresource Technology* 2009, vol. 100, no. 2, pp. 991–995.
- BALLESTEROS, Lina F., TEIXEIRA, José A. y MUSSATTO, Solange I. Extraction of polysaccharides by autohydrolysis of spent coffee grounds and evaluation of their antioxidant activity. *Carbohydrate Polymers* , 2017. vol. 157, pp. 258–266.
- BRANCO, P. C. et al. Autohydrolysis of *Annona cherimola* Mill. seeds: Optimization, modeling and products characterization. *Biochemical Engineering Journal* , 2015.vol. 104, pp. 2–9.
- CARA, Cristóbal et al. Production, purification and characterisation of oligosaccharides from olive tree pruning autohydrolysis. *Industrial Crops and Products* , 2012. vol. 40, no. 1, pp. 225–231.
- CARDOSO DIONÍSIO, Ana Miguel,. *Produção de oligossacarídeos por auto-hidrólise*. 2013. S.l.: Universidade de Aveiro.
- CARVALHEIRO, Florbela et al. Kinetic Modeling of Brewery's Spent Grain Autohydrolysis. *Biotechnology Progress* , 2005. vol. 21, no. 1, pp. 233–243.
- CARVALHO, Ana Flávia Azevedo et al. Xylo-oligosaccharides from lignocellulosic materials: Chemical structure, health benefits and production by chemical and enzymatic hydrolysis. *Food Research International*, 2013. vol. 51, no. 1, pp. 75–85.
- CHEN, Ming-hsu et al. *Bioresource Technology* Autohydrolysis of *Miscanthus x giganteus* for the production of xylooligosaccharides ( XOS ): Kinetics , characterization and recovery. *Bioresource technology* , 2014. vol. 155, pp. 359–365.
- CRITTENDEN, Robert. G. y PLAYNE, Martin. J. Production, properties and applications of food-grade oligosaccharides. *Trends in Food Science and Technology*, 1996. vol. 7, no. 11, pp. 353–361.
- CUEVAS, Manuel et al. Oligosaccharides and sugars production from olive stones by autohydrolysis and enzymatic hydrolysis. *Industrial Crops and Products* , 2015. vol. 70, pp. 100–106.
- DANE, 2016. Boletín técnico Encuesta Nacional Agropecuaria ENA 2015. Bogotá: Disponible en: [www.dane.gov.co](http://www.dane.gov.co).
- DE LAS CAGIGAS REIG, Ada Lydia y BLANCO ANESTO, Jorge. Prebióticos y

- probióticos, una relación beneficiosa. *Revista Cubana Aliment Nutr* , 2002. vol. 16, no. 1, pp. 63–68.
- EBRINGEROVA, Anna y HEINZE, Thomas. Xylan and xylan derivatives – biopolymers with valuable properties , 1 : Naturally occurring xylans structures , isolation procedures and properties. *Macromolecular: rapid communications*, 2000. vol. 21, no. July 2014, pp. 542–556.
- ESCALANTE HERNÁNDEZ, Humberto et al. *Atlas del Potencial Energético de la Biomasa Residual en Colombia*. Bucaramanga: s.n. 2010.
- FIGUEROA, Omar Alfredo, ZAPATA, José Edgar y GUTIÉRREZ, Gail Albeiro. Modelamiento de la cinética de la hidrólisis enzimática de proteínas del plasma bovino. *Revista EIA*, 2012. vol 2, no. 17, pp. 71–84.
- GARROTE, G y PARAJO, J C. Non-isothermal autohydrolysis of Eucalyptus wood. *Wood Science and Tec*, 2002. vol. 36, pp. 111–123.
- GARROTE, Gil, DOMÍNGUEZ, Herminia y PARAJÓ, Juan Carlos. Kinetic Modelling of corncob autohydrolysis. *Process Biochemistry*, 2001. vol. 1475, pp. 1456–1475.
- GULLÓN, B. et al. Production of oligosaccharides and sugars from rye straw: A kinetic approach. *Bioresource Technology*, 2010. vol. 101, no. 17, pp. 6676–6684.
- HILL, Charles G. y ROOT, Thatcher W., *An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design*. New York: s.n. 1977.
- IMMAN, Saksit et al. Autohydrolysis of tropical agricultural residues by compressed liquid hot water pretreatment. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2013. vol. 170, no. 8, pp. 1982–1995.
- JIN, Qiang et al. Kinetic characterization for hemicellulose hydrolysis of corn stover in a dilute acid cycle spray flow-through reactor at moderate conditions. *Biomass and Bioenergy* , 2011. vol. 35, no. 10, pp. 4158–4164.
- KING, J. G. et al. Xylo-oligosaccharides production by autohydrolysis of corn fiber separated from DDGS. *BioResources* , 2015. vol. 7, no. 1, pp. 224.
- LEAL GUTIERREZ, Manuel José. *Producción de oligosacáridos mediante autohidrólisis de residuos provenientes de la cadena agroindustrial del café*. 2017.S.I.: Universidad Industrial de Santander.
- LIGERO, Pablo et al. Production of xylo-oligosaccharides from *Miscanthus x Giganteus* by autohydrolysis. *BioResources*, 2011. vol. 6, no. 4, pp. 4417–4429.
- LING, Ai et al. Production and purification of xylooligosaccharides from oil palm empty fruit bunch fibre by a non-isothermal process. *Bioresource Technology* , 2014. vol. 152, pp. 526–529.
- LIU, Xuejun et al. Kinetic model analysis of dilute sulfuric acid-catalyzed

