

Caracterización de oligosacáridos y evaluación de alternativas de purificación

María Angélica Hernández Grimaldos

Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniera Química

Directora

Debora Alcida Nabarlatz

Ph.D. in Chemical and Process Engineering

Codirector

Rolando Andrés Acosta Fernández

M.Sc. en Ingeniería Química

**Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga**

2019

A mis padres quienes han estado en todo momento a mi lado, apoyándome y motivándome para salir adelante con mi carrera universitaria y con todas las metas que me propongo en la vida. Son mi ejemplo de vida y mi motor cada día.

De manera especial a mi hermana, Andrea, quien siempre está sacándome una sonrisa y recordándome que vale la pena todo el sacrificio que he realizado en estos cinco años. Por ella me esfuerzo para ser un buen modelo a seguir.

A la persona que ha sido mi polo a tierra, como él dice, durante más de tres años. Día a día me llena de alegría, ánimo y amor. Gracias a Alejo he sacado muchos proyectos adelante, especialmente, este trabajo de grado. Aún a la distancia me acompaña y me da palabras de aliento.

A mis amigos de colegio y universidad que han sido pieza clave en mi crecimiento personal y profesional. Me han brindado sus consejos, regaños, alegrías y su incondicional amistad.

Por último, y más importante, dedico este logro a Dios como acto de agradecimiento por todas y cada una de las bendiciones que me ha dado durante mi vida. Nunca me ha desamparado, incluso cuando no veía la luz con la tesis, estuvo dándome fuerzas para seguir trabajando y asumir con toda la energía los problemas e inconvenientes que se presentaron.

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander, mi Alma Mater, por la oportunidad que me brindó en mi crecimiento profesional y personal, con una excelente formación integral y de alta calidad.

A la Ph.D. Débora Nabarlatz, excelente profesora, investigadora y mujer, llena de virtudes dignas de admirar. Agradezco por su paciencia y sus consejos durante más de un año. Esto, sumado a su conocimiento y experiencia, que permitió el cumplimiento oportuno y óptimo del presente trabajo de grado.

Al M.Sc. Rolando Acosta, excelente investigador que acompañó y asesoró el desarrollo del proyecto.

Al grupo de Investigación INTERFASE-UIS por su colaboración y aporte de instalaciones, conocimientos y asesoría durante todo el proyecto. Resalto en gran medida la calidad humana de los miembros de este grupo, profesores y estudiantes, que en todo momento acompañaron el proceso e hicieron su aporte mediante saberes técnico-científicos y consejos.

Al grupo de Investigación CICTA-UIS por su gran colaboración representada en préstamo de equipos y protocolos fundamentales para la continuidad del proyecto.

A los técnicos de laboratorio del campus central UIS que siempre estuvieron con total disposición para cualquier inconveniente que se presentó durante el tiempo de ejecución del trabajo de grado. Es de admirar su paciencia y entrega total a su trabajo.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	13
1. Antecedentes	14
1.1. Generación de bagazo de caña panelero	14
1.2. Extracción de XOs del bagazo de caña	14
1.3. Métodos de purificación	16
1.3.1. Adsorción con Carbón Activado.	16
1.3.2. Resinas de intercambio iónico.....	17
1.4. Cinética de adsorción de polifenoles.	17
1.5. Equilibrio de adsorción de polifenoles.	18
1.6. Curvas de ruptura.....	18
1.7. Montaje de sistema en continuo	19
2. Metodología	19
2.1. Materia prima	19
2.1. Extracción de oligosacáridos	20
2.2. Purificación del hidrolizado en modo batch	21
2.2.1. Pruebas con carbón activado	21
2.2.2. Pruebas con resinas de intercambio iónico.....	22
2.3. Purificación del hidrolizado en modo continuo.....	23

2.4.	Métodos de cuantificación.....	24
2.4.1.	Caracterización del hidrolizado de bagazo de caña.....	24
2.4.2.	Cuantificación de polifenoles y color.....	25
3.	Resultados	26
3.1.	Cuantificación de xilooligosacáridos.....	26
3.2.	Evaluación de los métodos de purificación en modo batch.....	27
3.2.1.	Adsorción con carbón activado	27
3.2.2.	Intercambio iónico mediante resinas	30
3.2.3.	Resumen modo batch	34
3.3.	Evaluación de los métodos de purificación en modo continuo	34
3.3.1.	Evaluación parámetros del montaje en modo continuo.....	34
3.3.2.	Remoción de color.....	36
3.3.3.	Remoción de polifenoles	36
4.	Conclusiones	39
5.	Recomendaciones	39
	Referencias bibliográficas.....	41
	Apéndices.....	52

Lista de Figuras

Figura 1. Proceso de obtención de bagazo de caña de panela. Tomado de [19]	15
Figura 2. Esquema general de la metodología.....	20
Figura 3. Esquema montaje de purificación en modo continuo.	24
Figura 4. Porcentaje de remoción de color del hidrolizado liofilizado en contacto con carbón activado (CA) en modo batch a 250 rpm. a) Relaciones de carbón activado-hidrolizado (10, 15, 20, 25 y 30 mg CA/mL hidrolizado) durante 24 h de contacto. b) Efecto del tiempo de contacto (min) con relación constante de 20 mg CA/mL hidrolizado.	28
Figura 5. Cantidad de polifenoles adsorbidos por gramo de carbón activado (CA experimental) en función del tiempo, ajustado al modelo pseudo-primer orden (CA teórico). Relación constante 20 g CA L ⁻¹ , agitación 250 rpm.....	29
Figura 6 Porcentaje de remoción de color del hidrolizado liofilizado en contacto con resina catiónica (RC) en modo batch a 250 rpm. a) Relaciones de RC-hidrolizado (1:40, 1:30, 1:20, 1:10 mL RC/mL hidrolizado) a 25 min de contacto. b) Efecto del tiempo de contacto (min) para relación constante de 1:10 mL RC/mL hidrolizado.....	31
Figura 7. Porcentaje de remoción de color del hidrolizado liofilizado en contacto con resina aniónica (RA) en batch. a) Relaciones de RA-hidrolizado (1:10, 1:7, 1:5, 1:4 mL RA/mL hidrolizado) a 25 min de contacto. b) Efecto del tiempo de contacto (min) para relación constante de 1:4 mL RC/mL hidrolizado.	32
Figura 8. Cantidad de polifenoles removidos mediante resinas de intercambio iónico a temperatura ambiente y agitación 250 rpm, en función del tiempo, ajustándose al modelo de	

pseudo-primer orden. Relación 1:10 (mL/mL) resina catiónica (RC) y 1:4 (mL/mL) resina aniónica (RA). 33

Figura 10. Porcentaje de remoción de color en el tiempo, estado continuo. a) Carbón activado en columna, flujo volumétrico de $1.06 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$. b) Resina catiónica (RC) en columna, flujo volumétrico $3.2 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ y resina aniónica (RA), flujo volumétrico $0.64 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ 35

Figura 11. Curvas de ruptura para la remoción de polifenoles. (CA) Carbón activado, flujo volumétrico de $1.06 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$. (RC) Resina catiónica, flujo volumétrico $3.2 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ y (RA) resina aniónica, flujo volumétrico $0.64 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ 36

Lista de Apéndices

Apéndice A. Estado del Arte de los compuestos presentes en el hidrolizado de biomاسas residuales obtenidos por autohidrólisis.....	52
Apéndice B. Estado del arte de purificación con carbón activado	53
Apéndice C. Estado del arte de purificación con resinas de intercambio iónico	54
Apéndice D. Rampa de Calentamiento y Enfriamiento del Reactor	56
Apéndice E. Protocolo polifenoles totales	57
Apéndice F. Curva de calibración para la cuantificación de compuestos fenólicos totales	60
Apéndice G. Curvas de calibración HPLC	61
Apéndice H. Parámetros de cinética y equilibrio de adsorción.	63
Apéndice I. Isotermas de Langmuir linealizadas.	64

Resumen

Título: Caracterización de oligosacáridos crudos y evaluación de alternativas de purificación.

Autor: María Angélica Hernández Grimaldos

Palabras clave: Hidrolizado hemicelulósico, bagazo de caña, xilooligosacáridos, carbón activado, resinas intercambio iónico, modelo pseudo-primer orden, isoterma Langmuir.

Descripción: En el presente trabajo se extrajeron xilooligosacáridos (XOs) mediante autohidrólisis de bagazo proveniente de la caña de panela, uno de los productos agrícolas más representativos en las cadenas productivas de Colombia. Los XOs se concentraron por rotoevaporación y se liofilizaron para retirar la humedad y parte de los compuestos de degradación de la lignina, principalmente, furfural y HMF. El objetivo del trabajo fue evaluar, de manera independiente, alternativas de purificación mediante adsorción con carbón activado, resina catiónica y resina aniónica, en modo batch y continuo, con el fin de remover específicamente color y contenido de polifenoles. La cinética de adsorción se estableció mediante el modelo de pseudo-primer orden, ajustándose favorablemente a los tres métodos. Adicionalmente, para cada método de purificación se determinó que la relación óptima fue 20 mg de carbón activado /mL de hidrolizado, 1:10 mL resina catiónica/mL hidrolizado y 1:4 mL resina aniónica/mL hidrolizado, siendo esta última la que presentó mayor porcentaje de remoción de color y contenido de polifenoles, obteniendo mejores resultados en el proceso continuo que en modo batch.

*Trabajo de grado

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

Director: Ph.D Debora Alcida Nabarlatz, Co- Director: M.Sc. Rolando Andrés Acosta F.

Abstract

Title: Characterization of oligosaccharides and evaluation of purification alternatives.

Author: María Angélica Hernández Grimaldos

Keywords: Hemicellulosic hydrolyzate, cane bagasse, xylooligosaccharides, activated carbon, ion exchange resins, pseudo-first order model, Langmuir isotherm.

Description: in the present work, xylooligosaccharides (XOs) were extracted by selfhydrolysis of bagasse from the cane of panela, one of the most representative agricultural products in the productive chains of Colombia. The XOs were concentrated by rotoevaporation and lyophilized to remove moisture and part of the degradation compounds of lignin, mainly furfural and HMF. The objective of the work was to evaluate, independently, purification alternatives by means of adsorption with activated carbon, cationic resin and anionic resin, in batch and continuous mode, to specifically remove color and polyphenol content. The adsorption kinetics was established by the pseudo-first order model, adjusting favorably. Additionally, for each purification method it was determined that the optimal ratio was 20 mg of activated carbon / mL of hydrolyzate, 1:10 mL of cationic resin / mL hydrolyzed and 1: 4 mL of anionic resin / mL hydrolyzed, the latter being the one that presented greater percentage of removal of color and polyphenol content, obtaining better results in the continuous process than in batch mode.

* Bachelor thesis

**Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Chemical Engineering.Director: Ph.D Debora Alcida Nabarlantz, Co- Director: M.Sc. Rolando Andrés Acosta F.

Introducción

Los xilooligosacáridos (XOs) son oligosacáridos obtenidos a partir de la hemicelulosa de biomasa residual [1], los cuales son objeto de interés debido a sus diversas aplicaciones en la preparación de oligosacáridos prebióticos [2], su actividad inmunoestimuladora [3], entre otras. Una importante fuente de XOs es el bagazo de caña panelera [4] (residuo sólido de la industria de azúcar y panela), la cual está compuesto por celulosa, lignina, y hemicelulosa, siendo esta última la que concentra los XOs [5]. La extracción de la hemicelulosa se realiza por diferentes métodos, pero se resalta la autohidrólisis debido a su alta eficiencia y bajo costo en comparación con otras tecnologías [6]. Los productos derivados de la lignina, provenientes del tratamiento hidrotérmico, corresponden la fracción más grande de las impurezas asociadas a los xilooligosacáridos [7], siendo compuestas principalmente por polifenoles y aromáticos [8], además de hidroximetilfurfural (HMF) y furfural [9] [10], por lo que deben ser eliminados de la mezcla de XOs [11]. No obstante, las investigaciones que abordan la remoción de impurezas de los XOs provenientes del hidrolizado del bagazo de caña panelera son limitadas.

Teniendo en cuenta lo anterior, el objetivo del presente trabajo es producir xilooligosacáridos crudos a partir de bagazo de caña panelera y evaluar diversas alternativas de purificación involucrando adsorción con carbón activado y resinas de intercambio iónico en proceso batch y continuo, con el fin de obtener una mezcla de XOs libres de polifenoles y color.

1. Antecedentes

1.1. Generación de bagazo de caña panelero

Colombia es un país agroindustrial caracterizado, en gran medida, por la producción de la caña de azúcar panelera, actividad agrícola que se extiende por todo el suroccidente del país [12]. Para el 2017, se generaron más de 6,5 millones de toneladas de bagazo de caña en Colombia [13], lo que quiere decir que por cada tonelada de caña producida al año, se producen 3,75 ton/año de bagazo [14]. El departamento de Santander, específicamente, la producción de caña panelera se da en forma artesanal (Ver Figura 1), de manera que el residuo de la caña es quemado para ser utilizado como combustible [15]. De modo indirecto, la quema del bagazo está causando un efecto nocivo en la población [16], pues genera material particulado afectando a la salud de la población adyacente [17]. Ante esta problemática, el bagazo de caña panelera podría aprovecharse en procesos biotecnológicos, convirtiéndose en una alternativa atractiva, ya que es abundante, renovable y de bajo costo; sin mencionar que, a partir de este residuo, pueden obtenerse los XOs que se encuentran en la pared celular de los materiales lignocelulósicos [18].

