

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

OBTENCIÓN DE ETANOL A PARTIR DE PAPEL BOND DE DESECHO

PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

EDUARDO JAVIER PALACIOS JIMÉNEZ
(e_jacios_p@yahoo.com)

DIRECTOR: ING. OSWALDO PROAÑO
(oswaldo.proano@epn.edu.ec)

Quito, enero 2011

DECLARACIÓN

Yo, Eduardo Javier Palacios Jiménez, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Eduardo Javier Palacios Jiménez

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Eduardo Javier Palacios Jiménez, bajo mi supervisión.

Ing. Oswaldo Proaño
DIRECTOR DEL PROYECTO

AGRADECIMIENTOS

Deseo extender mi más sincero agradecimiento al señor Ingeniero Oswaldo Proaño, Director del presente Proyecto de Titulación, quien supo brindarme su apoyo y ayuda para poder concretar el presente trabajo y así alcanzar mi meta propuesta hace unos pocos años al empezar la carrera de Ingeniería Química.

DEDICATORIA

El presente trabajo investigativo marca el término de una etapa muy importante de mi vida y el inicio de otra aún más desafiante. Es por eso que lo dedico a mis padres y hermanos por el infinito amor, paciencia y apoyo que siempre me han dado. Por su ejemplo siempre me he esforzado y seguiré sus pasos con mucho orgullo. Finalmente, también dedico este trabajo a mis sobrinitas Isabella y Salomé a quienes siempre tengo en mente por toda la alegría que me han traído y el cariño mutuo que nos tenemos.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	PÁGINA
RESUMEN	xv
INTRODUCCIÓN	xvi
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 Materiales lignocelulósicos y papel	1
1.1.1 Materiales lignocelulósicos	1
1.1.2 Papel	3
1.2 Procesos de hidrólisis de materiales lignocelulósicos y de papel de desecho	7
1.2.1 Hidrólisis ácida	8
1.2.2 Hidrólisis alcalina	9
1.2.3 Hidrólisis enzimática	9
1.2.4 Hidrólisis con materiales sólidos ácidos	10
1.3 Fermentación alcohólica: variables de operación	10
1.3.1 Fermentaciones oxidativas	11
1.3.2 Fermentaciones de descomposición o anoxidativas	111
1.3.3 Fermentación alcohólica	12
1.3.4 Variables de operación	13
1.3.5 Separación y recuperación de los productos de la fermentación	14
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	21
2.1 Caracterización de la materia prima	21
2.1.1 Pruebas estandarizadas	21
2.1.2 Contenido de tintas	24
2.2 Pruebas preliminares de disgregación del papel a pulpa	25
2.2.1 Tamaño de los trozos de papel	25
2.2.2 Humectación del papel	25
2.2.3 Relación sólido/Líquido	26
2.2.4 Velocidad de agitación	26
2.2.5 Solubilidad de tintas en el hidrolizado	27
2.3 Pruebas de hidrólisis ácida de papel y optimización de variables que influyen en el proceso de hidrólisis	28
2.3.1 Influencia del tipo de agitador	29
2.3.2 Influencia de la concentración del ácido	31
2.4 Análisis del contenido de glucosa en las muestras del hidrolizado	33
2.5 Pruebas de obtención de etanol por fermentación y recuperación de etanol por destilación	34

2.5.1 Fermentación de la solución azucarada	34
2.5.2 Recuperación del etanol por destilación	35
2.6 Análisis del producto destilado por HPLC	35
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
3.1 Caracterización de la materia prima	37
3.2 Tamaño de los trozos de papel	38
3.3 Humectación del papel	38
3.4 Relación sólido/Líquido	41
3.5 Velocidad de agitación	42
3.6 Solubilidad de tintas en el hidrolizado	45
3.7 Curva de calibración para la glucosa por DNS	47
3.8 Influencia del tipo de agitador	48
3.9 Influencia de la concentración del ácido	50
3.10 Condiciones óptimas para la hidrólisis ácida del papel bond usado	61
3.11 Curvas de calibración para los productos de la fermentación	62
3.12 Productos de la fermentación	64
3.13 Posibles usos del producto obtenido	69
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	73
4.1 Conclusiones	73
4.2 Recomendaciones	75
BIBLIOGRAFÍA	76
ANEXOS	80

ÍNDICE DE TABLAS

	PÁGINA
Tabla 2.1: Etapas de desintegración del papel	26
Tabla 2.2: Niveles de daños observados en el papel en presencia de las soluciones ácidas empleadas	31
Tabla 2.3: Condiciones de operación del equipo de HPLC para el análisis de los productos de la fermentación	36
Tabla 3.1: Composición química del papel	37
Tabla 3.2: Conversión de la celulosa del papel en azúcares a los 90 min de reacción, según el tipo de agitador	48
Tabla 3.3: Conversión de la celulosa del papel en azúcares a los 90 min de reacción, según la concentración del ácido	51
Tabla 3.4: Condiciones óptimas de la hidrólisis ácida para la obtención de azúcares fermentables	61
Tabla 3.5: Productos de la fermentación anaeróbica del hidrolizado del papel, a 30 °C con <i>Saccharomices cerevisae</i> , primer grupo	65
Tabla 3.6: Productos de la fermentación anaeróbica del hidrolizado del papel, a 30 °C con <i>Saccharomices cerevisae</i> , segundo grupo	66
Tabla 3.7: Productos de la fermentación anaeróbica del hidrolizado del papel, a 30 °C con <i>Saccharomices cerevisae</i> , valores promedios	67
Tabla 3.8: Composición del producto obtenido	69
Tabla 3.9: Insumos necesarios para producir un L de etanol al 78,73 % (v/v)	69
Tabla A.1: Datos de humectación del papel con agua, prueba 1	85
Tabla A.2: Datos de humectación del papel con agua, prueba 2	85
Tabla A.3: Datos de humectación del papel con agua, prueba 3	86
Tabla A.4: Datos promedios de humectación del papel con agua	86
Tabla A.5: Datos de humectación del papel con solución ácida, prueba 1	86
Tabla A.6: Datos de humectación del papel con solución ácida, prueba 2	87
Tabla A.7: Datos de humectación del papel con solución ácida, prueba 3	87

Tabla A.8: Datos promedios de humectación del papel con solución ácida	87
Tabla A.9: Tiempo necesario para la desintegración del papel en agua a temperatura ambiente	88
Tabla A.10: Tiempo necesario para la desintegración del papel en solución ácida a temperatura ambiente	88
Tabla A.11: Tiempo necesario para la desintegración del papel en solución ácida a temperatura de ebullición, 92 °C	89
Tabla A.12: Tiempo necesario para la desintegración del papel en solución ácida a temperatura de ebullición para 25 g de papel y 300 mL de líquido	89
Tabla A.13: Datos del color promedio presente en las soluciones hidrolizadas luego de la agitación	90
Tabla A.14: Datos para la construcción de la curva de calibración de la glucosa por DNS	91
Tabla A.15: Datos de la hidrólisis ácida del papel a los 90 min de reacción según el tipo de agitador	92
Tabla A.16: Datos de la hidrólisis ácida del papel a los 90 min de reacción según la concentración del ácido	93
Tabla A.17: Datos de la hidrólisis del papel con solución al 3,520 % de H ₂ SO ₄ , equivalente a 0,459 g _{H₂SO₄} /g _{Papel seco}	93
Tabla A.18: Datos de la hidrólisis del papel con solución al 5 % de H ₂ SO ₄	93
Tabla A.19: Datos de la hidrólisis del papel con solución al 10 % de H ₂ SO ₄	94
Tabla A.20: Datos de la hidrólisis del papel con solución al 15 % de H ₂ SO ₄	94
Tabla A.21: Datos de la hidrólisis del papel con solución al 20 % de H ₂ SO ₄	94
Tabla A.22: Datos de la hidrólisis del papel con solución al 25 % de H ₂ SO ₄	95
Tabla A.23: Datos de la hidrólisis de 2 kg de papel con solución al 25 % de H ₂ SO ₄	95
Tabla A.24: Datos para la construcción de la curva de calibración del metanol por HPLC	96
Tabla A.25: Datos para la construcción de la curva de calibración del etanol por HPLC	96
Tabla A.26: Datos para la construcción de la curva de calibración del acetaldehído por HPLC	97

Tabla A.27: Datos del análisis de los productos de la fermentación por HPLC, primer grupo	98
Tabla A.28: Datos del análisis de los productos de la fermentación por HPLC, segundo grupo	98

ÍNDICE DE FIGURAS

	PÁGINA
Figura 1.1: Diagrama de flujo de la destilación azeotrópica del etanol anhidro	16
Figura 1.2: Diagrama de flujo de la destilación extractiva del etanol anhidro	17
Figura 1.3: Diagrama de flujo de la destilación extractiva salina del etanol anhidro	18
Figura 1.4: Diagrama de flujo de la pervaporación del etanol anhidro	20
Figura 2.1: Molienda del papel en molino marca Arthur H. Thomas	22
Figura 2.2: Pulpa de papel obtenida en una de las pruebas para determinar la mejor velocidad de agitación	27
Figura 2.3: Hidrólisis ácida del papel en reactor tipo kettle de vidrio	28
Figura 2.4: Agitador A	29
Figura 2.5: Agitador B	29
Figura 2.6: Agitador C	30
Figura 2.7: Agitador D	30
Figura 2.8: Estándar de glucosa con la solución de preparada	33
Figura 2.9: Estándar de glucosa con la solución de preparada luego del calentamiento	34
Figura 3.1: Humectación del papel con el tiempo al emplear agua	39
Figura 3.2: Humectación del papel con el tiempo al emplear agua, con valores promedios de las pruebas	39
Figura 3.3: Humectación del papel con el tiempo al emplear la solución ácida	40
Figura 3.4: Humectación del papel con el tiempo al emplear la solución ácida, con valores promedios de las pruebas	41
Figura 3.5: Desintegración del papel en agua a temperatura ambiente	42
Figura 3.6: Desintegración del papel en solución ácida a temperatura ambiente	43
Figura 3.7: Desintegración del papel en solución ácida a temperatura de ebullición	44

Figura 3.8: Desintegración del papel en solución ácida a temperatura de ebullición, al emplear 25 g de papel y 300 mL de solución	45
Figura 3.9: Coloración promedio de las soluciones resultantes de la desintegración del papel, en unidades de color Pt/Co	46
Figura 3.10: Curva de calibración, por DNS, para la glucosa	47
Figura 3.11: Conversión de la celulosa del papel en azúcares a los 90 min de reacción, según el tipo de agitador	49
Figura 3.12: Daños presentados en el papel en presencia de varias soluciones con diferentes concentraciones de H ₂ SO ₄	50
Figura 3.13: Conversión de la celulosa del papel en azúcares a los 90 min de reacción, según la concentración del ácido	52
Figura 3.14: Conversión de la celulosa del papel en glucosa en solución del 3,52 % (p/p) de H ₂ SO ₄	53
Figura 3.15: Conversión de la celulosa del papel en glucosa en solución del 5,00 % (p/p) de H ₂ SO ₄	54
Figura 3.16: Conversión de la celulosa del papel en glucosa en solución del 10,00 % (p/p) de H ₂ SO ₄	55
Figura 3.17: Conversión de la celulosa del papel en glucosa en solución del 15,00 % (p/p) de H ₂ SO ₄	56
Figura 3.18: Conversión de la celulosa del papel en glucosa en solución del 20,00 % (p/p) de H ₂ SO ₄	57
Figura 3.19: Conversión de la celulosa del papel en glucosa en solución del 25,00 % (p/p) de H ₂ SO ₄	58
Figura 3.20: Conversión de la celulosa del papel en glucosa según la concentración de H ₂ SO ₄ en la solución	59
Figura 3.21: Conversión de la celulosa del papel a glucosa con el tiempo para la prueba con 2 kg de papel	60
Figura 3.22: Curva de calibración, por HPLC, para el metanol	62
Figura 3.23: Curva de calibración, por HPLC, para el etanol	63
Figura 3.24: Curva de calibración, por HPLC, para el acetaldehído	64
Figura 3.25: Productos de la fermentación anaeróbica del hidrolizado del papel, a 30 °C con <i>Saccharomices cerevisiae</i> , primer grupo	65

- Figura 3.26:** Productos de la fermentación anaeróbica del hidrolizado del papel, a 30 °C con *Saccharomices cerevisae*, segundo grupo 67
- Figura 3.27:** Productos de la fermentación anaeróbica del hidrolizado del papel, a 30 °C con *Saccharomices cerevisae*, valores promedios 68
- Figura 3.28:** Costos de los insumos según el porcentaje de recuperación del ácido y levadura 71

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I	
Normas TAPPI estándar para la caracterización del papel	81
ANEXO II	
Datos de humectación del papel	85
ANEXO III	
Datos de desintegración del papel	88
ANEXO IV	
Datos solubilidad de las tintas en el hidrolizado	90
ANEXO V	
Datos para la construcción de la curva de calibración de glucosa por el método espectrofotométrico del ácido 3, 5 dinitrosalicílico	91
ANEXO VI	
Cálculo de la conversión y datos de la hidrólisis por DNS	92
ANEXO VII	
Datos para la construcción de las curvas de calibración de los productos de la fermentación por cromatografía líquida de alta eficiencia	96
ANEXO VIII	
Datos del análisis de los productos de la fermentación por HPLC	98
ANEXO IX	
Método espectrofotométrico estandarizado del ácido 3,5 dinitrosalicílico	99
ANEXO X	
Método de separación de azúcares y ácido sulfúrico concentrado	102

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó la hidrólisis ácida del papel a temperatura de ebullición de las soluciones, cerca de 92 °C, para obtener azúcares fermentables y finalmente etanol por fermentación alcohólica. Para estudiar el desarrollo de la reacción fue necesario caracterizar el papel empleado como materia prima, Posteriormente se hizo un estudio para determinar las mejores condiciones de disgregación del papel a pulpa.

La hidrólisis fue factible con soluciones al 25 % (p/p) de H₂SO₄ como máximo ya que mayores concentraciones carbonizan el papel. En este caso la concentración de glucosa llegó a 38,40 g/L o alrededor del 52,50 % de conversión de la celulosa. Una prueba a mayor escala, con 2 kg de papel y 20 L de solución de H₂SO₄ al 25 %, dio resultados muy similares a las pruebas de laboratorio. De ahí que la hidrólisis se debe desarrollar por 75 min ya que en ese tiempo alcanza la máxima conversión y esta se estabiliza.

El pH del hidrolizado obtenido se reguló a 4,5, con amoníaco y H₂SO₄ en cantidades de décimas de mL, y se procedió a hacer la fermentación con la levadura *Saccharomyces cerevisiae*, en cantidades de 5 g/L, a 30 °C. Transcurridos 30 h de fermentación se alcanzó la máxima producción de etanol, la cual alcanzó una concentración de 18,15 g/L o 47,16 % de conversión de la glucosa a etanol y se estabilizó.

El producto resultante, luego de una destilación atmosférica, tiene una composición de 0,11 % de metanol, 78,73 % de etanol y 0,62 % de acetaldehído, con lo cual se obtuvo 320 mL de alcohol por cada kg de papel. El costo inicial de los insumos necesarios para producir un L del alcohol está alrededor de los \$12,50; pero, a nivel industrial se puede competir con el mercado, ya que el ácido, el agua y la biomasa empleados son recuperables para ser reutilizados. El producto obtenido puede ser empleado directamente como alcohol antiséptico pero, con tratamientos posteriores para concentrarlo, puede ser empleado en otros usos como la producción de biocombustibles.

INTRODUCCIÓN

Entre 1990 y 2007, la producción mundial de papel y cartón pasó de 239 a 384 millones de toneladas, es decir un crecimiento del 60 % en este período. Las cifras preliminares de producción mundial para 2008 y 2009 apuntan a una disminución en el aumento de la producción de papel y cartón debido a que las compañías han reducido sus perspectivas de crecimiento ante la caída de la demanda provocada por la recesión mundial (Cordero, 2009).

El papel principalmente se obtiene de fibras de la madera y, en mayor cantidad, para lo cual se utiliza papel reciclado con lo cual se disminuyen costos de producción. Se debe considerar que el papel puede ser reciclado de tres a ocho veces y que se necesita de celulosa virgen para compensar la degradación del papel. En la elaboración del papel es necesario liberar las fibras de celulosa de la matriz de lignina que las une (Austin, 1988; Cordero, 2009).

La producción de etanol puede realizarse a partir de biomasa lignocelulósica, en la que se incluyen residuos sólidos urbanos, y presenta su principal reto en el pretratamiento e hidrólisis de la materia prima para la obtención de soluciones azucaradas para ser fermentadas (Sánchez y Cardona, 2005).

En el Ecuador el 9,6 % de los residuos sólidos, 709 ton/día, constituyen papel y cartón. Según estimaciones hechas por EMASEO, a nivel del Distrito Metropolitano se comercializan alrededor de 2200 toneladas de papel y 2600 toneladas de cartón, con un precio promedio de \$0,12/kg (Gobierno de la República del Ecuador, 2002).

Estos antecedentes evidencian la necesidad de buscar alternativas de reciclaje para el papel cuando este ya no es apto para ser reutilizado. Debido a que estos desperdicios presentan un bajo valor comercial y a que el proceso de elaboración del papel facilita su tratamiento en la hidrólisis para obtener soluciones azucaradas, se contempla la obtención de alcohol a partir de papel usado como una alternativa viable y muy atractiva para la industria.

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo contiene un resumen de la información presentada por otros investigadores en sus publicaciones así como material de texto que servirán como guía del presente trabajo.

1.1 MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS Y PAPEL

1.1.1 MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS

Son aquellos materiales que poseen lignina y celulosa como componentes mayoritarios. La biomasa lignocelulósica es el material más abundante en el mundo por lo que constituye un recurso natural, abundante, y reutilizable esencial para el funcionamiento de sociedades industriales y crítico para el desarrollo de una economía global sostenible. Los materiales lignocelulósicos pueden servir de base para la producción de productos químicos, combustibles y, en general, materiales biocompatibles (Hu, 2008).

Estos materiales son extremadamente heterogéneos, su composición química, anatomía y propiedades físicas varían dentro de amplios límites. Los constituyentes químicos se pueden clasificar en dos categorías (Hu, 2008; García, 1988; Ibrahim, 1998).

En la primera categoría se encuentran los constituyentes mayoritarios, los cuales son (Hu, 2008; García, 1988; Ibrahim, 1998):

Celulosa

Es el componente principal de todas las células vegetales. Es un biopolímero completamente lineal cuya unidad monomérica básica es la D-glucosa que se enlaza sucesivamente a través de un enlace glucosídico de la configuración beta.

Estructuralmente la unidad más pequeña que se repite exactamente en la cadena es la celobiosa. El grado de polimerización varía entre 3000 y 10000 (García, 1988; Mathews y Van Holde, 1990).

Propiedades muy importantes de la celulosa son su insolubilidad en agua, su carácter higroscópico y su fuerte afinidad por los solventes polares. La celulosa absorbe fácilmente agua y se hincha pero únicamente en las regiones amorfas, entre el 25 y 45 % del biopolímero. Agentes de hinchamiento más fuertes, soluciones altamente polares, pueden hinchar completamente la celulosa y conducir finalmente a su disolución. Entre estos agentes se encuentran las soluciones acuosas de ácidos minerales, soluciones acuosas de cloruro de zinc, tiocianato de calcio, soluciones concentradas de álcalis y complejos metálicos de hidróxido de amonio. Al mismo tiempo, todos estos disolventes también degradarán la celulosa, particularmente en presencia de oxígeno (García, 1988; Mathews y Van Holde, 1990).

Lignina

Este biopolímero es el constituyente intercelular incrustante o cementante de las células fibrosas de los vegetales por lo cual es el segundo elemento en importancia de la composición vegetal. Los polímeros de lignina son estructuras transconectadas que resultan de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos. El acoplamiento aleatorio de estos radicales da origen a una estructura tridimensional muy ramificada que da a la lignina su alto nivel amorfo y un alto peso molecular, alrededor de 10000. No es posible describir una estructura definida de la lignina ya que es un polímero natural muy complejo en relación a su estructura y heterogeneidad. Es insoluble en ácidos y soluble en álcalis fuertes como el hidróxido de sodio (García, 1988; Ibrahim, 1998).

Pentosanos o hemicelulosas

Son polisacáridos más complejos que la celulosa, químicamente heterogéneos, constituidos por combinaciones de monosacáridos diferentes que son xilosa,

arabinosa, glucosa, manosa y galactosa. Estos azúcares forman varias estructuras poliméricas. Estos polímeros tienen un grado de ramificación entre 150 y 200, son amorfos y son muy hidrofílicos (García, 1988; Ibrahim, 1998).

En la segunda categoría se encuentran los constituyentes minoritarios, los cuales son (Hu, 2008; García, 1988; Ibrahim, 1998):

Componentes insolubles

Son sustancias proteicas, pécticas y de naturaleza mineral. Son más fáciles de analizar luego de la calcinación de las muestras, según el contenido de cenizas (García, 1988).

Sustancias extraíbles

Esencialmente son terpenos, ácidos resínicos, grasas, ácidos grasos, fenoles y sustancias neutras insaponificables. El análisis de sustancias extraíbles se refiere, comúnmente, al contenido de ceras y grasas (García, 1988).

1.1.2 PAPEL

Es una estructura obtenida sobre la base de fibras vegetales de celulosa, las cuales se entrecruzan para formar una hoja resistente y flexible. Estas fibras provienen de árboles y según su longitud se habla de fibras largas de aproximadamente 3 mm o fibras cortas de 1 a 2 mm (García, 1988). La elaboración del papel se puede dividir en dos etapas principales. La primera es la obtención de la pulpa y comprende las siguientes sub etapas (Heller, 1978; Eldred y Hartsuch, 1992):

Selección de la madera

Depende de las características deseadas, puede tratarse de maderas duras o suaves. Las maderas suaves tiene grandes cantidades de lignina pero de ellas se

pueden obtener fibras largas, y por lo tanto papeles más resistentes. Las maderas duras producen fibras más cortas, que generan papeles menos resistentes pero más suaves (Heller, 1978; Eldred y Hartsuch, 1992).

Descortezado

En esta operación se elimina la corteza del tronco del árbol debido a que ésta no tiene una cantidad aprovechable de celulosa. Este material se reutiliza para la generación de energía (Heller, 1978; Eldred y Hartsuch, 1992).

Astillado

Los troncos sin corteza se introducen en trituradores que los reducen a pequeñas astillas. Seguidamente, según las características del papel deseado, pueden llevarse a cabo las operaciones de refinado o de digestión (Heller, 1978; Eldred y Hartsuch, 1992).

Refinado

Se utiliza para la obtención de pulpas mecánicas. En esta operación las astillas pasan por molinos con grandes cantidades de agua con el fin de disgregar las fibras. En los papeles elaborados con pulpas mecánicas se aprovecha hasta el 95 % de la madera pero se daña mucho la fibra y existen grandes cantidades de impurezas por lo que se producen papeles amarillos, poco resistentes y poco permanentes como, por ejemplo, el papel periódico (García, 1988; Heller, 1978; Eldred y Hartsuch, 1992).

Digestión

Permite obtener pulpas termomecánicas, semiquímicas y químicas. Esta operación consiste en la eliminación de lignina, resinas y otras impurezas a través de distintos métodos que generan diferentes tipos de pulpa (Heller, 1978; Eldred y Hartsuch, 1992).

Para pulpas termomecánicas se agrega presión y temperatura a las astillas en grandes cantidades de agua para someterlas después a un refinado, lo cual ayuda a que las fibras se separen con mayor facilidad. Los papeles elaborados con este tipo de pulpas son parecidos a los de pulpa mecánica, pero son de mayor calidad pues la fibra se daña menos (Heller, 1978; Eldred y Hartsuch, 1992).

En el caso de las pulpas semiquímicas se tiene el mismo proceso que en las termomecánicas pero se agrega un agente alcalino que, al saponificar las resinas de la madera, ayuda a la separación de las fibras (Heller, 1978; Eldred y Hartsuch, 1992).

En las pulpas químicas se busca eliminar mayor cantidad de lignina y resinas, para ayudar al desfibrado, lo cual aumenta la calidad y brillantez o blancura del papel. En estos casos los procesos más utilizados son el proceso al sulfito y al sulfato. El proceso al sulfito es ácido y se emplea desde 1866 con ácidos que permiten la eliminación de la lignina pero no de las resinas. El proceso al sulfato, o kraft, es de uso común desde 1909 ya que constituye un proceso alcalino que permite eliminar lignina, resinas y hemicelulosa, además de dañar menos a la fibra que el proceso al sulfito, con esto los papeles son más resistentes (Heller, 1978; Eldred y Hartsuch, 1992).

Blanqueo

Esta operación es indispensable si se desea alta brillantez o blancura como en los papeles utilizados para escritura e impresión como, por ejemplo, el papel bond. El cloro se utilizó con este fin desde el siglo XVIII. También se ha utilizado el peróxido de hidrógeno para blanquear pulpas (García, 1988; Heller, 1978; Eldred y Hartsuch, 1992).

La segunda etapa principal es la formación de la hoja y comprende las siguientes sub etapas (Heller, 1978; Eldred y Hartsuch, 1992):

Preparación de la pulpa

Consiste en agregar la pulpa o pulpas, de acuerdo con el tipo de papel a elaborar, en una mezcladora. En este paso se agregan también las cargas, cuya principal función es aumentar la opacidad del papel, y los encolantes internos que buscan principalmente aumentar la cohesión entre las fibras para tener un papel más resistente (Heller, 1978; Eldred y Hartsuch, 1992).

Formación de la hoja

La pulpa preparada se deposita sobre una máquina que por drenado, vibración y succión elimina el exceso de agua. Al estar en movimiento durante el proceso hace que las fibras se orienten preferentemente en sentido paralelo a ésta. Una vez formada la hoja, el producto se conoce como el hilo o grano del papel (Heller, 1978; Eldred y Hartsuch, 1992).

Secado

La banda de papel formada se pasa por diversos rodillos que favorecen su secado. Éstos pueden ser de fieltro y de metal calentado con vapor de agua (Heller, 1978; Eldred y Hartsuch, 1992).

Encolado superficial

En esta operación se aplica un adhesivo diluido en la superficie del papel para conferirle resistencia a la humedad y una mejor recepción de tintas, así como mayor resistencia superficial. Puede aplicarse con rodillos o por aspersion, por una o ambas caras del papel (Heller, 1978; Eldred y Hartsuch, 1992).

Sanforizado

Es otro proceso de secado, una vez que ya se ha aplicado el encolante superficial (Heller, 1978; Eldred y Hartsuch, 1992).

Enrollado

Finalmente, el papel se enrolla hasta obtener grandes bobinas, que posteriormente pueden ser cortadas en rollos más pequeños (Heller, 1978; Eldred y Hartsuch, 1992).

1.2 PROCESOS DE HIDRÓLISIS DE MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS Y DE PAPEL DE DESECHO

Se han propuesto y desarrollado diferentes métodos para la ruptura de los enlaces glucosídicos $\beta 1 \rightarrow 4$ en materiales lignocelulósicos pero ningún método se puede aplicar en forma genérica a las diferentes materias primas por lo que se justifica la realización de análisis detallados de estas tecnologías en cada caso en particular (Sánchez y Cardona, 2005).

La hidrólisis de la celulosa consiste en la ruptura de sus enlaces glucosídicos $\beta 1 \rightarrow 4$, lo cual ocasiona la disminución en la resistencia del biopolímero para desintegrar su matriz. La mayor parte de la celulosa se hidroliza durante la hidrólisis y la lignina se libera o incluso puede descomponerse. Como resultado se obtiene una solución de azúcares fermentables que contiene principalmente glucosa, así como pentosas resultantes de la hidrólisis inicial de la hemicelulosa (Odor, 2008).

Durante la hidrólisis de la biomasa lignocelulósica se forman, junto con los azúcares fermentables, gran cantidad de compuestos que pueden inhibir la fermentación subsiguiente. Las sustancias inhibitorias se originan como resultado de la hidrólisis de los diferentes componentes, de los ácidos orgánicos esterificados a la hemicelulosa, y de los derivados fenólicos solubilizados de la lignina. Así mismo, los inhibidores se forman a partir de productos de degradación de los azúcares solubles y de la lignina. Por eso, y de acuerdo con el tipo de pretratamiento e hidrólisis utilizados, es necesario llevar a cabo la destoxificación

de las corrientes que van a ser sometidas a fermentación (Ferrer *et al.*, 2002; Sánchez y Cardona, 2008).

En el caso particular del papel no se tiene ese problema ya que este está básicamente constituido por celulosa. Al tratarse de un material de desecho, los componentes de las tintas presentes en el papel pueden ayudar a la hidrólisis debido a que estos elementos pueden actuar como catalizadores metálicos (Odor, 2008).

1.2.1 HIDRÓLISIS ÁCIDA

En el caso del papel es la más común pues la presencia de ácidos en el papel ataca las zonas amorfas de la celulosa debido a que contienen agua intermolecular que ayuda a la difusión del ácido (Odor, 2008).

La acidez favorecerá la ruptura de los enlaces glucosídicos $\beta 1 \rightarrow 4$ entre las moléculas de glucosa que conforman la celulosa y ocasiona la pérdida de resistencia mecánica del biopolímero (Odor, 2008).

El mecanismo es el siguiente (Odor, 2008; Noller, 1966):

- Ataque protónico de los iones H^+ a los enlaces glucosídicos $\beta 1 \rightarrow 4$ de la celulosa.
- Ruptura del enlace y formación del catión carbonio, grupo de átomos que contiene un carbono con seis electrones solamente.
- Reacción del radical carbonio con agua.
- Producción de grupos terminales hidroxilo o carboxilo.
- Liberación de otro radical H^+ que continúa la reacción ya que es cíclica.

Este tipo de hidrólisis se puede realizar con bajas concentraciones de ácido y altas temperaturas o con altas concentraciones del ácido y temperaturas moderadas, alrededor de 40 °C. Los ácidos más empleados son H_2SO_4 , HCl y

HNO₃ con concentraciones del 1 al 5 % (p/v) para el tratamiento con ácido diluido y del 10 al 30 %, en el otro caso (Odor, 2008; Sánchez y Cardona, 2005).

El tratamiento con ácido diluido puede realizarse con materiales como desechos de maíz, bagazo de caña, madera de álamo, pasto elefante, paja de trigo, astillas de álamo, papel y cartón. En el caso de altas concentraciones del ácido se trabaja con materiales como el bagazo de caña y el aserrín de madera dura (Sánchez y Cardona, 2005).

1.2.2 HIDRÓLISIS ALCALINA

Provoca una disminución en el grado de polimerización de la celulosa. Ocurre a altas temperaturas y con bases fuertes. Generalmente se emplea NaOH diluido a 60 °C y con un tiempo de residencia de 24 h (Odor, 2008).

Este tratamiento puede realizarse con materiales como madera dura, pajas con bajo contenido de lignina, 10 a 18 %, desechos de maíz, bagazo y hojas de caña (Sánchez y Cardona, 2005).

1.2.3 HIDRÓLISIS ENZIMÁTICA

Debido a los procesos metabólicos de ciertos microorganismos, se puede dar la hidrólisis enzimática. Ante condiciones altas de humedad relativa es común encontrar ataque de hongos, que son capaces de producir enzimas para descomponer la celulosa con fines nutricionales (Odor, 2008).

El proceso es muy lento, por ejemplo el *Pleurotus ostreatus* convierte el 35 % de la paja de trigo en azúcares reductores en cinco semanas. Los hongos de la pudrición parda degradan celulosa mientras que los hongos de la pudrición blanca y blanda degradan celulosa y lignina. Este tratamiento puede realizarse con materiales como paja de trigo, desechos de maíz, etc. (Sánchez y Cardona, 2005).

1.2.4 HIDRÓLISIS CON MATERIALES SÓLIDOS ÁCIDOS

Recientemente se ha propuesto este tratamiento conjunto a la molienda de los materiales lignocelulósicos. La agitación del material por la molienda proporciona la energía cinética necesaria para conducir la reacción de hidrólisis en la superficie del material sólido ácido. Si el sólido posee suficiente cantidad de humedad ligada el proceso se realiza con molienda seca caso contrario se requerirá de una molienda en húmedo (Blair *et al.*, 2009).