- hemicellulose hydrolysis in sweet sorghum bagasse for xylose production. *Industrial Crops and Products* , 2012. vol. 38, no. 1, pp. 81–86.
- LUYBEN, William L., *Chemical Reactor Design and Control* [en línea]. New Jersey: Jhon Wiley & Sons Inc. 2007.
- MITTAL, Ashutosh et al. Modeling xylan solubilization during autohydrolysis of sugar maple and aspen wood chips: Reaction kinetics and mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 2009. vol. 64, no. 13, pp. 3031–3041.
- MOURE, Andrés et al. Advances in the manufacture, purification and applications of xylo-oligosaccharides as food additives and nutraceuticals. *Process Biochemistry*, vol. 41, 2006. no. 9, pp. 1913–1923.
- MUSSATTO, Solange I. y MANCILHA, Ismael M. Non-digestible oligosaccharides: A review. *Carbohydrate Polymers*, 2007. vol. 68, no. 3, pp. 587–597.
- NABARLATZ, Debora Alcida. Autohydrolysis of agricultural by-products for the production of xylo-oligosaccharides. 2007. s.l.: Universitat Rovira I Virgili.
- NABARLATZ, Debora Alcida, FARRIOL, Xavier y MONTANÉ, Daniel. Kinetic modeling of the autohydrolysis of lignocellulosic biomass for the production of hemicellulose-derived oligosaccharides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004. vol. 43, pp. 4124–4131.
- NABARLATZ, Debora, EBRINGEROVÁ, Anna y MONTANÉ, Daniel. Autohydrolysis of agricultural by-products for the production of xylo-oligosaccharides. *Carbohydrate Polymers*, 2007. vol. 69, no. 1, pp. 20–28.
- NABARLATZ, Debora, FARRIOL, Xavier y MONTANÉ, Daniel. Autohydrolysis of almond shells for the production of xylo- oligosaccharides: Product characteristics and reaction kinetics. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2005. vol. 44, no. 20, pp. 7746–7755.
- RAFIQUL, Islam. S M y MIMI SAKINAH, Abdul. M. Kinetic studies on acid hydrolysis of Meranti wood sawdust for xylose production. *Chemical Engineering Science* , 2012. vol. 71, pp. 431–437.
- RIVAS, Sandra et al. Acidic processing of hemicellulosic saccharides from pine wood: Product distribution and kinetic modeling. *Bioresource Technology* , 2014. vol. 162, pp. 192–199.
- SANABRIA, Javier. Caracterización de biomasa residual agrícola para la evaluación de su uso como materia prima en la producción de oligosacáridos. 2016. S.l.: Universidad Industrial de Santander.
- SANTUCCI, Beatriz S. et al. Autohydrolysis of Hemicelluloses from Sugarcane Bagasse During Hydrothermal Pretreatment: a Kinetic Assessment. *Bioenergy Research*, 2015. vol. 8, no. 4, pp. 1778–1787.
- SILVA-FERNANDES, Talita et al. Hydrothermal pretreatment of several

lignocellulosic mixtures containing wheat straw and two hardwood residues available in Southern Europe. *Bioresource Technology*, 2015. vol. 183, pp. 213–220.

SLAVIN, Joanne L. Carbohydrates, dietary fiber, and resistant starch in white vegetables: links to health outcomes. *Advances in nutrition (Bethesda, Md.)* , 2013. vol. 4, no. 3, pp. 351S–5S.