1.2. Extracción de XOs del bagazo de caña

Los xilooligosacáridos, moléculas constituidas por la unión de dos o más monómeros mediante enlaces glicosídicos covalentes [19], están situados en la hemicelulosa [20]. Para su

extracción, se destaca la autohidrólisis, proceso que degrada el material lignocelulósico mediante la acción del

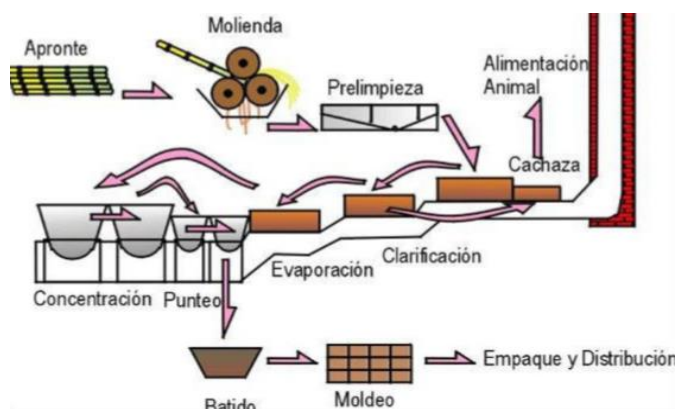


Figura 1. Proceso de obtención de bagazo de caña de panela. Tomado de [15]

agua como solvente a altas temperaturas [21], logrando la despolimerización hidrolítica de la hemicelulosa hasta convertirla en oligosacáridos de alto peso molecular y en reacciones subsiguientes, en oligosacáridos de cadena corta, monosacáridos y productos indeseados [3] [22], siendo este un método de alta eficiencia, impacto ambiental negativo mínimo y bajo costo en comparación con otras tecnologías [6].

Como punto de partida para el presente trabajo, se tienen en cuenta las condiciones de operación del proceso de autohidrólisis determinadas previamente por el grupo de investigación INTERFASE-UIS. De esta manera, la obtención del hidrolizado de bagazo de caña fue evaluado por Sandoval et al. [23] en reactores de 50 ml con una relación PC/agua desionizada de 8 p/p, alcanzando una concentración de XO de $12,38 \text{ g L}^{-1}$, con una región entre 170°C y 200°C y un tiempo de 30 min como parámetros óptimos de operación [23].

En cuanto a estudios de caracterización de biomasa residual proveniente de la autohidrólisis de bagazo de caña, se han reportado concentraciones de xilosa desde 23 g L^{-1} [24] y 30 g L^{-1} [25]

en el licor crudo, hasta 125 g L⁻¹ de xilosa en licor concentrado [24]. Respecto a los productos indeseados del bagazo de caña, se resalta la presencia de 5,9 mg g⁻¹ de HMF (hidroximetilfurfural), 17,2 mg g⁻¹ de furfural [26] y 1,89 g L⁻¹ de ácido acético [27] (Ver Apéndice A).

1.3. Métodos de purificación

Dadas las diversas aplicaciones biotecnológicas de los XOs como su actividad inmunoestimulante [3] su efecto prebiótico en los alimentos [28], su uso como suplemento dietario para prevenir la diabetes [29], sus propiedades antioxidantes [30], entre otras, se hace necesario aumentar la pureza de los XOs. Para ello se deben remover compuestos indeseados como el HMF, furfural, polifenoles y agentes de color, cuya presencia se debe a compuestos fenólicos [31]. Por esta razón, se plantean variedad de propuestas de purificación para diversos tipos de biomazas residuales, siendo la adsorción de carbón activado y las resinas de intercambio iónico los que presentan mejores resultados [11], [24], [32], [33].

1.3.1. Adsorción con Carbón Activado. Para la recuperación de XOs mediante adsorción, Chen *et al.* [21] utilizó carbón activado en polvo en modo batch durante 60 min a 100 rpm, utilizando 20 %p/v de carbón/licor de *Miscanthus X giganteus*. Para otros tipos de biomazas residuales como cáscara de almendra en contacto con carbón activado durante 24 h a 2 rpm, se determinó 16,7 g carbón / L hidrolizado como la relación más óptima en comparación con las demás relaciones evaluadas [7]. Por otro lado, el uso de carbón activado al 3%p en contacto con bagazo de caña durante 60 minutos a 120 rpm removi6 un 97,3% fenol, 81 % de

furfural y 100% de HMF; mientras que la cantidad de ácido acético no se vio afectada por la adsorción del carbón [25]. De acuerdo con lo reportado por el grupo de investigación *INTERFASE-UIS* [34] la relación óptima fue 20 g CA L⁻¹ hidrolizado de pergamino de café (24h), removiendo 91.4% de furfural, 88,3% de compuestos fenólicos y recuperación de 91.2%p/p de XOS iniciales. (Ver tabla de referencias de purificación de carbón activado en el Apéndice B).

1.3.2. Resinas de intercambio iónico. En cuanto a las resinas de intercambio iónico, Chen *et al.* [35] señaló la eliminación de iones de sodio, metales pesados y ácidos grasos usando resina catiónica, a 10 g de resina por cada 100mL de solución para hidrolizado de *Miscanthus X giganteus* durante 24 h. Para la resina aniónica, se usó la misma relación, eliminando sustancias coloreadas atribuidas a compuestos fenólicos derivados de la lignina [35]. En cuanto al trabajo de Nápoles *et al.* [24] se logró una remoción de 99,7% de color, 80,9 % de ácido acético, 100 % de los grupos fenólicos para el bagazo de caña en modo continuo, usando primero resina catiónica y luego resina aniónica. Otro estudio de bagazo de caña en contacto con ambas resinas reportó una eliminación de 45,9%, entre compuestos furfural y ácidos grasos y 96% de ácido acético [25] (Ver detalles de resinas de intercambio iónico en Apéndice C).

1.4. Cinética de adsorción de polifenoles.

Otro aspecto que se tiene en cuenta para evaluar los métodos de purificación en modo batch es la cinética de adsorción, que se puede determinar mediante el modelo de pseudo-primer

orden, el cual relaciona la tasa de adsorción con la capacidad de adsorción [36]. Se puede presentar mediante la Ec (1)

$$q_t = q_e * (1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

donde q_e y q_t (mg g^{-1}) son las capacidades de adsorción en el equilibrio y en el tiempo t (min), respectivamente y k (min^{-1}) es la constante de velocidad del modelo.

1.5. Equilibrio de adsorción de polifenoles.

El equilibrio del proceso de adsorción se puede determinar mediante la isoterma de adsorción de Langmuir linealizada [37] [38]. A partir de este modelo se puede determinar la capacidad máxima de adsorción que se representa en la Ec. (2) para estado estacionario [39].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K * q_m} \quad (2)$$

Donde q_e (mg g^{-1}) es la cantidad de soluto removido por unidad de masa adsorbida, C_e (mgL^{-1}) es la concentración del adsorbible en equilibrio, q_m (mg g^{-1}) y K (L mg^{-1}) son las constantes de Langmuir asociadas a la capacidad y tasa de adsorción, respectivamente.

1.6. Curvas de ruptura

En cuanto al proceso en continuo, las dinámica de adsorción se determina mediante curvas de ruptura, que resultan de graficar la relación C/Co (mg polifenoles en el equilibrio/mg polifenoles iniciales) en función del tiempo [40]. Generalmente, esta gráfica tiene tendencia de “S” marcado por el punto de ruptura [41], el cual es el valor máximo en la concentración del adsorbible que se puede permitir a la salida de la columna [42].

1.7. Montaje de sistema en continuo

Para purificar oligómeros en modo continuo, la literatura indica que se han usado columnas de vidrio con flujo volumétrico de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ [24] [25], de plástico con flujo de 5 mL min^{-1} [43] y de metalcrlato con flujo de 6 mL min^{-1} [7], siendo el primer montaje el que reporta mayor remoción de polifenoles y furfural debido a las condiciones de operación. Respecto a las alturas de lecho, diferentes estudios señalan valores desde 1cm [44] [45] hasta 50 cm [24] y en la mayoría se concluye que, a mayor altura, mayor área superficial de adsorción [40] [42] [44]. Así mismo, se ha determinado que el incremento del radio interno aumenta el tiempo de servicio de la columna [45] y que el flujo volumétrico influye en la tasa de transferencia de masa y en la velocidad de adsorción, por ende su incremento satura más rápido el adsorbente [46] y disminuye la eficiencia de la columna.

2. Metodología

El desarrollo experimental se llevó a cabo de acuerdo con lo presentado en la Figura 2.

2.1. Materia prima

El bagazo de caña panelera fue recolectado en San Gil, Santander; secado a 105°C durante 24 horas [23] y triturado por medio de un molino de cuchillas con malla No.2. Se determinó 6,22%

de humedad y 1,69% de cenizas de acuerdo con el *Protocolo de análisis de material lignocelulósico* [47] [48].

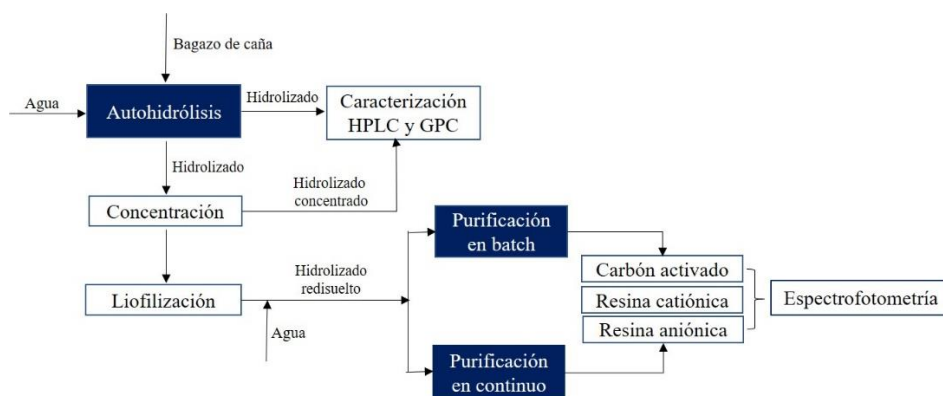


Figura 2. Esquema general de la metodología.

2.2. Extracción de oligosacáridos

Los xilooligosacáridos se obtuvieron mediante autohidrólisis, usando un reactor Parr serie 4848, de acero inoxidable y con volumen de 1 gal, en el cual se cargaron 270 g bagazo de caña molido y 2160 mL de agua destilada. En el proceso de tratamiento hidrotérmico se usó una rampa de calentamiento de 1,3 °C/min hasta llegar a 180 °C, para posteriormente enfriarlo rápidamente con agua hasta temperatura ambiente para detener la reacción (ver Apéndice E). El hidrolizado obtenido se filtró con un filtro de tela, donde el residuo sólido remanente se lavó, secó y almacenó herméticamente. Posteriormente el licor (sin sólidos) se centrifugó a 6000 rpm durante 15 min y nuevamente se filtró con filtro de papel cualitativo al vacío para la eliminación completa de las partículas finas. Una muestra del hidrolizado se filtró con filtro de jeringa

(tamaño de poro 0,22 μm) y se almacenó en viales de 2 mL para ser analizado por HPLC. El licor restante se concentró, alcanzando un factor de concentración de 1:4 (mL hidrolizado:mL agua), por medio de un rotoevaporador Hei-VAP Value Heidolph a 150 mbar y temperatura de 45 ± 5 °C. Posteriormente, el hidrolizado concentrado se congeló y se secó en un liofilizador Labconco FreeZone Plus 12L durante 72 horas. Se determinó el porcentaje de cenizas y humedad del liofilizado siguiendo la metodología del *Protocolo de análisis de material lignocelulósico* [48].

2.3. Purificación del hidrolizado en modo batch

El presente trabajo se centró en la remoción de polifenoles y color, utilizando carbón activado y resinas de intercambio iónico. Para todos los casos, se usó una solución de hidrolizado de bagazo de caña liofilizado, diluido en agua destilada a una concentración de 50 g liofilizado L^{-1} solución. Para cada una de las pruebas se preparó la respectiva solución, manteniendo para todas la misma concentración de liofilizado.

2.3.1. Pruebas con carbón activado. Las pruebas se llevaron a cabo por duplicado en tubos de ensayo sellados para evitar contaminación, a temperatura ambiente y con agitación magnética constante de 250 rpm. La remoción de color se expresó sólo en porcentaje de remoción, mientras que los compuestos fenólicos se expresaron en porcentaje y mediante la cinética de adsorción (modelo pseudo-primer orden) y equilibrio de adsorción (isoterma de Langmuir linealizada).

Todas las muestras se prepararon con 4 mL de solución de hidrolizado liofilizado (diluido) en contacto con carbón activado granulado comercial (CA), previamente lavado y secado en una mufla a 300 °C durante tres horas. Se variaron las concentraciones de 10 a 30 mg CA/mL hidrolizado durante 24 h. Posteriormente, se evaluó la cinética de adsorción manteniendo constante la relación óptima tomando muestras cada diez minutos. Las muestras se centrifugaron a 3000 rpm y el sobrenadante fue almacenado a - 4°C para su posterior análisis.