Los materiales sólidos empleados son aluminosilicatos como las arcillas. Estos pueden ser caolín, arcilla de batán, bentonita, zeolitas o arcillas con tratamiento ácido como bentonita tratada con HCl 1 M (Blair *et al.*, 2009).

Luego de la molienda por alrededor de 3 h, según el material lignocelulósico a tratar, la mezcla se enjuaga con agua y se obtiene la solución azucarada resultante de este proceso de hidrólisis (Blair *et al.*, 2009).

1.3 FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA: VARIABLES DE OPERACIÓN

En síntesis la fermentación es un proceso de transformación que se desarrolla en un sustrato, enzimáticamente catalizado, con la intervención de un microorganismo por el cual los compuestos contenidos en el medio de cultivo son convertidos en biomasa y metabolitos. El producto de interés de una fermentación puede ser la biomasa y/o los metabolitos (De La Cuadra, 1991; Sánchez y Cardona, 2005).

Bioquímicamente la fermentación es un proceso constituido por reacciones biológicas de oxidación-reducción productoras de energía, en las que los aceptores terminales de electrones son compuestos orgánicos. Estos productos finales son los que caracterizan los diversos tipos de fermentaciones. En general, tanto el dador como el aceptor final de electrones, ambos orgánicos, se originan

del mismo sustrato orgánico durante el metabolismo intermediario (De La Cuadra, 1991).

Para que un producto sea fermentable ha de producir compuestos intermedios oxidables y reducibles. La fermentación se caracteriza por una oxidación incompleta de la materia orgánica y por el hecho de que grandes cantidades de sustancia son transformadas por pequeñas cantidades de enzimas (De La Cuadra, 1991).

La cantidad de energía liberada, en una fermentación, es poca, por lo que los microorganismos tienen que transformar grandes cantidades del sustrato, para obtener una cantidad suficiente de energía para sus necesidades vitales. Las variables de operación, de las cuales dependen los productos finales de una fermentación determinada, son el tipo de organismo que la lleve a cabo, la naturaleza del sustrato fermentable y los factores ambientales, como la temperatura o el pH (De La Cuadra, 1991).

Las fermentaciones pueden ser oxidativas o anoxidativas (De La Cuadra, 1991).

1.3.1 FERMENTACIONES OXIDATIVAS

Son aquellas en las que el oxígeno es usado como aceptor de electrones. En principio son de la misma naturaleza que el proceso respiratorio pero no conducen a la formación de CO_2 y H_2O sino a productos de transición de oxidación intermedia. Entre las más importantes se tiene la acética, cítrica, fumárica y oxálica (De La Cuadra, 1991).

1.3.2 FERMENTACIONES DE DESCOMPOSICIÓN O ANOXIDATIVAS

Son aquellas en las que otras sustancias, especialmente aldehídos, actúan como aceptores de electrones. Este proceso anaeróbico lo realizan las levaduras, hongos imperfectos, numerosas bacterias y algunos mohos. Entre las más

importantes se encuentran las fermentaciones alcohólica, láctica, propiónica y butírica (De La Cuadra, 1991).

1.3.3 FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA

Consiste en la transformación del azúcar en alcohol etílico y dióxido de carbono. Su ecuación fundamental es la siguiente (De La Cuadra, 1991):



El rendimiento teórico estequiométrico para la transformación de glucosa en etanol es de 0,511 g de etanol y 0,489 g de CO_2 por 1 g de glucosa. Este valor fue cuantificado por Gay Lussac. Generalmente, el rendimiento es del 90 % del máximo teórico ya que el resto del sustrato es convertido en biomasa y otros metabolitos. El rendimiento experimental varía entre 90 % y 95 % del teórico, es decir, de 0,469 a 0,485 g/g. Los rendimientos en la industria varían entre 87 y 93 % del rendimiento teórico. La concentración de etanol al término de la fermentación es de 80 a 100 g/L (De La Cuadra, 1991; Sánchez y Cardona, 1991; Vázquez y Dacosta, 2007).

El microorganismo más utilizado para la obtención de etanol es la levadura *Saccharomyces cerevisiae*. Esta levadura convierte las hexosas en alcohol etílico en condiciones anaeróbicas y genera 2 moles de ATP, adenosín trifosfato. Este microorganismo también tiene la capacidad de convertir las hexosas en CO_2 aeróbicamente por lo que, en dependencia de las concentraciones de O_2 en el medio de cultivo y de la fuente de carbono, se puede favorecer uno de los dos procesos. Las levaduras tienen la ventaja adicional de tolerar concentraciones relativamente altas de etanol, hasta 150 g/L (Sánchez y Cardona, 1991).

Entre las bacterias la más promisoría es *Zymomonas mobilis*. Esta bacteria convierte 1 mol de hexosa en 1 mol de etanol y libera sólo 1 mol de ATP, lo que resulta en mayores rendimientos, hasta un 97 % del máximo teórico. Esta bacteria tiene una alta tolerancia al alcohol, 100 g/L, pero su rango de sustratos

fermentables es también muy estrecho al limitarse a glucosa, fructosa y sacarosa (Sánchez y Cardona, 1991).

Se han evaluado otros microorganismos con capacidad de hidrolizar la celulosa, de asimilar pentosas y de trabajar en condiciones termofílicas, ya que el incremento de la temperatura acelera los procesos metabólicos y disminuye las necesidades de refrigeración. Entre los microorganismos de este tipo se encuentran levaduras como *Pichia stipitis*, *Candida shehatae* y *Pachysolen tannophilus*, pero su tasa de producción de etanol a partir de glucosa es por lo menos cinco veces menor a la observada para *Saccharomyces cerevisiae* (Sánchez y Cardona, 1991).

Otro grupo importante de microorganismos productores de etanol son los clostridios termofílicos y sacarolíticos como *Clostridium thermohydrosulfuricum*, *Clostridium thermosaccharolyticum* y *Clostridium thermocellum*, los cuales pueden sintetizar hasta 2 moles de etanol por mol de hexosa. La principal desventaja es que su tolerancia al alcohol es muy baja, por lo que las máximas concentraciones alcanzadas son de menos de 30 g/L (Sánchez y Cardona, 1991).

1.3.4 VARIABLES DE OPERACIÓN

La mayor parte del etanol es producido mediante fermentación por lotes. La concentración de azúcares en el sustrato, al inicio de la fermentación, es de 15 a 25 % (p/v) y el pH se ajusta a un valor de 4 a 5 para disminuir los riesgos de infección. El proceso se realiza a temperaturas ente 30 y 35 °C. En la mayoría de las destilerías, el tiempo de fermentación es de 24 h y adicionalmente 6 h para la sedimentación de las levaduras en los tanques (Cysewski y Wilke, 1978; Sánchez y Cardona, 1991)

A nivel de laboratorio se recomienda trabajar con un pH de 4,5 y temperatura de 30 °C. En sustratos con concentraciones de menos de 10 % (p/p) de azúcares, 103,8 g/L, la carga de levaduras no debe exceder los 5 g/L para evitar una inhibición por falta de nutrientes. El tiempo de fermentación dependerá de

concentración inicial del sustrato. La concentración de etanol en el sustrato debe ser menor que 150 g/L para evitar la inhibición de la fermentación (Castillo, 1979; Cysewski y Wilke, 1978; Sánchez y Cardona, 1991; Vázquez y Dacosta, 2007).

La levadura requiere de otros nutrientes además de los monosacáridos. El nitrógeno debe administrarse en forma de amoníaco, urea o sales de amonio, o como mezclas de aminoácidos para ser asimilable por el microorganismo. El fósforo se emplea comúnmente en forma de ácido fosfórico y el magnesio como sulfato de magnesio. Como micronutrientes son necesarios el calcio, hierro, cobre y zinc. Finalmente, las levaduras requieren de vitaminas del grupo B como biotina, ácido pantoténico, inositol, tiamina, piridoxina y niacina (Obregón *et al.*, 2007; Folch *et al.*, 2004).

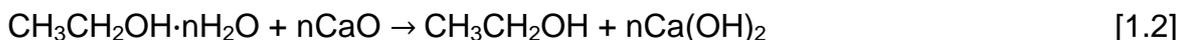
La fermentación también se realiza en forma continua o mediante el sistema por lotes alimentados. La obtención de etanol por fermentación ha sido ampliamente tratada y se han estudiado alternativas como fermentación continua con reciclo de biomasa y al vacío, ambas presentan un menor costo de operación y mayores productividades aunque los procesos requieren de un mayor control (Cysewski y Wilke, 1978).

1.3.5 SEPARACIÓN Y RECUPERACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE LA FERMENTACIÓN

Durante una fermentación alcohólica se producen otros compuestos, además del etanol, en menor proporción. De acuerdo con el uso o aplicación que se desee dar al producto obtenido serán necesarias operaciones adicionales para su purificación o concentración (Castillo, 1979; Naranjo y Vallejo, 2004; Vázquez y Dacosta, 2007).

La deshidratación del alcohol, etanol con concentración de al menos 99,5 %, se puede hacer mediante una destilación con 500 g de cal viva fraccionada en pedazos por cada L de alcohol a tratar. La mezcla debe destilarse en reflujo por al

menos una h para permitir la formación de hidróxido de calcio según la siguiente reacción (Noller, 1966):



Para la obtención de alcohol puro, anhidro a concentración de al menos 99 %, existen varias operaciones industriales. Entre las más importantes y factibles de implementar se pueden citar las siguientes técnicas (Cerpa, 2005):

Destilación azeotrópica

Consiste en adicionar un compuesto químico, conocido como modificador, a una mezcla de alimentación azeotrópica en una columna de destilación fraccionada para formar un nuevo azeótropo ternario heterogéneo (ATH) con uno de los componentes de la alimentación. Luego este ATH es removido como destilado en la columna (Cerpa, 2005; Wasylkiewicz *et al.*, 1999).

La corriente de solución alcohólica de 1 a 6 % (v/v) de etanol se rectifica en una columna de destilación fraccionada para obtener agua y una solución alcohólica concentrada de 86 % (v/v). Parte de esta segunda corriente regresa a la columna como reflujo mientras el resto es enviada a otra columna de destilación, llamada azeotrópica, donde se mezcla con el modificador, generalmente benceno o ciclohexano, con lo cual se produce el ATH y se libera el alcohol anhidro de la alimentación que se obtiene como producto de fondo (Cerpa, 2005; Wasylkiewicz *et al.*, 1999).

El ATH es condensado como producto de cabeza y se le decanta para obtener dos fases inmiscibles. La fase orgánica flotante, rica en el modificador, regresa a la columna azeotrópica como reflujo, mientras la fase acuosa es bombeada a una tercera columna de destilación fraccionada llamada recuperadora, donde se separa el modificador alcohólico del agua. El primero es obtenido como producto de cabeza y es reciclado a la alimentación de la columna azeotrópica, mientras que el agua es utilizada junto con la corriente obtenida en la columna

rectificadora, como alimentación para otras etapas del proceso (Cerpa, 2005; Wasylkiewicz *et al.*, 1999).

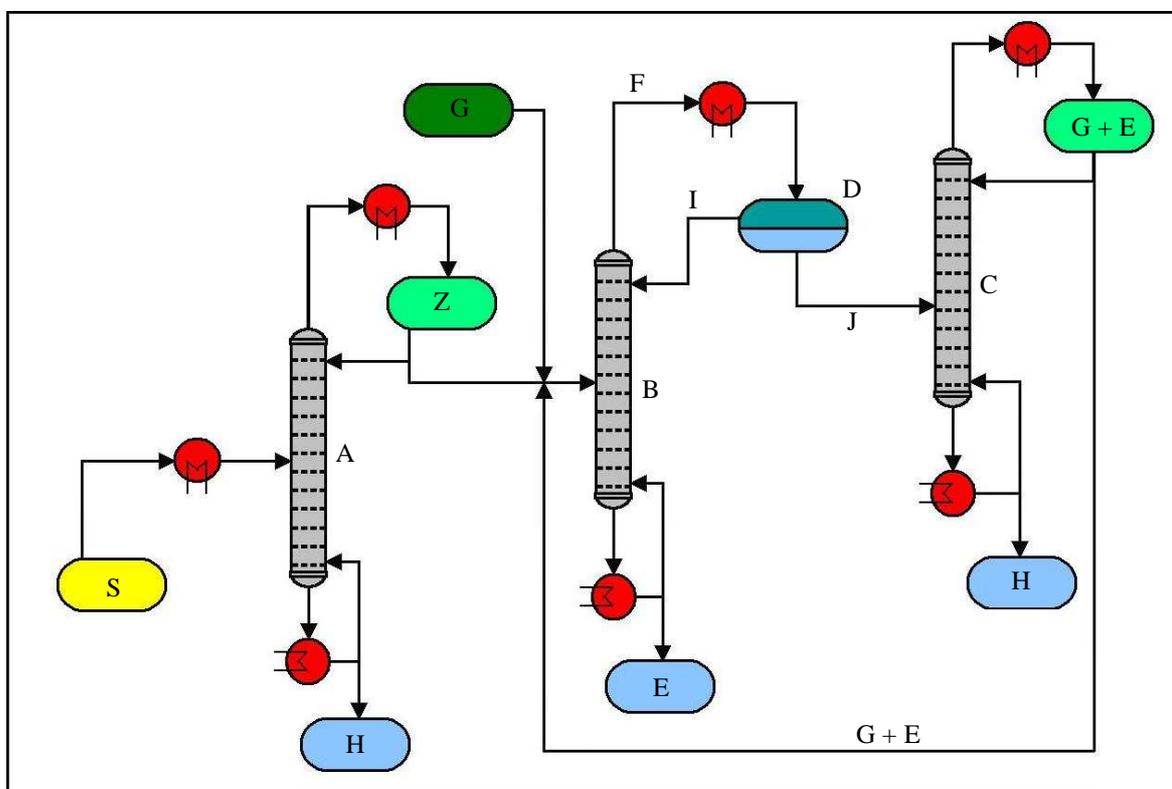


Figura 1.1. Diagrama de flujo de la destilación azeotrópica del etanol anhidro
(Cerpa, 2005)

La Figura 1.1 describe el diagrama de flujo de esta operación donde A es la columna rectificadora, B la columna azeotrópica, C la columna rectificadora, D el decantador, E etanol anhidro, F ATH, G modificador, H agua, I la fase orgánica rica en modificador, J la fase acuosa, S la solución alcohólica y Z la solución alcohólica concentrada (Cerpa, 2005).

Destilación extractiva

Consiste en adicionar un solvente no volátil, de alto punto de ebullición y miscible a una mezcla de alimentación azeotrópica, en una columna de destilación fraccionada para alterar las volatilidades de los componentes claves sin la formación de un nuevo azeótropo. Consta de tres columnas de destilación fraccionada. La primera columna es la rectificadora y es similar a la descrita para

la destilación azeotrópica. La segunda columna, llamada extractiva, recibe la solución alcohólica rectificada y al solvente, usualmente etilenglicol, en contracorriente (Cerpa, 2005).

En el tope de la columna, el alcohol anhidro es condensado y obtenido como producto principal. En la región entre la alimentación del solvente y la de la solución, el agua es absorbida por el solvente, que desciende a la base de la columna. Una corriente de fondo de la columna, constituida de agua y solvente, se alimenta a una tercera columna, llamada recuperadora; donde el agua es separada del solvente como producto de cabeza y es enviada como alimentación de otras etapas del proceso. El solvente agotado sale de la columna, como producto de fondo y es reciclado a la columna extractiva, junto con la corriente de alimentación (Cerpa, 2005).

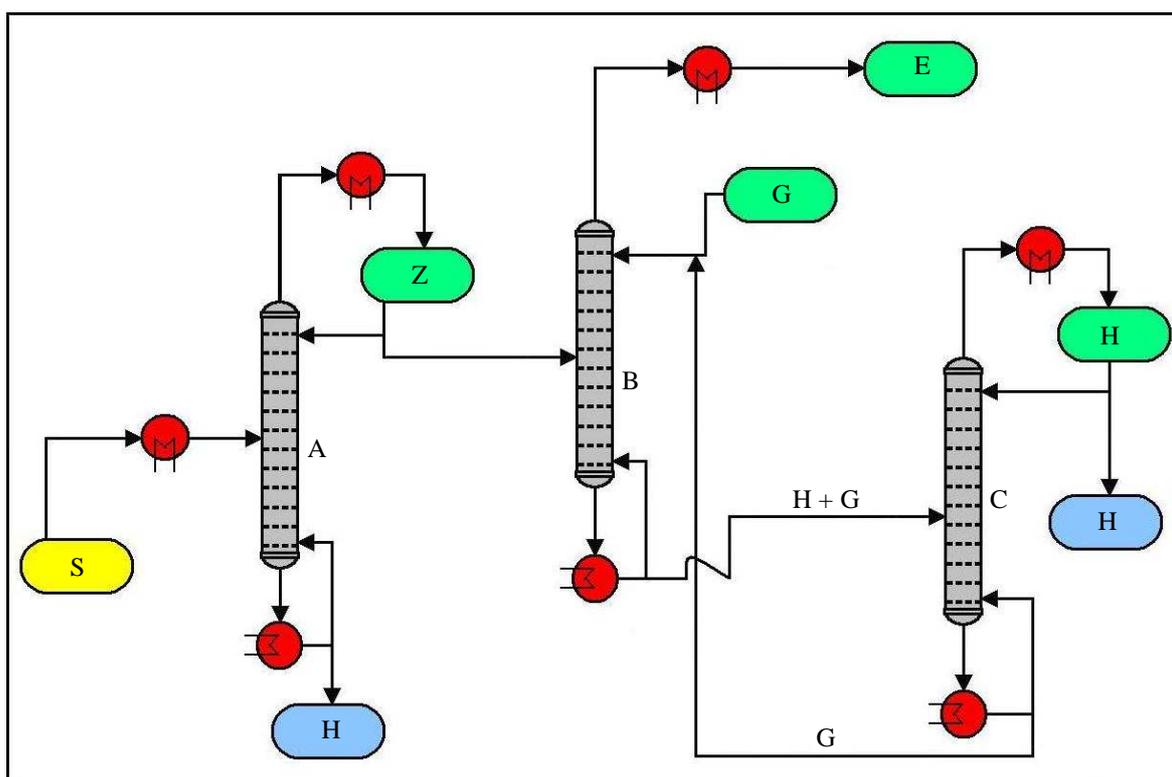


Figura 1.2. Diagrama de flujo de la destilación extractiva del etanol anhidro
(Cerpa, 2005)

La Figura 1.2 describe el diagrama de flujo de esta operación donde A es la columna rectificadora, B la columna extractiva, C la columna rectificadora, E

etanol anhidro, G el solvente no volátil, H agua, S la solución alcohólica y Z la solución alcohólica concentrada (Cerpa, 2005).

Destilación extractiva salina

Es un proceso análogo a la destilación extractiva, con la diferencia de que el agente es una sal iónica, no volátil y soluble en la mezcla de alimentación. Una corriente de solución alcohólica rectificada, 86 % (v/v) de etanol, alimenta a una columna de destilación fraccionada, conocida como destiladora salina, donde se mezcla con la sal iónica, comúnmente acetato de potasio. Se obtiene una solución concentrada de la sal como producto de fondos, la cual es enviada a una etapa de recuperación. Como destilado se obtiene etanol anhidro. La etapa de recuperación, consta de un secador por atomización, que permite obtener la sal en estado sólido y reciclarla a la columna destiladora salina (Cerpa, 2005; Ligerio y Ravagnani, 2003).

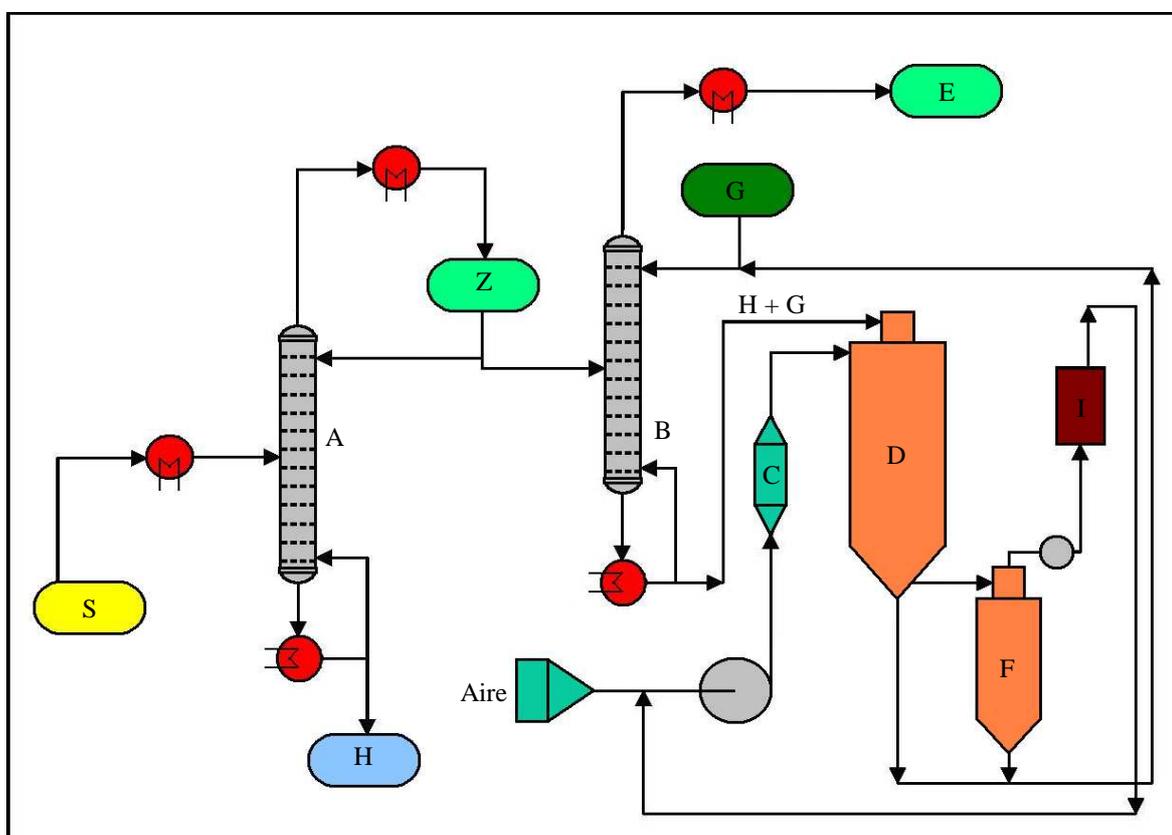


Figura 1.3. Diagrama de flujo de la destilación extractiva salina del etanol anhidro
(Cerpa, 2005)

La Figura 1.3 describe el diagrama de flujo de esta operación donde A es la columna rectificadora, B la columna salina, C secador atomizador, D ciclón, E etanol anhidro, F ciclón, G sal iónica no volátil, H agua, I depurador de aire, S la solución alcohólica y Z la solución alcohólica concentrada (Cerpa, 2005).

Pervaporación

Es un proceso de separación en el cual una mezcla líquida se pone en contacto con una membrana polimérica permeable microporosa y selectiva que está constituida de microporos de poliacrilonitrilo cubierto con una capa de 5 a 20 μm de polivinil-alcohol (PVA). Uno de los componentes de la mezcla es transportado preferentemente a través de la membrana, en estado vapor, para ser condensado y recuperado. La permeación es inducida por una disminución de la presión parcial del componente permeable, mediante vacío o por una corriente de un gas inerte (Cerpa, 2005; López y Villaseca, 2007).

La corriente del tope de una columna rectificadora de la solución alcohólica es enviada a una unidad de pervaporación donde el permeado, solución alcohólica diluida, es obtenido al reducir la presión del otro lado de la membrana hidrofílica. El etanol es deshidratado y obtenido como producto de la unidad (Cerpa, 2005; López y Villaseca, 2007).

El permeado es condensado y enviado a un tanque almacenador, de donde es reciclado a la columna rectificadora. El etanol líquido obtenido por este método tiene una pureza entre 99,8 a 99,9 % (v/v) ó 99,5 a 99,7 % (p/p) (Cerpa, 2005; López y Villaseca, 2007).

En la Figura 1.4 se describe el diagrama de flujo de esta operación, donde A es la columna rectificadora, B la unidad de pervaporación, C condensador, D tanque almacenador, E etanol anhidro, F bomba de vacío, H agua, S la solución alcohólica y Z la solución alcohólica concentrada (Cerpa, 2005).

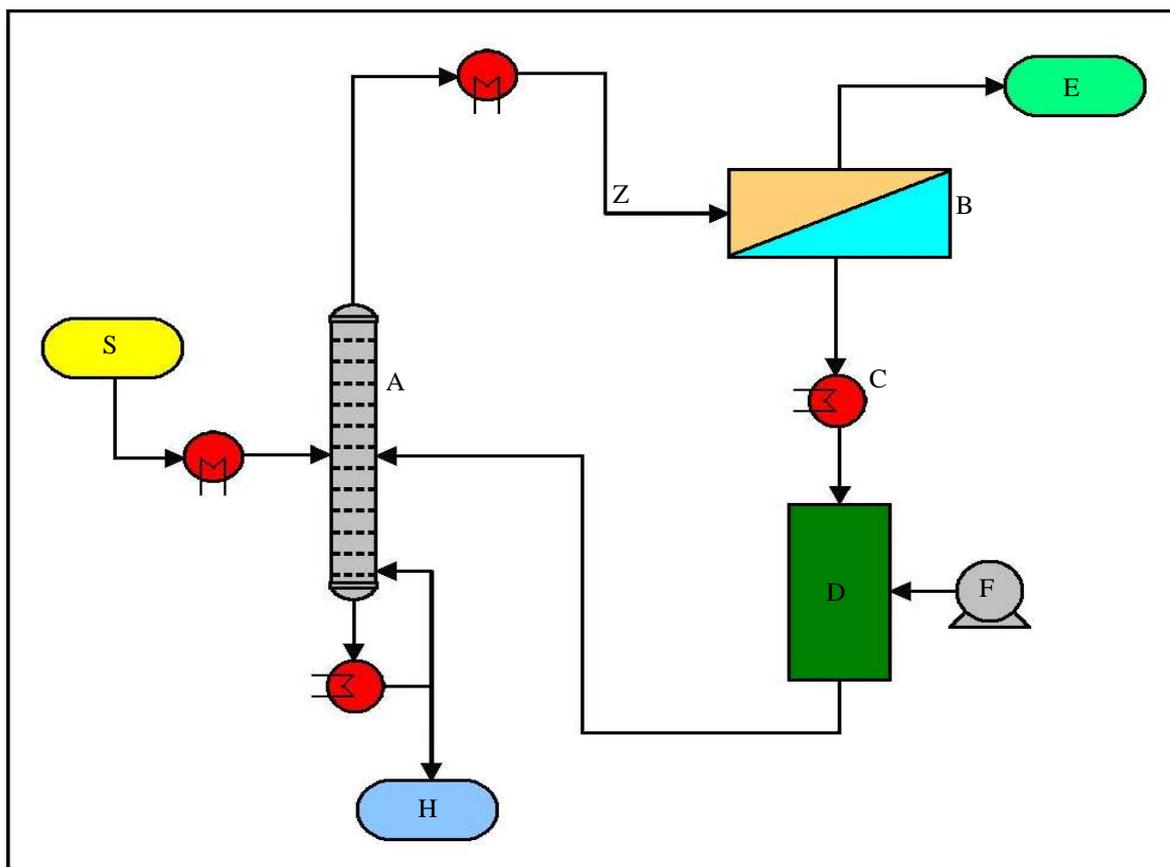


Figura 1.4. Diagrama de flujo de la pervaporación del etanol anhidro
(Cerpa, 2005)

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Las pruebas experimentales se realizaron en la Escuela Politécnica Nacional. La caracterización del papel, las pruebas de disgregación del papel y las pruebas de hidrólisis ácida se realizaron en el Laboratorio de Investigaciones de Procesos y en el Laboratorio de Pulpa y Papel.

Las pruebas de fermentación se efectuaron en el Laboratorio de Bioprocesos. Los análisis de las muestras de las soluciones hidrolizadas se realizaron en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental.

La prueba adicional con 2 kg de papel se llevó a cabo en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Universidad Central del Ecuador y los análisis de los productos resultantes de las fermentaciones se realizaron en la Facultad de Ciencias Químicas de la misma universidad.

2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

2.1.1 PRUEBAS ESTANDARIZADAS

Se empleó papel usado de oficina como materia prima. Para realizar los análisis físicos - químicos necesarios se utilizaron las normas TAPPI estándar, detalladas en el Anexo I.

Las normas TAPPI restringen el tamaño del papel entre 0,40 y 0,25 mm de diámetro (mallas 40 # y 60 #, respectivamente). Para obtener el papel del tamaño requerido se realizó una molienda previa de 20 g de muestra que consistió en una trituración primaria, una secundaria por malla 20 # y la terciaria para obtener el tamaño deseado. El proceso de disminución de tamaño se realizó en el Laboratorio de Pulpa y Papel de la Escuela Politécnica Nacional para lo cual se empleó un molino piloto marca Arthur H. Thomas.



Figura 2.1. Molienda del papel en molino marca Arthur H. Thomas

El papel con tamaño de partícula entre 0,40 y 0,25 mm se sometió a los siguientes análisis estandarizados según las normas TAPPI:

- Contenido de ceras y grasas (Norma TAPPI estándar T6 os-59)
- Contenido de celulosa (Norma TAPPI estándar T17 m-55)
El análisis de celulosa se realiza con la norma TAPPI respectiva pero se empleó hipoclorito de sodio e hidróxido de sodio, ambos al 10 %, en vez de cloro gaseoso como se indica en el procedimiento expuesto en el Anexo I.
- Contenido de lignina (Norma TAPPI estándar T 13 os-54)
- Contenido de pentosanos (Norma TAPPI estándar T 19 m-50)
- Contenido de humedad (Norma TAPPI estándar T 18 os-53)
- Cenizas (Norma TAPPI estándar T 15 os-58)

Estos análisis se realizaron por duplicado. En las pruebas de extracción se pesó el cartucho de celulosa empleado para la extracción antes de iniciar las pruebas.

Se extrajeron las ceras y grasas a 2 g de papel seco, con tamaño de partícula entre 0,40 y 0,25 mm, en un extractor soxhlet con 200 mL de una solución 1:2 de etanol:benceno durante 7 h. La muestra se puso en la estufa, donde se dejó secar por 1 h, a 105 °C, se enfrió en un desecador y luego se pesó (Naranjo y Vallejo, 2004).

La determinación del contenido de celulosa se realizó con 1 g de la muestra resultante de la extracción. Se añadieron 50 mL de NaClO al 10 % y se dejó reposar por un día en un recipiente hermético. Se añadieron 50 mL de NaOH al 10 %. Luego de 15 min se lavó la muestra con 50 mL de agua destilada, luego con 50 mL de una solución del 3 % de SO₂, 50 mL de agua destilada y, por último, con 50 mL de Na₂SO₃ al 2 %. Se dejó la muestra en agua a ebullición por 30 min, se secó por 1 h en la estufa, a 105 °C, se enfrió en un desecador y luego se pesó (Naranjo y Vallejo, 2004).

Para la determinación del contenido de lignina se sometió a extracción soxhlet a 1 g de papel seco, con tamaño de partícula entre 0,40 y 0,25 mm, con etanol al 95 % por 4 h y luego con solvente etanol:benceno en relación 1:2. Se añadieron 50 mL de etanol. Se puso a hervir la mezcla con 400 mL de agua por 3 h. Se filtró la muestra y se dejó secar. Se añadieron 15 mL de H₂SO₄ al 72 % y se dejó con agitación por 2 h a temperatura de 18 a 20 °C. Luego se diluyó la concentración del ácido al 3 %, al añadir agua, y se dejó la mezcla en destilación con reflujo, por 4 h. La lignina constituyó el residuo presente, se lavó con 500 mL de agua caliente, se secó a 105 °C, por 1 h, se enfrió en un desecador y se pesó (Naranjo y Vallejo, 2004).