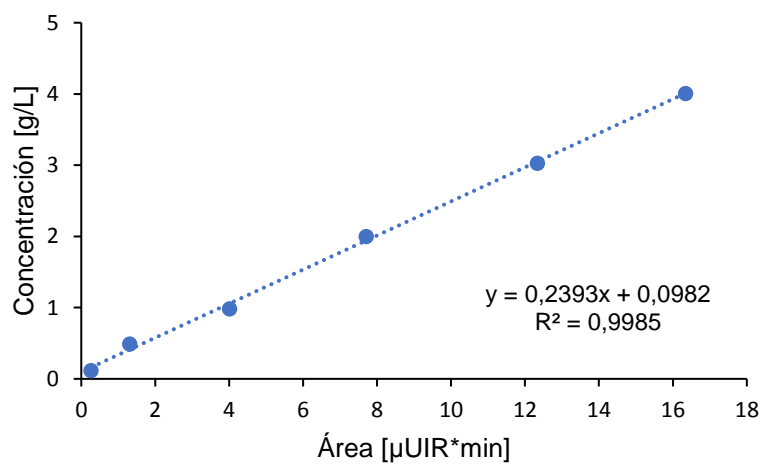
XIAO, Xiao et al. Autohydrolysis of bamboo (*Dendrocalamus giganteus* Munro) culm for the production of xylo-oligosaccharides. *Bioresource Technology*, 2013. vol. 138, pp. 63–70.