2.3.2. Pruebas con resinas de intercambio iónico. Las pruebas con resinas de intercambio iónico también se llevaron a cabo por duplicado en tubos de ensayo sellados, a temperatura ambiente y con agitación magnética constante de 250 rpm. Inicialmente se usó resina catiónica fuerte (RC) (Lewatit S108 H; densidad 790 g L⁻¹) usando las relaciones (de menor a mayor cantidad de resina) 1:40; 1:30; 1:20 1:10 mL RC/ mL de hidrolizado liofilizado (concentración 50 g liofilizado/L solución) durante 25 min. Se evaluaron todas las concentraciones de polifenoles y porcentaje de remoción de color con resina catiónica para determinar la mejor relación y el tiempo óptimo. Posteriormente, se repitió el proceso de purificación mediante RC con la relación y el tiempo “óptimos”, esto para estabilizar el hidrolizado, evitando la formación de precipitados en el momento que se pone en contacto con resina aniónica [49]. De manera inmediata ese licor purificado con RC se puso en contacto con resina aniónica fuerte (RA) (Lewatit M800 OH; densidad 650 g L⁻¹), usando las relaciones 1:10, 1:7, 1:5, 1:4 (v/v) mL RA/ mL de hidrolizado liofilizado durante 25 min.

En ambos casos se tomaron muestras cada diez minutos durante una hora y el sobrenadante fue almacenado a - 4°C para su posterior análisis. Se calculó el porcentaje de remoción de color y

polifenoles y, por medio del modelo cinético de pseudo-primer orden y la isoterma de Langmuir linealizada, se determinó la capacidad máxima de intercambio iónico de las resinas.

2.4. Purificación del hidrolizado en modo continuo

Se toma como punto de partida la relación y tiempo de contacto óptimos determinados en batch para establecer los parámetros iniciales de operación en columna en cada etapa de purificación.

El montaje para las pruebas en continuo consistió en una columna de vidrio Pyrex de 12 cm de altura y 1,5 cm de diámetro, con un soporte inferior de lana de vidrio y relleno de esferas de vidrio de 0,3 cm de diámetro para garantizar un flujo homogéneo [44]. El flujo fue ascendente, para ello se usó una bomba sumergible de 4W y un recipiente de alimentación de 1 L de capacidad. El esquema del montaje se muestra en la Figura 3. Los métodos de purificación se realizaron de manera independiente y por duplicado, tomando muestras a la salida de la columna cada diez minutos durante una hora. Las muestras recolectadas fueron almacenadas a - 4°C para su posterior análisis. Para cada adsorbente se usó la misma columna, pero caudales de bomba diferentes (1,06 cm³ min⁻¹ para el carbón activado, 3,2 cm³ min⁻¹ para resina catiónica y 0,64 cm³ min⁻¹ para resina aniónica). De esta manera, con el caudal, el diámetro de la columna y el tiempo de residencia necesario (determinado en modo batch), se calculó la altura del lecho siguiendo las Ec (3), (4) y (5).

$$V = Q * t \quad (3)$$

$$A = \left(\frac{\text{Diámetro}}{2} \right)^2 * \pi \quad (4)$$

$$H = \frac{V}{A} \quad (5)$$

Donde V es volumen de columna (cm^3), Q es caudal de bomba ($\text{cm}^3\text{min}^{-1}$), t es tiempo de residencia (min), D es diámetro (m), A es área (m^2) y H es altura de lecho.

En cuanto a la remoción de color, se analizó en función del tiempo de servicio de la columna. Por su parte datos experimentales de concentración de polifenoles fueron analizados mediante curvas de ruptura para determinar el punto y tiempo de ruptura.

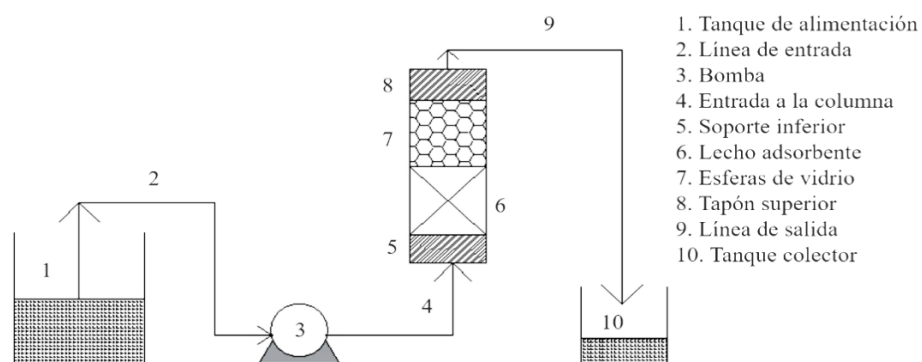


Figura 3. Esquema montaje de purificación en modo continuo.

2.5. Métodos de cuantificación

2.5.1. Caracterización del hidrolizado de bagazo de caña. Para cuantificar los oligosacáridos presentes en el hidrolizado, se requiere degradarlos a sus monómeros constituyentes, por ende, previo a la cromatografía, se realizó la poshidrólisis ácida [50]. Para este proceso se mezcló 1 mL de H_2SO_4 a 5 N con 5 mL de hidrolizado original en vasos precipitados que fueron llevados al autoclave durante 45 minutos manteniendo la temperatura constante a 120°C . El cálculo de la concentración de oligosacáridos se determinó por medio de la ecuación (6).

$$Os = M_{Sph} - Ms \quad (6)$$

Donde O_s (g L^{-1}) es la concentración de oligómeros presentes en el hidrolizado, M_{sph} (g L^{-1}) la concentración de monómeros de xilosa + monómeros de arabinosa cuantificados posterior a la poshidrólisis y M_s (g L^{-1}) la concentración de monómeros de xilosa + monómeros de arabinosa cuantificados en el hidrolizado inicial [51].

2.5.2. Cuantificación de polifenoles y color. Tanto el color, como los polifenoles fueron analizados para todas las muestras antes y después de cada etapa de purificación (en batch y continuo). La muestra inicial corresponde al hidrolizado liofilizado, diluido en agua destilada a una concentración de $50 \text{ g liofilizado L}^{-1}$ solución (Para la RA la muestra inicial corresponde al licor purificado con RC). Para la medición de absorbancia se utilizó un espectrofotómetro de microplacas Thermo Fisher Scientific Multiskan FC, facilitado por el grupo de Investigación *CICTA-UIS*.

2.5.2.1. Medición Polifenoles. Fueron determinados utilizando el *Protocolo para la medición de polifenoles totales*, basado en el método de Folin-Ciocalteu [25] (Ver Apéndice F). El contenido de polifenoles totales se midió a una longitud de onda de 765 nm y su concentración se determinó como $\text{mg polifenoles /mL hidrolizado liofilizado}$, mediante la curva de calibración utilizando como patrón ácido gálico (Ver Apéndice G). La concentración inicial de polifenoles correspondió a $2,50 \pm 0,62 \text{ g L}^{-1}$, promediando seis soluciones de liofilizado disuelto en agua destilada a una concentración de $50 \text{ g de liofilizado/ L de solución}$.

2.5.2.2. Medición Color. La determinación del color se basó en el método ICUMSA [32] y la norma colombiana NTC 5969 [52], ajustados a la metodología de la presente

investigación. De esta manera, el color se midió en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 420 nm y se reportó como un porcentaje de remoción, ya que no se cuenta con curva de calibración. Se tomó como punto de partida del color inicial del hidrolizado liofilizado, que correspondió a una absorbancia, en promedio, de $3,82 \pm 1,46$. Los porcentajes de remoción de color y polifenoles están dados por la ecuación (7).

$$\% \text{ Remoción} = \frac{C_{oi} - C_{eqi}}{C_{oi}} * 100 \quad (7)$$

Donde C_{oi} es la concentración inicial y C_{eqi} es la concentración a tiempo t.

3. Resultados

3.1. Cuantificación de xilooligosacáridos

La caracterización del hidrolizado de bagazo de caña crudo y concentrado a vacío se realizó mediante HPLC. La sumatoria de monosacáridos de xilosa y arabinosa representaron el total de xilooligosacáridos (XOs) [51], dando como resultado una concentración de 8,80 g de XOs L⁻¹ para el licor crudo y 32,71 g de XOs L⁻¹ hidrolizado para el licor concentrado por rotoevaporación. La concentración de XOs aumentó 3,71 veces, ya que se redujo cuatro veces el volumen de agua de la solución, resultado similar a lo reportado por Nápoles *et al.* [24] cuyo factor de concentración fue 6, evaporando a una temperatura de 65 ± 5 °C. Por su parte, la concentración de xilosa en el hidrolizado crudo correspondió a 3,08 g L⁻¹ y para el licor

concentrado fue de $8,54 \text{ g L}^{-1}$, aumentando tan solo 2,77 veces, valor menor al esperado lo cual es, probablemente, el resultado de una degradación de monómeros de xilosa a furfural [5].

Respecto al hidrolizado liofilizado (posterior a la rotoevaporación), su rendimiento fue de 22,24 %p/v (g de liofilizado/ mL de hidrolizado), con presencia de 6,6% de humedad y 1,9% de cenizas. Las muestras liofilizadas y pulverizadas contienen en su mayoría XOS, además de productos de monómeros, compuestos fenólicos, ácido acético, furfural, entre otros [7] [53].

3.2. Evaluación de los métodos de purificación en modo batch

Siguiendo la metodología, se puso en contacto el hidrolizado liofilizado de bagazo de caña (50 g liofilizado L^{-1} solución) con los tres adsorbentes. Los resultados se muestran a continuación.

3.2.1. Adsorción con carbón activado. En cuanto a remoción de color y polifenoles.

3.2.1.1. Remoción de color. En cuanto al carbón activado (CA), los resultados de eliminación de color del hidrolizado liofilizado en modo batch se muestran en la Figura 4. El aumento de la relación carbón-hidrolizado (10, 15, 20, 25 y 30 mg CA mL^{-1} hidrolizado, durante 24 horas) favoreció la remoción de color, como se observa en Figura 4a. El porcentaje máximo de remoción fue 26,12 %, correspondiente a la relación 20 mg CA/mL de hidrolizado, ajustándose a la relación establecida para el carbón activado en contacto con hidrolizado de pergamino de café [34]. Además, esta relación es cercana a la determinada para el carbón activado en contacto con hidrolizado de cáscara de arroz, 16.7 g CA / L hidrolizado [7].

Por otro lado, Figura 4b muestra el efecto porcentaje de remoción de color en función tiempo, manteniendo constante la relación 20 mg CA/mL de hidrolizado. Se observa que la tasa de remoción de color fue rápida durante los primeros 15 min, alcanzando un porcentaje de 23,48 % y, posteriormente, no se observó cambio significativo en la tasa de eliminación, manteniéndose en 22 %. Este comportamiento se dio porque al principio del proceso, las moléculas de soluto que dan color fueron adsorbidas por la superficie exterior de las partículas adsorbentes a una tasa de

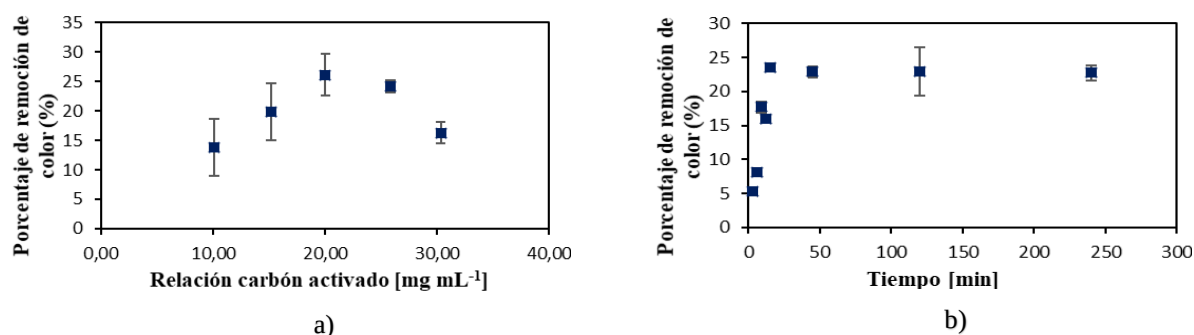


Figura 4. Porcentaje de remoción de color del hidrolizado liofilizado en contacto con carbón activado (CA) en modo batch a 250 rpm. a) Relaciones de carbón activado-hidrolizado (10, 15, 20, 25 y 30 mg CA/mL hidrolizado) durante 24 h de contacto. b) Efecto del tiempo de contacto (min) con relación constante de 20 mg CA/mL hidrolizado.

adsorción significativamente rápida. Cuando la adsorción de la superficie exterior alcanzó la saturación, las moléculas se difundieron a través de los poros del adsorbente hacia la superficie interior de la partícula de manera muy lenta [38].

Los resultados obtenidos en esta sección para carbón activado estuvieron 36 % y 40 % debajo de lo señalado por Nápoles et al. [24] y Ahmad & Hameed [38], respectivamente. Esta diferencia significativa puede ser el resultado del carbón activado en polvo usado por los investigadores, pues este presenta mayor microporosidad, favoreciendo la formación de la cobertura de monocapa en la interfaz externa de manera más eficiente, por lo tanto, la cinética de

adsorción es mayor [54] [55]. Además, influye la alta concentración inicial del hidrolizado, en comparación con los otros estudios [33].