La determinación de pentosanos se realizó con 1 g de papel, con tamaño de partícula entre 0,40 y 0,25 mm. Se colocó la muestra en un balón de destilación, se agregó HCl al 12 % y se recogieron 300 mL del destilado pero se mantuvo en el balón 100 mL al añadir ácido fresco. Al destilado se añadieron 250 g de hielo picado, se añadieron 20 mL de solución de bromuro-bromato de potasio 0,2 N cuando la temperatura alcanzó los 0 °C, se tapó el recipiente y se agitó por 5 min. Se añadieron 10 mL de KI al 10 % y se tituló con una solución de tiosulfato de sodio al 0,1 N. De igual manera se preparó un blanco con 270 mL de HCl y 80 mL de agua (Naranjo y Vallejo, 2004). El contenido de pentosanos se calculó con la ecuación [A.1], indicada en el Anexo I.

El contenido de humedad se determinó con 5 g de papel. Se colocó en un crisol previamente tarado y pesado. Luego se dejaron en la estufa a 105 °C por un día y

se determinó la cantidad de humedad presente en el papel por diferencia de pesos (Naranjo y Vallejo, 2004).

Para determinar el contenido de cenizas se pesaron 5 g de papel, con tamaño de partícula entre 0,40 y 0,25 mm, se colocaron en un crisol previamente tarado a la temperatura de la prueba de 575 °C. Luego se quemó el papel con una vela y se puso el crisol, con la muestra, en la mufla, por 3 h. Finalmente, el residuo enfriado en un desecador, fue pesado (Naranjo y Vallejo, 2004).

Los equipos utilizados para la caracterización físico-química de la materia prima en los procesos de calcinación, secado y pesado fueron: mufla marca Thermolyne modelo FD1525M-1, estufa marca P Selecta modelo 140B y balanza analítica marca Adam modelo ABC plus-300, respectivamente.

2.1.2 CONTENIDO DE TINTAS

Adicionalmente, fue necesario determinar el porcentaje de tinta presente en el papel bond utilizado. Esto se llevó a cabo mediante análisis gravimétrico de la solución sobrante de la primera extracción, realizada para la determinación de ceras y grasas, de la siguiente manera:

Se pesó el balón de calentamiento vacío del extractor soxhlet. Luego de la extracción realizada a los 2 g de papel, en la prueba para la determinación del contenido de ceras y grasas, se acopló el balón de calentamiento, con la solución residual, al rotavapor para recuperar los solventes.

Al quedar pocas gotas de residuo dentro del recipiente, este se retiró del equipo y se dejó secar por una h en la estufa a 105 °C. En el interior del balón quedaron impregnadas las tintas que poseía el papel.

Luego de enfriarlo hasta temperatura ambiente, en un desecador, se lo pesó y se determinó la cantidad de tinta que poseían los 2 g papel, por diferencia entre el peso del balón de calentamiento vacío y del mismo al final del análisis.

2.2 PRUEBAS PRELIMINARES DE DISGREGACIÓN DEL PAPEL A PULPA

Con este grupo de pruebas se trató de obtener las mejores características del papel previo al tratamiento de hidrólisis ácida.

2.2.1 TAMAÑO DE LOS TROZOS DE PAPEL

Estas pruebas se hicieron con 40 g de papel y 500 mL de agua en vasos de precipitación de 1000 mL. El papel se cortó en tamaños de 10,0 cm x 10,0 cm, 5,0 cm x 5,0 cm, 2,5 cm x 2,5 cm, 1,5 cm x 1,5 cm y 0,5 cm x 0,5 cm. El corte del papel se realizó con una guillotina convencional para papel de oficina.

El papel se dejó remojar por 5 min y se empezó a agitar la mezcla a 260 rpm por 10 min o hasta que se obtuvo una pulpa del papel. En estas pruebas se utilizó un agitador en forma de hélice convencional, IKA modelo RW20 DZMn. Para ello se fijó firmemente tanto el agitador como el vaso de precipitación.

2.2.2 HUMECTACIÓN DEL PAPEL

En estas pruebas se recortó el papel en pedazos de aproximadamente 2,5 cm x 2,5 cm. Se identificaron los trozos de papel con números. Cada uno fue pesado y luego sumergido en un recipiente plano con agua. Se extrajeron los pedazos de papel a los 5, 10, 15, 20, 30 y 45 min. Para retirar el agua en exceso se utilizaron tiras de papel absorbente. Se pesó el papel bond húmedo y se calculó la cantidad de líquido absorbido por diferencia de pesos entre el papel seco y el humedecido.

De la misma manera se procedió en 300 mL de una solución que contenía agua y 6 mL de H_2SO_4 pero se pesaron los pedazos de papel a los 2, 5, 7, 10, 12, 15 y 20 min de haber estado sumergidos en el líquido. Se hicieron tres pruebas de humectación del papel tanto en agua como en la solución ácida.

2.2.3 RELACIÓN SÓLIDO/LÍQUIDO

Con estas pruebas se trató de determinar la cantidad de papel que podía ser desintegrado en un volumen definido de líquido. En este caso se llevaron a cabo varias pruebas preliminares. Inicialmente se añadía agua a pequeñas cantidades de papel, de tamaño aproximado de 2,5 cm x 2,5 cm, mientras se agitó manualmente la mezcla en un vaso de precipitación de 500 mL. De esta forma se obtuvo una primera estimación de la cantidad de líquido que se podía añadir para mantener una buena agitación.

Luego de esto se realizó la agitación mecánica para evaluar las relaciones sólido / Líquido de 15, 20, 25, 30 y 40 g de papel con 200, 300 y 350 mL de agua. Estas pruebas se realizaron con una agitación de 260 rpm con un agitador en forma de hélice.

2.2.4 VELOCIDAD DE AGITACIÓN

Estas pruebas se realizaron para determinar la velocidad de agitación que permitió una desintegración del papel en menor tiempo y con mayor facilidad, luego de que se hizo una selección previa de la relación sólido / Líquido adecuada en las pruebas anteriores. Para hacer posible una cuantificación del proceso se creó una clasificación cualitativa en la cual se describen las etapas de desintegración del papel observadas durante la agitación.

Tabla 2.1. Etapas de desintegración del papel

ETAPAS	OBSERVACIÓN
0	El papel está en su estado original
1	El líquido presenta una coloración blanquecina
2	Existen algunos fragmentos pequeños de papel
3	Hay muchos pedazos pequeños de papel
4	Existe una pulpa pero aun se distinguen pedazos de papel
5	Formación de una pulpa uniforme de papel

Inicialmente se llevó a cabo la agitación mecánica de la mezcla, 15 g de papel con 300 mL de agua, a 210, 260 y 320 rpm con un agitador en forma de hélice. Posteriormente se aumentó la cantidad de papel a 20 g. Luego se realizó el mismo procedimiento con 300 mL de una solución que contenía agua y 6 mL de H_2SO_4 . Estas pruebas se realizaron a temperatura ambiente y a temperatura de ebullición de la solución, 92 °C. Se repitió el procedimiento con el uso de 300 mL de solución ácida, agua con 6 mL de H_2SO_4 , a temperatura de ebullición y se aumentó la cantidad de papel, 1 g a la vez, hasta alcanzar los 30 g.



Figura 2.2. Pulpa de papel obtenida en una de las pruebas para determinar la mejor velocidad de agitación

2.2.5 SOLUBILIDAD DE TINTAS EN EL HIDROLIZADO

Se filtraron cada una de las pulpas de papel obtenidas de las pruebas de velocidad de agitación. El papel se desechó y se recolectó la solución resultante. Se tomaron 10 mL del líquido y se analizaron mediante lectura del color en un espectrofotómetro marca HACH, modelo LPG422.99.20012, del Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Escuela Politécnica Nacional. Esto se realizó con el método 120 del quipo a una longitud de onda de 455 nm (Comisión Venezolana de Normas Industriales, 1993).

Al final se sacó un promedio de las lecturas obtenidas de las pruebas con solución ácida y agua a temperatura ambiente y de las pruebas con solución ácida a 92 °C.

2.3 PRUEBAS DE HIDRÓLISIS ÁCIDA DE PAPEL Y OPTIMIZACIÓN DE VARIABLES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE HIDRÓLISIS

Todas estas pruebas se realizaron a temperatura de ebullición de la solución, esto es 92 °C. El proceso de hidrólisis se realizó en un reactor intermitente tipo kettle de vidrio de 500 mL, equipado con una camisa de calentamiento, un agitador y una columna de refrigeración para condensar los vapores generados.

Primero se hicieron pruebas con soluciones de menos del 5 % (p/p) de H₂SO₄, conforme se explica en secciones siguientes, se cargó el reactor con 25 g de papel de alrededor de 2,5 cm x 2,5 cm y 150 mL de agua destilada. La mezcla se mantuvo con agitación y se calentó hasta ebullición, en alrededor de 10 min. Luego se añadieron los 150 mL de solución, agua destilada y ácido sulfúrico, restantes, para lo cual se mantuvo la agitación y calentamiento. Se comprobó que la solución alcanzó la ebullición 5 min después de añadirse el resto del líquido. A partir de ese momento se cronometró el tiempo de reacción ya que anteriormente la hidrólisis no pudo iniciarse sin la presencia del ácido (Naranjo y Vallejo, 2004).



Figura 2.3. Hidrólisis ácida del papel en reactor tipo kettle de vidrio

Luego se hizo otra serie de pruebas con soluciones con concentraciones mayores al 3 % (p/p) de H_2SO_4 . En esos casos se llevó a cabo la hidrólisis con 25 g de papel y 250 mL de solución ácida. Se añadió directamente todo el líquido sobre el papel y se mantuvo una agitación constante para evitar su carbonización.

2.3.1 INFLUENCIA DEL TIPO DE AGITADOR

Una vez definida la velocidad de agitación, mediante las pruebas descritas en la sección 2.2.4, se procedió a evaluar cada uno de los agitadores. Para esto se analizó la cantidad de glucosa que se obtuvo en las reacciones de hidrólisis ácida del papel a los 90 min del proceso. Los agitadores que se emplearon se indican en las figuras 2.4, 2.5, 2.6 y 2.7.



Figura 2.4. Agitador A



Figura 2.5. Agitador B



Figura 2.6. Agitador C



Figura 2.7. Agitador D

Estas reacciones se realizaron con 25 g de papel con tamaño de 2,5 cm x 2,5 cm y 300 mL de solución, agua con 6 mL de H_2SO_4 al 98 %, con una agitación de 260 rpm. Se escogió esa concentración de la solución ácida indicada debido a la facilidad de prepararla ya que se podía evitar la generación de vapores y por ende no hubo pérdidas de solución. La carga de ácido sulfúrico corresponde a:

Esto es $0,46 \text{ g}_{\text{H}_2\text{SO}_4} / \text{g}_{\text{Papel seco}}$ o 4,59 % en peso de ácido sulfúrico / papel seco y corresponde a una solución de H_2SO_4 al 3,52 % (p/p).

Las soluciones resultantes se filtraron, luego fueron neutralizadas con NaOH al 10 % y se analizaron con el método espectrofotométrico del ácido 3,5 dinitrosalicílico (Wang, 1998) conforme se detalla en el Anexo IX.

2.3.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO

Se expuso 25 g de papel con 300 mL de soluciones del 10, 20, 30, 40, 41, 42, 43, 44 y 45 % (p/p) de H_2SO_4 . Se mantuvo una agitación constante de 260 rpm para evitar su carbonización. Estas pruebas se realizaron a temperatura ambiente y se utilizó el agitador tipo B, Figura 2.5. Se elaboró la escala cualitativa, en base al nivel de daño que se observó en el papel expuesto a las soluciones ácidas, indicada en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Niveles de daños observados en el papel en presencia de las soluciones ácidas empleadas

NIVELES	OBSERVACIÓN
0	No hay carbonización
1	El papel adquiere una coloración marón débil
2	Existe una parte de papel claramente carbonizada
3	Existe una gran cantidad de papel carbonizado
4	Todo el papel está carbonizado

Una vez que se seleccionó el tipo de agitador, y se conoció la máxima carga de H_2SO_4 que pudo soportar el papel antes de carbonizarse, se procedió a hacer pruebas de la reacción con soluciones de diferentes concentraciones del ácido. Se analizaron primero concentraciones de 0,40; 0,46; 0,54 y $0,80 \text{ g}_{\text{H}_2\text{SO}_4} / \text{g}_{\text{Papel seco}}$, ya que se esperaba alcanzar valores significativos en la conversión de celulosa a glucosa, debido a que los mejores valores de conversión de la celulosa en azúcares, en materiales lignocelulósicos, se obtienen con relaciones en peso

de H_2SO_4 / sólido entre 0,40 y 0,80 (Proaño, 1989) y que la conversión óptima en la hidrólisis ácida de virutas de madera se alcanza con una concentración de 0,54 g de H_2SO_4 por g de sólido (Naranjo y Vallejo, 2004).

Para esto se analizó la cantidad de glucosa obtenida por la hidrólisis ácida del papel a los 90 min del proceso, al utilizar el agitador tipo B de la Figura 2.5. Estas reacciones se realizaron con 20 g de papel con tamaño de 2,5 cm x 2,5 cm y 300 mL de solución, agua con 6 mL de H_2SO_4 al 98 % ó $0,459 \text{ g}_{\text{H}_2\text{SO}_4} / \text{g}_{\text{Papel seco}}$, con una velocidad de agitación de 260 rpm. Las soluciones resultantes se filtraron, luego fueron neutralizadas con NaOH al 10 % y se analizaron con el método espectrofotométrico del ácido 3,5 dinitrosalicílico (Wang, 1998), conforme se detalla en el Anexo IX.

Posteriormente se evaluó el proceso con soluciones con concentraciones del 3,52; 5,00; 10,00; 15,00; 20,00 y 25,00 % (p/p) de H_2SO_4 pero en estos casos se tomaron muestras del hidrolizado cada 15 min de reacción. En estas pruebas, las soluciones fueron neutralizadas con cal apagada.

Una vez que se fijó las condiciones óptimas para la hidrólisis ácida se hizo una prueba a mayor escala con 20 L de solución ácida al 25 % (p/p) y 2 kg de papel. La solución se preparó en galones plásticos. Se añadió un poco de H_2SO_4 sobre el agua, luego se tapó el depósito, para evitar pérdida de los vapores que se generaban y se enfrió el recipiente en una tina con agua fría. El contenido de los galones se almacenó, en un tanque grande de plástico. El proceso se repitió hasta completar los 20 L de solución. Para esto se emplearon 17,66 L de agua y 3,28 L de H_2SO_4 .

El reactor se cargó primero con los 2 kg de papel, en pedazos con un tamaño de 2,5 cm x 2,5 cm, se abrió la válvula de vapor para calentar el equipo y se reguló la velocidad de agitación en 260 rpm. Se utilizó un agitador de paletas plana ya que era el único disponible en el lugar. Desde la parte superior se alimentó la solución ácida, 2 L a la vez, y se controló que no exista carbonización en el papel. Las muestras de hidrolizado se tomaron a partir de la h de reacción, cada 15 min.

En base a esta última experiencia se seleccionó las condiciones óptimas para la hidrólisis ácida del papel para obtener la solución azucarada.

2.4 ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE GLUCOSA EN LAS MUESTRAS DEL HIDROLIZADO

Estos análisis se realizaron mediante el método espectrofotométrico con ácido 3,5 dinitrosalicílico que se detalla en el Anexo IX. Se prepararon estándares de glucosa de concentración 0,5; 1,0; 5,0; 6,0 y 7,5 g/L, además de 1 L de solución con 10 g de ácido 3,5 dinitrosalicílico, 2 g de fenol, 0,5 g de sulfito de sodio y 10 g de hidróxido de sodio.

Se añadieron 6 mL de la solución a 6 mL de cada estándar y esta mezcla, de color amarillo, se puso en un baño María a ebullición por cerca de 5 min, hasta que adquirió una coloración rojizo café (Wang, 1998). Cada tubo de ensayo se tapó con una película parafinada para evitar pérdidas por la evaporación.



Figura 2.8. Estándar de glucosa con la solución de preparada

Para estabilizar el color se añadieron 2 mL de tartrato de potasio y sodio al 40 %, sal de Rochelle. Se tomaron 10 mL cada mezcla y se midieron las absorbancias de las muestras a temperatura ambiente. Esto se realizó a una longitud de onda de 575 nm en un espectrofotómetro (Wang, 1998). El equipo utilizado es de marca HACH, modelo LPG422.99.20012, del Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Escuela Politécnica Nacional.



Figura 2.9. Estándar de glucosa con la solución de preparada luego del calentamiento

El mismo proceso se aplicó a cada una de las muestra, filtradas y neutralizadas, que se obtuvieron de las pruebas de hidrólisis ácida del papel para correlacionar la absorbancia medida con su concentración en la curva de calibración que se construyó con los datos obtenidos de las lecturas de absorbancias de los estándares de glucosa.

2.5 PRUEBAS DE OBTENCIÓN DE ETANOL POR FERMENTACIÓN Y RECUPERACIÓN DE ETANOL POR DESTILACIÓN

La solución con mayor concentración de azúcares, que se obtuvo en el proceso de hidrólisis acida del papel bond usado, se sometió a fermentación anaeróbica con levadura *Saccharomices cerevisiae* con el fin de obtener alcohol etílico.

2.5.1 FERMENTACIÓN DE LA SOLUCIÓN AZUCARADA

Las condiciones del proceso de fermentación alcohólica se tomaron de referencias bibliográficas (Castillo, 1979; Cysewski y Wilke, 1978; Sánchez y Cardona, 1991; Vázquez y Dacosta, 2007). La solución que se obtuvo en la hidrólisis ácida del papel se neutralizó con cal apagada.

Se hicieron pruebas de fermentación durante 16, 24, 30 y 48 h. El pH se reguló hasta 4,5 al añadir amoníaco para dar alcalinidad y ácido sulfúrico para bajar el pH.

Se agregaron 5 g/L de levadura *Saccharomices cerevisae* hidratada. Se colocaron 500 mL de solución en 4 erlenmeyers y se agitaron hasta obtener una buena distribución de la levadura en todo el líquido. Finalmente, se los puso en un baño térmico, marca Julobo del Laboratorio de Bioprocesos de la Escuela Politécnica Nacional, a 30 °C y se los tapó herméticamente con una película parafinada.

2.5.2 RECUPERACIÓN DEL ETANOL POR DESTILACIÓN

Transcurrido el tiempo requerido de fermentación se procedió a filtrar las soluciones y a destilarlas en un rotavapor marca Büchi y con una bomba de vacío marca Hyvac del Laboratorio de Investigaciones de Procesos de la Escuela Politécnica Nacional. Con ello se logró recuperar toda la solución para hacer el análisis de los productos de fermentación.

Finalmente, se realizó una destilación atmosférica de la solución fermentada para concentrar el etanol obtenido. Para esto se utilizó un erlenmeyer de succión provisto de un tubo con CaCl_2 con el fin de minimizar los contenidos de agua al concentrar el alcohol.

2.6 ANÁLISIS DEL PRODUCTO DESTILADO POR HPLC

Se obtienen como productos de la fermentación metanol, etanol y acetaldehído (Naranjo y Vallejo, 2004) por ello se elaboraron curvas de calibración de tales compuestos en un equipo de cromatografía líquida de alta eficiencia, marca Agilent 1200 Series, de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Central del Ecuador. Se prepararon estándares con concentraciones de 1, 2, 4, 6 y 8 g/L de cada compuesto.

El análisis de los productos de la fermentación se realizó con las soluciones obtenidas por la destilación al vacío. Finalmente, el producto obtenido por la destilación atmosférica también fue analizado para determinar su concentración de etanol. Las condiciones de operación del equipo fueron:

Tabla 2.3. Condiciones de operación del equipo de HPLC para el análisis de los productos de la fermentación

Columna	Hypersil 5-APS 2
Fase móvil	Agua
Flujo	0,6 mL/min
Temperatura	60 ± 1 °C
Volumen de inyección de muestra	20 µl

Una vez que se conocieron los valores de la conversión de la celulosa del papel a glucosa y de esta última a etanol, así como las cantidades de insumos necesarios, se hizo un pequeño bosquejo económico que permitió justificar el desarrollo a futuro del proyecto a mayor escala y contemplar posibles usos del producto obtenido.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Los análisis realizados, según la sección 2.1, aportaron los siguientes resultados:

Tabla 3.1. Composición química del papel

Componentes	Prueba 1 (%)	Prueba 2 (%)	Promedio (%)
Humedad	5,97	6,17	6,07
Tintas	0,23	0,26	0,25
Cenizas	8,12	6,86	7,49
Ceras y grasas	7,45	7,57	7,51
Celulosa	76,89	78,77	77,83
Lignina	0,88	0,95	0,91
Pentosanos	0,04	0,06	0,05

Todos los resultados de la Tabla 3.1 están en base seca. El papel bond posee un contenido de celulosa mayor al 75 % y menor al 80 %, además de que el contenido de lignina es inferior al 1%, por lo tanto los resultados obtenidos están dentro de los rangos esperados (Panchi, 1991).

De aquí se sabe que la difusión de la solución en el papel no presentará problemas debido a la baja concentración de lignina además de que el ataque de los iones H^+ a las cadenas de celulosa sólo se verá afectado por la presencia de ceras y grasas ya que los pentosanos y tintas están presentes en muy baja concentración. Sin embargo, habrá un residuo en el proceso incluso si la conversión de la celulosa llegase al 100 %.

El bajo contenido de lignina presente en el papel facilita el proceso posterior de fermentación ya que no habrá la formación de inhibidores para el mismo y, por ende, no es necesaria una operación adicional para eliminarlos (Ferrer *et al.*, 2002; Sánchez y Cardona, 2008).

3.2 TAMAÑO DE LOS TROZOS DE PAPEL

Experimentalmente se evidenció la necesidad de trabajar con pedazos de papel de tamaño y forma semejante de modo que sea fácil la reproducibilidad de las pruebas.

Los trozos muy pequeños permiten una buena agitación pero estos son expulsados del recipiente, incluso a bajas velocidades de agitación.

En el caso de los pedazos muy grandes de papel, la agitación se ve dificultada y quedan muchos trozos pegados en las paredes del recipiente; además, la resistencia a la agitación es tal que es necesario sujetar el recipiente durante la agitación hasta que se logre obtener una pulpa con el papel.

Tras varias pruebas se evidenció que lo más recomendable era operar con pedazos de papel de, aproximadamente, 2,5 cm x 2,5 cm. Con esto no se presentaba el problema de trozos pegados en las paredes del recipiente de 500 mL y tampoco se dificultaba la agitación.

3.3 HUMECTACIÓN DEL PAPEL

Este parámetro fue muy importante ya que permitió conocer el tiempo necesario para que el papel adquiriera su máxima humedad y, una vez alcanzada, sea más fácil la agitación.

Los gráficos que constan en las Figuras 3.1 a 3.4 provienen de los datos que constan en el Anexo II.

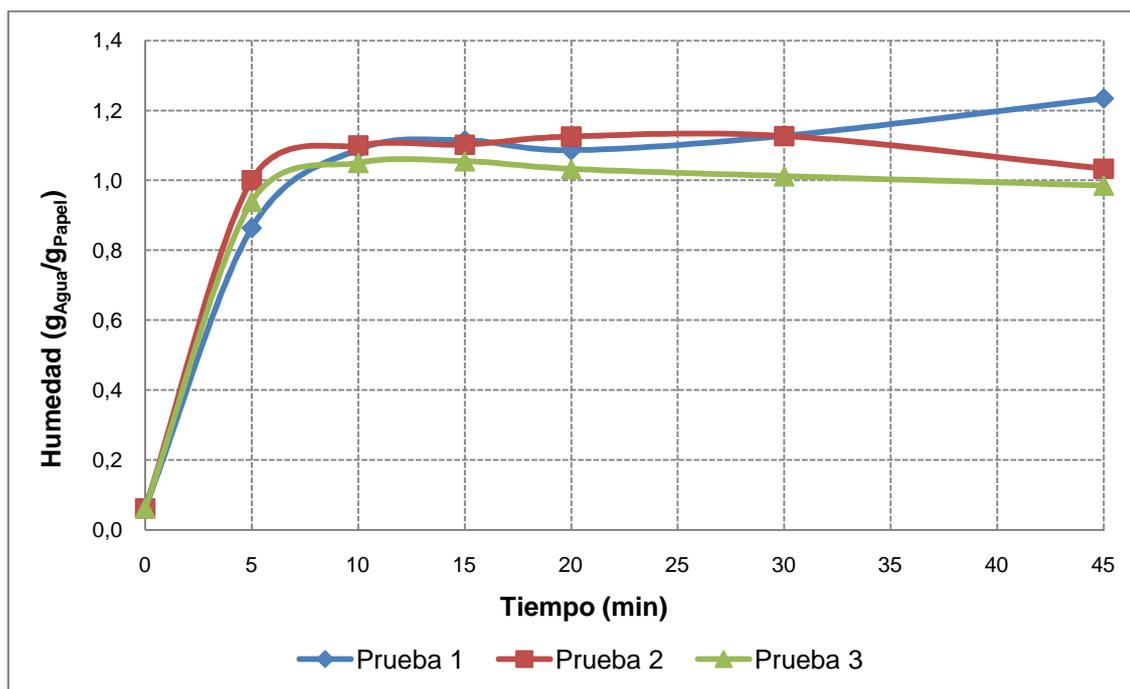


Figura 3.1. Humectación del papel con el tiempo al emplear agua

En la Figura 3.1 se puede ver que se obtienen tendencias muy similares en los resultados de las tres pruebas experimentales de humectación con agua a temperatura ambiente. El último dato de la prueba 1 se desvía un poco de la tendencia esperada pero esto puede ser debido a un error experimental.

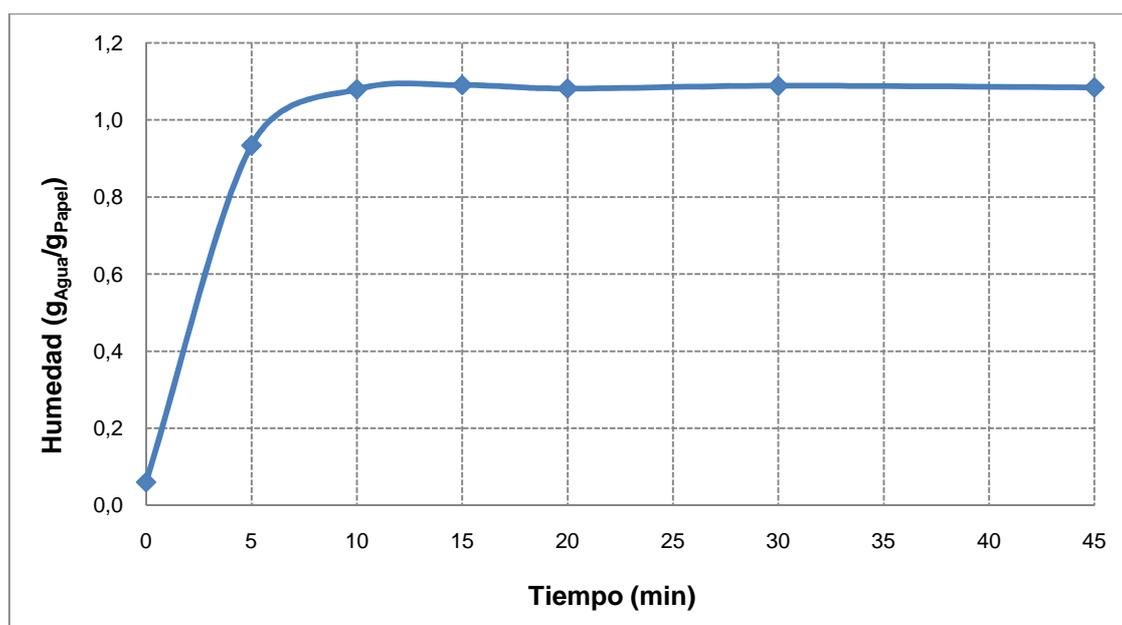


Figura 3.2. Humectación del papel con el tiempo al emplear agua, con valores promedios de las pruebas

En las figuras 3.1 y 3.2 se comprueba que el papel alcanza su máxima humedad a los 10 min de estar sumergido en agua a temperatura ambiente y esta permanece constante debido a que alcanza su valor de equilibrio (Ocon y Tojo, 1982) y que está alrededor de $1,1 \text{ g}_{\text{Agua}} / \text{g}_{\text{Papel}}$.

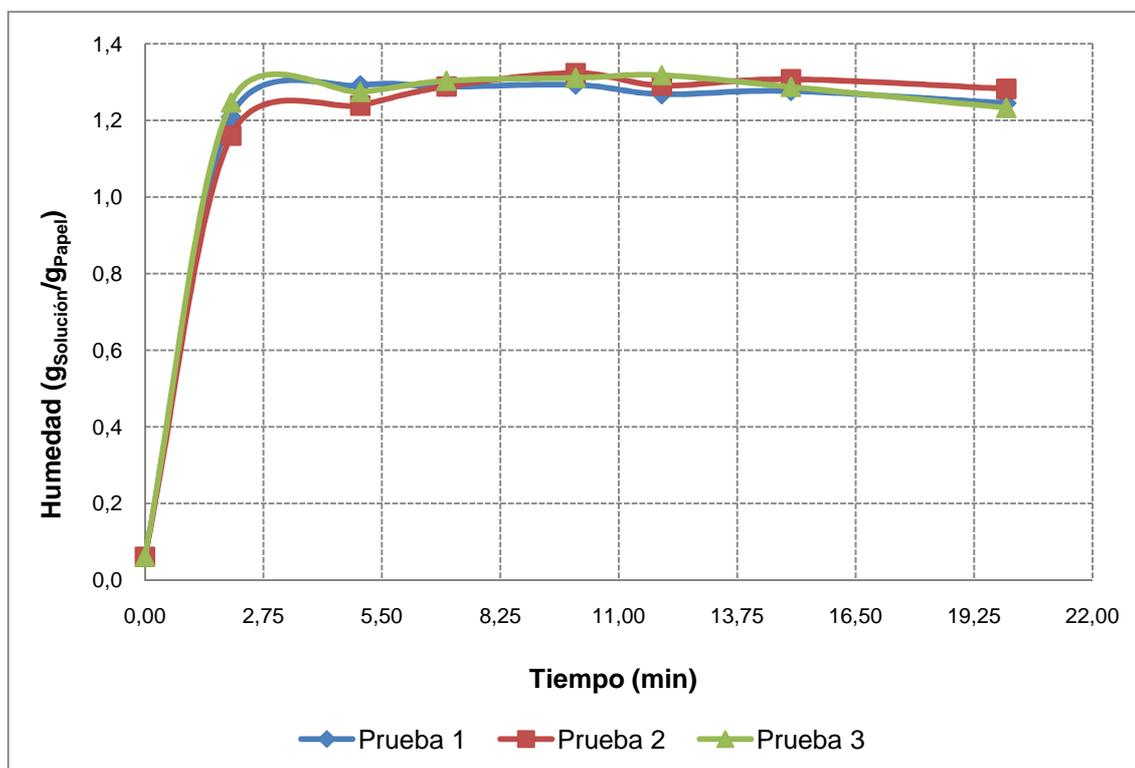


Figura 3.3. Humectación del papel con el tiempo al emplear la solución ácida

En la Figura 3.3 se puede ver que se obtienen tendencias muy similares en los resultados de las 3 pruebas experimentales de humectación con solución ácida a temperatura ambiente.

Al comparar las figuras 3.1 y 3.2 con la Figura 3.3 se puede apreciar que la humectación ocurre de forma más rápida cuando el líquido humectante es la solución ácida, además de que el valor de equilibrio es mayor. Esto es ocasionado por el daño e hinchamiento que sufre la estructura del papel, en sus regiones amorfas, lo cual facilita la difusión del ácido en su matriz polimérica (Odor, 2008).