## ANEXOS

### Anexo A. Curvas de calibración

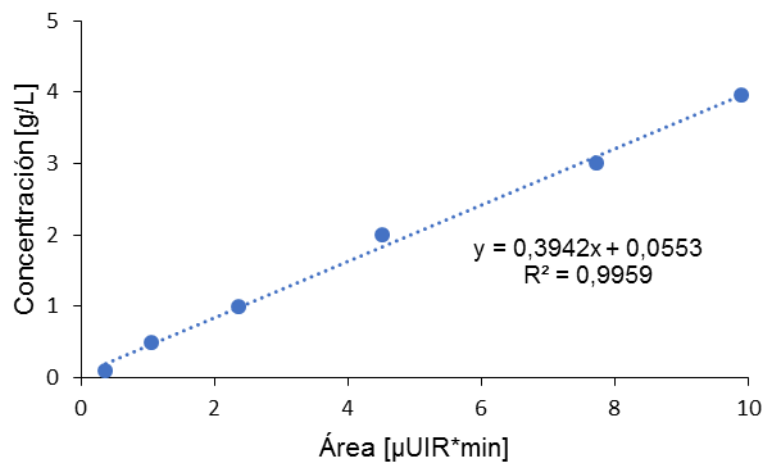
- Xilosa

**Figura A. 1** Curva de calibración para la xilosa



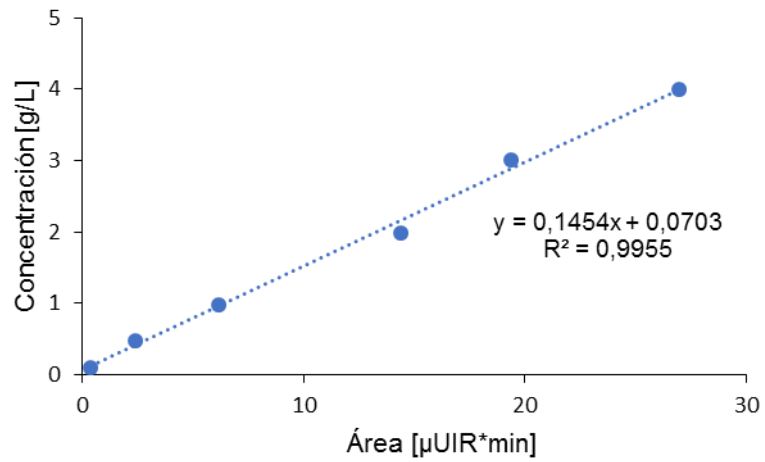
- Arabinosa

**Figura A. 2** Curva de calibración para la arabinosa



- Glucosa

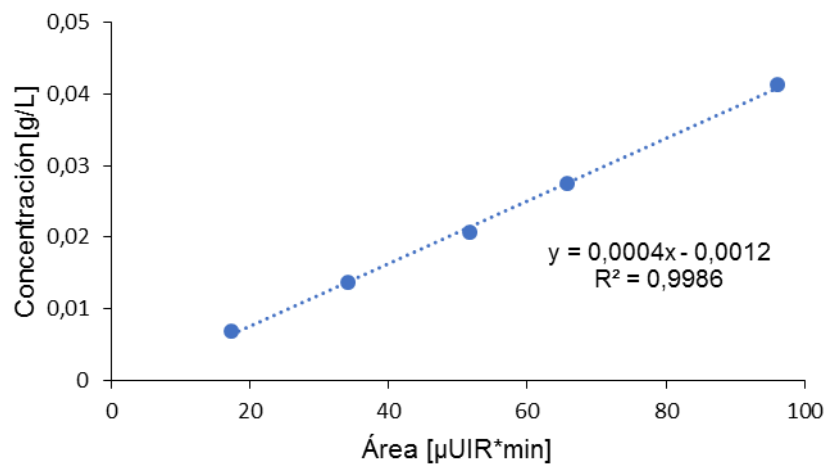
**Figura A. 3** Curva de calibración para la glucosa



- Furfural

Longitud de Onda: 280 nm

**Figura A. 4** Curva de calibración para el furfural



## Anexo B. Desarrollo del modelo cinético

### Anexo B. 1 Ecuaciones diferenciales

$$[H] = [H]_0 e^{-k_1 t} \quad (\text{B.1. 1})$$

$$[XOs] = [H]_0 * \left[ \frac{k_1}{k_2 - k_1} \right] * (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (\text{B.1. 2})$$

$$\begin{aligned} [MOs] = [H]_0 * & \left[ \frac{k_2 * k_1}{(k_2 - k_1) * (k_3 - k_1)} \right] * (e^{-k_1 t} - e^{-k_3 t}) - [H]_0 \\ & * \left[ \frac{k_2 * k_1}{(k_2 - k_1) * (k_3 - k_2)} \right] * (e^{-k_2 t} - e^{-k_3 t}) \end{aligned} \quad (\text{B.1. 3})$$

## Anexo C. Composición de la biomasa residual

**Tabla C. 1** Caracterización del pergamino de café, bagazo de caña y raquis de palma

Compuesto	Biomasa		
	Pergamino de Café	Bagazo de Caña	Raquis de Palma
Hemicelulosa	32,53%	33,45%	27,58%
<u>Xilosa</u>	31,88%	31,33%	23,82%
<u>Arabinosa</u>	0,65%	2,12%	3,77%
Glucosa	32,69%	34,47%	20,69%
Ácido Acético	10,04%	6,65%	9,23%
Extractivos acuosos	4,04%	9,47%	19,96%
Extractivos orgánicos	0,09%	0,42%	1,91%
Lignina	18,81%	13,81%	13,11%
Cenizas	0,88%	1,69%	7,23%
Humedad	1,55%	6,22%	1,49%

[% p/p en base seca] Fuente: Sanabria[11] Modificado por el Autor

**Anexo D.** Concentración y distribución de xilosa, arabinosa, glucosa y furfural en el licor hidrolizado

**Tabla D. 1** Concentración y distribución de xilosa arabinosa, glucosa y furfural en el licor hidrolizado para el bagazo de caña.

BAGAZO DE CAÑA												
	XILOSA			ARABINOSA			GLUCOSA			FURFURAL		
	Concentración [g/L]	MOs (%)	Os (%)	Concentración [g/L]	MOs (%)	Os (%)	Concentración [g/L]	MOs (%)	Os (%)	Concentración [g/L]	MOs (%)	Os (%)
<b>B.160.45</b>	4,71±0,04	52,56	47,44	4,24±0,26	86,50	13,50	1,64±0,27	76,88	23,12	0,04±0,00		
<b>B.160.90</b>	12,25±0,09	35,40	64,60	2,95±0,41	100	0,00	2,34±0,02	87,49	12,51	0,09±0,00		
<b>B.160.120</b>	9,54±0,24	40,26	59,74	0,99±0,38	100	0,00	2,88±1,25	82,02	17,98	0,10±0,00		
<b>B.180.25</b>	6,74±0,14	26,34	73,66	1,54±0,21	100	0,00	2,14±0,23	69,26	30,74	0,06±0,01		
<b>B.180.45</b>	11,85±0,11	42,14	57,86	2,01±0,21	100	0,00	2,66±0,51	100	0,00	0,10±0,01		
<b>B.180.90</b>	10,71±0,15	61,51	38,49	1,93±0,28	100	0,00	0,07±0,00	100	0,00	0,17±0,00		
<b>B.200.20</b>	10,62±0,37	36,64	63,36	1,89±0,14	100	0,00	2,41±0,10	81,58	18,42	0,14±0,00		
<b>B.200.40</b>	12,18±0,33	52,36	47,64	2,63±0,13	56,55	43,45	3,60±0,18	57,52	42,48	0,24±0,01		
<b>B.200.50</b>	9,82±0,23	56,50	43,50	2,03±1,19	81,31	18,69	2,57±1,00	63,29	36,71	0,27±0,00		