3.2.1.2. Remoción de polifenoles. La capacidad máxima de adsorción del carbón activado se estudió mediante el modelo de pseudo-primer orden, y la isoterma de Langmuir linealizada. En cuanto a la cinética de adsorción, se evaluó la cantidad de polifenoles adsorbidos usando la relación constante de 20 mg CA/ mL hidrolizado liofilizado redissuelto (concentración 50 g L⁻¹), en función del tiempo, tal como se muestra en la Figura 5. La velocidad de eliminación de polifenoles fue rápida hasta los primeros quince minutos, luego, se mantuvo constante la

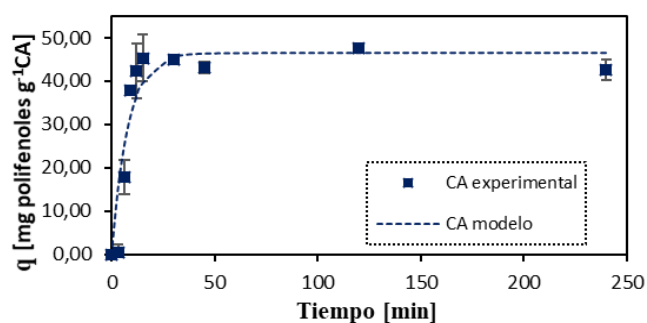


Figura 5. Cantidad de polifenoles adsorbidos por gramo de carbón activado (CA experimental) en función del tiempo, ajustado al modelo pseudo-primer orden (CA modelo). Relación constante 20 g CA L⁻¹, agitación 250 rpm.

concentración, alcanzando un equilibrio más allá del cual no hubo un aumento significativo en la velocidad de eliminación, lo cual indica el efecto de la difusión intra-particular. Los datos experimentales se ajustaron adecuadamente al modelo pseudo-primer orden, con un R² de 0,98, obteniéndose una capacidad máxima teórica de adsorción de 46,46 mg polifenoles/g CA, valor cercano al máximo experimental en quince minutos, 45,36 mg g⁻¹. En el Anexo H (Tabla H1) se muestran los valores de las constantes del modelo cinético y el coeficiente de regresión para el carbón activado. De acuerdo con estos resultados, se establece 15 min como el tiempo óptimo de

contacto entre el carbón activado y el hidrolizado para realizar la eliminación máxima posible de polifenoles.

Respecto al equilibrio de adsorción, los datos experimentales de eliminación de polifenoles para las relaciones 10, 15, 20, 25 y 30 g CA/ L hidrolizado durante 24 h de contacto, no se ajustaron al modelo de isoterma de Langmuir linealizado como se observa en la Figura I1 (Anexo I), ya que la capacidad máxima de adsorción teórica de polifenoles correspondió al valor de 8,503 mg polifenoles/g CA, con un R^2 de 0,67, por lo cual no es favorable este modelo.

Teniendo en cuenta lo anterior, se determinó 20 g CA L^{-1} hidrolizado durante 15 min como la relación y tiempo óptimos en modo batch tanto para eliminación de polifenoles como de color, ya que alcanzó los porcentajes más altos de remoción de estos compuestos indeseados.

3.2.2. Intercambio iónico mediante resinas. En cuanto a remoción de color y polifenoles.

3.2.2.1. Remoción de color. En la figura 6a se muestra la variación de relaciones (1:40; 1:30; 1:20 1:10; 1:8 mL RC por mL de hidrolizado liofilizado) para la resina catiónica durante 25 minutos de contacto, siendo 1:10 mL RC mL^{-1} de hidrolizado (relación con más RC) la que obtuvo mayor porcentaje de remoción, obteniendo un 22,32 %. Por su parte, la Figura 6b muestra la remoción de color en función del tiempo para la relación constante 1:10 mL RC mL^{-1} de hidrolizado. Omitiendo los 15 y 25 min (que presentaron fallas en la agitación, lo que afectó considerablemente el intercambio iónico [56]), se puede establecer que la reducción de color es constante en el tiempo. Diferentes estudios señalan un aumento progresivo al inicio del intercambio iónico y luego, una fase de equilibrio [57] [58], esto podría indicar que en la presente investigación la resina se agotó muy rápido con iones de la solución, por lo cual no

quedaron sitios libres para cargar más iones. De esta manera, se determinó como óptimo un tiempo de contacto de 5 min (relación de 1:10 mL RC mL⁻¹ de hidrolizado), que fue suficiente para remover un 41,46 % de color. Una vez determinadas las condiciones de operación con resina catiónica, se preparó una muestra purificada con esta resina, por duplicado, y puso en contacto con resina aniónica (RA) usando las relaciones 1:10, 1:7, 1:5, 1:4 mL RA / mL de hidrolizado liofilizado.

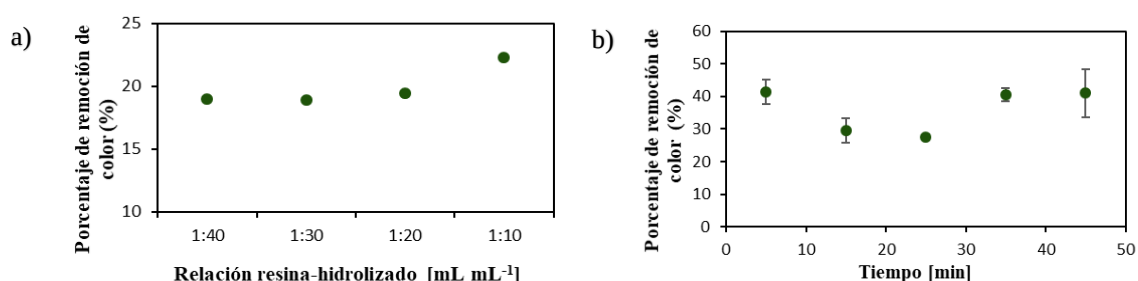


Figura 6. Porcentaje de remoción de color del hidrolizado liofilizado en contacto con resina catiónica (RC) en modo batch a 250 rpm. a) Relaciones de RC-hidrolizado (1:40, 1:30, 1:20, 1:10 mL RC/mL hidrolizado) a 25 min de contacto. b) Efecto del tiempo de contacto (min) para relación constante de 1:10 mL RC/mL hidrolizado.

Los porcentajes de remoción de color del hidrolizado en contacto con resina aniónica reportados en la Figura 7, se calcularon respecto al licor purificado con RC. En la Figura 7a se observa que el aumento de resina aniónica favorece el porcentaje remoción de color, llegando a 66,35 % con la relación 1:4 mL RA mL⁻¹ de hidrolizado. Porcentaje similar se observa en la Figura 7b, en la cual varía el tiempo manteniendo constante la relación 1:4 (mL de resina por mL de hidrolizado liofilizado). Igualmente, se observa que la remoción de color se mantiene constante en el tiempo, lo que indicaría un agotamiento rápido de la resina aniónica. No obstante, se determinó usar un tiempo de contacto de 25 min, cuyo valor es recomendado para la purificación del pergamino de café [34] .

De manera general para intercambio iónico, se resalta que la relación 1:10 mL RC mL⁻¹ de hidrolizado correspondió a lo reportado por autores como Guerrero [34] y Chen et al. [35]. Por el contrario, la relación resina aniónica-hidrolizado no coincidió con lo señalado en la literatura para biomazas residuales. Así mismo, los resultados del efecto de tiempo en la remoción de color, para ambas resinas, se ajusta a lo establecido por Guerrero [34], quien concluye que el tiempo de contacto no es una variable significativa en la modificación de la distribución por peso molecular de compuestos de degradación de carbohidratos.

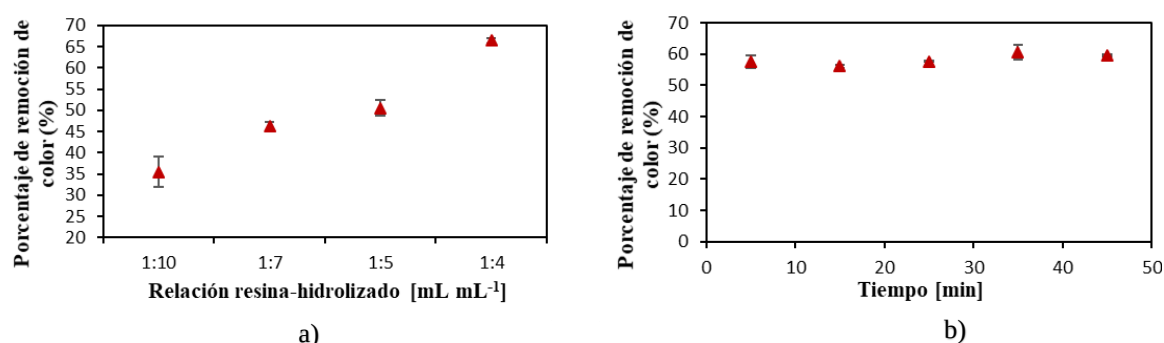


Figura 7. Porcentaje de remoción de color del hidrolizado liofilizado en contacto con resina aniónica (RA) en batch. a) Relaciones de RA-hidrolizado (1:10, 1:7, 1:5, 1:4 mL RA/mL hidrolizado) a 25 min de contacto. b) Efecto del tiempo de contacto (min) para relación constante de 1:4 mL RC/mL hidrolizado.

3.2.2.2. Remoción de polifenoles. La remoción de polifenoles en las resinas se analizó mediante la cinética del modelo pseudo-primer orden. En la Figura 8 se muestra la cinética de la resina catiónica (relación constante 1:10 mL RC mL⁻¹ de hidrolizado) y de la resina aniónica (relación constante 1:4 mL RA mL⁻¹ de hidrolizado, previamente purificada con RC). En ambos casos el intercambio de iones se da rápidamente, en menos de diez minutos, sufriendo la pérdida de sitios de intercambio activo y la rotura de los enlaces transversales de las resinas, disminuyendo su capacidad de intercambio. En la Figura 8 se observa que a los 5 min de contacto, la resina catiónica presentó una capacidad de adsorción de 5,84 mg polifenoles/g RC (valor constante en el tiempo), expresado en porcentaje de remoción equivale a 31,52 % (RC). No obstante, para la

resina aniónica fue favorable permanecer 25 min de contacto, ya que alcanzó una capacidad de adsorción de 17,91 mg polifenoles retirados/g RA, es decir, 76,15 % de remoción. Así pues, las capacidades máximas teóricas de adsorción para resina catiónica y aniónica son 5,48 y 18,02 mg polifenoles g^{-1} , respectivamente ($R^2=0,98$) (Ver tabla *H1* del Anexo H). Estos valores se acercan a los datos experimentales, por lo cual se puede determinar que el modelo pseudo-primer orden se ajusta adecuadamente a los resultados obtenidos.

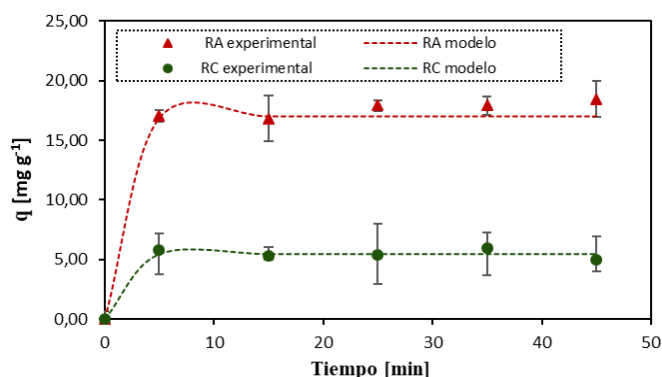


Figura 8. Cantidad de polifenoles removidos mediante resinas de intercambio iónico a temperatura ambiente y agitación 250 rpm, en función del tiempo, ajustándose al modelo de pseudo-primer orden. Relación 1:10 (mL/mL) resina catiónica (RC) y 1:4 (mL/mL) resina aniónica (RA).

En cuanto al equilibrio en el intercambio iónico, los datos se no se ajustaron al modelo de Isoterma de Langmuir linealizada. En la Tabla *H2* (Anexo H) se muestran los parámetros de este modelo y se observa que el R^2 es muy bajo en ambos casos, además, la constante de Langmuir es negativa para la resina aniónica lo cual carece de sentido físico [59], por lo que este modelo no se acepta.

Con base a los resultados obtenidos en esta sección, se determina como óptima la relación 1:10 mL RC mL^{-1} de hidrolizado para resina catiónica y 1:4 mL RA mL^{-1} de hidrolizado para resina aniónica; a los tiempos de contacto 5 y 25 min, respectivamente.

3.2.3. Resumen modo batch. En la Tabla 1 se resumen los métodos de purificación en modo batch, con sus respectivas capacidades de adsorción experimental y porcentajes de remoción de polifenoles y color, respecto a la concentración inicial del hidrolizado. Respecto al carbón activado, el porcentaje de remoción de color y de polifenoles en el punto óptimo no es muy alto (36,94 %), en comparación con Vallejos [25] y Nápoles [24] cuyos resultados fueron de 97,3 % y 98 %, respectivamente, lo cual es el resultado del uso de un carbón activado microporoso, así como una concentración inicial de hidrolizado más baja que la del presente trabajo.