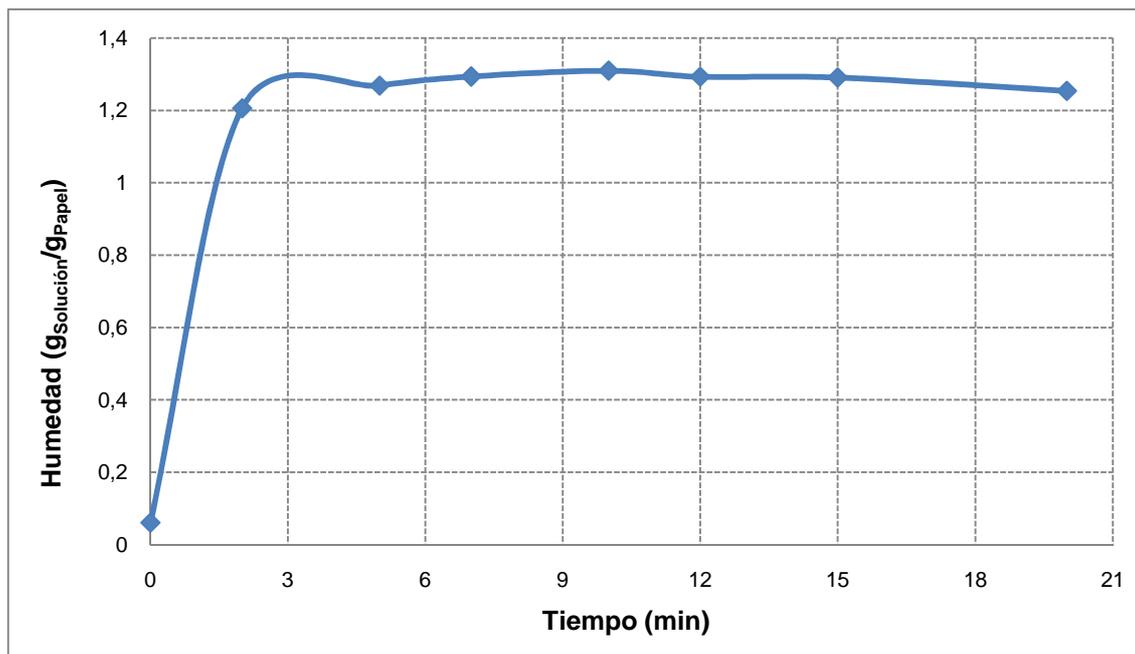


Figura 3.4. Humectación del papel con el tiempo al emplear la solución ácida, con valores promedios de las pruebas

En las Figuras 3.3 y 3.4 se comprueba que el papel alcanza su máxima humedad a los 3 min de estar sumergido en la solución ácida, a temperatura ambiente y esta permanece constante debido a que alcanza su valor de equilibrio (Ocon y Tojo, 1982) y que está alrededor de $1,3 \text{ gSolución} / \text{gPapel}$. Aunque el reactivo más adecuado para separar la lignina en los materiales lignocelulósicos es el fenol, la presencia de ácido en la solución debilita a las moléculas del papel y permite la liberación de la lignina presente (Proaño, 1989). Esto explica la mayor humedad alcanzada y el menor tiempo que tarda en alcanzarse ese equilibrio.

3.4 RELACIÓN SÓLIDO/LÍQUIDO

Se logró determinar una relación sólido líquido de 20 g de papel en 300 mL de líquido al trabajar a temperatura ambiente. Conforme se explica en la sección 3.5, debido a que el proceso de reacción ocurre a temperatura de ebullición, fue posible trabajar en forma óptima con una relación sólido / Líquido de 25 g de papel por cada 300 mL de solución ácida, esto es $83,33 \text{ gPapel} / \text{Lsolución}$, para el proceso con soluciones con concentraciones del ácido de hasta el 5 % (p/p).

En el caso de la hidrólisis con concentraciones de H_2SO_4 mayores o iguales al 10 % (p/p) se pudo aumentar la relación a $100 \text{ g}_{\text{Papel}} / L_{\text{Solución}}$. Esto también se debe a que el ácido ataca la estructura de la poca lignina presente en el papel (Proaño, 1989) e inmediatamente debilita las cadenas de celulosa del papel, esto permite una desintegración más rápida y fácil conforme se aumenta la concentración del ácido.

3.5 VELOCIDAD DE AGITACIÓN

Las pruebas con 15 g de papel, con tamaño de 2,5 cm x 2,5 cm, y 300 mL de líquido dieron como resultado un fluido semejante a una colada. Era evidente que se debía aumentar la carga de papel debido a que la agitación no presentó problemas al aumentar pedazos adicionales de papel. En este caso la desintegración del papel fue muy rápida, como para identificar las cinco etapas indicadas en la Tabla 2.1.

Las etapas de desintegración, indicadas en las figuras 3.5 a 3.8, provienen de los datos que constan en el Anexo III y corresponden a pruebas realizadas con 20 g de papel, con 300 mL líquido.

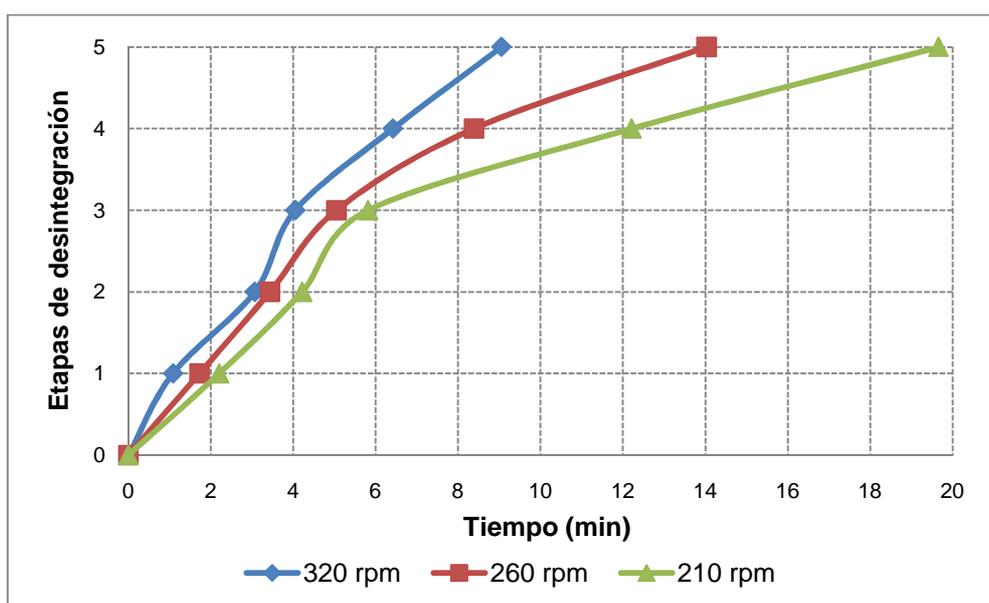


Figura 3.5. Desintegración del papel en agua a temperatura ambiente

En la Figura 3.5 se indican las etapas de desintegración de una muestra de 20 g de papel tratada con 300 mL de agua, a temperatura ambiente, a velocidades de agitación de 210, 260 y 320 rpm. Se aprecia que la desintegración es más rápida con 320 rpm de agitación pero la vibración fue muy brusca y fue necesario sujetar el vaso para que no se riegue el agua. El papel sometido a una agitación de 210 rpm alcanza el nivel 5 de desintegración en cerca de 20 min. Lo mejor fue agitar a 260 rpm por la facilidad que presentó la agitación, no se escapaba papel ni solución del recipiente y la vibración fue despreciable.

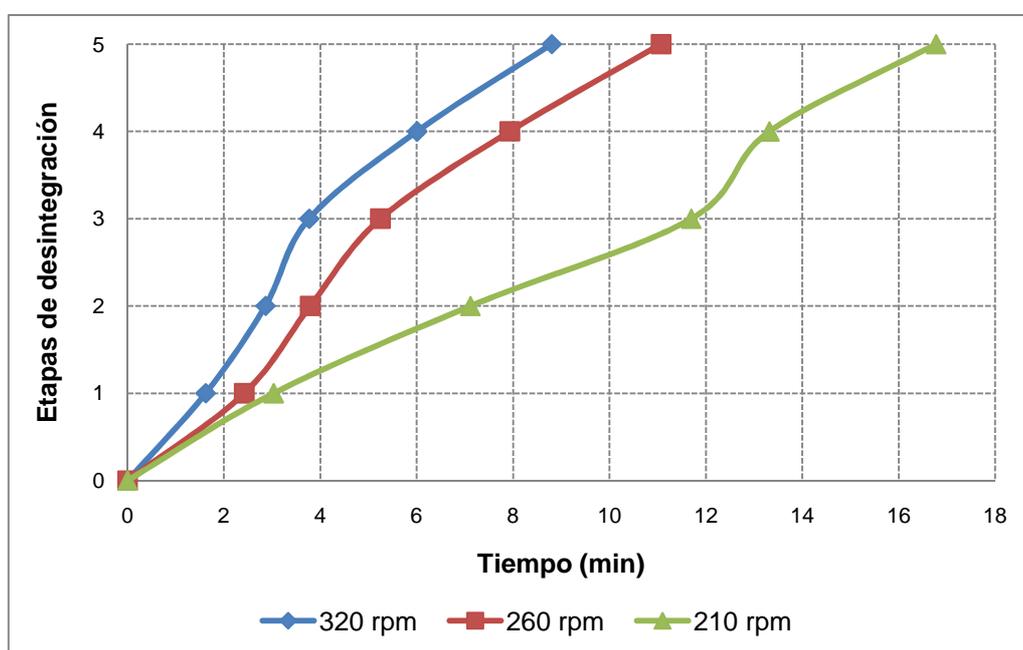


Figura 3.6. Desintegración del papel en solución ácida a temperatura ambiente

En la Figura 3.6 se indican las pruebas de desintegración de 20 g de papel con 300 mL de solución ácida, agua y 6 mL de H_2SO_4 a temperatura ambiente, a velocidades de agitación de 210, 260 y 320 rpm. Se evidencia que la desintegración del papel ocurre más rápido que lo observado en la Figura 3.5, en cada una de las pruebas experimentales. La desintegración es más rápida con 320 rpm de agitación pero una gran cantidad del papel y de la solución eran expulsados del recipiente, además de que fue necesario sostener el recipiente debido a la fuerte vibración producida del agitador. El comportamiento de la mezcla a velocidades de agitación de 210 y 260 rpm fue similar, no se escapaba

papel ni solución del recipiente y casi no había vibración durante la agitación pero la desintegración del papel ocurrió más rápido a 260 rpm.

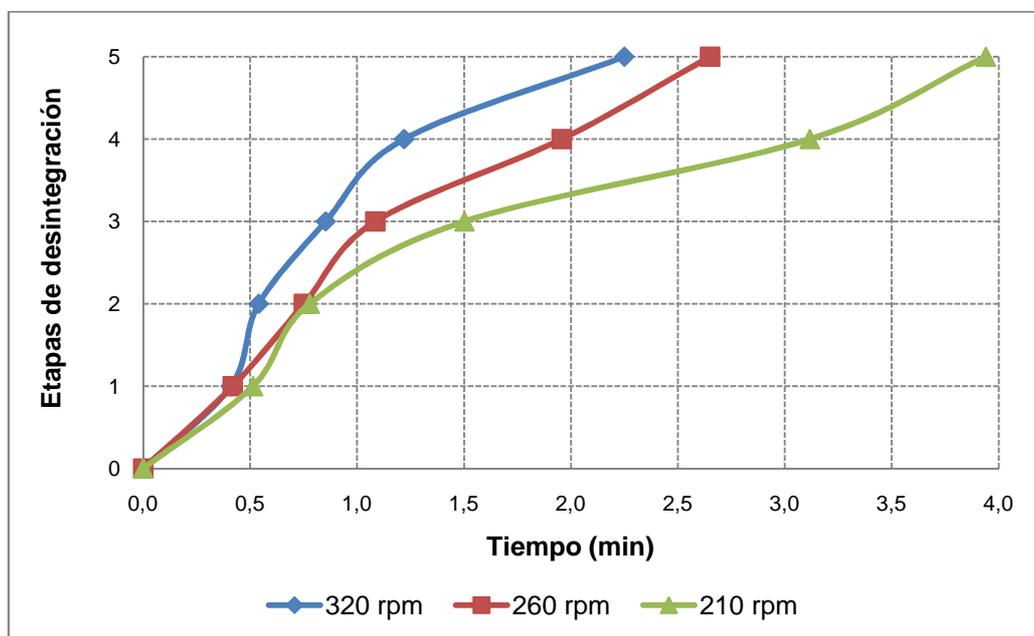


Figura 3.7. Desintegración del papel en solución ácida a temperatura de ebullición

En la Figura 3.7 se indican las pruebas de desintegración de 20 g de papel con 300 mL de solución ácida, agua y 6 mL de H_2SO_4 a temperatura de ebullición, a velocidades de agitación de 210, 260 y 320 rpm. En todas las pruebas la desintegración del papel ocurre en forma muy rápida. Las velocidades de agitación de 210 y 260 rpm no presentaron inconvenientes durante las pruebas pero se alcanza el nivel 5 de desintegración del papel en un menor tiempo, un poco más de 3 min, con 260 rpm. Durante la prueba a 320 rpm no hubo problemas debido a la vibración producida por la agitación, como fue en los casos anteriores, pero sí existió material expulsado del recipiente.

Con estos experimentos se evidenció que era posible aumentar papel en la mezcla. Las pruebas realizadas con 30 g de papel y 300 mL de solución no permitieron desintegrar el papel con ninguna de las velocidades de agitación seleccionadas debido a que el papel se aglomeró en el recipiente, mientras la solución se evaporaba rápidamente. Al aumentar la cantidad de papel, 1 g a la

vez, fue posible trabajar con 25 g de papel y 300 mL de solución ácida, agua y 6 mL de H_2SO_4 , a temperatura de ebullición.

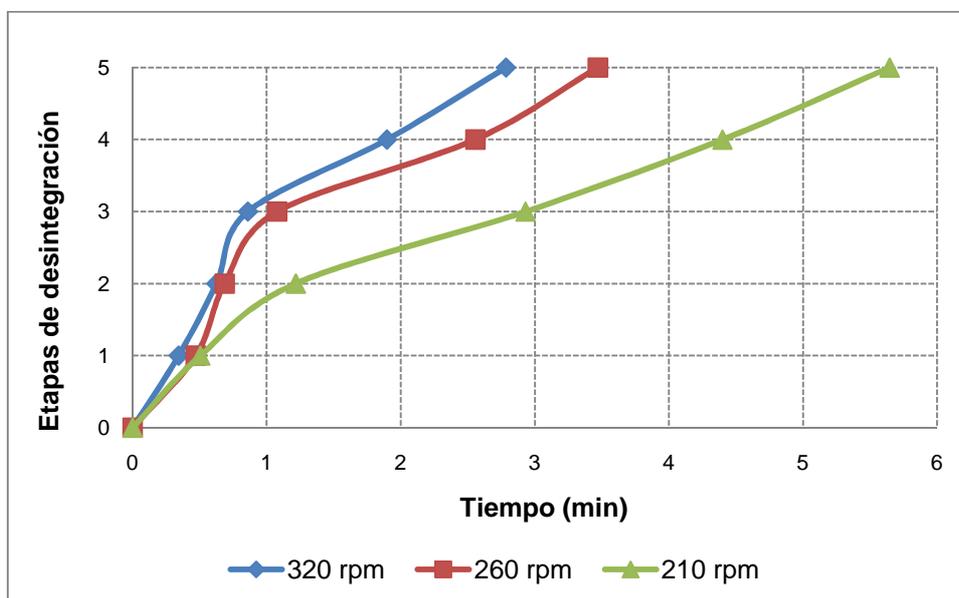


Figura 3.8. Desintegración del papel en solución ácida a temperatura de ebullición, al emplear agua 25 g de papel y 300 mL de solución

La Figura 3.8 indica las pruebas realizadas con la máxima concentración de papel que se pudo emplear, con 300 mL de solución ácida a temperatura de ebullición, para conseguir una buena agitación y lograr la desintegración del papel hasta la etapa 5. En el caso de la prueba con agitación de 320 rpm hubo problemas de vibración ocasionados por el agitador y fueron expulsadas porciones de la pulpa de papel formada. Con la agitación a 260 rpm se alcanza el nivel 5 de desintegración del papel en un corto tiempo, menos de 3 min, no se observaron problemas de expulsión del material ni de vibración debida al agitador. En la prueba a 210 rpm no se presentó problemas debidos a la vibración de equipo pero el papel tendía a aglomerarse alrededor del agitador.

3.6 SOLUBILIDAD DE TINTAS EN EL HIDROLIZADO

En la Figura 3.9 se indica la coloración promedio que presentaron las soluciones resultantes, filtradas, de las pruebas anteriores una vez que se obtuvo el nivel 5

de desintegración del papel. Los datos utilizados para su construcción constan en el Anexo IV.

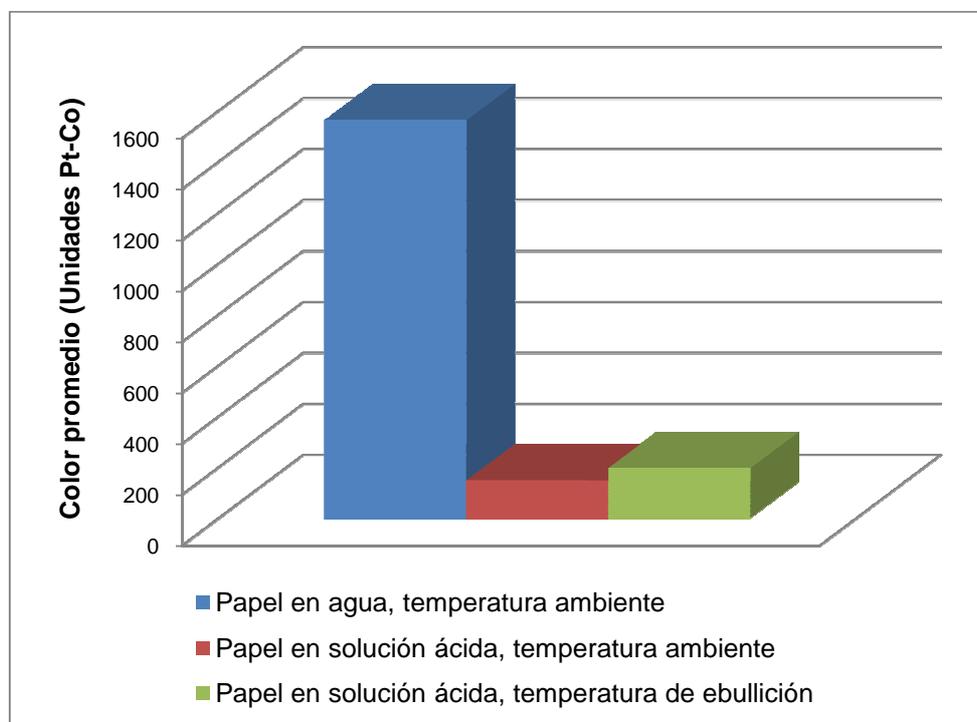


Figura 3.9. Coloración promedio de las soluciones resultantes de la desintegración del papel, en unidades de color Pt/Co

Según la Figura 3.9 se puede observar que la tinta se separa de la pulpa del papel y queda disuelta en la solución por lo que alcanza una coloración promedio superior a las 1400 unidades Pt-Co. Esto puede deberse a que la estructura del papel no ha sido afectada por el agua y este conserva sus componentes, como pentosanos y fracciones de lignina, presentes en las cadenas de celulosa. De esta forma la tinta se ve obligada a abandonar la pulpa que queda compactada, debido a la agitación, y queda distribuida en la masa del líquido.

Por otro lado, en la Figura 3.9, se ve que las soluciones ácidas poseen baja coloración, menor a 200 unidades Pt-Co. La tinta no se retuvo en la pulpa del papel, debido a que, en este caso, las cadenas de celulosa son atacadas por el H_2SO_4 las cuales destruyen los componentes minoritarios, como los pentosanos y la lignina, con lo cual el material era incapaz de incorporar elementos extras a su estructura. Esto indica que los componentes de la tinta también fueron afectados

por el H_2SO_4 . Las tintas de por sí atacan al papel, sea por su acidez o por acción catalítica metálica de sus componentes, por lo que la escritura sobre papel antiguo empieza a desaparecer conforme se deteriora (Odor, 2008). Esto permite suponer que el ácido separó los elementos constitutivos de las tintas y aumentó el daño producido al papel, lo cual resulta también lógico debido a que el papel se desintegró con mayor facilidad en la solución ácida.

3.7 CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA GLUCOSA POR DNS

La Figura 3.10 corresponde a la curva de calibración para determinar el contenido de glucosa a partir de los datos de absorbancia que constan en el Anexo V, de acuerdo con el método detallado en el Anexo IX.

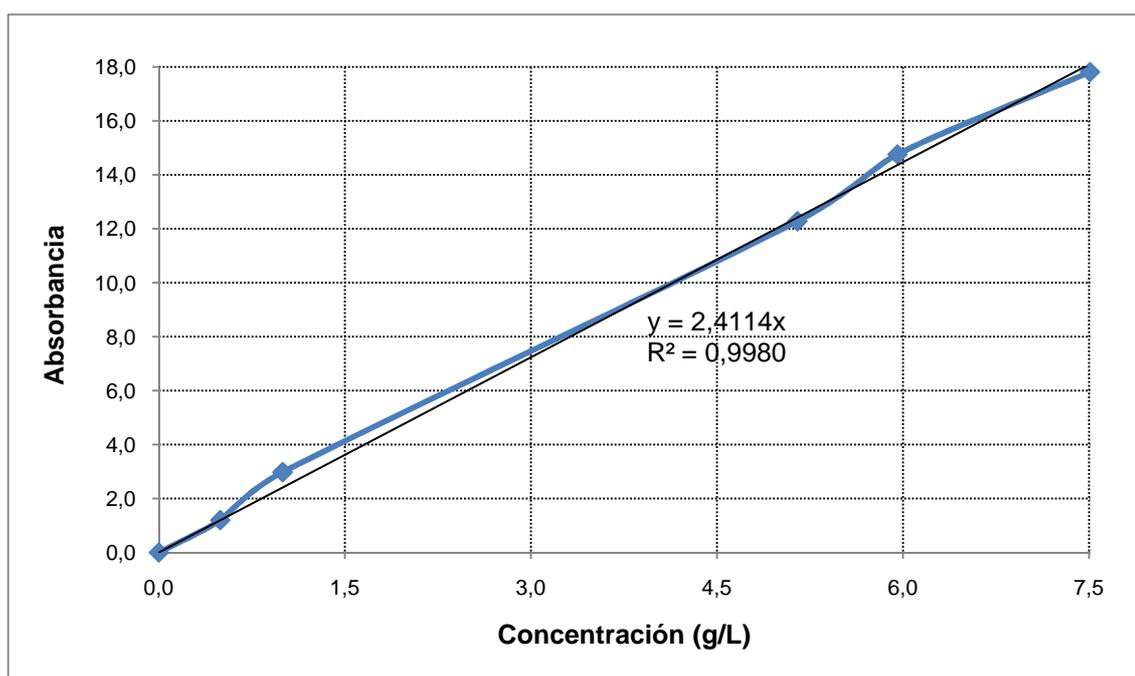


Figura 3.10. Curva de calibración, por DNS, para la glucosa

En la Figura 3.10 se muestra la absorbancia medida de las soluciones estándar en el eje de las ordenadas versus la concentración de glucosa, en g/L, en el eje de las abscisas. Se puede apreciar claramente una tendencia lineal de los datos. La absorbancia, representada con y , es directamente proporcional a la

concentración en g/L de los estándares, representada con x . La relación matemática entre estas variables es $y = 2,4114x$ y el coeficiente de regresión lineal alcanzó el valor de 0,9980.

3.8 INFLUENCIA DEL TIPO DE AGITADOR

A primera vista la pulpa de papel obtenida en las pruebas realizadas, con cada uno de los cuatro tipos de agitadores, eran iguales. Sin embargo, los análisis realizados demuestran que se obtiene mayor cantidad de glucosa al utilizar el agitador tipo B, Figura 2.5. Como se indicó en la sección 2.3.2, se analizaron las concentraciones de azúcares obtenidas a los 90 min de hidrólisis, con cada uno de los agitadores empleados, de 25 g de papel con 300 mL de solución que contienen agua y 6 mL de H_2SO_4 al 98 %.

Tabla 3.2. Conversión de la celulosa del papel en azúcares a los 90 min de reacción, según el tipo de agitador

Tipo de agitador	Glucosa (g/L)	$X_{glucosa}$
A	0,287	0,47 %
B	0,813	1,34 %
C	0,584	0,96 %
D	0,340	0,56 %

La conversión alcanzada a los 90 min de reacción, según la Tabla 3.2, alcanza un máximo de 1,34 %. Se esperaba lograr valores más altos debido a que la concentración de H_2SO_4 de la solución empleada para la hidrólisis permite llegar a conversiones de más del 35 % al emplear virutas de madera, como materia prima, y sales minerales como catalizadores (Naranjo y Vallejo, 2004). Es necesario indicar que en este trabajo el único agente catalizador empleado fue el mismo H_2SO_4 por lo que su acción, por si sola, se vio limitada. No se recurrió al uso de sales minerales como catalizadores debido a su elevado precio en el mercado local.

La Figura 3.11 fue elaborada con los datos de la Tabla 3.2 con el fin de mostrar en forma más notable los resultados de las pruebas con los agitadores.

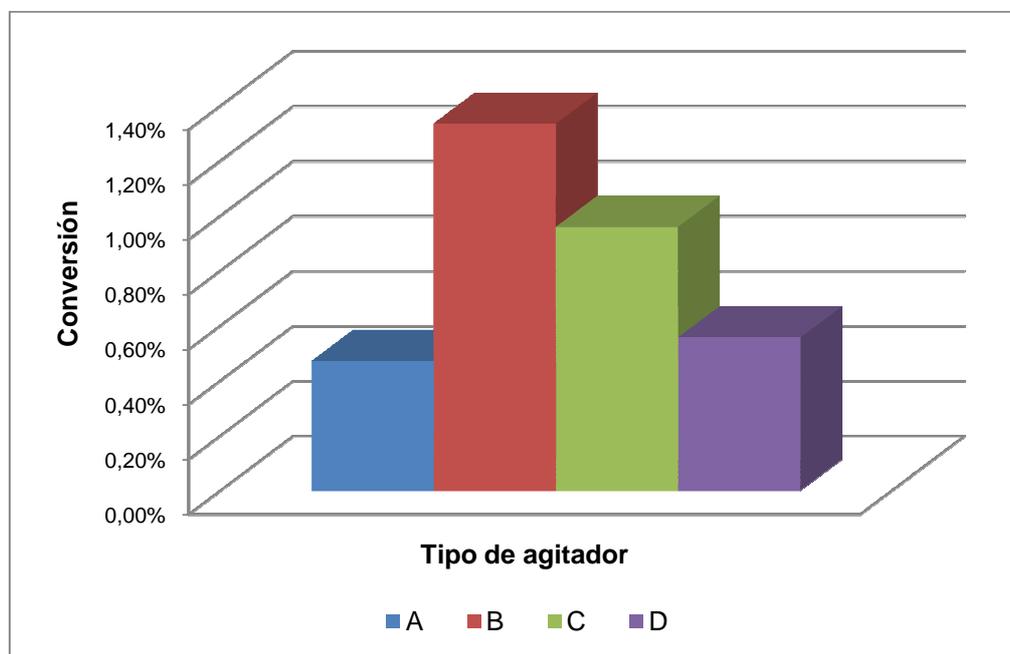


Figura 3.11. Conversión de la celulosa del papel en azúcares a los 90 min de reacción, según el tipo de agitador

En la Figura 3.11 y Tabla 3.2 se ve claramente que el mejor agitador es el tipo B, Figura 2.5, el cual tiene una forma de U en la base y se encorva nuevamente para formar otra U un poco más arriba. Estos espacios libres ayudan a que el papel no quede retenido sobre la superficie del agitador y se redistribuya conforme se forma la pulpa, lo cual mantiene el material siempre en suspensión en la masa del líquido. Además, sus secciones curvas son lo suficientemente largas para evitar que el papel quede adherido en la superficie del reactor.

Algo similar ocurre con el agitador tipo C, Figura 2.6, el cual posee una única sección en forma de U pero los segmentos curvos de este agitador no son tan largos como para evitar que una pequeña porción de la pulpa del papel quede adherida en la superficie del reactor por sobre el nivel de la solución ácida.

En el caso de los agitadores tipo A y D, figuras 2.5 y 2.8, se forma la pulpa de papel pero esta no queda suspendida en toda la masa del líquido, el material se acumula alrededor de los segmentos curvos del agitador.

3.9 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO

Los análisis de resistencia del papel a la carbonización debida a la presencia de soluciones con diferentes concentraciones de ácido, según la clasificación cualitativa de la Tabla 2.2, arrojan los siguientes resultados:

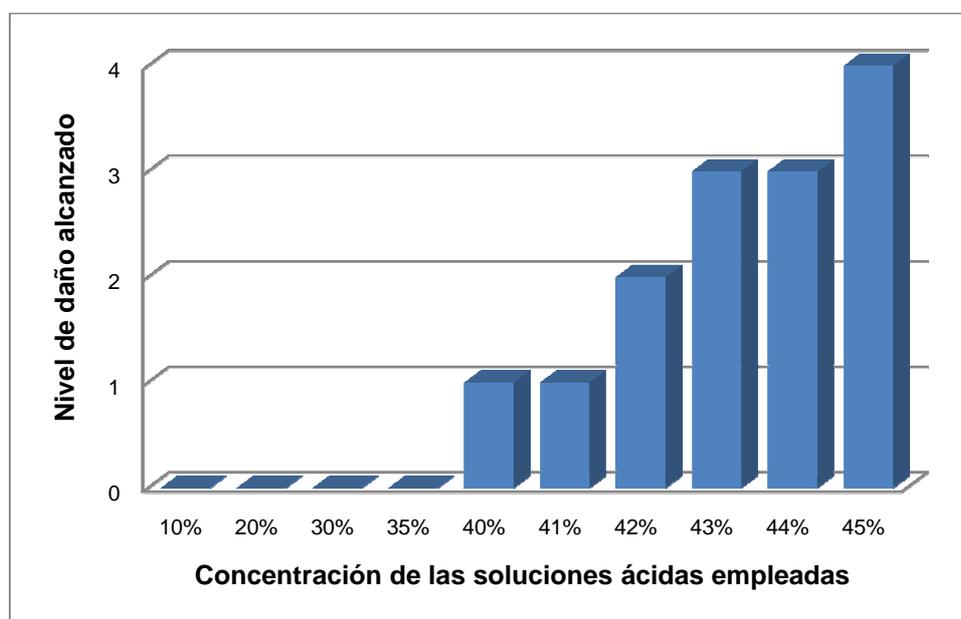


Figura 3.12. Daños presentados en el papel en presencia de varias soluciones con diferentes concentraciones de H_2SO_4

La Figura 3.12 corresponde a los resultados obtenidos de las pruebas a temperatura ambiente y agitación continua de 260rpm con el agitador tipo B, Figura 2.5. Se aprecia que el papel no sufre daños visibles al estar sumergidos en soluciones ácidas de hasta el 40 % (p/p) de H_2SO_4 . Con concentraciones del 40 y 41 % (p/p) del ácido ya se evidencia una coloración marrón débil en la solución, primer nivel de daño descrito en la Tabla 2.2. Las concentraciones entre

42 y 44 % logran carbonizar parte del papel por lo cual estas soluciones no pueden ser consideradas para realizar las pruebas de hidrólisis.

Los daños observados en estas pruebas experimentales se deben a la gran afinidad que tiene el H_2SO_4 con el agua, debido a que los dos compuestos son polares, lo cual produce la deshidratación del papel hasta a llegar a carbonizarlo por completo (Noller, 1966) como finalmente se observó al utilizar soluciones ácidas del 45 % (p/p) de H_2SO_4 .

Tabla 3.3. Conversión de la celulosa del papel en azúcares a los 90 min de reacción, según la concentración del ácido

$g_{H_2SO_4}/g_{Papel\ seco}$	Concentración de la solución [% (p/p)]	Glucosa (g/L)	$X_{glucosa}$
0,40	3,08	0,696	1,14 %
0,46	3,52	0,813	1,34 %
0,54	4,13	0,636	1,04 %
0,80	6,04	0,539	0,89 %

En la Tabla 3.3 se indican los valores de la conversión alcanzada en la hidrólisis de 25 g de papel con 300 mL de solución ácida, a los 90 min de reacción, al emplear el agitador tipo B de la Figura 2.5, según la concentración de H_2SO_4 en la solución hidrolizante. El rango de concentraciones fue seleccionado debido a que los mejores valores de conversión de la celulosa en azúcares, en materiales lignocelulósicos, se obtienen con relaciones en peso de H_2SO_4 / sólido entre 0,40 y 0, 80 (Proaño, 1989). Sin embargo, esta investigación no incluyó la utilización de sales minerales como catalizadores de la hidrólisis debido a su alto precio en el mercado local.