**Tabla D. 2** Concentración y distribución de xilosa arabinosa, glucosa y furfural en el licor hidrolizado para el raquis de palma y pergamino de café.

RAQUIS DE PALMA												
	XILOSA			ARABINOSA			GLUCOSA			FURFURAL [g/L]		
	Concentración [g/L]	MOs (%)	Os (%)	Concentración [g/L]	MOs (%)	Os (%)	Concentración [g/L]	MOs (%)	Os (%)	Concentración [g/L]	MOs (%)	Os (%)
R.160.45	2,51±0,10	20,051	79,95	1,73±0,10	27,82	72,18	0,84±0,08	8,37	91,63	0,06±0,01		
R.160.90	5,55±0,05	18,741	81,26	1,70±0,05	36,28	63,72	1,06±0,17	38,54	61,46	0,11±0,00		
R.160.120	7,85±1,51	19,419	80,58	2,48±0,30	35,61	64,39	1,37±0,16	34,09	65,91	0,15±0,01		
R.180.25	5,48±0,13	10,972	89,03	1,50±0,01	35,26	64,74	1,34±0,14	18,10	81,90	0,06±0,00		
R.180.45	9,65±2,79	13,094	86,91	2,36±0,82	34,99	65,01	1,50±0,14	33,39	66,61	0,13±0,03		
R.180.90	8,95±0,16	16,593	83,41	1,67±0,02	69,03	30,97	1,54±0,07	60,53	39,47	0,15±0,01		
R.200.20	6,95±0,10	9,625	90,38	1,92±0,20	31,06	68,94	1,50±0,15	4,68	95,32	0,15±0,00		
R.200.40	9,46±0,19	15,603	84,40	1,68±0,14	106,50	0,11	1,43±0,08	73,59	26,41	0,24±0,00		
R.200.50	5,80±1,29	21,250	78,75	2,56±0,06	45,71	54,29	1,19±0,04	54,71	45,29	0,29±0,00		

PERGAMINO DE CAFÉ												
	XILOSA			ARABINOSA			GLUCOSA			FURFURAL [g/L]		
	Concentración [g/L]	MOs (%)	Os (%)	Concentración [g/L]	MOs (%)	Os (%)	Concentración [g/L]	MOs (%)	Os (%)	Concentración [g/L]	MOs (%)	Os (%)
P.160.45	3,36±0,03	15,58	84,42	0,69±0,10	100	0,00	0,38±0,10	18,63	81,37	0,06±0,00		
P.160.90	8,85±0,74	12,95	87,05	0,90±0,01	89	11,47	0,57±0,00	79,23	20,77	0,10±0,00		
P.160.120	13,02±0,13	12,94	87,06	2,00±0,01	48	51,97	0,92±0,21	72,37	27,63	0,11±0,00		
P.180.25	9,50±0,11	8,01	91,99	0,83±0,04	83	17,15	0,47±0,02	71,66	28,34	0,03±0,00		
P.180.45	13,22±0,21	23,74	76,26	0,71±0,06	100	0,00	0,92±0,02	88,26	11,74	0,06±0,00		
P.180.90	12,40±1,75	51,27	48,73	0,90±0,01	100	0,00	0,78±0,08	100	0,00	0,15±0,00		
P.200.20	14,63±0,12	34,93	65,07	1,08±0,09	100	0,00	0,56±0,10	100	0,00	0,06±0,00		
P.200.40	8,31±0,12	57,88	42,12	0,69±0,12	100	0,00	0,49±0,07	100	0,00	0,20±0,00		
P.200.50	6,99±0,84	61,62	38,38	0,62±0,18	100	0,00	0,61±0,03	11,40	88,60	0,24±0,01		