En cuanto a la resinas de intercambio iónico, la remoción de polifenoles, al igual que de color, fue muy buena en comparación con los resultados de Guerrero [34], cuya remoción de compuestos fenólicos alcanzó 50,5 % para catiónica y 58,1 % para aniónica. La diferencia de los porcentajes se debe a variaciones en el tiempo de contacto y el incremento en la cantidad de resina aniónica usada.

3.3. Evaluación de los métodos de purificación en modo continuo

De acuerdo con los resultados de tiempo de contacto y relación adsorbente-hidrolizado en modo batch, se determinaron los parámetros iniciales del montaje en continuo (Ver Ec. 5, 6 y 7). Los experimentos en continuo se hicieron por separado para cada método de purificación.

3.3.1. Evaluación parámetros del montaje en modo continuo. Para carbón activado y resinas de intercambio iónico.

Carbón activado (CA). Para el carbón activado, el tiempo de contacto óptimo en modo batch fue 15 min con una relación 20 mg CA/ mLhidrolizado. Con este valor y el caudal de la bomba, $1.06 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, se calculó la altura de lecho, 8,98 cm. Para esta altura establecida se registró una masa de 7,8 g CA húmedo que, para mantener la relación 20 g L^{-1} , se puso en contacto con 390 mL de hidrolizado liofilizado diluido (50 g L^{-1}).

Resina catiónica. En modo batch el tiempo de contacto para las resinas catiónicas fue 5 minutos con una relación de $1:10 \text{ mL RC mL}^{-1}$ de hidrolizado, por lo que se usó un flujo volumétrico de $3.2 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ y se calculó una altura de lecho de 9,03 cm. El lecho contenía 13.5 g de resina catiónica húmeda, en contacto con 172.53 mL de hidrolizado liofilizado diluido (50 g L^{-1}).

Resina aniónica. En modo batch el tiempo de contacto fue 25 minutos para la relación $1:4 \text{ mL RA mL}^{-1}$, por lo que se utilizó un flujo volumétrico de $0.64 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ y una altura de lecho de 9,03 cm. El lecho almacenó 11.8 g de resina aniónica húmeda que entraron en contacto con 72.62 mL de hidrolizado liofilizado diluido (50 g L^{-1}). Para el proceso en continuo no fue necesario hacer pretratamiento con resina catiónica, ya que no se evidenció precipitado con la resina aniónica a la salida del lecho, lo que sería el resultado del efecto filtro que tuvo el lecho, reteniéndolas y ahorrando un paso adicional para la purificación del licor.

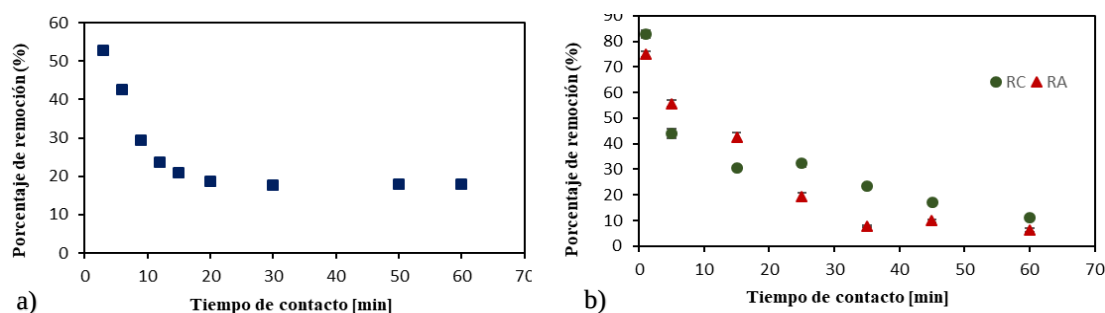


Figura 9. Porcentaje de remoción de color en el tiempo, estado continuo. a) Carbón activado en columna, flujo volumétrico de $1.06 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$. b) Resina catiónica (RC) en columna, flujo volumétrico $3.2 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ y resina aniónica (RA), flujo volumétrico $0.64 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$

3.3.2. Remoción de color. En la Figura 9 se muestra el porcentaje de remoción de color en función del tiempo de contacto. Como puede observarse, el carbón activado eliminó agentes de color de manera gradual, alcanzando un porcentaje de remoción de 18,59% a los 20 min de servicio y manteniendo una adsorción constante hasta los 60 min, como se muestra en la Figura 10a. En contraste, las resinas de intercambio iónico (Figura 10b) tardaron más tiempo en agotarse, pues a los mismos 20 min de servicio, la resina catiónica y aniónica removieron 31,31 % y 30,99 % de color, respectivamente. Sin embargo, a los 60 min las resinas ya no eliminaron más agentes de color debido a que la velocidad de difusión de los iones en este punto era mínima, pues los agentes ionogénicos alcanzaron su capacidad máxima de intercambio iónico [60]. De esta manera, el tiempo de servicio del lecho de resina catiónica y aniónica es 15 min y 35 min, respectivamente.

3.3.3. Remoción de polifenoles. Con el fin de determinar la remoción de polifenoles en el tiempo, se usaron curvas de ruptura, para las tres técnicas de purificación como se observa en la Figura 10. La tendencia de los tres métodos no tuvo forma de “S” como reportaba la literatura [41], lo cual fue resultado de una

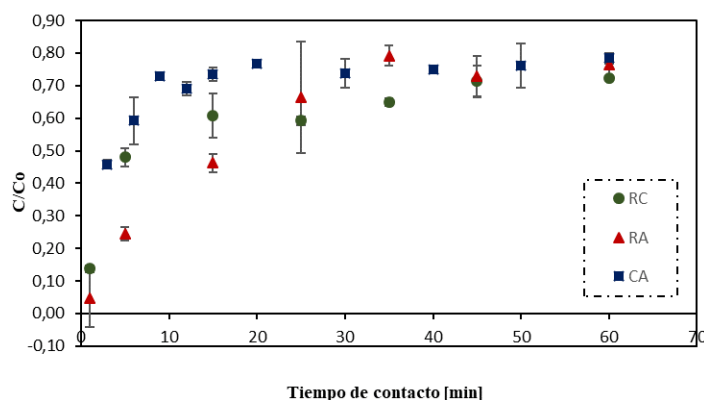


Figura 10. Curvas de ruptura para la remoción de polifenoles. (CA) Carbón activado, flujo volumétrico de $1.06 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$. (RC) Resina catiónica, flujo volumétrico $3.2 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ y (RA) resina aniónica, flujo volumétrico $0.64 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$.

saturación muy rápida, con punto de ruptura menor a un minuto. Este comportamiento pudo ser predicho previamente por las isothermas de Langmuir en modo batch, ya que no fue favorable este modelo. Por lo tanto, predominaron los fenómenos de dispersión axial en la transferencia de masa y se redujo la difusión de los polifenoles y color, de manera que el soluto no tuvo tiempo suficiente para difundirse en toda la masa adsorbente [42].

Ahora bien, para el carbón activado se perdió el 74% de capacidad de adsorción a los 15 min, y a partir de ahí la saturación del carbón se dio de manera lenta, siendo el adsorbente que elimina menor cantidad de polifenoles (1,87 mg polifenoles mL⁻¹ hidrolizado), debido a problemas difusionales. En cuanto a la resina catiónica, en 15 min se pierde el 60% de la capacidad de adsorción, sin embargo, a los 45 min aún mantiene el 25 % de su capacidad. Por el contrario, la resina aniónica a los 35 min empieza a saturarse hasta el 80% de la concentración inicial, logrando retener solo el 20% restante.

Respecto a otros trabajos, la eliminación de compuestos no deseados es mayor dado el tiempo de contacto usado y a las especificaciones de la columna. En el caso de Montané *et al* [7] evaluó el lecho durante 340 min. Por su parte, Nápoles *et al.* [24], quien trabajó también con bagazo de caña y resinas en continuo, empleó un ciclo de 5,5 horas y una la altura de la columna 55 cm, lo cual permite una mejor transferencia de iones y aumenta la capacidad del lecho.

En síntesis, la Tabla 1 muestra las diferentes relaciones y tiempos de saturación (CA) y agotamiento (RC y RA) para cada etapa de purificación, en modo batch y continuo. Los porcentajes reportados para batch corresponden a la cantidad de color y polifenoles removidos, mientras que los porcentajes del modo continuo expresan los polifenoles que permanecen en el remanente al tiempo indicado. Se observa que en modo continuo el tiempo de saturación del carbón activado es el mismo que en modo batch. Por el contrario, las resinas de intercambio

iónico presentaron un tiempo de agotamiento mayor en columna que en batch y adsorbieron una cantidad significativamente mayor de compuestos no deseados, es decir que fue más eficiente el proceso en modo continuo porque tardó diez minutos más la ocupación de los espacios libres con los iones liberados por parte del hidrolizado. Igualmente, fue más eficiente que la adsorción mediante el carbón granulado activado.

Tabla 1

Resumen de porcentaje de remoción de color y polifenoles para las tres técnicas de purificación en batch y continuo.

Técnica de purificación (Relación y tiempo óptimo)	Batch			Continuo		
	Capacidad de adsorción en punto óptimo [mg polifenoles g ⁻¹]	Porcentaje de remoción polifenoles (%)	Porcentaje de remoción de color (%)	Técnica de purificación (Relación y tiempo óptimo)	Porcentaje polifenoles en remanente (%)	Porcentaje color en remanente (%)
Carbón activado (Relación 20 g L ⁻¹ , 15 minutos de contacto)	45,36	36,94 ± 5,33	23,48 ± 0,57	Carbón activado (Relación 20 g L ⁻¹ , 15 minutos de contacto)	73,46 ± 0,47	35,95 ± 0,56
Resina catiónica (Relación 1:10 (v/v), 5 minutos contacto)	7,78	31,52 ± 1,73	41,46 ± 3,74	Resina catiónica (Relación 1:10 (v/v), 15 minutos contacto)	48,08 ± 3,32	55,93 ± 3,8
Resina aniónica (Relación 1:4 (v/v), 25 minutos de contacto)	18,16	76,15 ± 0,43	57,72 ± 0,15	Resina aniónica (Relación 1:4 (v/v), 35 minutos de contacto)	79,21 ± 0,79	92,28 ± 0,51

4. Conclusiones

El bagazo de caña, después de pasar por un proceso de autohidrólisis y concentración, representa una opción factible para continuar con el estudio de su valor agregado, ya que es posible obtener una mezcla de azúcares con alto rendimiento de sólido y de concentración mayoritaria de XO's correspondiente a 32,71 g L⁻¹.

El modelo cinético de pseudo-primer orden se ajustó adecuadamente a los datos de adsorción con carbón activado obteniéndose una capacidad de adsorción de 45,36 mg g⁻¹. Igualmente, este modelo cinético se ajustó correctamente a las resinas de intercambio iónico. No obstante, el modelo de Langmuir no fue favorable para ninguno de los tres métodos de purificación. Respecto a las curvas de ruptura para el proceso en continuo, se determinó que hay saturación precipitada por parte del carbón y las resinas. Sin embargo, el tiempo de servicio es mayor para la resina aniónica. De esta manera, se concluye que las resinas aniónicas presentan mayor remoción de color y polifenoles en modo batch y continuo, logrando mejores resultados este último.

5. Recomendaciones

Se propone optimizar el tratamiento de intercambio iónico y de carbón activado con el objetivo de obtener un licor más claro y libre de compuestos fenólicos. Para ello sería necesario

evaluar el pH, pues la literatura indica que al aumentar este factor, mejora la adsorción en columna [61], sin embargo, para el presente trabajo no se evaluó esta variable. Adicionalmente, la rápida saturación podría evitarse usando una altura de lecho mayor, haciendo una mejor regulación del flujo volumétrico y/o disminuyendo la concentración inicial [33].

Además, sería recomendable realizar un lavado final al carbón y las resinas usadas, en batch y continuo, con agua desionizada con el fin de remover y evaluar las moléculas de XOS y monosacáridos que quedan adheridas a la superficie del adsorbente. Finalmente, tratar de recuperar los XOS por medio de liofilización.