De esta forma se alcanzó un valor máximo de conversión de 1,34 % al trabajar con 0,46 $g_{H_2SO_4}/g_{Papel\ seco}$, equivalente a 3,52 % (p/p) de H_2SO_4 . Este es el mismo resultado que se vio para el agitador tipo B en la Tabla 3.2 y en la Figura 3.11 ya que corresponde a una prueba experimental bajo las mismas condiciones de reacción. De aquí es posible confirmar los valores obtenidos.

La Figura 3.13 fue elaborada con los datos de la Tabla 3.3 con el fin de mostrar, en forma más notable, el comportamiento de los resultados de estas pruebas con las diferentes concentraciones de ácido evaluadas.

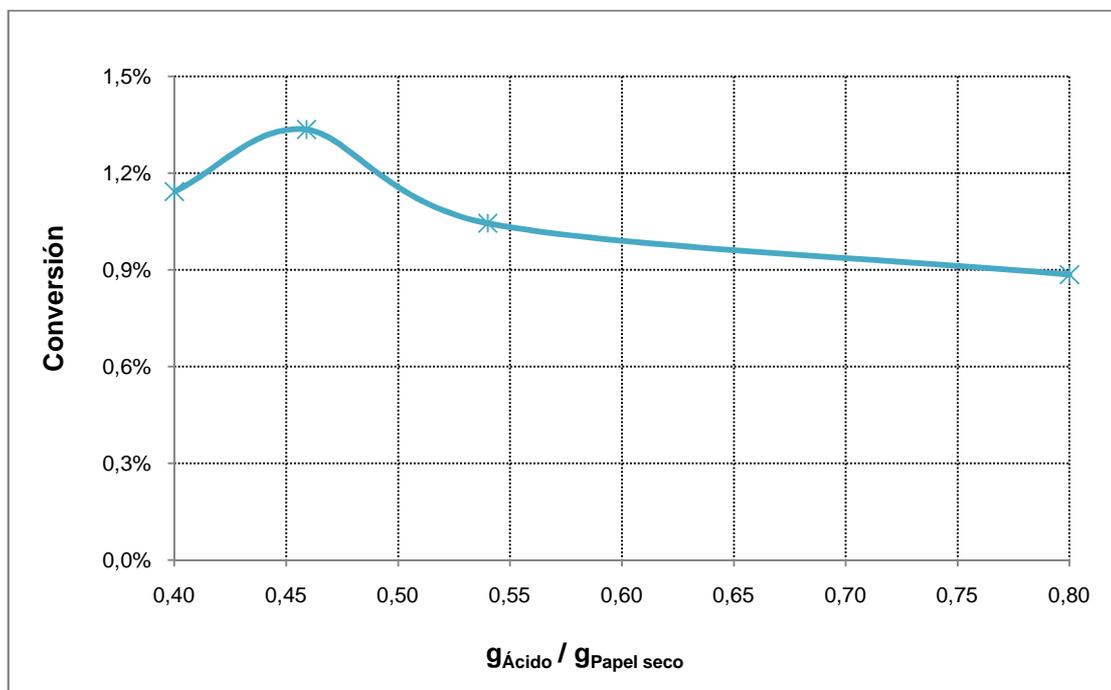


Figura 3.13. Conversión de la celulosa del papel en azúcares a los 90 min de reacción, según la concentración del ácido

En la Figura 3.13 se puede observar como varía la conversión de la celulosa del papel en glucosa, en el eje de las ordenadas, según la concentración del ácido, en el eje de las abscisas. Según estos resultados es prudente señalar que la carga de $0,46 \text{ g}_{\text{H}_2\text{SO}_4} / \text{g}_{\text{Papel seco}}$ sería seleccionada para un estudio de la hidrólisis ácida del papel bond con la utilización de catalizadores inorgánicos. Esta concentración es menor a la óptima registrada para la hidrólisis ácida de las virutas de madera, $0,54 \text{ g}_{\text{H}_2\text{SO}_4} / \text{g}_{\text{Papel seco}}$, catalizada con sales inorgánicas (Naranjo y Vallejo, 2004).

Esto se debe a que el papel, en cualquiera de sus presentaciones, constituye un material obtenido luego de un tratamiento en el cual se eliminan componentes de los materiales lignocelulósicos, como la lignina, con el fin de obtener fibras cuyo componente mayoritario es la celulosa (García, 1988). Debido a esto será

necesario menos ácido para destruir los enlaces glucosídicos separar las moléculas de glucosa. De esta forma el papel de desecho, según el tipo y cantidad de tinta que lleve impregnado, incluso puede ser susceptible de sufrir una hidrólisis originada por sus propios elementos constituyentes como ocurre cuando los componentes de las tintas se separan con la humedad y actúan como catalizadores metálicos (Odor, 2008).

El siguiente grupo de resultados corresponden a las pruebas realizadas con concentraciones de H_2SO_4 mayores al 3 % (p/p) debido a los bajos valores de conversión alcanzados previamente. En estas pruebas se evaluó el cambio de la conversión, de la celulosa del papel a glucosa, con el tiempo y los resultados se pueden ver en las Figuras 3.14 a 3.20, cuyos datos constan en las Tablas A.16 a A.22 del Anexo VI.

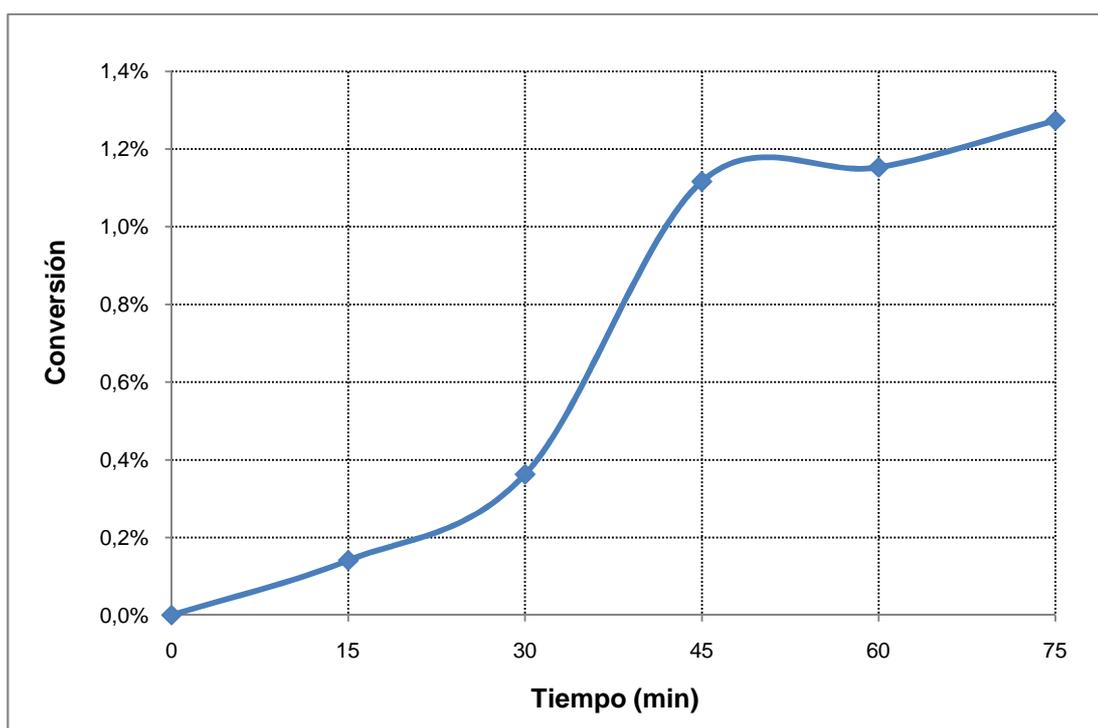


Figura 3.14. Conversión de la celulosa del papel en glucosa en solución del 3,52 % (p/p) de H_2SO_4

En la Figura 3.14 se aprecia que la conversión, de la celulosa del papel a glucosa, se desarrolla más rápidamente desde la media hora de reacción. En este caso la hidrólisis se llevó a cabo con 20 g de papel y 300 mL de la solución ácida, al

emplear el agitador tipo B de la Figura 2.5. Esto se debe a que durante la primera media hora de reacción el ácido no actúa totalmente sobre los enlaces glucosídicos de las cadenas de celulosa, los constituyentes minoritarios son los que fueron atacados. El ataque protónico del ácido se centró en liberar iones de las cadenas más simples y amorfas del papel y la tinta. Luego de los 30 min de reacción se esperaría encontrar varios iones metálicos, de las tintas del papel, a más de los H^+ del ácido, los cuales empiezan a atacar los enlaces glucosídicos $\beta 1 \rightarrow 4$ de las cadenas de celulosa para fragmentarla en sus moléculas constituyentes de glucosa. (Odor, 2008).

Para esta concentración de la solución, 3,520 % (p/p) de H_2SO_4 o $0,459 \text{ g}_{H_2SO_4} / \text{g}_{\text{Papel seco}}$, la conversión alcanza valores bajos, incluso a los 75 min de reacción está por debajo del 1,4 %. Se aprecia que la conversión puede aumentar un poco más con el transcurso del tiempo de reacción pero es muy probable que los iones H^+ del ácido se neutralicen con los componentes no celulósicos presentes en la solución.

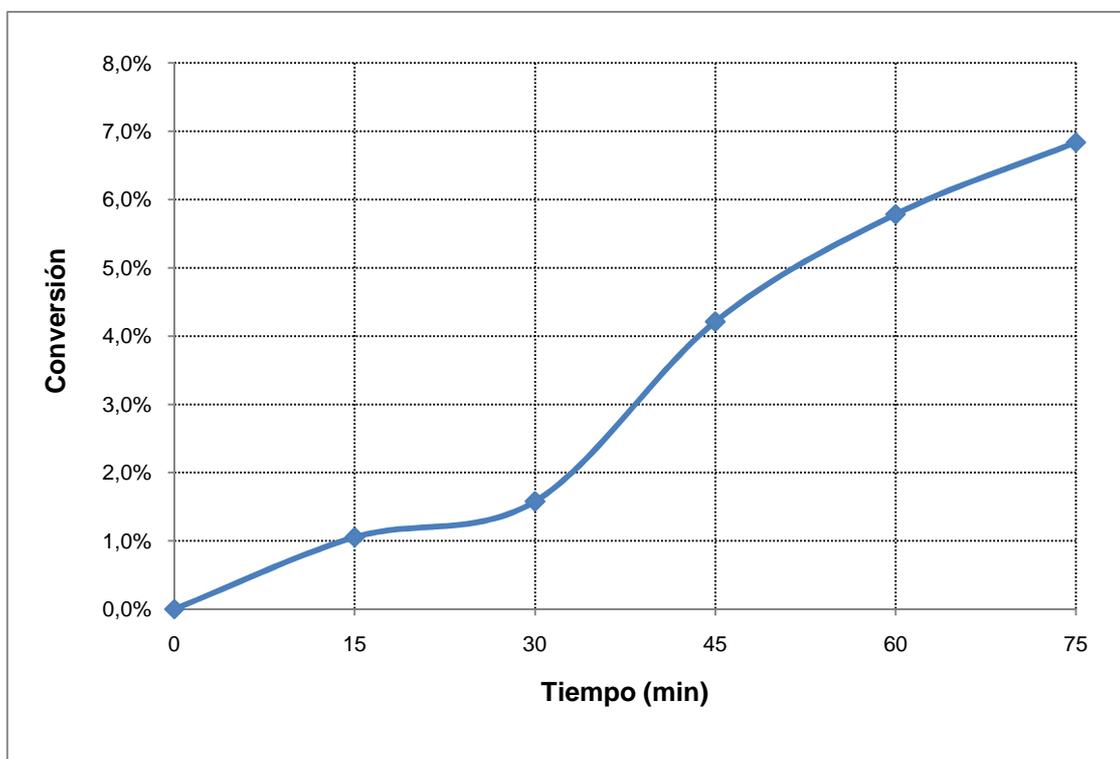


Figura 3.15. Conversión de la celulosa del papel en glucosa en solución del 5 % (p/p) de H_2SO_4

En la Figura 3.15 se aprecia un aumento significativo en los valores de la conversión, de la celulosa del papel a glucosa, respecto al observado en la Figura 3.14. Estas pruebas de hidrólisis, y las siguientes, se realizaron con 25 g de papel y 250 mL de la solución ácida, al utilizar el agitador tipo B de la Figura 2.5. Nuevamente se ve que la conversión se desarrolla con más rapidez luego de la primera media hora de reacción. El aumento en los valores de conversión nos indica que en realidad una parte de los iones H^+ del ácido se neutralizaron con los componentes no celulósicos presentes en la solución. Las posibles sustancias formadas al neutralizarse los cationes no impiden el desarrollo de la hidrólisis puesto que la conversión se mantiene en aumento.

El valor de la conversión es muy próximo al 7 % al cabo de los 75 min de reacción. La forma de curva mostrada en la Figura 3.15 nos sugiere que la conversión tiende a estabilizarse en valores no menores a un 20 %.

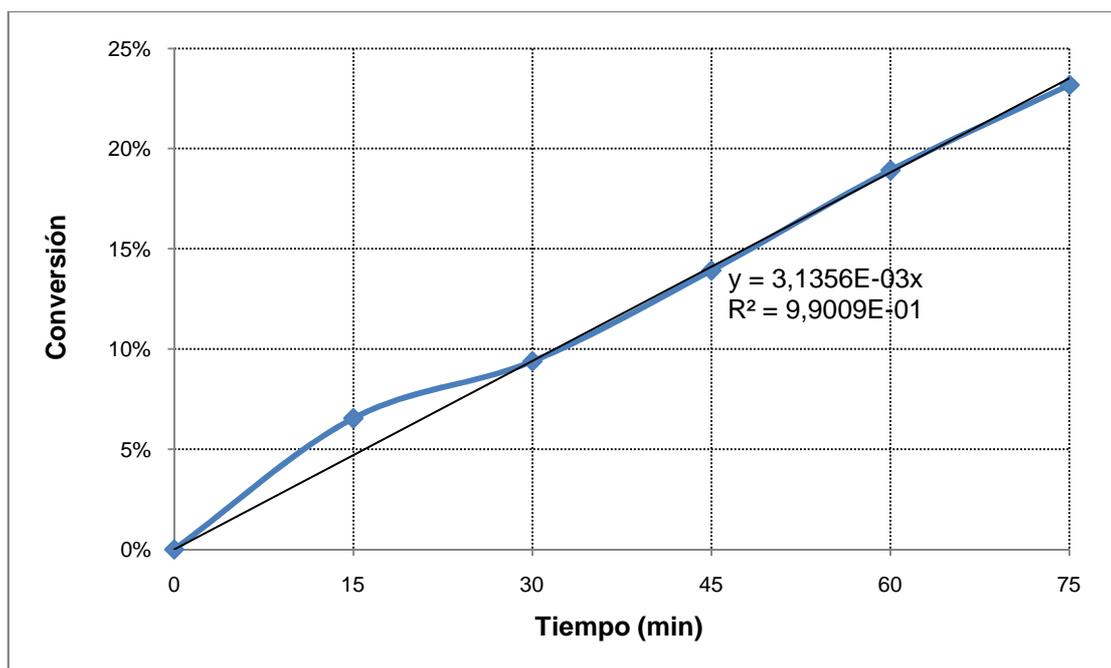


Figura 3.16. Conversión de la celulosa del papel en glucosa en solución del 10 % (p/p) de H_2SO_4

La Figura 3.16 muestra velocidad de conversión constante salvo por el valor experimental correspondiente a la muestra tomada a los 15 min de reacción que, en todo caso, puede deberse a un error experimental. La conversión de la

celulosa del papel, representada con y , es directamente proporcional con el tiempo de reacción, representado con x . La función que relaciona estas variables es $y = 3,1356e-3x$, con un coeficiente de regresión lineal de 0,9901.

La velocidad constante de conversión, de la celulosa del papel a glucosa, nos indica que la concentración de ácido empleada permite mantener la misma cantidad de cationes libres y disponibles para romper los enlaces glucosídicos $\beta 1 \rightarrow 4$ de las cadenas de celulosa. De acuerdo con la función indicada en la Figura 3.16, teóricamente, se alcanzaría el 100 % de conversión a los 319 min o 5,32 h de reacción.

Esto en la realidad no sería factible. La reacción de los radicales carbonio, formados por ruptura de los enlaces glucosídicos $\beta 1 \rightarrow 4$ de las cadenas de celulosa, con el agua producirán terminales hidroxilo y carboxilo que liberarán más iones H^+ . Esto aumentará cada vez más la acidez de la solución con lo cual, en algún momento, todo el material se carbonizará (Oder, 2008; Sánchez y Cardona, 2005).

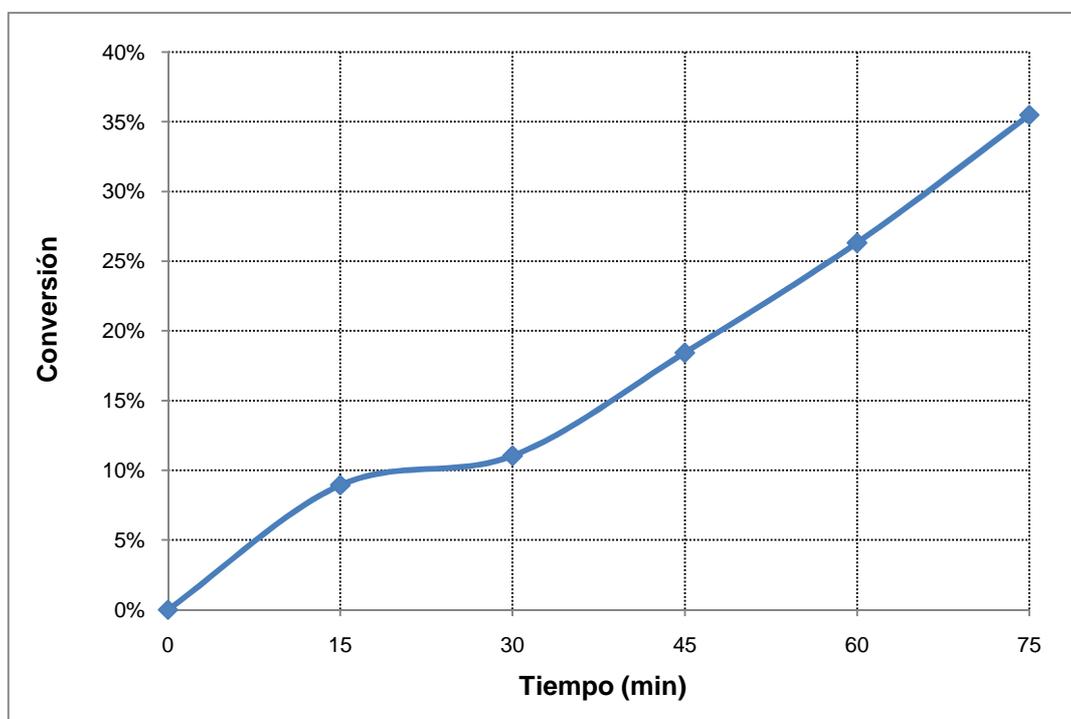


Figura 3.17. Conversión de la celulosa del papel en glucosa en solución del 15 % (p/p) de H_2SO_4

En la Figura 3.17 se observa que la conversión de la celulosa del papel a glucosa se mantiene en alrededor del 10 % al menos por 15 min. Esto nos sugiere que la hidrólisis alcanzó un primer equilibrio. Durante este periodo los iones H^+ disueltos dejaron de atacar los enlaces glucosídicos $\beta 1 \rightarrow 4$ de las cadenas de celulosa, posiblemente esto ocurrió porque al haber más H_2SO_4 este empezó ionizaron al agua debido a su mayor afinidad, ya que ambas son moléculas polares. Transcurrido este período la hidrólisis sobrepasó el 35 % de conversión a los 75 min de reacción.

Nuevamente se ve que, teóricamente, se podría alcanzar el 100 % de conversión pero, como se discutía antes, esto no es factible. Debido a que existen métodos muy eficientes para la recuperación del ácido (Gaddy y Clausen, 1986) es preferible aumentar la concentración de H_2SO_4 en lugar de prolongar la duración de la reacción de hidrólisis.

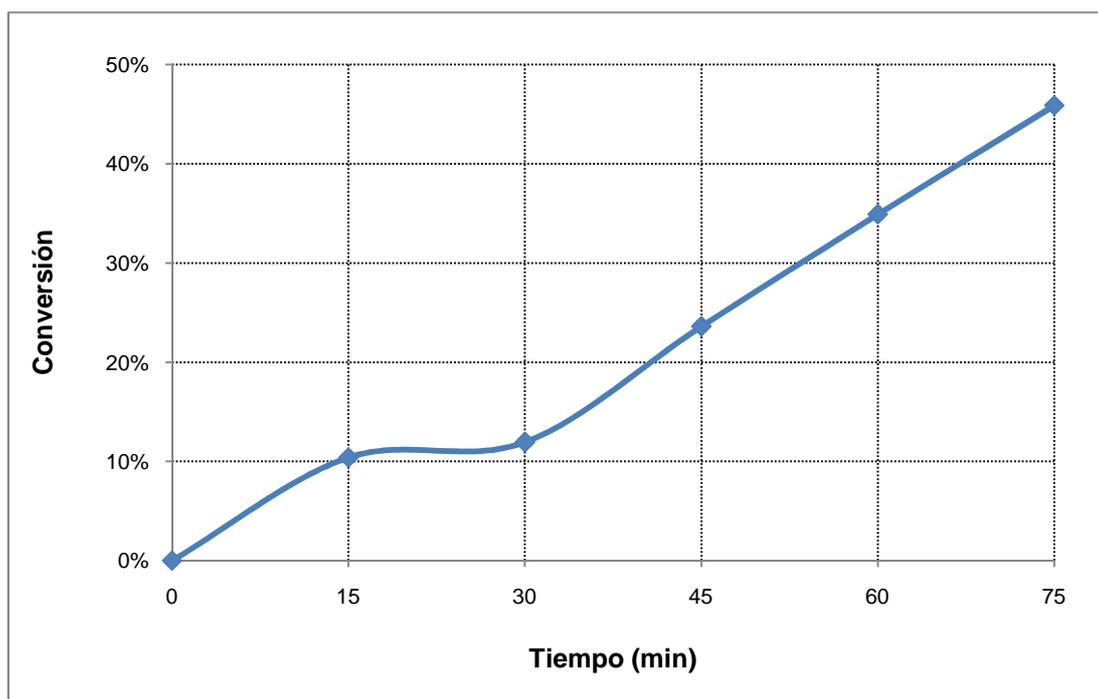


Figura 3.18. Conversión de la celulosa del papel en glucosa en solución del 20 % (p/p) de H_2SO_4

La Figura 3.18 muestra una tendencia muy similar a la vista en la Figura 3.17 pero la conversión de la celulosa del papel a glucosa está por sobre el 45 %. En este

caso se nota que la velocidad de conversión de la celulosa del papel a glucosa, después de los primeros 30 min de reacción, es mayor que la indicada en la Figura 3.17. Otra vez surge la posibilidad de aumentar la duración de la reacción de hidrólisis o incrementar la concentración de H_2SO_4 . Se opta por aumentar la cantidad de H_2SO_4 mientras no se presente carbonización del papel.

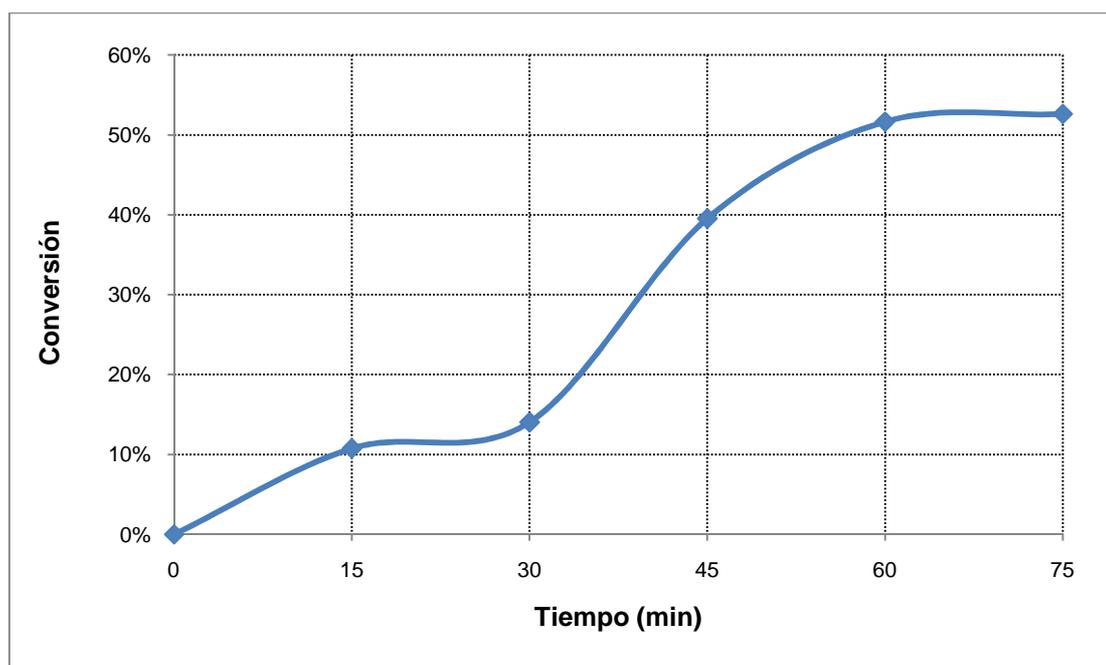


Figura 3.19. Conversión de la celulosa del papel en glucosa en solución del 25 % (p/p) de H_2SO_4

En la Figura 3.19 se observa que los valores de conversión de la celulosa del papel a glucosa aumentan lentamente durante la primera hora de reacción y alcanza valores semejantes a los conseguidos con soluciones del 15 y 20 % (p/p) de H_2SO_4 . Una vez que la conversión supera el 10 % esta aumenta rápidamente con el tiempo. Durante la primera media hora de reacción el ácido no actúa totalmente sobre los enlaces glucosídicos de las cadenas de celulosa sino sobre los constituyentes minoritarios del papel. El ataque protónico del ácido liberó iones de las cadenas más simples y amorfas del papel y la tinta. Luego de los 30 min de reacción habrá varios iones metálicos, de las tintas del papel, a más de los H^+ del ácido, los cuales atacan a los enlaces glucosídicos $\beta 1 \rightarrow 4$ de las cadenas de celulosa para fragmentarlas en sus moléculas constituyentes de glucosa (Odor, 2008).

El proceso se estabiliza a partir de la h de reacción con una conversión mayor al 50 %. Esta inhibición de la hidrólisis puede deberse a que parte del papel empieza a carbonizarse. Iniciado este proceso dejan de desprenderse iones H^+ de ácido, el pH de la solución se mantiene constante y la reacción se detiene (Oder, 2008; Sánchez y Cardona, 2005).

No fue posible realizar pruebas con mayor concentración de H_2SO_4 debido a que el papel se carboniza en menos de 5 min, luego de que la mezcla alcanza la ebullición. A continuación se observa el comportamiento de la conversión, de la celulosa del papel a glucosa, con la concentración de H_2SO_4 en la solución.

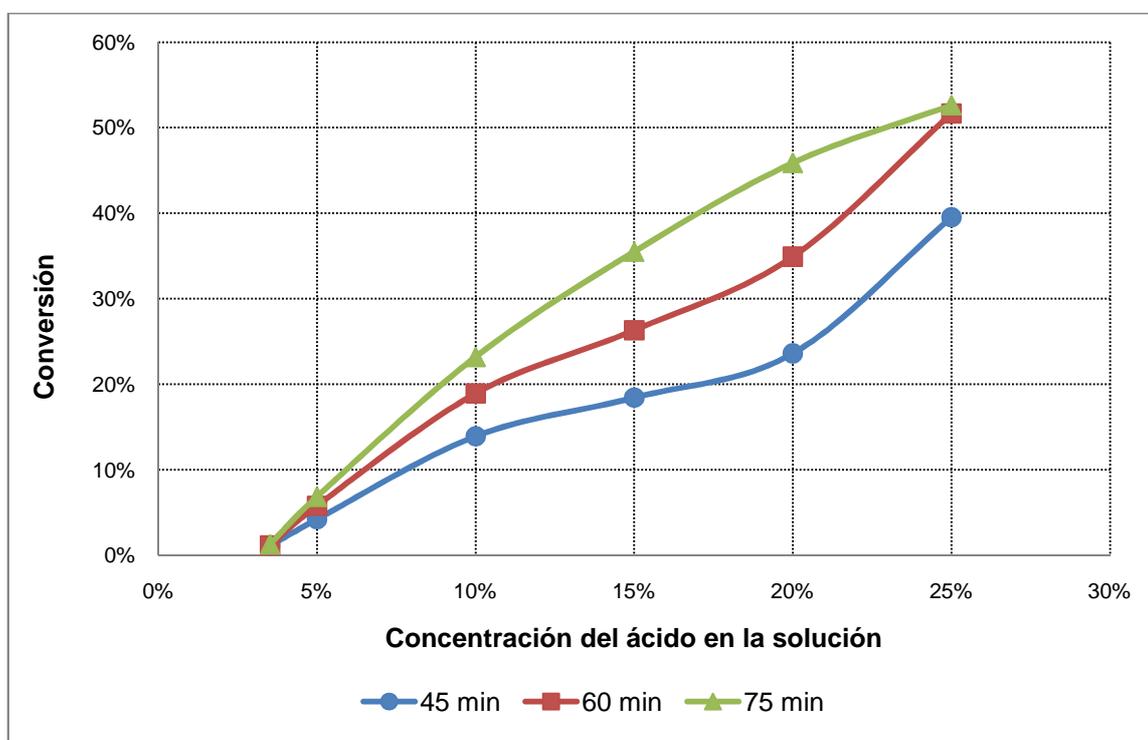


Figura 3.20. Conversión de la celulosa del papel en glucosa según la concentración de H_2SO_4 en la solución

En la Figura 3.20 se observa que se pueden alcanzar los mismos valores de conversión de la celulosa del papel a glucosa con soluciones al 25 % de H_2SO_4 a los 60 ó 75 min de reacción. El proceso no fue factible con mayores concentraciones de ácido, como anteriormente se indicó. Con el fin de seleccionar el tiempo óptimo de reacción se realizó una prueba a mayor escala con 20 L de

solución al 25 % de H_2SO_4 y 2 kg de papel en pedazos, con tamaño de alrededor de 2,5 cm x 2,5 cm, con agitación de 260 rpm. En este caso se utilizó un agitador de paletas debido a que sólo ese estuvo disponible. A pesar de ello la pulpa presentó la misma apariencia y consistencia que la obtenida en las pruebas a menor escala.