## Anexo E. Modelo cinético.

### Anexo E. 1 Código de programación en MATLAB.

#### Optimización

```
clear all
clc
format short
lb=ones(3,1);
lb(1)=0;
lb(2) =0;
lb(3) =0;

ub=ones(3,1);
ub(1)=0.99;
ub(2) =0.99;
ub(3) =0.99;

X0(1)=0.009;
X0(2) =0.0099;
X0(3) =0.0089;

[x,resnorm] = lsqnonlin(@Mod2funcionfun180,X0,lb,ub);
Mod2funcion180( x )
```

#### Desarrollo del modelo cinético

```
format long
%%%% Valores a optimizar, K0i, Eai.
k1=X0(1);
k2 =X0(2);
k3 =X0(3);
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Datose=xlsread('MODELO2','ModeloP200','V6:z12');%llamo los valores
experimentales del Excel
Datosexpe=Datose';

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%% VALORES INICIALES
CH0=Datosexpe(2,1);% Valor inicial para la composición de Hemicelulosa en
el sólido
CO= Datosexpe(3,1);% Valor inicial para composición de oligómeros en el
sólido
CA= Datosexpe(4,1);% valor inicial de Azúcares en el sólido
```

```

%CF= Datosexpe(6,1);
CF= Datosexpe(5,1);% valor inicial de Furfural en el sólido
CH=CH0;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%
%%
R=0.008314;% 'Constante R [Kj/mol*°C];
%%
%%
to=Datosexpe(1,1);
t=to;
%%
%%-----Tamaño de paso
h=5;%%-----
tfinal=Datosexpe(1,7);
M=(tfinal-to)/h;
N=M+1;
%%
for i=1:1:N
%%
%%----- SISTT. ECUACIONES DIFERENCIALES
%CH
CH=CH0*exp(-k1*t);
%CO
CO=CH0*(k1/(k2-k1))*((exp(-k1*t))-exp(-k2*t));
%CA
CA=(CH0*(k2*k1/((k2-k1)*(k3-k1)))*((exp(-k1*t))-exp(-k3*t)))-
(CH0*(k2*k1/((k2-k1)*(k3-k2)))*((exp(-k2*t))-exp(-k3*t)));
%CF
CF=100-CA-CO-CH;

C(1,i)=CH;
C(2,i)=CO;
C(3,i)=CA;
C(4,i)=CF;

Tiempo(1,i)=h*i + (to-h);
t=(h*i) + to;
end
%%
% Cálculo de los valores a ingresar a la función Objetivo
%% Los tiempos experimentales no son
%% equidistantes, por lo tanto se realiza el proceso a seguir

Ti=Datosexpe(1,:);
Texpp=(Ti') ./h;
Texp=((Texpp)-(Ti(1) ./h))+1;
[mm,nn]=size(Ti);
Tt1=zeros(4,nn);
for i=1:1:nn
Tt1(:,i)=C(:,(Texp(i)));
end
%Llenando la función objetivo
Tel=Datosexpe(2:5,:);

```

```

[m,n] = size(Tel);
sumi=0;
F=(zeros(m,n));
% _____ FUNCIÓN OBJETIVO _____
for i=1:m
    for j=1:n
        F(i,j)=(((Tt1(i,j)-Tel(i,j))));
    end
end
u=[F];
disp(u);
Dexpe=Tel;
Dteo=C;
plot(Tiempo,Dteo,'-',Ti,Dexpe,'o');
legend('H','O','A','F','Hexp','Oexp','Aexp','Fexp');
legend('Location','northeastoutside');
xlabel('t');
ylabel('Ci');
disp('k1=')
disp(X0(1))
disp('k2=')
disp(X0(2))
disp('k3=')
disp(X0(3))
XXf=Tt1(4,:);
YYf=Tel(4,:);
RRf=corrcoef(XXf,YYf)
XXa=Tt1(3,:);
YYa=Tel(3,:);
RRa=corrcoef(XXa,YYa)
XXo=Tt1(2,:);
YYo=Tel(2,:);
RRo=corrcoef(XXo,YYo)
XXH=Tt1(1,:);
YYH=Tel(1,:);
RRH=corrcoef(XXH,YYH)
XX=Tt1;
YY=Tel;
RRTotal=corrcoef(XX,YY)
End

```

## Anexo E. 2 Tratamiento de datos

Los datos que se usaron en el modelo fueron calculados a partir de los datos experimentales y de acuerdo con las ecuaciones que se encuentran a continuación.