Referencias bibliográficas

- [A. Samanta, «Xylooligosaccharides as prebiotics from agricultural by-products: 1] Production and applications,» *Bioactive carbohydrates and dietary fibre* , pp. 62-71, 2015.
- [A. M. Domínguez-Vergara, L. Vázquez-Moreno y G. Ramos-Clamont Montfort, 2] «Revisión del papel de los oligosacáridos prebióticos en la prevención de infecciones gastrointestinales,» *ARCHIVOS LATINOAMERICANOS DE NUTRICION*, p. Vol. 59 N° 4, 2009.
- [D. Nabarlantz, Montané y A. Ebringerová, «Almond shell xylo-oligosaccharides 3] exhibiting immunostimulatory activity.,» *Carbohydrate Research.*, pp. Vol 342, 1122-1128,, 2007.
- [J. Sanabria, «Caracterización de biomasa residual agrícola para la evaluación de su uso 4] como materia prima en la producción de oligosacáridos.,» de *Trabajo de Grado de Ingeniero Químico.*, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2016.
- [M. Area, F. Felissia y M. Vallejos, «Products from the delignification of sugarcane 5] bagasse. In: Goncalves, J.F., Correia, K.D. (Eds.), *Sugarcane: Production, Cultivation and Uses.*,» *Nova Science Publishers*, pp. Hauppauge, New York, 2012.
- [I. Saksit, A. Jantima, B. Vorakan, L. Navadol y C. Verawat, «Autohydrolysis of Tropical 6] Agricultural Residues by Compressed Liquid Hot Water Pretreatment,» *Appl Biochem Biotechnol*, pp. Vol 170, 1982–1995, 2013.
- [D. Montane, D. Nabarlantz, A. Martorell, V. Fernández y V. Fierro, «Removal of Lignin

- 7] and Associated Impurities from Xylo-oligosaccharides by Activated Carbon Adsorption,» *Ind. Eng. Chem.*, pp. vol 45, 2294-2302, 2006.
- [M. Chávez-Sifontes y M. E. Domine, «Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de
- 8] despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial,» *Avances en Ciencias e Ingeniería* , pp. Vol 40, 15-46 , 2013.
- [D. Amendola, D. Faveri, E. D.M., L. Serrano, J. Labidi y G. Spigno, «Autohydrolysis
- 9] and organosolv process for recovery of hemicelluloses, phenolic compounds and lignin from grape stalks,» *Bioresource Technology*, pp. Vol 107, 267–274, 2012.
- [P. Gullón, M. Gonzales, P. Van Gol, A. Schols, J. Hirsch, A. Ebringerová y J. C. Parajó,
- 10] «Production, Refining, Structural Characterization and Fermentability of Rice Husk Xylooligosaccharides,» *J. Agric. Food Chem.*, pp. Vol 58, 3632–3641, 2010.
- [A. Aachary y S. & Prapulla, «Xylooligosaccharides (XOS) as an Emerging Prebiotic:
- 11] Microbial Synthesis, Utilization, Structural Characterization, Bioactive Properties, and Applications.,» *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, pp. Vol 10, 1–16, 2011.
- [DANE, «Censo Nacional Agropecuario- Resultados 2014,» Bogotá, 2015.
- 12]
- [ASOCAÑA, «Informe Anual 2017-2018,» Asocaña, Cali, 2018.
- 13]
- [Universidad Industrial de Santander; Ambientales; Investigaciones, Centro de Estudios
- 14] e, Atlas del potencial energético de la biomasa residual en Colombia 2010, Bucaramanga:

Universidad Industrial de Santander, 2011.

- [M. M. Ordoñez-Díaz y L. V. Rueda-Quiñónez, «Evaluación de los impactos
15] socioambientales asociados a la producción de panela en Santander (Colombia),» *Corpoica
cienc. tecnol. agropecu*, vol. 18, nº 2, 2017.
- [C. Madriñán, «Compilación y análisis sobre la contaminación del aire producida por la
16] quema y la requema de la caña de azúcar»,» de *Tesis de Especialización en Agroecología*,
Universidad Nacional de Colombia, Palmira, 2002.
- [E. Dávolos, «La caña de azúcar: ¿una amarga externalidad?. Desarrollo y Sociedad. ,»
17] *Desarrollo y Sociedad*, pp. 117-164, 2007.
- [A. Moure, «Advances in the manufacture, purification and applications of xylo-
18] oligosaccharides as food additives and nutraceuticals.,» *Process Biochemistry*, pp. vol. 41,
no. 9, pp. 1913–1923., 2006.
- [C. Beas, D. Ortuño y J. Armendáriz, *Biología molecular: Fundamentos y aplicaciones*,
19] México D.C.: McGraw-Hill Interamericana, 2009.
- [M. A. Perez, *Biología celular : en las ciencias agropecuarias*, Editorial Brujas, 2013.
20]
- [M. Chen, M. Bowman, B. Dien, K. Rausch, M. Tumbleson y V. Singh, «Autohydrolysis
21] of Miscanthus X Giganteus for the production of xylooligosaccharides,» *Bioresour
Technol.*, pp. vol 65, 155-359, 2014.
- [A. Carvalho, P. Neto, D. Silva y G. Pastore, «Review: Xylo-oligosaccharides from
22] lignocellulosic materials: Chemical structure, health benefits and production by chemical

- and enzymatic hydrolysis.,» *Food Research International*, pp. Vol 51, 75-85, 2013.
- [M. Sandoval y P. Viviescas, «Autohidrólisis de residuos lignocelulósicos de la
23] agroindustria colombiana: Análisis del proceso para la producción de xilo-oligosacáridos,»
de *En Trabajo de Grado de Ingeniero Químico*, Universidad Industrial de Santander,
Bucaramanga, 2017.
- [A. I. Nápoles Solenzal, Y. Ortiz Aroche y M. Viñals Verde, «Purificación de hidrolizado
24] de bagazo de caña de azúcar con carbón activado y resinas de intercambio iónico,» *Cienc.
Tecnol. Aliment*, pp. 5(2) 124-128, 2006.
- [M. Vallejos, M. Chade, E. Mereles, D. Bengoechea, J. Brizuela, F. Felissia y M. Area,
25] «Strategies of detoxification and fermentation for biotechnological production of xylitol
from sugarcane bagasse,» *Industrial Crops and Products*, pp. 91, 161–169, 2016.
- [S. Imman, J. Arnthong y V. Burapatana, «Autohydrolysis of Tropical Agricultural
26] Residues by Compressed Liquid Hot Water Pretreatment,» *Appl Biochem Biotechnol*, p.
170:1982–1995, 2013.
- [T. Patcharaporn, S. Sureewan y R. Alissara, «Sequential fermentation of hydrogen and
27] methane from steam-exploded sugarcane bagasse hydrolysate,» *International Journal of
hydrogen energy*, pp. Vol 43, 9924-9934, 2018.
- [D. Morales y J. Vélez, «Prebióticos, su importancia en la salud humana y propiedades
28] funcionales en la tecnología de alimentos,» *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, pp.
Vol 7, 12-24, 2013.
- [W. Sheu, I.-T. Lee, W. Chen y Y.-C. Chan, «Effects of Xilooligosaccharides in Type 2

29] Diabetes Mellitus,» *J Nutri Sci Vitaminol*, vol. 54, pp. 396-401, 2008.

[R. Sreekumar, J. Unikrishnan, A. Fu, K. Shork, J. Schimke y e. al, «Impact of high fat
30] diet and antioxidant supplement on mitochondrial functions and gene transcript in rat
muscle,» *American Journal of Physiology: Endocrinology and Metabolism*, vol. 282, p.
1055–1061, 2002.

[S. D. Alexandratos, «Ion-exchange resins: A retrospective from Industrialand
31] Engineering Chemistry Research,» *Industrial & Engineering ChemistryResearch*, pp. 48(1),
388–398, 2009.

[M. Viñals, «Métodos de purificación de hidrolizados de bagazo de caña de azúcar para la
32] obtención de xilitol,» *Sociedad Mexicana de Nutrición y Tecnología de Alimentos*, pp.
Vol5(2), 129-134, 2006.

[I. Tan, A. Ahmad y B. Hameed, «Adsorption of basic dye using activated carbon
33] prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies,» *Desalination* , pp. 225, 13–28,
2008.

[J. Guerrero, «Evaluación de Metodologías Para la Purificación de Hidrolizados de
34] Biomasa Lignocelulósica Residual de la Agroindustria Colombiana,» de *Trabajo de Grado
de Ingeniero Químico*, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2017.

[M. Chen, M. J. Bowman, C. Michael, B. Dien, L. Iten, T. Whitehead, K. Rausch, M.
35] Tumblesona y V. Singh, «Miscanthus × giganteus xylooligosaccharides: Purification and
fermentation,» *Carbohydrate Polymers*, pp. 140, 96–103, 2016.

[R. Acosta, V. Fierro, A. Martinez, D. Nabarlantz y A. Celzard, «Tetracycline adsorption

- 36] onto activated carbons produced by KOH activation of tyre pyrolysis char,» *Chemosphere* , pp. 149, 168-176, 2016.
- [R. Perry, Chemical Engineer Handbook, New York: McGraw-Hill, 1997.
- 37]
- [A. Ahmad y B. Hameed, «Reduction of COD and color of dyeing effluent from a cotton
- 38] textile mill by adsorption onto bamboo-based activated carbon,» *Journal of Hazardous Materials*, pp. 172, 1538–1543, 2009.
- [S. Cataldo, C. G, A. Guianguzza, G. Lazzara, A. Pettingnano y D. Piazzese, «Kinetic and
- 39] equilibrium study for cadmium and copper removal from aqueous solutions by sorption onto mixed alginate/pectin gel beads,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, pp. Vol 1, 1252-1260, 2013.
- [J. Valencia Ríos y G. Castellar Ortega, «Predicción de las curvas de ruptura para la
- 40] remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada,» *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, pp. Vol 66, 141-158, 2013.
- [F. H. P. C. H. Y. Taty-Costodes VC1, «Removal of lead (II) ions from synthetic and real
- 41] effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: adsorption on a fixed-bed column.,» *Journal of Hazardous Materials*, pp. Vol (123), 135-144, 2005.
- [G. Ortega, B. Cardozo, J. Suárez y J. Vega, «Adsorción por lote y en una columna de
- 42] lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular,» *Prospect.* , pp. Vol. 11, 66-75, 2013.
- [S. R. Wickramasinghe y D. L. Grzenia, «Adsorptive membranes and resins for acetic

- 43] acid removal from biomass hydrolysates,» *Desalination* , pp. Vol 234, 144–151, 2008.
- [L. Martinez y D. Ramirez, «Montaje y puesta en marcha de un sistema de adsorción en
- 44] modo continuo para la evaluación de carbones activados obtenidos de llantas usadas,» de *Trabajo de grado en Ingeniería Química*, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2014.
- [H. A. Rojas, D. C. Guerrero, O. Y. Vasquez y J. S. Valencia, «Aplicacion del modelo de
- 45] Bohart y Adams en la remocion de mercurio de drenajes de mineria por adsorcion con carbon activado,» *Informacion Tecnologica*, pp. Vol 23(3), 21-32, 2012.
- [A. Ahmad y B. Hameed, «Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular
- 46] activated carbon prepared from waste,» *Journal of Hazardous Materials*, pp. Vol 175, 298-303, 2010.
- [TAPPI Standards, *Regulations and Style Guidelines: TAPPI Standard T-15*, 2018.
- 47]
- [J. D. Moore W.D., *Procedures for the chemical analysis of wood and wood products.*,
- 48] U.S. Forest Products Laboratory, 1967.
- [K.-H. Y. S.-Y. K. J.-U. L. K.-W. K. S.-H. M. S. Rengaraj, «Studies on adsorptive
- 49] removal of Co(II), Cr(III) and Ni(II) by IRN77 cation-exchange resin,» *Journal of Hazardous Materials* , pp. 92, 185–198, 2002.
- [M. Tunc, «Effect of Liquid to Solid Ratio on Autohydrolysis of Eucalyptus globulus
- 50] Wood Meal,» *BioResources*, pp. Vol 9, (2) 3014-3024, 2014.
- [M. Leal, «Producción de oligosacáridos mediante autohidrólisis de residuos provenientes

51] de la cadena agroindustrial del café,» de *Trabajo de Grado de Ingeniero Químico*, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2017.

[Instituto Colombiano de Normas Técnicas, ICONTEC, *NTC 5969: Determinación de*
52] *color y turbiedad de una solución de azúcar*, Bogotá, 2012.

[D. M. R. L. F. G. M. Abe LT, « Compostos fenólicos e capacidade antioxidante de
53] cultivares de uvas *Vitis labrusca* L. e *Vitis vinifera* L.,» *Ciência Tecnol Aliment* , p. 27:394–
400, 2007.

[A. Celzard, A. Albinia, M. Jasienko-Halat, J. Marechal y G. Furdin, «Methane storage
54] capacities and pore textures of active carbons undergoing mechanical densification,»
Carbon , pp. Vol 43, 1990–1999, 2005.

[N. Tancredi, N. Medero, F. Möller, J. Píriz y C. Plada, «Phenol adsorption onto
55] powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus wood,» *Journal of*
Colloid and Interface Science, vol. 279, p. 357–363, 2004.

[S. V. Bilge Alyüz*, «Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc
56] from aqueous solutions by ion exchange resins,» *Journal of Hazardous Materials*, pp. 167,
482–488, 2009.

[K.-H. Y. S.-H. M. S. Rengaraj, «Removal of chromium from water and wastewater by
57] ion exchange resins by ion exchange resins,» *Journal of Hazardous Materials*, pp. 87, 273–
287, 2001.

[I. Agirrezabal-Telleria, A. Larreategui, J. Requies, M. Güemez y P. Arias, «Furfural
58] production from xylose using sulfonic ion-exchange resins (Amberlyst) and simultaneous

stripping with nitrogen,» *Bioresource Technology*, vol. 102, p. 7478–7485, 2011.

[M. M. C. E. M. V. C. F. & S. T. D. Penedo Medina, «Adsorción de níquel y cobalto
59] sobre carbón activado de cascarón de coco,» *Tecnología Química*, pp. 35(1), 110-124,
2015.