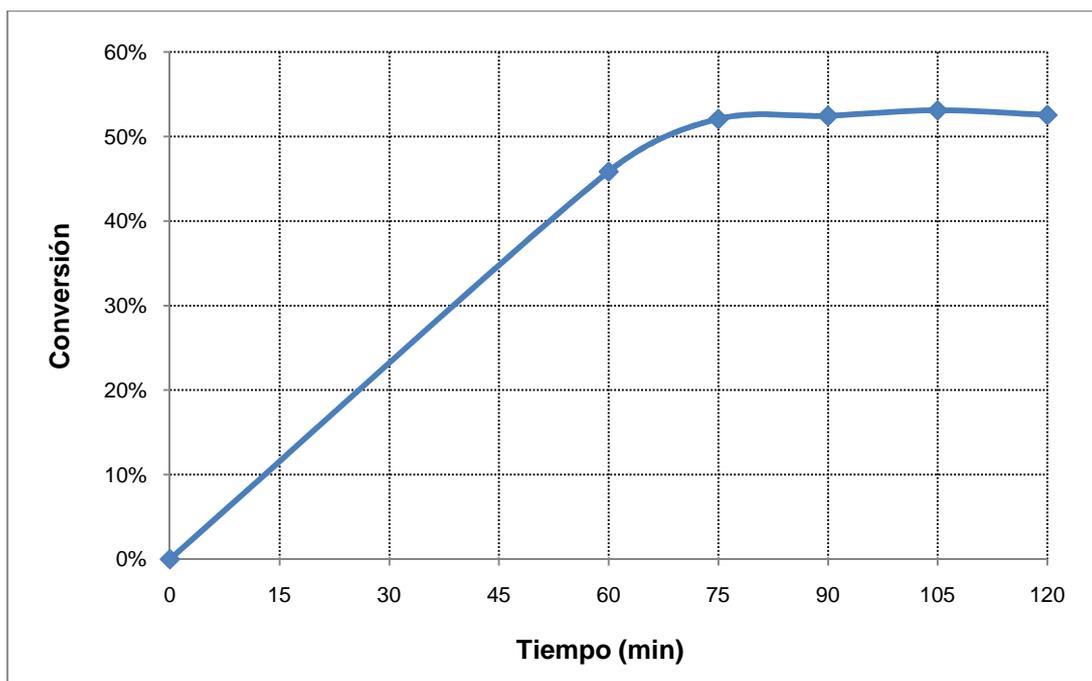


Figura 3.21. Conversión de la celulosa del papel a glucosa con el tiempo para la prueba con 2 kg de papel

La Figura 3.21 se observa que efectivamente la conversión se estabiliza en un valor superior al 50 %. En este caso el tiempo necesario de reacción fue de 75 min, $\frac{1}{4}$ de hora más que en la experiencia a nivel de laboratorio indicada en la Figura 3.19. Esto era algo que ya se preveía debido a que la mayor masa de papel resulta más difícil de distribuirse con el agitador, de esta forma se verían dificultados los procesos de transferencia de masa y calor en la mezcla. Sin embargo, todo ello representó sólo un retraso en el proceso. Fue necesario un mayor tiempo para descomponer los componentes minoritarios del papel como la lignina, pentosanos y las tintas. Al alcanzarse los mismos valores de conversión, que los indicados en la Figura 3.19, se sabe que el proceso de hidrólisis transcurrió de la misma manera que en los casos anteriores.

3.10 CONDICIONES ÓPTIMAS PARA LA HIDRÓLISIS ÁCIDA DEL PAPEL BOND USADO

La hidrólisis llevada a cabo a mayor escala permitió fijar el tiempo de reacción necesario para alcanzar la máxima conversión de la celulosa del papel a glucosa. Este proceso avanza más rápido y alcanza mayores conversiones mientras mayor sea la temperatura de reacción. Sin embargo, temperaturas mayores a 200 °C no son recomendables ya que se empiezan a degradar las moléculas (Sánchez y Cardona, 2005).

Este proyecto de titulación fue autofinanciado y, debido a que no hubo disponible un reactor a presión, no fue posible evaluar temperaturas mayores a los 92 °C que corresponde a la temperatura de ebullición de la solución en la ciudad de Quito, 0,72 atm de presión. Las condiciones óptimas de la hidrólisis del papel constan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Condiciones óptimas de la hidrólisis ácida para la obtención de azúcares fermentables

Temperatura de reacción	92 °C
Tiempo de reacción	75 min
Relación sólido / Líquido	100 g _{Papel} / L _{solución}
Concentración del ácido en la solución	25 % (p/p)
Velocidad de agitación	260 rpm

Aunque en la Tabla 3.4 se indica una velocidad de agitación de 260 rpm pero, debido a la mayor concentración del ácido, esta se puede tomar como un parámetro ya que la propia solución en ebullición es capaz de disgregar el papel. Lo mismo ocurre con el tipo de agitador que, en el peor de los casos, simplemente retrasaría un poco el inicio de la hidrólisis pero la conversión tendería a estabilizarse en los mismos valores al término de los 75 min de reacción. La relación sólido / Líquido corresponde a la de las pruebas con 25 g de papel en 250 mL de solución ácida.

3.11 CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA LOS PRODUCTOS DE LA FERMENTACIÓN

Las condiciones de operación del equipo de HPLC son las indicadas en la Tabla 2.3. Los datos para la construcción de las figuras 3.22 a 3.24 constan en el Anexo VII.

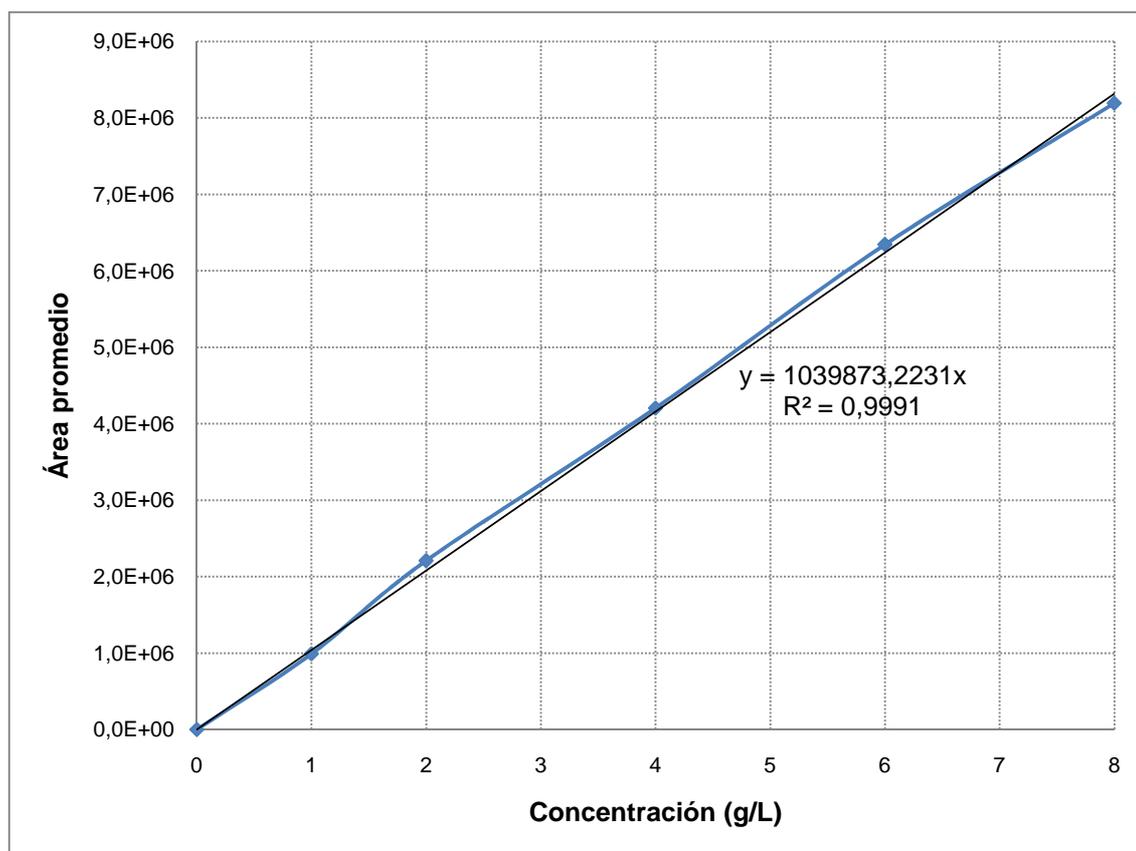


Figura 3.22. Curva de calibración, por HPLC, para el metanol

En la Figura 3.22 se muestra el área promedio de los picos registrados, en el equipo de HPLC, de las soluciones estándar en el eje de las ordenadas versus la concentración de metanol, en g/L, en el eje de las abscisas. Se puede apreciar claramente una tendencia lineal de los datos. El área promedio de los picos, representada con y , es directamente proporcional a la concentración en g/L de los estándares, representada con x . La relación matemática entre estas variables es $y = 1039873,2231x$ y el coeficiente de regresión lineal alcanzó el valor de 0,9991.

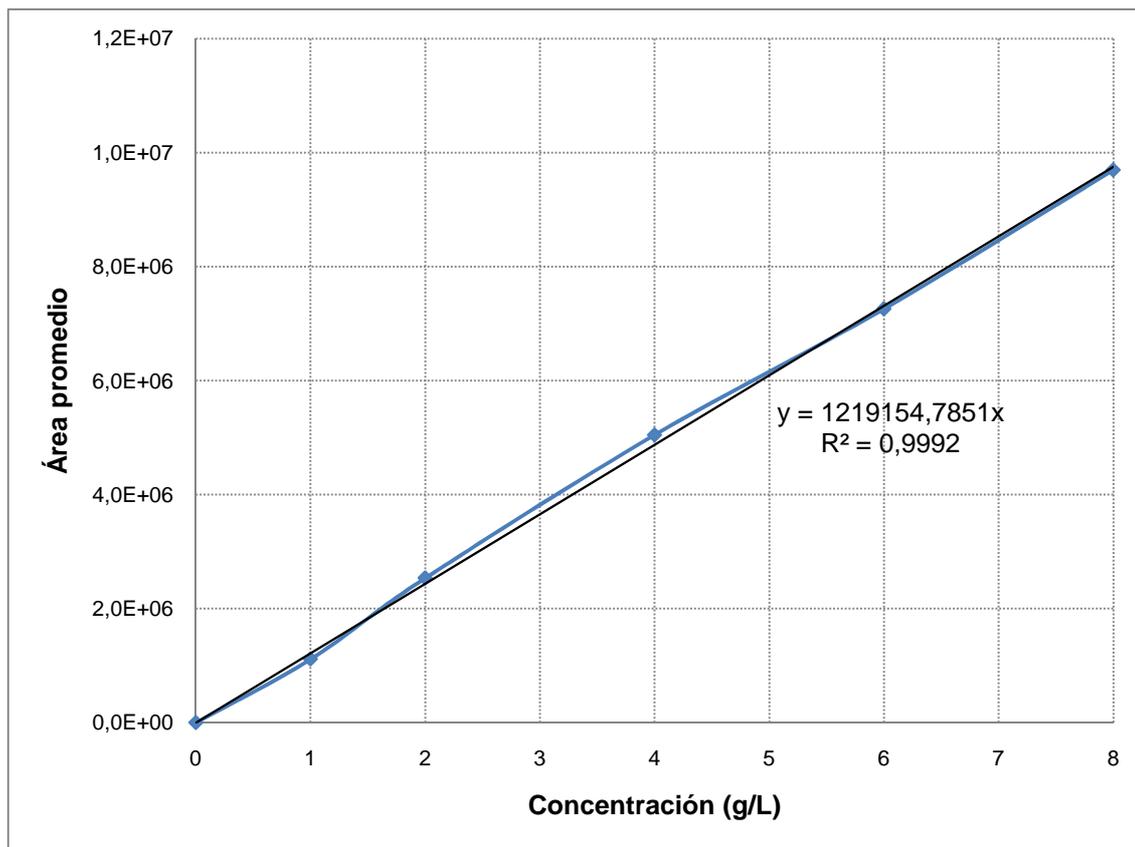


Figura 3.23. Curva de calibración, por HPLC, para el etanol

En la Figura 3.23 se muestra el área promedio de los picos registrados, en el equipo de HPLC, de las soluciones estándar en el eje de las ordenadas versus la concentración de etanol, en g/L, en el eje de las abscisas. Se puede apreciar claramente una tendencia lineal de los datos. El área promedio de los picos, representada con y , es directamente proporcional a la concentración en g/L de los estándares, representada con x . La relación matemática entre estas variables es $y = 1219154,7851x$ y el coeficiente de regresión lineal alcanzó el valor de 0,9992.

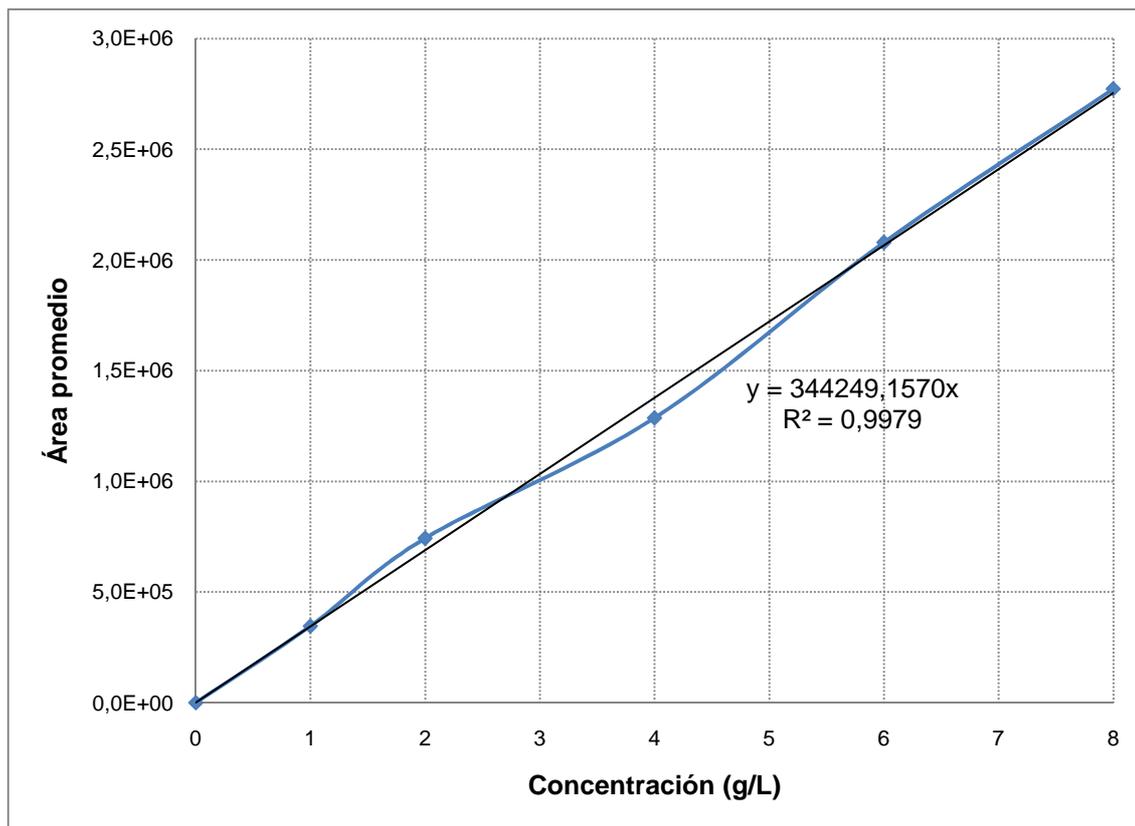


Figura 3.24. Curva de calibración, por HPLC, para el acetaldehído

En la Figura 3.24 se muestra el área promedio de los picos registrados, en el equipo de HPLC, de las soluciones estándar en el eje de las ordenadas versus la concentración de acetaldehído, en g/L, en el eje de las abscisas. Se puede apreciar claramente una tendencia lineal de los datos. El área promedio de los picos, representada con y , es directamente proporcional a la concentración en g/L de los estándares, representada con x . La relación matemática entre estas variables es $y = 344249,1570x$ y el coeficiente de regresión lineal alcanzó el valor de 0,9979.

3.12 PRODUCTOS DE LA FERMENTACIÓN

La fermentación se llevó a cabo según lo indicado en la sección 2.5.1. Los análisis de los productos resultantes, de acuerdo con el tiempo de fermentación, se realizaron bajo las condiciones señaladas en la sección 2.6. En estas pruebas se utilizó las soluciones fermentadas luego de ser destiladas al vacío.

Tabla 3.5. Productos de la fermentación anaeróbica del hidrolizado del papel, a 30 °C con *Saccharomices cerevisiae*, primer grupo.

Tiempo (h)	Metanol (g/L)	Etanol (g/L)	Acetaldehído (g/L)	X _{metanol}	X _{etanol}	X _{acetaldehído}
0	0,000	0,000	0,000	0,00 %	0,00 %	0,00 %
16	0,099	10,994	0,662	0,26 %	28,63 %	1,72 %
24	0,153	15,247	0,942	0,40 %	39,71 %	2,45 %
30	0,197	17,736	1,160	0,51 %	46,19 %	3,02 %
48	0,214	18,151	1,239	0,56 %	47,27 %	3,23 %

En la Tabla 3.5 se observa que la concentración de etanol alcanza el valor de 18,151 g/L, el acetaldehído 1,239 g/L y el metanol 0,214 g/L. Durante toda la fermentación la cantidad de etanol fue mucho mayor que la de los otros dos productos. Esto nos indica que las condiciones seleccionadas para la fermentación alcohólica son satisfactorias (Castillo, 1979; Cysewski y Wilke, 1978; Proaño, 1989; Obregón *et al.*, 2007). La Figura 3.25 fue elaborada con los datos de la Tabla 3.5 con el fin de mostrar la tendencia en conjunto de los resultados obtenidos en esta prueba.

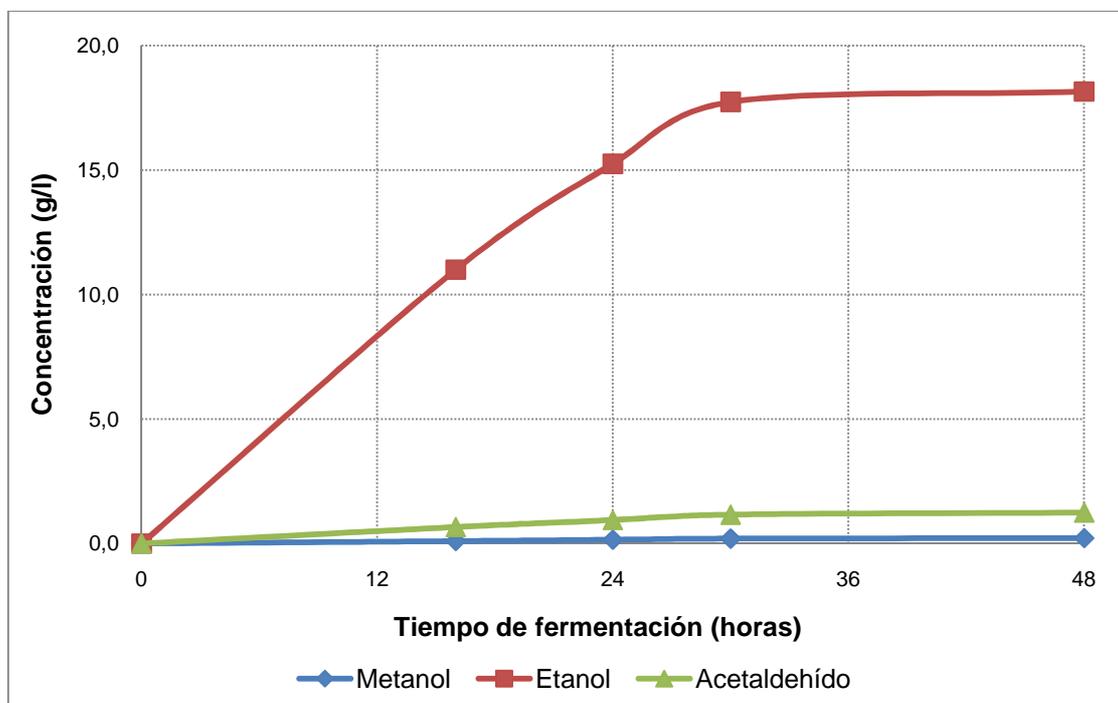


Figura 3.25. Productos de la fermentación anaeróbica del hidrolizado del papel, a 30 °C con *Saccharomices cerevisiae*, primer grupo.

En la Figura 3.25 se observa que la cantidad de etanol aumenta notablemente hasta que se estabiliza, a las 30 h de fermentación, en una concentración de 18,15 g/L. También se estabilizan las concentraciones de metanol y acetaldehído luego de las 30 h de fermentación, con lo cual se alcanzan concentraciones de 0,21 y 1,24 g/L, respectivamente.

Se puede deducir que la levadura se mantuvo en su fase logarítmica de crecimiento durante las primeras 30 h de fermentación ya que llevaron a cabo un metabolismo fermentativo del que se produce etanol en gran cantidad y como producto mayoritario (Folch *et al.*, 2004).

Tabla 3.6. Productos de la fermentación anaeróbica del hidrolizado del papel, a 30 °C con *Saccharomices cerevisae*, segundo grupo.

Tiempo (h)	Metanol (g/L)	Etanol (g/L)	Acetaldehído (g/L)	X _{metanol}	X _{etanol}	X _{acetaldehído}
0	0,000	0,000	0,000	0,00 %	0,00 %	0,00 %
16	0,098	11,485	0,479	0,25 %	29,91 %	1,25 %
24	0,161	15,247	0,917	0,42 %	39,71 %	2,39 %
30	0,191	17,715	1,134	0,50 %	46,13 %	2,95 %
48	0,205	18,067	1,239	0,54 %	47,05 %	3,18 %

En la Tabla 3.6 constan los resultados obtenidos en una segunda prueba de fermentación, bajo las mismas condiciones. Esta prueba se llevó paralelamente a la anterior. Los valores son semejantes a los indicados en la Tabla 3.5. Esto permite confirmar los resultados de las dos pruebas de fermentación. La concentración estable de etanol alcanzada en el proceso fermentativo indica que el microorganismo alcanzó su fase estacionaria de crecimiento con lo cual se detuvo la división celular debido al agotamiento de nutrientes en la solución (Folch *et al.*, 2004).

La Figura 3.26 fue elaborada con los datos de la Tabla 3.6 con el fin de mostrar la tendencia en conjunto de los resultados obtenidos en esta prueba.

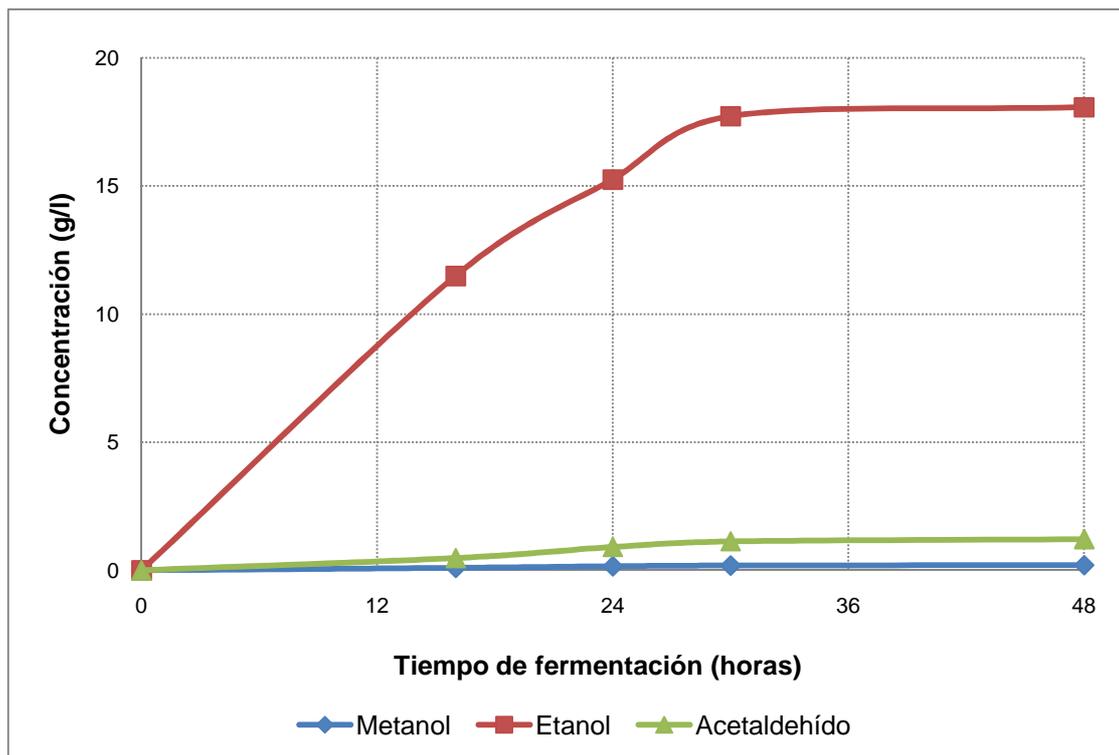


Figura 3.26. Productos de la fermentación anaeróbica del hidrolizado del papel, a 30 °C con *Saccharomices cerevisae*, segundo grupo

En la Figura 3.26 se observa que la cantidad de etanol aumenta notablemente hasta que se estabiliza, a las 30 h de fermentación, en una concentración de 18,07 g/L. También se estabilizan las concentraciones de metanol y acetaldehído luego de las 30 h de fermentación, alcanzado concentraciones de 0,21 y 1,22 g/L, respectivamente.

Tabla 3.7. Productos de la fermentación anaeróbica del hidrolizado del papel, a 30 °C con *Saccharomices cerevisae*, valores promedios.

Tiempo (h)	Metanol (g/L)	Etanol (g/L)	Acetaldehído (g/L)	X_{metanol}	X_{etanol}	$X_{\text{acetaldehído}}$
0	0,000	0,000	0,000	0,00 %	0,00 %	0,00 %
16	0,098	11,240	0,571	0,26 %	29,27 %	1,49 %
24	0,157	15,247	0,930	0,41 %	39,71 %	2,42 %
30	0,194	17,726	1,147	0,50 %	46,16 %	2,99 %
48	0,210	18,109	1,239	0,55 %	47,16 %	3,20 %

En la Tabla 3.7 se muestran los valores promedios de estas pruebas. La máxima conversión teórica es del 51,10 % de glucosa a etanol. Generalmente, el rendimiento es del 90 % del máximo teórico ya que el resto del sustrato es convertido en biomasa y otros metabolitos. El rendimiento experimental varía entre 90 % y 95 % del teórico (Sánchez y Cardona, 2005). La conversión de la glucosa a etanol, promedio de las indicadas en la Tabla 3.5 y 3.6, fue del 47,05 %. Esto representa el 92,50 % de la máxima conversión teórica con lo cual se puede ratificar que los resultados obtenidos están dentro de los rangos esperados.

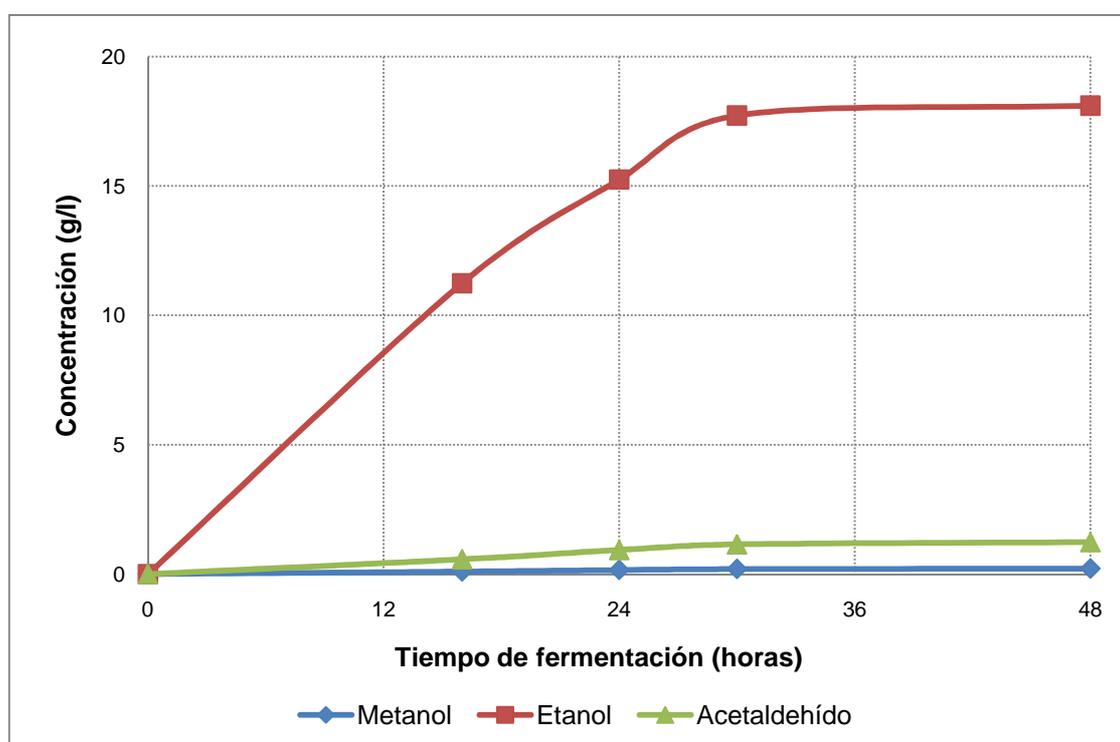


Figura 3.27. Productos de la fermentación anaeróbica del hidrolizado del papel, a 30 °C con *Saccharomices cerevisae*, valores promedios

En las figuras 3.25, 3.26 y 3.27 se logran identificar claramente las fases logarítmica y estacionaria de crecimiento antes y después de las 30 h, respectivamente. No se pudo observar la fase diáuxica, las células cambian de un metabolismo fermentativo a uno respiratorio y usan como fuente de carbono el etanol producido durante la fase logarítmica para incrementan su resistencia al estrés gradualmente, debido a que no hubo disminución en la concentración de etanol. Esta fase es muy corta y para poder ser detectada, de manera más fácil,

se debe hacer un estudio del crecimiento de masa celular con el tiempo (Folch *et al.*, 2004) pero eso no es parte de este proyecto de titulación.

La composición del producto obtenido consta en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Composición del producto obtenido

Producto	g/L	% (v/v)
Metanol	0,841	0,106
Etanol	621,205	78,733
Acetaldehído	4,862	0,621

La Tabla 3.8 muestra la composición del alcohol obtenido luego de someter a destilación atmosférica la solución resultante de la fermentación. Se obtuvieron 32 mL del producto por cada L de solución hidrolizada; es decir, 320 mL por cada kg de papel tratado. La concentración de metanol y acetaldehído es inferior al 1 % (v/v) en ambos casos.

3.13 POSIBLES USOS DEL PRODUCTO OBTENIDO

Según se indicó en la sección 2.5.1, se necesitan 5 g de levadura *Saccharomyces cerevisiae* por cada L de solución azucarada, para la fermentación. Además, de acuerdo con la Tabla 3.4, por cada 100 g de papel a tratar se requiere de 1 L de solución de H₂SO₄ al 25 % (p/p) y, como se indicó anteriormente, se producen 320 mL de etanol al 78,73 % (v/v) por cada kg de papel.

Tabla 3.9. Insumos necesarios para producir un L de etanol al 78,73 % (v/v)

Sustancia	Cantidad	Precio
Papel	3,125 kg	\$ 0,38
Agua	27,591 l	\$ 0,01
Ácido sulfúrico al 98 %	5,119 l	\$ 8,97
Levadura	1,563 kg	\$ 3,50

De la Tabla 3.9 se prevé un costo de \$12,48 en insumos para producir un L de producto. Se considera un precio promedio del papel de \$0,12/kg (Gobierno de la República del Ecuador, 2002).

El precio del agua se tomó como promedio del valor pagado en consumo de agua por m³, en la zona industrial sur de Quito, según planillas de consumo de agua. El precio del H₂SO₄ al 98 % es el precio de venta, incluido impuestos, con el que comercializa la empresa Holanda - Ecuador dicho producto. El precio de la levadura corresponde al precio de venta al público disponible en los supermercados de la cadena Supermaxi.

La presencia de metanol y aldehído hacen que el producto no sea apto para ser ingerido debido a su toxicidad. El precio de venta del etanol es de \$4,32 por L, incluido impuestos. Este precio establecido por la Casa de los Químicos, en la ciudad de Quito.

El alcohol de 70° es un buen antiséptico para la piel y también para instrumentación, ya que actúa como coagulante de las proteínas de los microorganismos a concentraciones entre 50 y 70°, es decir, produce la desnaturalización de las proteínas. El alcohol de 70° tiene óptima acción como antiséptico ya que puede penetrar en los microorganismos, al tener una gran cantidad de agua que se evapora lentamente, mientras humedece la piel (Dorland, 1993).

El producto obtenido, según la composición indicada en la Tabla 3.8, puede ser comercializado como alcohol antiséptico ya que tal desinfectante tiene una concentración de etanol 78,73 % (v/v) y una dilución de 1:1000 de metanol, que no permite su uso como bebida alcohólica.

Este producto alcanza un valor en el mercado entre \$3,50 y \$4,50 por L. Con los datos de la Tabla 3.9 se construyó la Figura 3.28, en la que constan los costos de los insumos y además se toma en cuenta la recuperación del ácido sulfúrico y la biomasa.