$$F_i = \frac{Ct_i - MT_i}{MI} \times 100 \quad (\text{E.2. 1})$$

$$CH = \frac{\sum CF_i}{\sum Ct_i} \times 100 \quad (\text{E.2. 2})$$

$$O_i = \frac{CO_i}{MI} \times 100 \quad (\text{E.2. 3})$$

$$CXOs = \frac{\sum O_i}{\sum Ctg_i} \times 100 \quad (\text{E.2. 4})$$

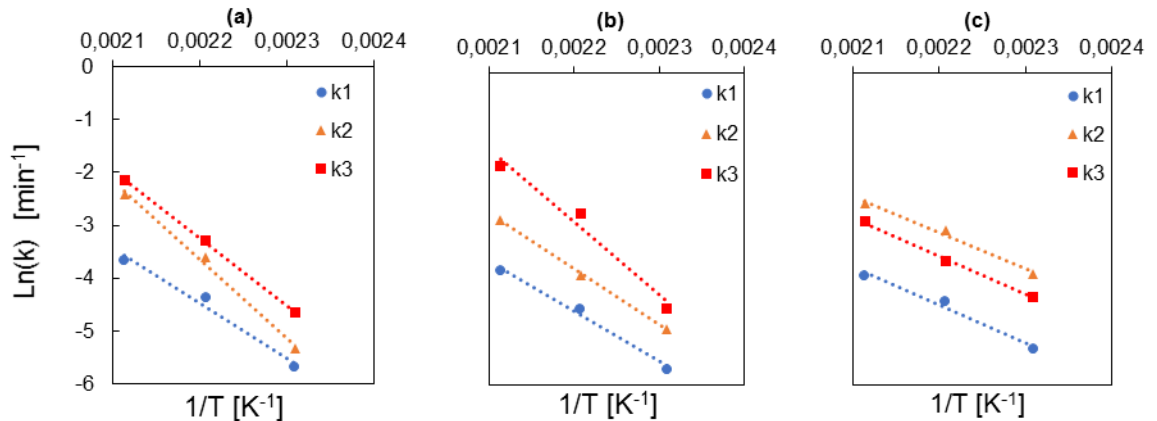
$$M_i = \frac{MN_i}{MI} \times 100 \quad (\text{E.2. 5})$$

$$CM = \frac{\sum M_i}{\sum Ctg_i} \times 100 \quad (\text{E.2. 6})$$

$$Fur = \frac{FurMon}{MI} \times 100 \quad (\text{E.2. 7})$$

$$CF = \frac{FurMon}{\sum Ctg_i} \times 100 \quad (\text{E.2. 8})$$

**Figura E. 1** Dependencia de los parámetros cinéticos con la temperatura según Arrhenius: (a) Pergamino de café, (b) Raquis de palma, (c) Bagazo de caña

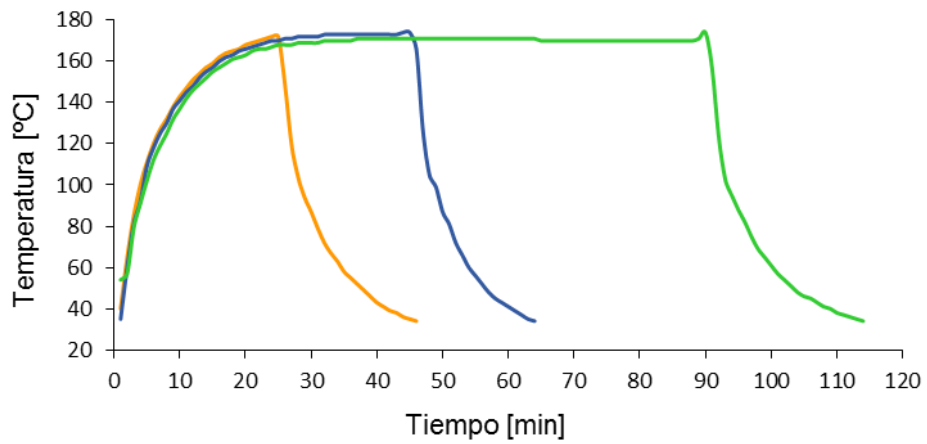


**Tabla E. 1** Parámetros cinéticos y porcentaje de recuperación para la hidrólisis de distintos residuos lignocelulósicos.