[F. Helfferich, «Ion exchange,» New York, Dover Publications, inc., 1995, pp. 250-278.
60]

[J. Contreras, G. Colina, D. López, W. Campos y N. Rincón, «Capacidad de Adsorción
61] del Carbón Activado de Algarrobo como Lecho Fijo para la Adsorción de Níquel,» *Rev.
Téc. Ing. Univ. Zulia* , p. vol.39 no.1., 2016.

[DANE, «Cuenta satélite piloto de la agroindustria del cultivo de caña de azúcar 2005-
62] 2012,» Bogotá, 2015.

[OCDE-FAO, «Perspectivas Agrícolas 2017-2026,» Éditions OCDE, París, 2017.
63]

[ASOCAÑA, «El sector azucarero colombiano más que,» 2016.
64]

[L. V. R.-Q. Martha Melizza Ordoñez-Díaz, «Evaluación de los impactos
65] socioambientales asociados a la producción de panela en Santander (Colombia),» *Corpoica
Cienc Tecnol Agropecuaria, Mosquera (Colombia)*, pp. 379-396, 2017.

[T. Smith, *Ecología* (6a. ed), Pearson Educación, 2008.
66]

[R. Chang, *Química* (12a. ed.), México D.C: McGraw-Hill Interamericana, 2017.

67]

[L. C. J. F. “: J. Díaz, «Thermal treatments of activated carbon catalysts under N₂O,»

68] *Carbon*, pp. Vol 45, 212-214., 2007.

[M. Vázquez y J. :. .. P. J. Alonso, «Xylooligosaccharides: manufacture and

69] applications,» *Trends in Food Science & Technology*, pp. Vol 11, 387–393, 2000.

[Instituto Colombiano de Normas Técnicas-ICONTEC, «NTC 778: Azúcar refinado,»

70] 2018.

[INCAUCA S.A.S, «Proceso de la obtención de azúcar de caña,» 2019. [En línea].

71] Available: <http://www.incauca.com/es/procesos/>.

[

72]

[D. Nabarlatz, «Autohydrolysis of agricultural by products for the production of xilo-

73] oligosaccharides,» de *Dissertation presented by in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor.*, Universitat Rovira i Virgili European, 2007.

[R. Rodrigues, M. Felipe, J. Almeida, M. Vitolo y P. Gómez, «The influence of pH,

74] temperature and hydrolyzate concentration on the removal of volatile and nonvolatile compounds from sugarcane bagasse hemicellulosic hydrolyzate treated with activated charcoal before or after vacuum evaporation,» *Braz. J. Chem. Eng.*, pp. vol.18, (3,)299-311, 2001.

[Y. Zhu, T. Kim, Y. Lee, R. Chen y R. Elander, «Enzymatic Production of

75] Xylooligosaccharides From Corn Stover and Corn Cobs Treated With Aqueous Ammonia,»

- Applied Biochemistry and Biotechnology*, p. Vol. 129–132, 2006.
- [F. Castillo, A. Dunoyer y Y. Vasquez, «CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE PLOMO
76] CON INTERCAMBIADORES CATIÓNICOS DE CARBÓN XANTADO,» *Rev. U.D.C.A
Act. & Div. Cient*, pp. 20(2): 425-433, 2017.
- [C. d. R. Eliane, P. H. Ramos, M. Guerreiro y K. Sapag, «PRODUCCIÓN Y
77] CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE RESIDUOS DE
CANDEIA (*Eremanthus erythropappus*) Y SU APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE
COMPUESTOS ORGÁNICOS,» *Rev. colomb. quim.*, pp. Vol 39 (1), p. 111-120, 2010.
- [S. Venkata Mohan y J. Karthikeyan, «REMOVAL OF LIGNIN AND TANNIN
78] COLOUR FROM AQUEOUS SOLUTION BY ADSORPTION ONTO ACTIVATED
CHARCOAL,» *Environmental Pollution*, pp. Vol. 97 (1-2), 183-187, 1997.
- [M. G. Ho YS, «Comparaison of chemisorption kinetic models applied to pollutant
79] removals on various sorbents.,» *Trans IChemE*, pp. Vol.76, pp. 332, 1998.
- [M. G. A. Felipe, L. A. Alves, S. S. Silva, I. C. Roberto, I. M. Mancilha y J. B. Almeida
80] Silva, «Fermentation of Eucalyptus Hemicellulosic Hydrolysate to Xylitol by *Candida
guilliermondii*,» *Bioresource Technol*, pp. No. 56, pp. 281-283, 1996.
- [J. L. M. T. N. y. M. H. Flores, «Biosorción con Quitosano: Estudios de Equilibrio,» *Rev
81] Quim.* , vol. Vol. 15, nº 2, pp. 133-147, 2012.
- [Y. Nakagawa, M. Molina-Sabio y F. Rodríguez-Reinoso, « Modification of the porous
82] structure along the preparation of activated carbon monoliths with H₃PO₄ and ZnCl₂,»
Microporous and Mesoporous Materials. , vol. 103, pp. pp. 29-34, 2007.

Apéndices

Apéndice A. Estado del Arte de los compuestos presentes en el hidrolizado de biomasas residuales obtenidos por autohidrólisis.

Biomasa	Composición monómeros	Comp. Otros comp	Condiciones extracción	Referencia
Miscanthus X giganteus	xilosa(11,8%p), arabinosa(0,3%p), glucosa (2,0%p);		160°C, 60 min	Chen, y otros, 2014
	----- xilosa(13,0%p), arabinosa(0,3%p), glucosa (1,6%p);	Ácido acético 1,0 % 1,2 % 1,3 %	----- 180°C, 20 min	
	----- xilosa(13,5%p), arabinosa(0,3%p), glucosa (1,6%p);		----- 200°C, 5 min	
Cáscara de almendra	xilosa(2,4%), arabinosa(1,5%), glucosa (0,78%p);	0,27% HMF, furfural y ac acético, 4,8% cenizas	179°, 23 min	Montane y otros 2006
Bagazo de caña	43.1%glucans, 23.8% xylans, 1.7% arabinans, 1.7% acetyl groups, 21.3%	4.8% extractivos y 1.5% ceniza.	180°C, 20 min	Vallejos y otros, 2016

Apéndice B. Estado del arte de purificación con carbón activado*Tabla B1.* Carbón activado en batch

Biomasa	Condiciones	Resultados	Referencia
<i>Miscanthus X giganteus</i>	Relaciones 1%, 5%,10% y 20% (w/v). Agitación 100rpm durante 60min	Capacidad de adsorción del carbón 0,14 g XOS/ g carbón. La mejor purificación la tuvo la relación 10%, reteniendo el 98,3% de los XOS iniciales.	Chen, y otros, 2014
Cáscara de almendra	Relaciones 1.5, 3.3, 10.0, 16.7, 30.0, and 50.0 gAC/L. 24h de contacto. Tres carbonos diferentes.	El carbón AC1 a 16.7 gL ⁻¹ es el que ajusta mejor al modelo Freundlich	Montane y otros 2006
Pergamino de café	Relaciones 5,10,15,20 y 25 gCA/L, agitación constante durante 24h.	La mejor relación es 20 g/L (carbón-hidrolizado), permite retirar 91.4% de furfural, 88,3% de comp. fenólicos y recuperación de 91.2%p/p de XOS iniciales.	(Guerrero, 2018)
Bagazo de caña	50 ml de licor y carbón al 3% a 60°C y agitación a 120rpm. Durante 60 minutos	El contenido total de fenol disminuyó de 4.90 a 0.13 g eq.vanillin L – 1 (97.3%). La concentración de furfural se redujo de 0.64 a 0.12 g L – 1 (81%), mientras que no se detectó HMF (100% de eliminación). El ac. Acético no se vio afectado por el CA	Vallejos y otros, 2016
Bagazo de caña	20 g de carbón (volumen de hidrolizado no especificado). Agitación durante 15 min a 50 °C. Se filtra el remanente y se pone de nuevo en contacto con 7,5 g de carbón.	Removió 74% furfural, 8,8% ac acético, 98% fenoles, y 62,6% color. Sin embargo, hubo pérdida de 38,2 % de arabinosa, 22,6 % de xilosa y 18,9 % de glucosa	Nápoles, 2006
Bagazo de caña	Dos muestras de hidrolizado (con y sin evaporar a vacío. Relación 2,4% p/v de carbón vegetal activado (polvo refinado). Agitación (200 rpm) a 30 ° C durante 1 hora	Eliminó 85% de furfural sin concentrar y un 98% (0.084 g L-1) al concentrar. Con el carbón (después de concentrar) sólo degradó 2,4% de azúcares. El carbón no removió ac. acético, pero sí se retiró con la concentración.	Redrigues y otros, 2011

Apéndice C. Estado del arte de purificación con resinas de intercambio iónico*Tabla C1. Resinas intercambio iónico en batch*

Biomasa	Condiciones	Resultados	Referencia
Pergamino de café	Relaciones de resina catiónica y aniónica de 1:1; 1:0,2; 1:0,1 v/v (hidrolizado-resina) agitación constante durante 5, 10 y 20 min	Mejor resultado usando primero la resina catiónica y después la aniónica. La mejor relación para ambas resinas es 1:0.1 (hidrolizado-resina), en un tiempo de 20 minutos. Con resina catiónica se removió 40,3%p furfural y 50,5%p comp. fenólicos. Con resina aniónica se removió 66% furfural y 58,1%p comp. fenólicos.	(Guerrero, 2018)
Miscanthus X giganteus	Uso de resina catiónica fuerte, resina aniónica débil y resina aniónica fuerte. Relación para todas las resinas 1:10 (10 g resina en 100 ml).	La resina catiónica fuerte removió 81,9% iones de sodio, la resina aniónica débil logró un 77% de pureza de XOS. La última etapa logra 91,3% de pureza. El intercambio iónico reduce el color a amarillo pálido.	Chen, y otros, 2016
Cáscara de arroz	Relación de masa de resina aniónica débil: licor de 1:15. Contacto durante toda la noche, agitación suave a temperatura ambiente.	Los porcentajes de recuperación fueron 4.9-14.1% para monosacáridos, 38% para GOS, 37.2% para XOS, 29% para Ara, 31,3% para grupos acetilo.	Gullón, 2010

Tabla C2. Resinas intercambio iónico en continuo

Biomasa	Condiciones	Resultados	Referencia
Madera	5mL de resina en columna plástica, flujo volumétrico de 0.375, 1,0 y 5.0 mL/min	Las curvas de ruptura muestran que las pérdidas de azúcares son mínimas en comparación con la remoción de ac. Acético. Las resinas se saturan más rápido que las membranas, es decir, tienen menor capacidad de adsorción.	Wickramasinghe, 2007
Bagazo de caña	Columna de lecho fijo de vidrio, 50 cm de longitud, diámetro 1.5cm. Velocidad de flujo, 1.5 mL/min	Remoción de 80,9 % de ácido acético, 100 % de los grupos fenólicos y 99,7 % de color (Método ICUMSA). La pérdida de azúcares fue mínima. El proceso con resinas fue más efectivo que con carbón activado.	(Nápoles, 2006)

Bagazo de caña	Los ácidos en los licores gastados (principalmente ácido acético) se eliminaron con resina Amberlite IRA	eliminación de 45,9%, entre compuestos fenólicos, furfural y ácidos grasos, y 96% de ácido acético.	Vallejo y otros, 2016
----------------	--	---	-----------------------

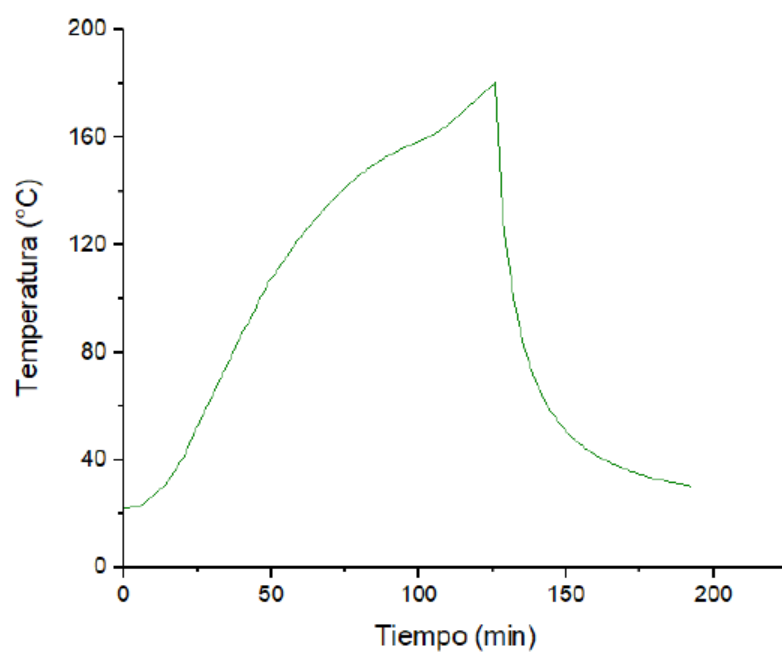
Apéndice D. Rampa de Calentamiento y Enfriamiento del Reactor

Figura C1. Perfil de temperatura de la reacción de autohidrólisis en el reactor Parr

Apéndice E. Protocolo polifenoles totales**Cuantificación del contenido de polifenoles totales (CPT) presentes en extractos
fenólicos de grano de cacao y cáscara de cacao.****Objetivo.**

El contenido de polifenoles totales (CPT) presentes en los extractos se cuantificará empleando el método colorimétrico de Folin-Ciocalteu, siguiendo la metodología descrita por [Wollgast \(2000\)](#).