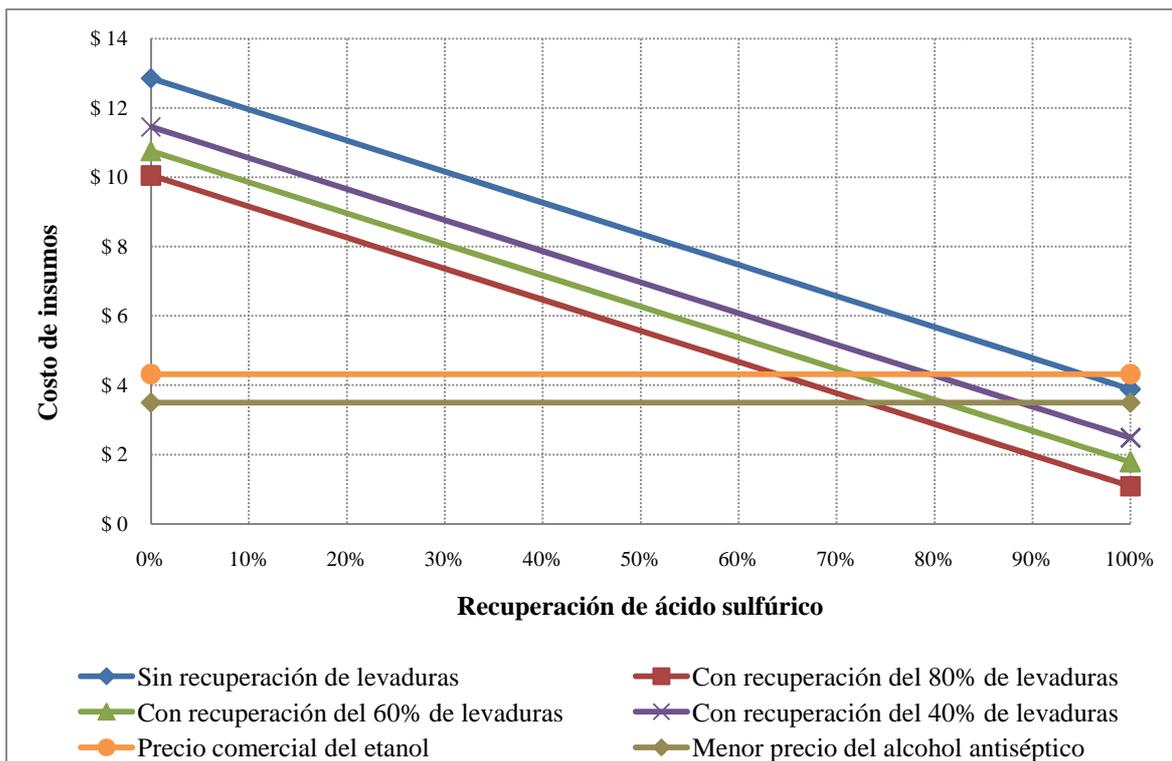


Figura 3.28. Costos de los insumos según el porcentaje de recuperación del ácido y levadura

De acuerdo con la Figura 3.28, a escala industrial se puede competir con el mercado ya que el ácido, el agua y la biomasa empleados son recuperables para ser reutilizados y hacer frente al costo comercial del etanol que es de \$4,32 por L o del alcohol antiséptico cuyo menor precio es de \$3,50 por L. Es necesario mencionar que ya existen métodos patentados para la recuperación del ácido en soluciones azucaradas, como el indicado en el Anexo X, los cuales resultan ser procesos muy eficientes.

El alcohol obtenido puede aplicarse como materia prima para la elaboración de perfumes, cremas y productos semejantes. Sin embargo, el producto resultante puede ser concentrado hasta alcanzar la concentración de alcohol absoluto, mayor al 99 %, para ser utilizado como reactivo químico de grado analítico, bioetanol u otros tipos de biocombustibles cuyo valor comercial es mayor. La deshidratación del alcohol se puede hacer mediante una destilación con cal viva se para obtener etanol con concentración de al menos el 99,5 %, suficiente para ser empleado en la producción de biodiésel (Noller, 1966; Proaño, 1989).

El producto obtenido puede ser utilizado como alcohol combustible, etanol empleado para uso exclusivo de equipos o vehículos motorizados. Para esta aplicación es necesario separar el metanol y acetaldehído y obtener etanol anhidro para ser empleado como aditivo para la gasolina (Cerpa, 2005; Ligeró y Ravagnani, 2003; López y Villaseca, 2007; Wasylkiewicz *et al.*, 1999).

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

1. El papel bond utilizado como materia prima tuvo un contenido de celulosa del 77,83 % y el contenido de tintas llegó a un 0,25 %. Por tanto, siempre existirá un residuo de la hidrólisis ácida del papel.
2. El tamaño de los trozos de papel más adecuado fue de 2,5 cm x 2,5 cm, aproximadamente, con lo cual el papel fue fácilmente disgregado a pulpa, especialmente en soluciones con mayores concentraciones de ácido sulfúrico.
3. Para hidrólisis con soluciones de concentración de ácido sulfúrico menor al 5 % (p/p) la mayor relación sólido / Líquido fue de 83,33 $\text{g}_{\text{Papel}}/\text{L}_{\text{solución}}$.
4. En el caso de la hidrólisis con soluciones de concentraciones de H_2SO_4 mayores o iguales al 10 % (p/p) se pudo aumentar la relación sólido / Líquido a 100 $\text{g}_{\text{Papel}}/\text{L}_{\text{solución}}$.
5. La velocidad de agitación de 260 rpm fue la más conveniente para el proceso de hidrólisis. La pulpa de papel se forma rápidamente y no hay problemas de vibración ocasionados por la agitación.
6. La solubilidad de las tintas es mucho menor en las soluciones ácidas que en agua y su presencia no dificultó el proceso de hidrólisis ni la fermentación.
7. El agitador tipo B permitió alcanzar las mayores concentraciones de glucosa.
8. La velocidad de agitación y el tipo de agitador, al trabajar con soluciones de concentraciones mayores al 10 % (p/p) de H_2SO_4 , no producen la carbonización del papel y facilitan su disgregación.

9. Las condiciones óptimas de la hidrólisis del papel fueron 75 min de reacción, con una solución de H_2SO_4 al 25 % (p/p), a temperatura de ebullición. La conversión de la celulosa del papel a glucosa se estabilizó y alcanzó un máximo de 52,50 % de conversión o una concentración de glucosa de 38,40 g/L.
10. Fueron necesarios 5 g/L de levadura *Saccharomyces cerevisiae* para realizar la fermentación de las soluciones azucaradas obtenidas por la hidrólisis del papel. La temperatura y el pH óptimo fueron, respectivamente, 30 °C y 4,5.
11. La conversión de la glucosa a etanol fue del 47,16 %, alcanzó una concentración de alcohol etílico de 18,15 g/L, y se estabilizó a las 30 h de iniciado el proceso anaeróbico. Debido a que la levadura *Saccharomyces cerevisiae* produce 51,10 %, se sabe que se obtuvo un rendimiento del 92,50 % del máximo teórico.
12. El producto destilado a presión atmosférica tuvo una composición de 0,11 % de metanol, 78,73 % de etanol y 0,62 % de acetaldehído.
13. Bajo las condiciones óptimas indicadas se obtuvieron 320 mL etanol por cada kg de papel tratado.
14. Debido a su composición el producto obtenido puede ser comercializado como reactivo o ser empleado directamente como alcohol antiséptico.
15. El costo inicial de los insumos necesarios para producir 1 L del etanol fue de alrededor de \$12,50 pero a escala industrial es posible recuperar ácido, agua y biomasa empleados para disminuir los costos de los insumos.
16. El alcohol resultante puede someterse a tratamientos posteriores con el fin de aumentar su concentración para ser empleado en la obtención de productos de mayor valor comercial como son los biocombustibles.

4.2 RECOMENDACIONES

1. Investigar métodos para la recuperación y reutilización del ácido, agua y biomasa empleados en el proceso de hidrólisis del papel.
2. Buscar posibles usos industriales para la pulpa residual proveniente de la hidrólisis.
3. Desarrollar una investigación paralela a esta, pero con el estudio de la utilización de soluciones alcalinas para la hidrólisis con el fin de complementar la información obtenida.
4. Desarrollar investigaciones para la hidrólisis de papel y cartón usados, así como de otros materiales lignocelulósicos que constituyen actualmente residuos urbanos, para reducir la contaminación que estos generan.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Austin, G., 1988, "Manual de Procesos Químicos en la Industria", 5ta edición, Editorial McGraw Hill, México, México, pp. 721, 735, 736.
- 2) Blair, R., Hick, S. y Truitt, J., 2009, "Solid acid catalyzed hydrolysis of cellulosic materials", <http://www.freepatentsonline.com/20090118494.pdf>, (Julio, 2009).
- 3) Castillo, M., 1979, "Obtención de alcohol etílico a partir de patatas", Tesis de grado, Facultad de Ingeniería Química, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador, pp. 120, 141.
- 4) Cerpa, M., 2005, "Producción del etanol anhidro como aditivo para la gasolina a partir de la caña de azúcar de la región del río Huallaga", http://www.ciiq.org/varios/peru_2005/Trabajos/IV/2/4.2.01.pdf, (Mayo, 2010)
- 5) Comisión Venezolana de Normas Industriales, 1993, "Agua naturales, industriales y residuales. Determinación del color", <http://www.sencamer.gob.ve/sencamer/normas/3024-93.pdf>, (Mayo, 2009).
- 6) Cordero, E., 2009, "La Situación de la Industria de la Celulosa y el Papel en el Mundo", <http://www.financierarural.gob.mx>, (Noviembre, 2009).
- 7) Cysewski, G. y Wilke, C., 1978, "Process Design and Economic Studies of Alternative Fermentation Methods for the Production of Ethanol", *Biotechnology and Bioengineering*, 20 (9), 1421.
- 8) De La Cuadra, B., 1991, "Fermentación. II. Biología", http://www.canalsocial.net/GER/ficha_GER.asp?id=1140&cat=biografiasuelta, (Junio, 2009).
- 9) Dorland, B., 1993, "Diccionario Enciclopédico Ilustrado de Medicina", 26ta. edición, Editorial Interamericana, Madrid, España, pp. 57, 58.

10) Eldred, N. y Hartsuch, P., 1992, "Chemistry for the Graphic Arts", 2da. edición, Editorial Graphic Arts Technical Foundation, New York, Estados Unidos, pp. 199 - 224.

11) Ferrer, J., Páez, G., Arenas de Moreno, L., Chandler, C., Mármol, Z. y Sandoval, L., 2002, "Cinética de la hidrólisis ácida de bagacillo de caña de azúcar", http://www.revfacagronluz.org.ve/PDF/enero_marzo2002/ra1021.pdf, (Junio, 2009).

12) Folch, J., Garay, A., Lledías, F. y Covarrubias, A., 2004, "La respuesta a estrés en la levadura *Saccharomyces cerevisiae*", Revista Latinoamericana de Microbiología ALAM, 46 (1), 24.

13) Gaddy, J. y Clausen, E., 1986, "Method of separation of sugars and concentrated sulfuric acid ", <http://www.freepatentsonline.com/4608245.pdf>, (Mayo 2009).

14) García, J., 1988, "Constituyentes fibrosos de pastas y papeles", Editorial Edisgraf, Terrassa, España, pp. 3, 11 - 17, 19, 20.

15) Gobierno de la República del Ecuador, 2002, "Análisis Sectorial De Residuos Sólidos, Ecuador", <http://www.cepis.ops-oms.org/bvsars/e/fulltext/analisis/ecuador.pdf>, (Junio, 2009).

16) Heller, J., 1978, "Paper-Making", Editorial Watson-Guptill, New York, Estados Unidos, pp. 184 - 199.

17) Hu, T., 2008, "Characterization of Lignocellulosic Materials", <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-1405158808.html>, (Mayo, 2009).

18) Ibrahim, M., 1998, "Clean fractionation of biomass - steam explosion and extraction", Thesis submitted for the degree of Master of Science in Forest Products, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, United States Of America, pp. 3 - 16.

- 19) Ligeró, E. y Ravagnani, T., 2003, "Dehydration of ethanol with salt extractive distillation. A comparative analysis between processes with salt recovery", *Chemical Engineering*, 42 (7), 543.
- 20) López, L. y Villaseca, E., 2007, "Diseño preliminar de un sistema de pervaporación para la obtención de etanol anhidro", <http://cnea.cicataqro.ipn.mx/cnea/files/BMO3P.pdf>, (Mayo, 2010)
- 21) Mathews, C. y Van Holde, K., 1990, "Bioquímica", 5ta edición, Editorial Reverté, México, México, pp. 311 -348.
- 22) Naranjo, R. y Vallejo, L., 2004, "Obtención de alcohol a partir de desechos de madera de la industria con un acelerador de electrones", Tesis Previa a la Obtención del título de Ingeniero Químico, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador, pp. 38, 39, 41 - 44, 48, 49, 68, 69, 147 - 152.
- 23) Noller, C., 1966, "Química Orgánica", 3ra edición, Editorial Interamericana, México, México, pp. 69, 255 - 264, 270, 276, 277.
- 24) Obregón, J., Hernández, R., Sebrango, R. y Curbelo, I., 2007, "Fermentación alcohólica : optimización mediante el modelo biológico vivo y el substrato jugos de caña energética conservado", <http://www.eumed.net/cursecon/ecolat/cu/obregon-2.doc>, (Febrero, 2010).
- 25) Ocon, G. y Tojo, G., 1982, "Problemas de Ingeniería Química", 3ra. edición, Editorial Aguilar, Madrid, España, pp. 240, 241, 242.
- 26) Odor, A., 2008, "Mecanismos químicos de la transformación del papel", http://www.adabi-ac.org/ccre/descargas/art8_mecanismos.pdf, (Mayo 2009).
- 27) Panchi, C., 1991, "Recubrimiento de papel para la obtención de papel tipo couche", Tesis Previa a la Obtención del título de Ingeniero Químico, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador, pp. 27 - 32.

28) Proaño, O., 1989, "Procesamiento de biomasa para la producción de combustibles y productos químicos", Proyecto CNUEP, Quito, Ecuador, 84 - 13.

29) Sánchez, O. y Cardona, C., 2005, "Producción biotecnológica de alcohol carburante I: obtención a partir de diferentes materias primas", http://www.scielo.org.ve/scielo.php?pid=S0378-18442005001100005&script=sci_arttext, (Julio, 2009).

30) Vázquez, H. y Dacosta, O., 2007, "Fermentación alcohólica: Una opción para la producción de energía renovable a partir de desechos agrícolas", http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-77432007000400004&lng=es&nrm=iso, (Mayo, 2009).

31) Wang, N., 1998, "Experiment No. 4A: Glucose assay by dinitrosalicylic colorimetric method", <http://terpconnect.umd.edu/~NSW/ench485/Lab4a.htm> (Marzo, 2010).

32) Wasylkiewicz, S., Kobyłka, L. y Satyro, M., 1999, "Designing azeotropic distillation columns", *Chemical Engineering*, 106 (8), 80.

ANEXOS

ANEXO I: NORMAS TAPPI ESTÁNDAR PARA LA CARACTERIZACIÓN DEL PAPEL

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CERAS Y GRASAS (Norma TAPPI T 6 os-59)

De acuerdo con la norma TAPPI estándar T 11m, el tamaño de partícula de la muestra debe pasar la malla 40 (0,40 mm de diámetro) y quedar retenida en las mallas 60 (0,25 mm de diámetro). La muestra se seca al ambiente.

Este método se realiza al extraer las ceras y grasas a un equivalente de $2 \pm 0,1$ g de muestra seca en un extractor soxhlet con 200 mL de la mezcla de alcohol - benceno en una relación en volumen de 1:2 por un tiempo de 6 a 8 h o hasta que el solvente que pasa por la muestra no adquiera coloración. Luego, se evapora el solvente del recipiente de extracción que debe estar previamente tarado y se seca en una estufa por 1 h a 105 ± 3 °C. Finalmente, se enfría la muestra en un desecador para luego pesarla.

El reporte del contenido de ceras y grasas debe ser dado con una aproximación del 0,1 %, basado en la muestra libre de humedad.

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CELULOSA (Norma TAPPI T 17 m-55)

La determinación del contenido de celulosa en madera es realizada sobre la muestra en la que previamente se ha extraído las ceras y grasas según la norma TAPPI estándar T 6os-59.

Al no disponer de gas cloro para remover los componentes no celulósicos en la muestra, se utilizó hipoclorito de sodio al 10 %. Se añadieron 50 mL de NaClO al

10 % para 1 g de muestra en un recipiente hermético y se dejó reposar por un día. Luego, se completó con un tratamiento adicional, para lo cual se añadió hidróxido de sodio al 10 %, con el cual se eliminaron los componentes no celulósicos.

La muestra se lavó con 50 mL de agua destilada, luego con 50 mL de una solución del 3% de SO_2 , 50 mL de agua destilada y por último con 50 mL de una solución recién preparada de sulfito de sodio al 2 %. En este punto, la muestra debe tomar un color rosado; de no ser así se debe repetir el proceso de cloración. La muestra lavada a ebullición por 30 min en agua está lista para ser secada y pesada.

El contenido de celulosa debe ser reportado en base seca.

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE LIGNINA

(Norma TAPPI estándar T13 os-54)

Para este método, el tamaño de partícula de la muestra debe pasar la malla 40 (TAPPI estándar T 11 m).

La muestra debe ser previamente tratada en un aparato soxhlet con una mezcla de solventes. Se pesa 1 g de muestra por duplicado y se coloca en el aparato soxhlet. Primero se extrae con alcohol al 95 % por 4 h, y luego con el solvente alcohol-benceno (TAPPI estándar T 6 os - 59). El solvente se elimina al lavar la muestra con 50 mL de alcohol a vacío. Se retira el exceso de alcohol para lo cual se digiere la muestra con 400 mL de agua caliente aproximadamente a 100 °C por 3 h. Se filtra y se lava con 100 mL de agua caliente. Finalmente, el aserrín se retira del crisol para lo cual se utiliza 50 mL de alcohol que facilitará su remoción. Se deja secar al ambiente.

La muestra obtenida, se trata con 15 mL de ácido sulfúrico al 72 % con agitación frecuente por 2 h y a una temperatura de 18 a 20 °C, luego se diluye al 3 % con agua destilada y se hierve por 4 h a reflujo. El residuo se lava con 500 mL de

agua caliente y se seca a 105 ± 3 °C hasta peso con stante. El residuo insoluble que se obtiene es la lignina presente en la muestra.

La lignina se reporta en porcentaje en base seca.

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE PENTOSANOS

(Norma TAPPI estándar T 19 m - 50)

Para este análisis, la muestra debe ser preparada de acuerdo con la norma TAPPI estándar T 11 m.

En un balón de destilación se coloca 1 g de muestra y se agrega 100 mL de ácido clorhídrico al 12 % desde un embudo de separación que contiene 300 mL del ácido. Se realiza la destilación, se recogen 300 mL del destilado y se controla que el volumen inicial del balón se mantenga constante, alimentándolo con el ácido.

Al destilado se añaden 250 g de hielo picado y cuando la temperatura está alrededor de 0 °C, se añaden 20 mL de solución de bromuro-bromato de potasio 0,2 N, se tapa el recipiente y se agita por 5 min. Luego se añaden 10 mL de yoduro de potasio al 10 % y se titula con una solución de tiosulfato de sodio al 0,1 N. De igual manera se realiza un blanco para lo cual se utiliza 270 mL de ácido clorhídrico y 80 mL de agua en lugar de los 300 mL del destilado.

El contenido de pentosanos se calcula con la siguiente ecuación:

$$\%_{\text{Pentosanos}} = \frac{7,5 \times N \times (V_B - V_X)}{W} - 1 \quad [\text{A.1}]$$

Donde:

N = normalidad del tiosulfato

W = peso de la muestra inicial en base seca

V_B = volumen gastado de tiosulfato en el blanco

V_X = volumen gastado de tiosulfato en la titulación

CONTENIDO DE HUMEDAD

(Norma TAPPI estándar T 18 os-53)

Se pesa la muestra con una aproximación de 0,2 %, y se coloca en un crisol previamente tarado a 105 ± 3 °C. Luego, el crisol con la muestra se colocan en la estufa, donde se mantiene la temperatura a 105 ± 3 °C por un período de 24 h o hasta alcanzar peso constante.

El porcentaje del contenido de humedad (ch) se calcula con una aproximación de 0,1 %, al aplicar la siguiente ecuación:

$$ch = \frac{P_0 - P_1}{P_0} \times 100 \quad [A.2]$$

Donde:

P_0 = Peso de la muestra antes del secado, en g.

P_1 = Peso de la muestra después del secado, en g.

CONTENIDO DE CENIZAS

(Norma TAPPI estándar T 15 os-58)

Para determinar el contenido de cenizas, el diámetro de partícula de la muestra debe pasar la malla 40, como lo especifica la norma TAPPI estándar T 11 m.

Se pesa una muestra de aproximadamente 5 g en base seca por duplicado, y se coloca en un crisol previamente tarado a la temperatura de la prueba de 575 ± 25 °C. Luego, el crisol con la muestra se coloca en la mufla por un período de 3 h o hasta que el peso de la muestra sea constante.

El contenido de cenizas se reporta en porcentaje en base seca, con una aproximación de 0,1 %.

ANEXO II: DATOS DE HUMECTACIÓN DEL PAPEL

Para las siguientes tablas Po el peso inicial del papel, Pf el peso del papel luego de humectarse y H la humedad que adquiere el papel.

Tabla A.1. Datos de humectación del papel con agua, prueba 1

Tiempo (min)	Po (g)	Pf (g)	H (g_{Agua}/g_P)
0	---	---	0,0607
5	0,0822	0,1444	0,8633
10	0,0798	0,1571	1,0882
15	0,0745	0,1485	1,1143
20	0,0778	0,1530	1,0860
30	0,0713	0,1430	1,1274
45	0,0753	0,1586	1,2341
60	0,0693	0,1415	1,1658
75	0,0735	0,1519	1,1921

Tabla A.2. Datos de humectación del papel con agua, prueba 2

Tiempo (min)	Po (g)	Pf (g)	H (g_{Agua}/g_P)
0	---	---	0,0607
5	0,0913	0,1722	1,0006
10	0,0735	0,1455	1,0998
15	0,0876	0,1736	1,1021
20	0,0890	0,1783	1,1250
30	0,0858	0,1720	1,1264
45	0,0866	0,1660	1,0332
60	0,0836	0,1664	1,1113

Tabla A.3. Datos de humectación del papel con agua, prueba 3

Tiempo (min)	Po (g)	Pf (g)	H (g_{Agua}/g_P)
0	---	---	0,0607
5	0,0753	0,1376	0,9383
10	0,0740	0,1430	1,0498
15	0,0791	0,1532	1,0544
20	0,0728	0,1395	1,0326
30	0,0725	0,1375	1,0117
45	0,0777	0,1454	0,9849

Tabla A.4. Datos promedios de humectación del papel con agua

Tiempo (min)	H (g_{Agua}/g_P)
0	0,0607
5	0,9341
10	1,0792
15	1,0903
20	1,0812
30	1,0885
45	1,0841

Tabla A.5. Datos de humectación del papel con solución ácida, prueba 1

Tiempo (min)	Po (g)	Pf (g)	H (g_{Solución ácida}/g_P)
0	---	---	0,0607
2	0,0842	0,1754	1,2096
5	0,0761	0,1644	1,2915
7	0,0852	0,1838	1,2883
10	0,0814	0,1760	1,2934
12	0,0820	0,1754	1,2689
15	0,0811	0,1741	1,2771
20	0,0796	0,1685	1,2454

Tabla A.6. Datos de humectación del papel con solución ácida, prueba 2

Tiempo (min)	Po (g)	Pf (g)	H (gSolución ácida/gP)
0	---	---	0,0607
2	0,0870	0,1772	1,1604
5	0,0748	0,1579	1,2391
7	0,0755	0,1629	1,2886
10	0,0734	0,1608	1,3237
12	0,0769	0,1661	1,2911
15	0,0707	0,1538	1,3075
20	0,0705	0,1517	1,2824

Tabla A.7. Datos de humectación del papel con solución ácida, prueba 3

Tiempo (min)	Po (g)	Pf (g)	H (gSolución ácida/gP)
0	---	---	0,0607
2	0,0803	0,1701	1,2469
5	0,0840	0,1801	1,2742
7	0,0827	0,1796	1,3036
10	0,0827	0,1802	1,3113
12	0,0749	0,1637	1,3183
15	0,0837	0,1805	1,2874

Tabla A.8. Datos promedios de humectación del papel con solución ácida

Tiempo (min)	H (gSolución ácida/gP)
0	0,0607
2	1,2057
5	1,2683
7	1,2935
10	1,3095
12	1,2928
15	1,2907

ANEXO III: DATOS DE DESINTEGRACIÓN DEL PAPEL

Las etapas presentadas corresponden a las indicadas en la Tabla 2.1.

Tabla A.9. Tiempo necesario para la desintegración del papel en agua a temperatura ambiente

Etapas	210 rpm (min)	260 rpm (min)	320 rpm (min)
0	0,00	0,00	0,00
1	2,20	1,73	1,08
2	4,22	3,44	3,07
3	5,82	5,05	4,05
4	12,21	8,39	6,42
5	19,66	14,03	9,05

Tabla A.10. Tiempo necesario para la desintegración del papel en solución ácida a temperatura ambiente

Etapas	210 rpm (min)	260 rpm (min)	320 rpm (min)
0	0,00	0,00	0,00
1	3,03	2,42	1,62
2	7,12	3,79	2,86
3	11,70	5,25	3,77
4	13,32	7,93	6,01
5	16,78	11,07	8,80

Tabla A.11. Tiempo necesario para la desintegración del papel en solución ácida a temperatura de ebullición, 92 °C

Etapa	210 rpm (min)	260 rpm (min)	320 rpm (min)
0	0,00	0,00	0,00
1	0,51	0,42	0,41
2	0,78	0,75	0,54
3	1,50	1,09	0,85
4	3,12	1,96	1,22
5	3,94	2,65	2,25

Tabla A.12. Tiempo necesario para la desintegración del papel en solución ácida a temperatura de ebullición para 25 g de papel y 300 mL de líquido

Etapa	210 rpm (min)	260 rpm (min)	320 rpm (min)
0	0,00	0,00	0,00
1	0,51	0,47	0,34
2	1,22	0,69	0,63
3	2,93	1,08	0,86
4	4,40	2,56	1,90
5	5,65	3,47	2,79

ANEXO IV: DATOS SOLUBILIDAD DE LAS TINTAS EN EL HIDROLIZADO

Tabla A.13. Datos del color promedio presente en las soluciones hidrolizadas luego de la agitación

Prueba	Color promedio (unidades PtCo)
Papel en agua, temperatura ambiente	1563,33
Papel en solución ácida, temperatura ambiente	148,33
Papel en solución ácida, 92 °C	196,67

**ANEXO V: DATOS PARA LA CONSTRUCCIÓN DE LA
CURVA DE CALIBRACIÓN DE GLUCOSA POR
EL MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO DEL
ÁCIDO 3, 5 DINITROSALICÍLICO**

Tabla A.14. Datos para la construcción de la curva de
calibración de la glucosa por DNS

Concentración (g/L)	Absorbancia
0,0000	0,000
0,4950	1,196
0,9980	2,976
5.1490	12,280
5,9570	14,760
7,5084	17,810

ANEXO VI: CÁLCULO DE LA CONVERSIÓN Y DATOS DE LA HIDRÓLISIS POR DNS

La conversión de la celulosa presente en el papel a azúcares es calculada de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$X_a = \frac{C_a \cdot V}{m_p \cdot C_e \cdot (1-H)} \quad [A.3]$$

Donde:

X_a = conversión, g de azúcar por g de celulosa en el papel original

C_a = concentración del azúcar en la solución hidrolizada, g/L

V = volumen total de la solución hidrolizada, l

m_p = masa de papel a hidrolizar, g

C_e = contenido de celulosa en el papel a hidrolizar, %

H = contenido de humedad en el papel a hidrolizar, %

Con lo cual basta multiplicar la conversión por 100 para obtener el valor en porcentaje. Naturalmente las concentraciones de los azúcares se obtienen a partir de las correspondientes ecuaciones de las curvas de calibración. En las tablas siguientes el subíndice AF indica azúcares fermentables.

Tabla A.15. Datos de la hidrólisis ácida del papel a los 90 min de reacción según el tipo de agitador

Tipo de agitador	Absorbancia	Glucosa (g/L)	X_{glucosa}
A	0,371	0,287	0,47 %
B	1,051	0,813	1,34 %
C	0,755	0,584	0,96 %
D	0,439	0,340	0,56 %

Tabla A.16. Datos de la hidrólisis ácida del papel a los 90 min de reacción según la concentración del ácido

$\frac{g_{H_2SO_4}}{g_{Papel}}$	Concentración de la solución [% (p/p)]	Absorbancia	Glucosa (g/L)	$X_{glucosa}$
0,40	3,08	0,957	0,696	1,14 %
0,46	3,52	1,051	0,813	1,34 %
0,54	4,13	0,759	0,636	1,04 %
0,80	6,04	0,515	0,539	0,89 %

Tabla A.17. Datos de la hidrólisis del papel con solución al 3,520 % de H_2SO_4 , equivalente a $0,459 g_{H_2SO_4}/g_{Papel}$ seco

Tiempo (min)	Absorbancia	Glucosa (g/L)	$X_{glucosa}$
0	0,000	0,000	0,00 %
15	0,056	0,086	0,14 %
30	0,145	0,221	0,36 %
45	0,452	0,680	1,12 %
60	0,466	0,702	1,15 %
75	0,514	0,776	1,27 %

Tabla A.18. Datos de la hidrólisis del papel con solución al 5 % de H_2SO_4

Tiempo (min)	Absorbancia	Glucosa (g/L)	$X_{glucosa}$
0	0,000	0,000	0,00 %
15	0,425	0,641	1,05 %
30	0,637	0,961	1,58 %
45	1,700	2,565	4,21 %
60	2,335	3,523	5,78 %
75	2,760	4,165	6,84 %

Tabla A.19. Datos de la hidrólisis del papel con solución al 10 % de H₂SO₄

Tiempo (min)	Absorbancia	Glucosa (g/L)	X _{glucosa}
0	0,000	0,000	0,00 %
15	2,641	3,985	6,54 %
30	3,790	5,719	9,39 %
45	5,620	8,480	13,92 %
60	7,640	11,529	18,92 %
75	9,360	14,122	23,18 %

Tabla A.20. Datos de la hidrólisis del papel con solución al 15 % de H₂SO₄

Tiempo (min)	Absorbancia	Glucosa (g/L)	X _{glucosa}
0	0,000	0,000	0,00 %
15	4,330	3,985	6,54 %
30	5,350	5,719	9,39 %
45	8,930	8,480	13,92 %
60	12,750	11,529	18,92 %
75	17,190	14,122	23,18 %

Tabla A.21. Datos de la hidrólisis del papel con solución al 20 % de H₂SO₄

Tiempo (min)	Absorbancia	Glucosa (g/L)	X _{glucosa}
0	0,000	0,000	0,00 %
15	2,637	7,596	10,39 %
30	3,030	8,728	11,94 %
45	5,990	17,255	23,60 %
60	8,860	25,522	34,91 %
75	11,640	33,530	45,87 %

Tabla A.22. Datos de la hidrólisis del papel con solución al 25 % de H₂SO₄

Tiempo (min)	Absorbancia	Glucosa (g/L)	X_{glucosa}
0	0,000	0,000	0,00 %
15	2,122	7,863	10,76 %
30	2,770	10,265	14,04 %
45	7,800	28,904	39,54 %
60	10,190	37,761	51,65 %
75	10,380	38,465	52,62 %

Tabla A.23. Datos de la hidrólisis de 2 kg de papel con solución al 25 % de H₂SO₄

Tiempo (min)	Absorbancia	Glucosa (g/L)	X_{glucosa}
0	0,000	0,000	0,00 %
60	58,960	33,524	45,86 %
75	66,950	38,067	52,07 %
90	67,440	38,345	52,45 %
105	68,280	38,823	53,11 %
120	67,570	38,419	52,55 %

ANEXO VII: DATOS PARA LA CONSTRUCCIÓN DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE LA FERMENTACIÓN POR CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICIENCIA

Tabla A.24. Datos para la construcción de la curva de calibración del metanol por HPLC

Muestra	Concentración (g/L)	Área promedio
ME0	0,00	0
ME1	1,00	990554
ME2	2,00	2207908
ME4	4,00	4205717
ME6	6,00	6343725
ME8	8,00	8191634

Tabla A.25. Datos para la construcción de la curva de calibración del etanol por HPLC

Muestra	Concentración (g/L)	Área promedio
ET0	0,00	0
ET1	1,00	1115127
ET2	2,00	2537243
ET4	4,00	5048486
ET6	6,00	7259730
ET8	8,00	9696974

Tabla A.26. Datos para la construcción de la curva de calibración del acetaldehído por HPLC

Muestra	Concentración (g/L)	Área promedio
AC0	0,00	0
AC1	1,00	346728
AC2	2,00	743457
AC4	4,00	1286914
AC6	6,00	2080371
AC8	8,00	2773828

ANEXO VIII: DATOS DEL ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE LA FERMENTACIÓN POR HPLC

Tabla A.27. Datos del análisis de los productos de
la fermentación por HPLC, primer grupo

Tiempo (h)	Área promedio en el pico de metanol	Área promedio en el pico de etanol	Área promedio en el pico de acetaldehído
0	0	0	0
16	102432	13403854	227868
24	158705	18588363	324402
30	205092	21623198	399202
48	222997	22129004	426670

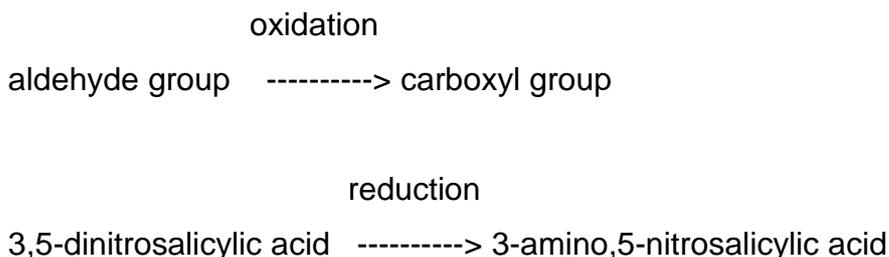
Tabla A.28. Datos del análisis de los productos de
la fermentación por HPLC, segundo grupo

Tiempo (h)	Área promedio en el pico de metanol	Área promedio en el pico de etanol	Área promedio en el pico de acetaldehído
0	0	0	0
16	101581	14001871	164993
24	167200	18588363	315711
30	198130	21597657	390456
48	213645	22026823	419813

ANEXO IX: MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO ESTANDARIZADO DEL ÁCIDO 3,5 DINITROSALICÍLICO (Wang, 1998)

Method

This method tests for the presence of free carbonyl group (C=O), the so-called reducing sugars. This involves the oxidation of the aldehyde functional group present in, for example, glucose and the ketone functional group in fructose. Simultaneously, 3,5-dinitrosalicylic acid (DNS) is reduced to 3-amino,5-nitrosalicylic acid under alkaline conditions:



Because dissolved oxygen can interfere with glucose oxidation, sulfite, which itself is not necessary for the color reaction, is added in the reagent to absorb the dissolved oxygen.