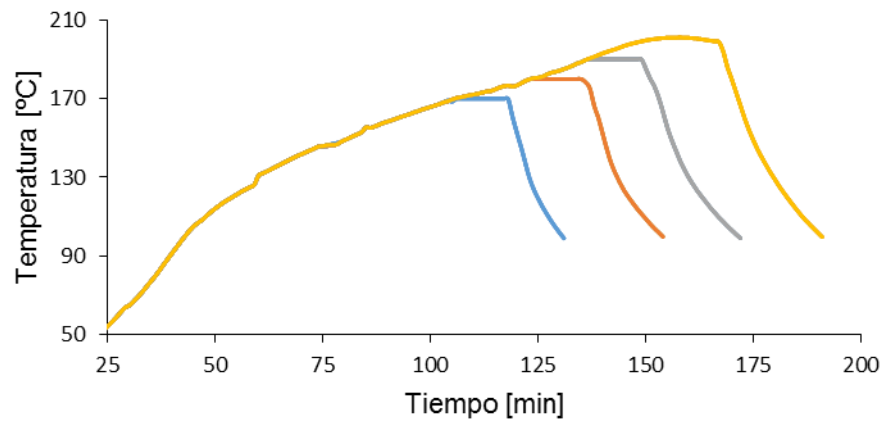
Referencia	Biomasa	Parámetros cinéticos		Producto	% Recuperación
		Lnk0j [k0 min-1]	Eaj [kJ mol-1]		
[10]	Bagazo de sorgo dulce	12,1 - 15,07	14,5 - 60,7	Xilosa	60
[16]	Cáscara de almendra	22,2 - 61,17	95,8 - 298,9	XOs	42 - 63
[25]	Mazorca	23,7 - 32,1	104 - 130	XOs	52,6 - 68,9
[26]	Madera de pino	23,8 - 39,8	78,4 - 158	Furfural	80
[27]	Biomasa lignocelulósica	14,18 - 61,41	65,1 - 251,7	XOs	58
[28]	Paja de centeno	30,2 - 59,1	126,7 - 244,3	XOs	69,2
[29]	Bagazo de Caña	29,05 - 34,97	138,3 - 143,1	XOs	61,7
[30]	Madera meranti	k [0,00842 - 0,16258] 1/min		Xilosa	89
[31]	Annona cherimola	4,29 - 13,4	16,48 - 56,36	Oligómeros	74,5
[32]	Madera maple	20,9 - 28,7	93 - 117	XOs	75
[33]	Bagazo de Cerveza	25,5 - 31,3	106 - 124	XOs	53 - 61

## Anexo F. Perfiles de temperatura

**Anexo F. 1** Perfil de temperatura para experimentos a temperatura de 180°C para tiempos de 25 min (■); 60 min (■) y 90 min (■) en el micro-reactor



**Figura F. 2** Perfil de temperatura a 170°C (■), 180°C (■), 190°C (■) y 200°C (■) en el reactor Parr 4848



## Anexo G. Resultados Reactor Parr y factor de severidad

**Tabla G. 1** Concentraciones obtenidas en el Reactor Parr

Muestra	MOs [g/L]	XOs [g/L]	Furfural [g/L]	Masa Extraída [%P/P]	% Hemicelulosa [g MOsT / g Masa Extraída]*100
RP.P.170.30	4,68±0,38	9,33±0,44	0,14±0,01	39,94±1,91	28,06 ± 2,08
RP.P.180.30	5,12±0,38	7,03±0,44	0,18±0,01	32,07±1,91	30,3 ± 2,08
RP.P.190.30	5,66±0,38	2,25±0,44	0,20±0,01	38,88±1,91	16,26 ± 2,08
RP.P.200.30	3,59±0,38	0,00±0,00	0,22±0,01	28,88±1,91	9,93 ± 2,08

**Anexo G. 1.** Ecuaciones para el cálculo del factor de severidad para perfiles de temperatura no isotérmicos e isotérmicos.

$$R = \int \frac{T(t) - T_{ref}}{w} dt \quad (G. 1)$$

$$R = \int \frac{T - T_{ref}}{w} dt \quad (G. 2)$$

\*Para perfil no isotérmico (G. 1) para perfil isotérmico (G. 2) donde  $T(t)$  es el perfil de temperatura,  $T_{ref}$  es la temperatura de referencia y  $w$  es un parámetro cinético empírico [41]

**Tabla G. 2.** Valores del factor de severidad para el reactor Parr 4848 y el micro-reactor

Muestra	Factor de severidad ln (Ro)
RP.P.170.30	3,29
RP.P.180.30	3,31
RP.P.190.30	3,35
RP.P.200.30	3,39

MR.P.160.30	3,24
MR.P.180.30	3,83
MR.P.200.30	4,42

\*RP (Reactor Parr 4848) \*MR (Micro-reactor)