Teoría

El método de Folin-ciocalteu se basa en una reacción de óxido-reducción. En el ensayo los iones del complejo polimérico formado por los hetero-poliácidos y fosfomolibdenico y fosfotungstenico, son reducidos por los compuestos fenólicos y forman complejos molibdeno-tungsteno, de color azul oscuro. La intensidad del color azul oscuro depende del potencial redox del patrón o de la muestra.

Reactivos.

- ✓ **Reactivo Folin-Ciocalteu**
- ✓ **Ácido Gálico.**
- ✓ **Carbonato de sodio.**
- ✓ **Agua destilada.**

Materiales y equipos.

- ✓ **Balanza analítica.**
- ✓ **Vortex.**
- ✓ **Espectrofotómetro.**
- ✓ **Tubos de ensayo de 5 ml.**

- ✓ **Gradillas.**
- ✓ **Pipetas**
- ✓ **Micro pipetas**
- ✓ **Timer (reloj).**
- ✓ **Vasos de precipitados**
- ✓ **Microplatos de 96 celdas transparente.**
- ✓ **Puntos azules.**

5.1.1.

5.1.2.

Procedimiento.

A continuación se describe brevemente el procedimiento a seguir:

1. Preparar las soluciones presentadas en la tabla 1:

TABLA 1. SOLUCIONES PARA CUANTIFICAR CPT

Soluciones	Condiciones
<i>Folin-Ciocalteu : agua</i>	Proporción: 10 ml:100 ml. Agitar a través de un mezclador de vórtice durante 15 segundos y almacenar en frasco de vidrio color ámbar. La solución presentará un color amarillo verdoso.
<i>Carbonato de sodio : agua</i>	Proporción: 7,5 g:100 ml. Agitar y almacenar en frasco de vidrio color ámbar. El carbonato de sodio demora en disolverse.
<i>Ácido gálico : agua</i>	Proporción: 0,2 g:100 ml. Agitar y almacenar en frasco de vidrio color ámbar. El ácido gálico demora en disolverse. Tener en cuenta que la señal de absorbancia se satura al superar una concentración de 1,8 mg/ml

- #### **2. Construir la curva de calibración tomando como patrón ácido gálico. Inicialmente se preparan diluciones a partir de la solución madre como se presenta a continuación:**

5.1.3.

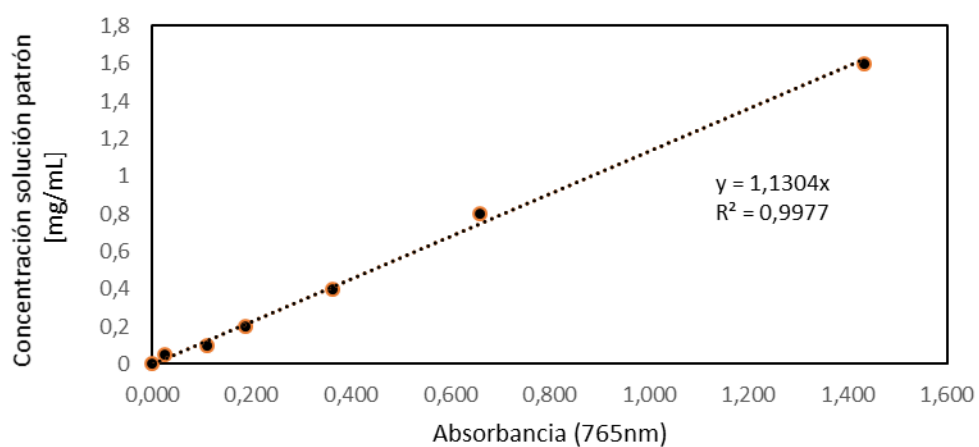
TABLA 2. COMPOSICIÓN DE LAS SOLUCIONES PATRÓN DE ÁCIDO GÁLICO.

Concentración final de la solución patrón (mg/ml)	Volumen tomado de la solución madre de ácido gálico:agua (μl)	Volumen agregado de agua (μl)
Blanco	0	5000
0,05	125	4875
0,1	250	4750
0,2	500	4500
0,4	1000	4000
0,8	2000	3000
1,6	4000	1000

Luego se determina la absorbancia de las soluciones a una longitud de onda de 765 nm. En todos los casos, se deben mezclar 1,5 ml de la solución Folin-Ciocalteu:agua y 50 μl de la solución patrón de ácido gálico, agitándolos a través de un mezclador de vórtice durante 15 segundos. La mezcla permanecerá en reposo y protegida de la luz durante 5 minutos. Luego se agregarán 1,5 ml de solución de carbonato de sodio: agua y se realizará agitación a través de un mezclador de vórtice durante 15 segundos. Esta mezcla permanecerá en reposo y protegida de la luz durante 60 minutos. Finalmente, la absorbancia de todas las soluciones será evaluada por duplicado, y la concentración se correlacionará a través de la ecuación de una línea recta. Se hace una gráfica de Absorbancia vs. Concentración de ácido gálico, con un comportamiento lineal que presente un $R^2 > 0,98$.

Apéndice F. Curva de calibración para la cuantificación de compuestos fenólicos totales*Tabla F1.* Datos calibración polifenoles totales usando un patrón de ácido gálico

Concentración final de la soln patrón [mg/mL]	Absorbancia promedio
0	0,243
0,05	0,268
0,1	0,353
0,2	0,430
0,4	0,605
0,8	0,903
1,6	1,675

*Figura F1.* Curva calibración polifenoles totales usando un patrón de ácido gálico

Apéndice G. Curvas de calibración HPLC

Tabla G1. Datos calibración de xilosa.

Tiempo de retención: 5,077 min

Área	Concentración (g/l)
0	0
1,8142	1
3,2412	2
4,2189	3
6,8926	5
10,213	7

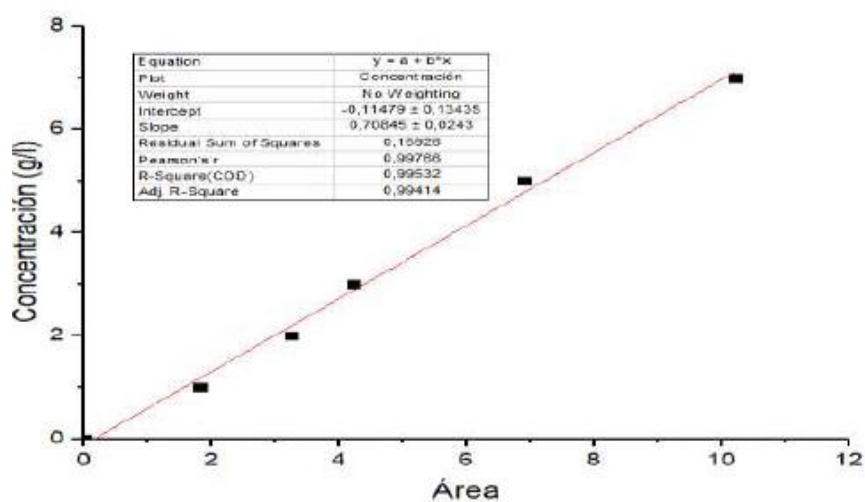


Figura G1. Curva calibración de xilosa

Tabla G2. Datos calibración de arabinosa.

Tiempo de retención: 5,58 min

Área	Concentración (g/l)
0	0
3,946	2
7,0969	3
11,0361	5
16,4296	7
21,5676	10

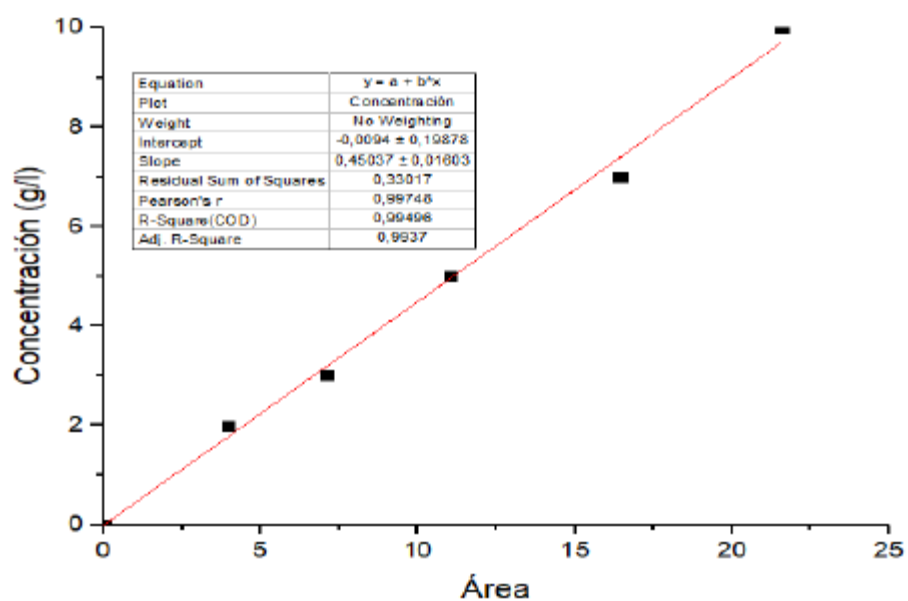


Figura G2. Curva calibración de arabinosa.

Apéndice H. Parámetros de cinética y equilibrio de adsorción.

Tabla H1. Parámetros para el modelo cinético de adsorción de pseudo-primer orden

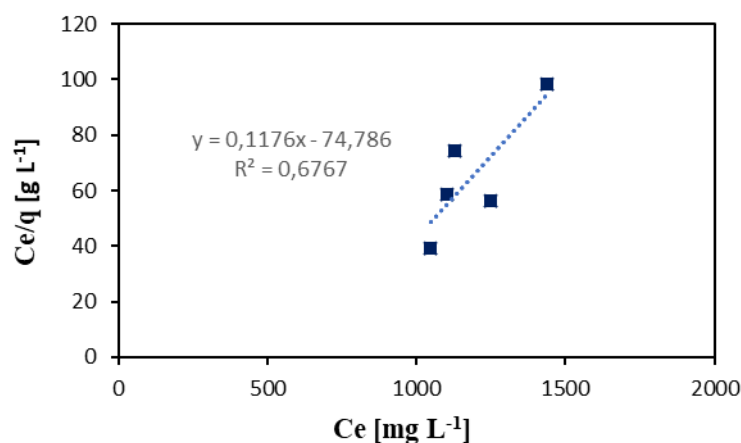
Técnica de purificación	$q_{\max}$ [mg polifenoles g^{-1}]	k [min^{-1}]	R^2
Carbón activado	46,46	0,13	0,89
Resina catiónica	5,48	1,50	0,98
Resina aniónica	17,01	1,00	0,98

Tabla H2. Parámetros del modelo de Langmuir para cada técnica de purificación

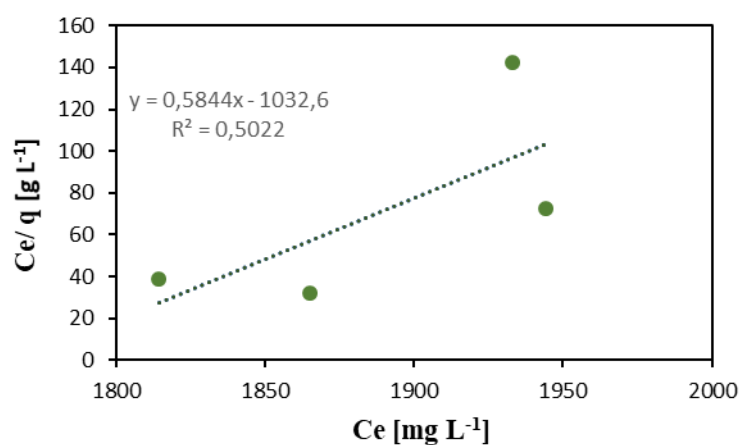
Técnica de purificación	$q_{\max}$ [mg polifenoles g^{-1}]	k [mg mL^{-1}]	R^2	RL
Carbón activado	8,50	-0,002	0,67	-0,67
Resina catiónica	1,71	-0,001	0,50	-1,42
Resina aniónica	-1,30	-0,001	0,780	-1,440

Apéndice I. Isotermas de Langmuir linealizadas.

Gráfica I1. Aplicación de la forma lineal de la isoterma de Langmuir para determinar capacidad máxima de adsorción en carbón activado (Relaciones 10, 15, 20, 25 y 30 mg L⁻¹, 24 horas de contacto)



Gráfica I2. Aplicación de la forma lineal de la isoterma de Langmuir para determinar capacidad máxima de adsorción en resina catiónica (Relaciones 1:40, 1:30, 1:20, 1:10, 1:8 mL RC mL⁻¹ licor liofilizado, 25 min de contacto)



Gráfica I3. Aplicación de la forma lineal de la isoterma de Langmuir para determinar capacidad máxima de adsorción en resina aniónica (Relaciones 1:10, 1:7, 1:5, 1:4 mL RA mL⁻¹ licor liofilizado, 25 min de contacto)