The above reaction scheme shows that one mole of sugar will react with one mole of 3,5-dinitrosalicylic acid. However, it is suspected that there are many side reactions, and the actual reaction stoichiometry is more complicated than that previously described. The type of side reaction depends on the exact nature of the reducing sugars. Different reducing sugars generally yield different color intensities; thus, it is necessary to calibrate for each sugar. In addition to the oxidation of the carbonyl groups in the sugar, other side reactions such as the decomposition of sugar also competes for the availability of 3,5-dinitrosalicylic

acid. As a consequence, carboxymethyl cellulose can affect the calibration curve by enhancing the intensity of the developed color.

Although this is a convenient and relatively inexpensive method, due to the relatively low specificity, one must run blanks diligently if the colorimetric results are to be interpreted correctly and accurately. One can determine the background absorption on the original cellulose substrate solution by adding cellulase, immediately stopping the reaction, and measuring the absorbance, i.e. following exactly the same procedures for the actual samples. When the effects of extraneous compounds are not known, one can effectively include a so-called internal standard by first fully developing the color for the unknown sample; then, a known amount of sugar is added to this sample. The increase in the absorbance upon the second color development is equivalent to the incremental amount of sugar added.

List of Reagents and Instruments

A. Equipment

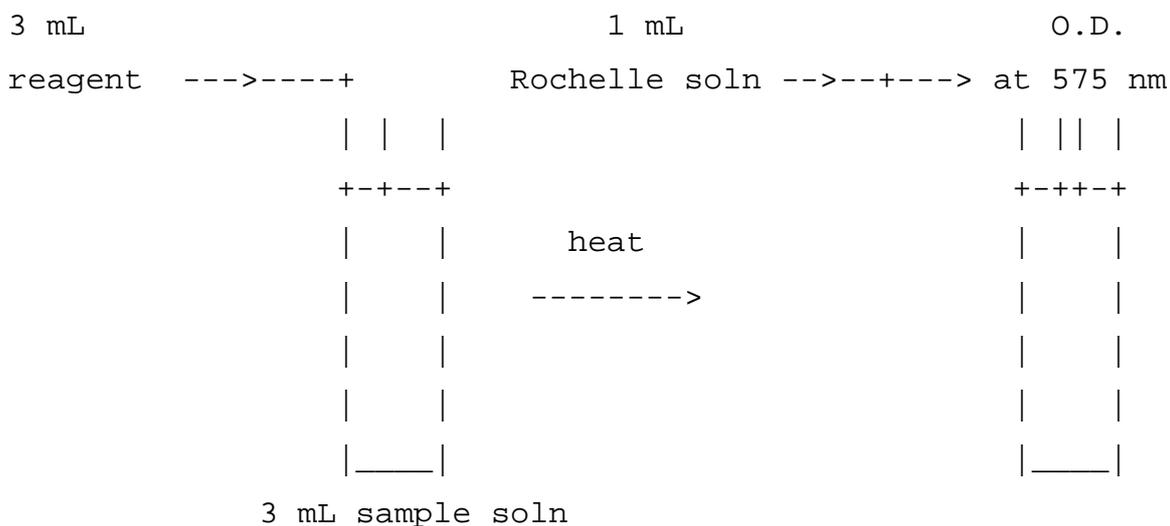
- * Test tubes
- * Pipets
- * Spectrophotometer

B. Reagents

- * Dinitrosalicylic Acid Reagent Solution, 1 %
 - o Dinitrosalicylic acid: 10 g
 - o Phenol: 2 g (optional, see Note 1)
 - o Sodium sulfite: 0.5 g
 - o Sodium hydroxide: 10 g
 - o Add water to: 1 liter
- * Potassium sodium tartrate solution, 40 %

Procedures

1. Add 3 mL of DNS reagent to 3 mL of glucose sample in a lightly capped test tube. (To avoid the loss of liquid due to evaporation, cover the test tube with a piece of paraffin film if a plain test tube is used.)
2. Heat the mixture at 90° C for 5-15 minutes to develop the red-brown color.
3. Add 1 mL of a 40 % potassium sodium tartrate (Rochelle salt) solution to stabilize the color.
4. After cooling to room temperature in a cold water bath, record the absorbance with a spectrophotometer at 575 nm.



Notes

Phenol, up to 2 g/L, intensifies the color density. It changes the slope of the calibration curve of absorbance versus glucose concentration but does not affect the linearity. The above procedure yields an absorbance of 1 for 1 g/L of glucose in the original sample in the absence of phenol in the reagent, as opposed to an absorbance of 2.5 for 1 g/L of glucose in 2 g/L of phenol. This property can be exploited to achieve the maximum sensitivity for dilute samples.

ANEXO X: MÉTODO DE SEPARACIÓN DE AZÚCARES Y ÁCIDO SULFÚRICO CONCENTRADO

(Gaddy y Clausen, 1986)

ABSTRACT

A method of recovering concentrated sulfuric acid from the product obtained from the acid hydrolysis of a cellulose-containing material such a biomass. The method involves contacting the product with an extraction solvent comprising one or more C₄-C₇ alcohols as the major component to separate the product into a sulfuric acid enriched phase. The sulfuric acid from this enriched phase is then separated and recovered by a further extraction procedure.

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates generally to a method of recovering sulfuric acid from a mixture of sugars and concentrated sulfuric acid, and more particularly, to a method of recovering sulfuric acid from the hydrolyzate product obtained from the acid hydrolysis of bio-mass.

As a result of the continual depletion of nonrenewable energy sources and the rapid escalation of energy prices, various energy conservation measures have been encouraged and alternative energy sources have been proposed and studied. Among the proposed alternative energy sources, current research has focused heavily on the use of biomass as a viable energy source.

Biomass is composed of three major materials: cellulose, hemicellulose and lignin in ratios of roughly 4:3:3. This composition enables biomass to be a versatile alter-native energy source since cellulose is a polymer of hexose rings and hemicellulose is a polymer composed of hexose and pentose rings. These polymer chains may be broken and converted to sugars and other chemicals through various chemical, microbial or fermentation processes.

The principal sources of lignocellulosic biomass are agricultural crops, agricultural residues, forest products, and municipal waste. Biomass is particularly attractive as an alternative energy source since it is available in large quantities

and is renewable. It can also be converted to a variety of chemicals and its conversion needs not create air pollution problems. Instead, such conversion can assist in alleviating municipal waste problems.

To optimize the conversion of biomass to energy producing fuels and other valuable chemicals, it is necessary to fractionate the crude biomass to the sugar monomers: glucose and xylose. The most common method used in accomplishing this conversion is acid hydrolysis. In general, the acid hydrolysis of biomass requires either high temperatures and dilute acid or high acid concentrations and low temperatures to obtain acceptably high sugar yields. The high temperature/dilute acid process has the advantage of not requiring acid recovery, because of the relatively inexpensive dilute acid being utilized. However, this process has the disadvantage of suffering low sugar yields caused by the degradation of sugars at the high temperatures needed.

The high acid concentration/Low temperature process produces high sugar yields, but the economic success of the process requires acid recovery. Accordingly, it is recognized that for the conversion of biomass to sugars and other usable chemicals through the use of concentrated acids to be economically feasible, the process must include an efficient acid recovery procedure. Typically, dilute acid processes involve acid concentrations of 5 % or less, while concentrated acid processes involve acid concentrations of 10 % or more.

The principal method of treating the hydrolyzate solution containing sulfuric acid and sugars has been neutralization with lime and removing the sulfate salts as gypsum. A more economical method of recovery is by diffusion dialysis or electrodialysis. The Hokkaido process, commercialized in Japan in the early 1960's, reportedly utilized this technology. The disadvantages of this method include the high capital costs for the equipment and the difficulties associated with both obtaining complete acid/sugar separation and a high acid concentration.

Accordingly, there is a need in the art for a method of recovering concentrated sulfuric acid from a sugar/sulfuric acid product obtained from the acid hydrolysis of biomass or other cellulose materials. A further need is a method to separate concentrated sulfuric acid and still permit subsequent recovery of the sugars.

SUMMARY OF THE INVENTION

In accordance with the present invention, concentrated sulfuric acid can be recovered from the sugar/-sulfuric acid mixture obtained from the acid hydrolysis of biomass through a procedure involving solvent extraction. Specifically, the process of the present invention involves contacting the hydrolyzate solution in an extraction device with any of the C₄-C₇ alcohols, mixtures of these alcohols, or solutions in which these alcohols are a major component. This initial extraction results in the separation of the hydrolyzate into an acid-rich extract phase and a glucose-rich raffinate phase. In accordance with the preferred procedure, the glucose-rich phase, which still contains a small amount of residual sulfuric acid, is neutralized by the addition of lime or other similar material to remove the sulfuric acid. This yields a glucose solution for fermentation or processing in another manner.

The acid-rich extract phase is then extracted with another solvent such as benzene, carbon tetrachloride or toluene to remove the alcohol. The sulfuric acid stream from this second extraction is available for reuse in the hydrolysis of other cellulosic materials. The solvent added in the second extraction is separated from the C₄-C₇ alcohol (the first extraction agent) by distillation. The separated C₄-C₇ alcohol is then recycled for use in the first extraction procedure described above, while the separated second extraction solvent is recycled for use in the second extraction procedure.

Accordingly, it is the object of the present invention to provide a method of recovering sulfuric acid from a sugar/sulfuric acid mixture.

Another object of the present invention is to provide an efficient and economical method of recovering sulfuric acid from a sugar/sulfuric acid mixture obtained from the acid hydrolysis of biomass.

A further object of the present invention is to provide a method of recovering sulfuric acid using an extraction procedure.

These and other objects of the present invention will become apparent with reference to the drawings, the description of the preferred method and the appended claims.

DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

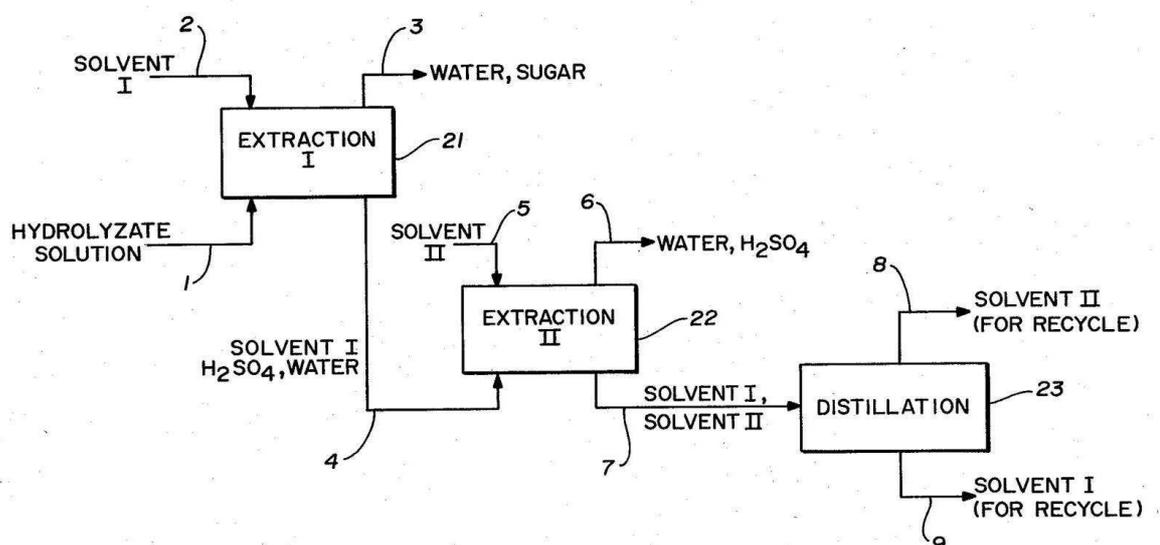
Fig. 1

FIG. 1 is a schematic diagram of the solvent extraction sulfuric acid recovery process in accordance with the present invention.

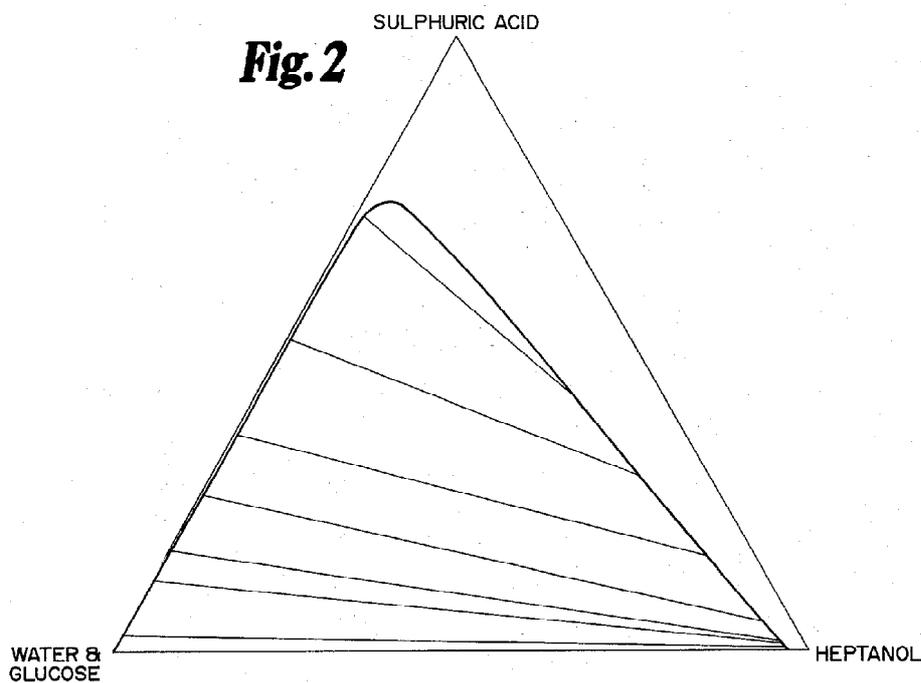


FIG. 2 is a ternary phase diagram showing phase equilibrium data for the preferred Solvent I, heptanol.

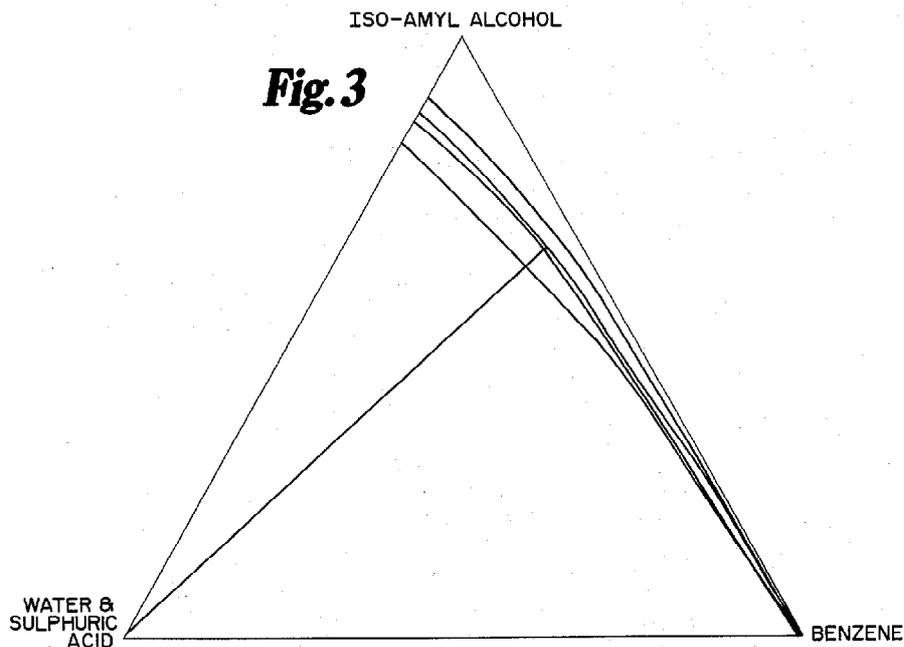


FIG. 3 is a ternary phase diagram showing equilibrium data of a Solvent I (iso-amyl alcohol), sulfuric acid, water, and Solvent II (benzene) system.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED METHOD

While the preferred method of the present invention has application to any procedure in which it is desired to recover concentrated sulfuric acid from a stream containing concentrated sulfuric acid and sugars, it has particular application in a process for recovering concentrated sulfuric acid from the hydrolyzate produced from the acid hydrolysis of biomass. There are a number of methods utilized in the acid hydrolysis of biomass or other cellulose-containing materials for producing a hydrolyzate having a composition of sugars, water and concentrated sulfuric acid. Those for which the present invention would have the greatest applicability, however, are those involving low temperatures and high acid concentrations.

In a typical process involving the acid hydrolysis of biomass using concentrated sulfuric acid, the acid concentration is generally about 20 % or greater. The method of the present invention is applicable to these concentrations of sulfuric acid and additionally, is applicable for the recovery of sulfuric acid as low as about 10 %. Thus, for purposes of the present method, a concentrated acid will be considered as any concentration greater than about 10 %.

With reference to the schematic diagram illustrated in FIG. 1, the preferred procedure involves exposing the hydrolyzate provided via stream 1 to an

extraction solvent ("Solvent I") in the extraction column **21**. The Solvent I is provided via stream **2**. The hydrolyzate is the product of the acid hydrolysis of biomass and is a composition containing primarily sulfuric acid (H_2SO_4), sugars in the form of glucose and xylose, and water. The percentage of each of these compositions will depend upon the concentration of acid utilized in the acid hydrolysis procedure and also on the efficiency of such procedure in converting cellulose and related materials to sugars. Normally, however, it is contemplated that the hydrolyzate stream **1** will contain a sugar component between about 5 % and 20 %. It is also contemplated that the concentration of sulfuric acid in this hydrolyzate will be between about 20 % and 75 % on a glucose-free basis, although it is possible for the sulfuric acid concentrations to be outside this range. For purposes of describing the preferred method, the ratio of the flow of hydrolyzate in stream **1** to Solvent I in stream **2** is approximately 1:3. Stream **1** contains approximately 55 % sulfuric acid (61 % on a sugar-free basis), 40.5 % water and 4.5 % sugars.

The hydrolyzate is directed to the countercurrent solvent extraction column **21** where the hydrolyzate is extracted with any one of the C_4 - C_7 alcohols, mixtures of such alcohols or other solvent mixtures in which at least one of such alcohols is a major component. In the preferred procedure, the hydrolyzate solution which is provided to the extraction column **21** through stream **1** contains 61 % by weight sulfuric acid on a glucose or sugar-free basis together with portions of sugars (glucose, xylose or both) and water. Normally the sugar concentration will be expected to be between 5 % and 20 % by weight on an acid-free basis. In the preferred system, however, stream **1** will contain 40.5 % water and 4.5 % sugars.

In the extraction column the sulfuric acid will be preferentially extracted from the glucose/water solution. In the procedure of the present invention, it is contemplated that the extraction column **21** can be any conventional extraction column, either countercurrent or co-current. However, a countercurrent column is preferred. The column **21** must be constructed of materials which are resistant to the acid environment of the materials which will come in contact with the column. An acceptable extraction column is a Karr extraction column.

In the extraction column **21**, the hydrolyzate is fed from the bottom through the stream **1** while the extraction solvent is fed from the top through the stream **2** so

that the two streams pass through the extraction column **21** countercurrently. During exposure and mixing of these two streams in the column **21**, sulfuric acid is preferentially extracted by the solvent and exits from the column **21** in an acid-rich extract phase through stream **4**. A glucose-rich raffinate phase is removed overhead from the extraction column **21** through stream **3**.

It should be noted that in the preferred procedure, the extraction column **21** is operated at atmospheric pressure and at temperatures slightly above room temperature (i.e. 25°-35° C). It is contemplated, however, that the procedure can be carried out at other temperatures and pressures as well. As with any extraction process, the efficiency of the extracting procedure can normally be increased by increasing the number of stages in the extraction column. Although an extraction column with any number of stages will be effective to obtain the benefits of the present invention, an extraction column having 10 to 20 stages is preferred. It should also be noted that preferably the hydrolyzate and the extraction solvent are fed through streams **1** and **2**, respectively, in a ratio of approximately 1:3.

The phase behavior of the hydrolyzate, when extracted with an appropriate extraction solvent, is determined by the ability of the solvent to preferentially extract sulfuric acid from the hydrolyzate. A common way of obtaining information regarding this ability is by developing phase equilibrium data for the system and displaying such data in a ternary phase diagram. The inventors have done this for certain of the C₄-C₇ alcohols including heptanol, hexanol, n-amyl alcohol, iso-amyl alcohol and isobutanol. Heptanol appears to have the ability to extract the largest concentrations of sulfuric acid, and is therefore preferred. Using heptanol as the extracting solvent, virtually all of the sulfuric acid can be extracted from hydrolyzate solutions containing concentrations of sulfuric acid as high as 73 %. The other C₄-C₇ alcohols exhibited a more limited ability to extract high concentrations of sulfuric acid, but sufficient ability to be considered for most hydrolyzate solutions. Specifically, hexanol was shown to have the ability to extract virtually all of the sulfuric acid from solutions containing concentrations of sulfuric acid as high as 62 %, n-amyl alcohol and iso-amyl alcohol each as high as 43 % and isobutanol as high as 33 %.

In the experimental procedure for developing the above mentioned phase equilibrium data, a predetermined quantity of a synthetic hydrolyzate solution was

brought into contact with differing amounts of various extracting solvents and then shaken vigorously in a separatory funnel. After allowing the mixture to separate into two equilibrium phases, the top being the extract phase and the bottom being the raffinate phase, the components of each phase were measured. The following Table 1 is a summary of this data for the preferred solvent, heptanol. FIG. 2 reflects this same data in the form of a ternary phase diagram.

TABLE 1

Equilibrium Data for H ₂ SO ₄ , Water and Heptanol					
Extract Phase			Raffinate Phase		
A	B	S	A	B	S
96.7	3.0	0.3	3.4	3.0	96.3
87.7	11.8	0.5	3.5	0.5	96.0
83.0	16.5	0.5	3.6	0.8	95.6
73.9	25.5	0.6	4.2	4.8	91.0
64.0	35.3	0.7	6.8	15.5	77.7
48.6	50.6	0.8	9.9	27.5	62.6
28.0	71.0	1.0	13.0	41.4	45.6

A = Water B = H₂SO₄ S = Heptanol

In addition to the C₄-C₇ alcohols, other solvent systems containing these alcohols as a major component may be used as well. For example, these alcohols have been mixed together and have also been combined with various other solvents, with the resulting mixtures showing effectiveness as extracting solvents in the process of the present invention. Although it is contemplated that these other solvents can be present and effective in various concentrations, the C₄-C₇ alcohols must constitute a major portion of the extracting solvent system. Accordingly, the extracting solvent system should have a C₄-C₇ concentration of at least 50 % and preferably at least 75 %.

In the preferred procedure, the sugar-rich raffinate from extraction column **21** which exits through stream **3** contains approximately 90 % water, 10 % sugar and negligible amounts of alcohol and sulfuric acid. This stream **3**, in the preferred process, is neutralized by the addition of lime or other similar material and fed to a fermentation system to produce chemicals or used to recover crystalline glucose.

The acid-rich extract phase in stream **4** contains the solvent introduced in stream **2**, along with the extracted sulfuric acid and water. In the preferred method using heptanol, stream **4** comprises approximately all of the sulfuric acid originally in the hydrolyzate: In the preferred procedure, a material balance shows that stream **4** contains approximately 79.4 % Solvent **I**, 14.5 % sulfuric acid, 5.3 % water and the remainder sugar.

This stream **4** is then directed to a second extraction column **22** for the purpose of separating sulfuric acid from Solvent **I**. It should be noted that sulfuric acid is not volatile; thus it cannot be effectively separated from Solvent **I** or the stream **4** by distillation techniques. In the extraction column **22**, a second extraction solvent ("Solvent **II**") is introduced via stream **5** to preferentially extract Solvent **I** from the sulfuric acid. Included as preferred solvents for this purpose are benzene, toluene and carbon tetrachloride, although it is contemplated that various other solvents with an affinity for organics, but not water, may be used as well. These include solvents such as chloroform and ether. The extraction column **22**, like the column **21**, can be of various constructions, although the preferred procedure contemplates a countercurrent column.

The specific behavior of various extracting solvents in the extraction column **22** can be determined by developing equilibrium phase data in the same manner as described above with respect to the solvents for the extraction column **21**. For example, various amounts of the second extracting solvent were combined with a solution of water, H_2SO_4 and a C_4 - C_7 alcohol (for each of several H_2SO_4 concentrations). This mixture was then shaken and allowed to separate. Because of the properties and relationship of the solvents, none of Solvent **II** remained in the raffinate phase. In other words, of the concentrations involved, 100 % of Solvent **II** remained in the extract phase. The concentrations in each of the phases was determined and then plotted on a ternary phase diagram. FIG. **3** shows such a diagram for benzene with iso-amyl alcohol being utilized as Solvent **I**. The following Table 2 is the experimental data used to develop the diagram of FIG. **3**. In both FIG. **3** and Table 2, the raffinate phase data has been omitted because it contains no Solvent **II**.

TABLE 2

Equilibrium Data for Water/H ₂ SO ₄ , iso-amyl alcohol and benzene			
Conc. of H ₂ SO ₄	Extract Phase		
	A	B	S
0.0 %	0.4	2.0	97.5
	0.6	21.4	77.9
	1.0	40.0	59.0
	1.9	61.1	37.0
	5.4	77.0	17.6
	9.9	89.7	0.3
20.0 %	1.5	6.8	91.7
	1.5	27.9	70.6
	3.6	50.1	46.2
	6.7	70.5	22.7
	12.3	86.9	0.7
30.0 %	1.4	2.0	96.5
	2.0	12.6	85.6
	3.3	37.1	59.6
	4.0	50.0	46.0
	8.2	73.3	18.5
	13.7	85.5	4.6
40.0 %	1.5	2.0	96.5
	2.5	17.2	80.3
	3.9	37.0	59.1
	6.2	43.0	50.8
	11.0	65.6	23.2

Following the development of such data, it was determined that the three solvents identified above, namely, benzene, toluene and carbon tetrachloride, are preferred.

The acid-rich raffinate from the extraction column **22**, which exits via stream **6**, contains essentially all of the sulfuric acid and water fed in stream **4**. This is the recovered sulfuric acid which is recycled for use in the main acid hydrolysis process. To the extent small amounts of sugar remain in stream **6**, it is not lost since it is recycled back through the system along with the H₂SO₄. The extract

phase from this second extraction which exits via stream **7** contains both Solvents **I** and **II** initially introduced via streams **2** and **5**, respectively, with a very small amount of sulfuric acid. The Solvents **I** and **II** in stream **7** are finally separated by distillation in a conventional distillation unit **23** to yield streams **8**, and **9** for recycle. Stream **8** which contains the Solvent **II** (i.e. benzene, toluene, carbon tetrachloride, or other organic solvent) is recycled to stream **5**, while stream **9**, which contains the Solvent **I** (i.e. C₄-C₇ alcohols) is recycled to stream **2**. To the extent stream **9** also contains small amounts of sugar and H₂SO₄, these are not lost since they are recycled back through the system along with the recovered Solvent **I**. In the preferred method, vacuum distillation is employed in the distillation unit **23** to yield streams **8** and **9** to prevent the reaction of alcohols with residual sulfuric acid. Vacuum distillation allows the separation of solvents at reduced temperatures in comparison to the higher temperature atmospheric distillation.

Although the description of the preferred procedure has been quite specific, it is contemplated that various modifications could be made without deviating from the spirit of the present invention. Accordingly, it is intended that the scope of the present invention be dictated by the appended claims rather than by the description of the preferred procedure.

We claim:

1. A method of recovering sulfuric acid from the crude product obtained from the acid hydrolysis of a cellulose-containing material, said method comprising the steps of:

contacting the crude product with a solvent comprising at least 50 % of one or more of the C₄-C₇ alcohols and separating said product into a sulfuric acid enriched alcohol phase and a sulfuric acid depleted aqueous phase; and

separating the phases and recovering the sulfuric acid from the sulfuric acid enriched alcohol phase.

2. The method of claim **1** wherein said contacting step is carried out in a countercurrent extraction column.

3. The method of claim **1** wherein a mixture of two or more of the C₄-C₇ alcohols are present in said solvent.

4. The method of claim **1** wherein said solvent comprises at least 75 percent of the C₄-C₇ alcohols.

5. The method of claim 4 wherein said solvent consists essentially of the C₄-C₇ alcohols.

6. The method of claim 1 including separating and recovering the sulfuric acid from the sulfuric acid enriched alcohol phase by an additional extraction procedure.

7. The method of claim 6 wherein said additional extraction procedure utilizes a solvent selected from the group consisting of benzene, toluene, carbon tetrachloride, chloroform and ether.

8. The method of claim 7 wherein said additional extraction procedure separates said sulfuric acid enriched phase into a raffinate phase consisting essentially of sulfuric acid and water and an extract phase consisting essentially of the solvent used to contact the crude product and separate it into a sulfuric acid enriched alcohol phase and a sulfuric acid depleted aqueous phase and the solvent used in the additional extraction procedure and further including the step of separating and recovering said solvents from each other by distillation.

9. The method of claim 8 wherein said distillation is carried out under vacuum.