

Spring 2-28-2021

Revisión bibliográfica y modelación de la producción de azúcares reductores y aluminio a partir de residuos de tetrapak mediante hidrólisis subcrítica

Valentina Saaavedra Rodriguez
Universidad de La Salle, Bogotá, vsaaavedra54@unisalle.edu.co

Lorena Brighith Borda Ruiz
Universidad de La Salle, Bogotá, lborda30@unisalle.edu.co

Follow this and additional works at: https://ciencia.lasalle.edu.co/ing_ambiental_sanitaria

Citación recomendada

Saaavedra Rodriguez, V., & Borda Ruiz, L. B. (2021). Revisión bibliográfica y modelación de la producción de azúcares reductores y aluminio a partir de residuos de tetrapak mediante hidrólisis subcrítica. Retrieved from https://ciencia.lasalle.edu.co/ing_ambiental_sanitaria/1917

This Trabajo de grado - Pregrado is brought to you for free and open access by the Facultad de Ingeniería at Ciencia Unisalle. It has been accepted for inclusion in Ingeniería Ambiental y Sanitaria by an authorized administrator of Ciencia Unisalle. For more information, please contact ciencia@lasalle.edu.co.

**REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y MODELACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE AZÚCARES REDUCTORES Y
ALUMINIO A PARTIR DE RESIDUOS DE TETRAPAK MEDIANTE HIDRÓLISIS SUBCRÍTICA**

**Trabajo de Grado Presentado Para Obtener El Título de Ingeniero Ambiental y Sanitario Universidad
de La Salle, Bogotá**

Valentina Saavedra & Lorena Borda Ruiz

TABLA DE CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN.....	5
2	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	6
2.1	AZÚCARES REDUCTORES.....	6
2.2	RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS Y CELULÓSICOS INDUSTRIALES.....	6
2.2.1	Celulosa.....	7
2.2.2	Hemicelulosa.....	8
2.2.3	Lignina.....	8
2.3	HIDRÓLISIS DE BIOMASA Y RESIDUOS CELULÓSICOS.....	9
2.3.1	Hidrólisis acida	9
2.3.2	Hidrólisis enzimática	10
2.3.3	Hidrólisis Alcalina	10
2.3.4	Hidrólisis Subcrítica.....	11
2.4	HIDRÓLISIS EN AGUA SUBCRÍTICA	12
2.4.1	Estudios realizados en la Universidad de La Salle.....	17
2.5	RESIDUOS DE TETRAPAK	21
2.5.1	Valorización o aprovechamiento de residuos de Tetrapak	22
2.6	ANÁLISIS DE LA REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	23
3	MODELACIÓN DE LA HIDRÓLISIS POR MEDIO DE BALANCES DE MATERIA	24
3.1	PROCEDIMIENTO PARA LA REALIZACIÓN DE CORRIDAS EXPERIMENTALES DE ACUERDO CON LA LITERATURA.....	24
3.1.1	Materiales	24
3.1.2	Pretratamiento.....	24
3.1.3	Carga del reactor.....	24
3.1.4	Equipo experimental.....	24
3.1.5	Inicio de la corrida.....	25
3.1.6	Toma de muestra y análisis.....	25
3.2	CÁLCULO DE BALANCES DE MATERIA PARA EL PROCESO DE HIDRÓLISIS EN AGUA SUBCRÍTICA .	25
3.2.1	Cálculo del contenido porcentual de celulosa, polietileno y aluminio	26
3.2.2	Cantidad de agua bombeada por corrida experimental.....	26
3.2.3	Cálculo de concentración de azúcares reductores	26
3.2.4	Cálculo del porcentaje de azúcares reductores	27
3.2.5	Balance de masa para el aluminio extraído del Tetrapak.....	27

3.2.6	Cálculo del rendimiento potencial de Etanol.....	28
3.3	CÁLCULO DE BIOETANOL COMO POTENCIAL ENERGÉTICO PARA LA CIUDAD DE BOGOTÁ.....	29
3.3.1	Cálculo del contenido porcentual de celulosa, polietileno y aluminio.....	29
3.3.2	Concentración de azúcares reductores.....	30
3.3.3	Cálculo del porcentaje de azúcares reductores.....	30
3.3.4	Balance de masa para el aluminio extraído de los residuos de Tetrapak en Bogotá.....	30
3.3.5	Cálculo del rendimiento potencial de Etanol.....	31
4	CONCLUSIONES.....	32
5	BIBLIOGRAFIA.....	33

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Composición de materiales lignocelulósicos.....	6
Tabla 2.	Artículos de revista.....	15
Tabla 3.	Investigaciones de la Universidad de La Salle.....	19

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Estructura de la celulosa.....	7
Figura 2.	Monómeros de cadena principal de hemicelulosa.....	8
Figura 3.	Modelo estructural de la lignina de madera aserrada.....	9
Figura 4.	Comparación de la constante dieléctrica sensible a la temperatura del agua a presión de líquido saturado con las constantes dieléctricas de diferentes solventes a temperatura ambiente.....	11
Figura 5.	Unidad a escala de laboratorio de una operación por lotes.....	12
Figura 6.	Composición del Tetrapak.....	22
Figura 7.	Muestra de Tetrapak para experimentos de pirólisis.....	24

RESUMEN

La disposición de los residuos de Tetrapak es una de las mayores problemáticas a nivel mundial, puesto que este material no recibe el manejo adecuado afectando así el medio ambiente. Es por ello que se buscan alternativas sostenibles y efectivas para darle vida útil a estos residuos. La separación de los componentes del Tetrapak es una de las alternativas para reducir el impacto ambiental por su disposición, considerando que estos residuos separados pueden llegar a tener otro tipo de aprovechamiento. En Colombia se cuenta con pocas estrategias para el aprovechamiento de los residuos de Tetrapak, el 70% de dichos residuos terminan en un relleno sanitario. Estos residuos pueden ser incorporados en un proceso de aprovechamiento para la obtención de azúcares reductores, ya que sus componentes son ricos en celulosa, por lo tanto, se considera que son una fuente potencial de azúcares. En este trabajo se presenta la revisión bibliográfica y modelación de la producción de azúcares reductores y aluminio a partir de residuos de Tetrapak mediante hidrólisis subcrítica. La metodología inicia en la revisión exhaustiva de trabajos de investigación, donde fueron utilizados materiales con potencial lignocelulósico, para obtener azúcares reductores a partir de hidrólisis en agua a condiciones subcríticas. Posteriormente se eligieron las condiciones óptimas de cada tipo de materia prima empleada en cada investigación, donde se obtuvo mayor productividad de azúcares. Las condiciones de operación que se emplearon en esta investigación estuvieron basadas en la revisión bibliográfica realizada, estas condiciones se tomaron específicamente del artículo de Marulanda, Paola Andrea & Marulanda Victor F, debido a que en este artículo se usó el pasto Kikuyu el cual es un tipo de materia prima con bajo contenido de lignina similar al Tetrapak. Una vez seleccionadas las condiciones de operación, se inicia la corrida experimental donde se obtiene las muestras de hidrolizado, se procede a realizar la medición de los azúcares reductores producidos en el efluente por medio del método DNS. Para el cálculo de azúcares reductores se realizaron balances de masa de acuerdo con el porcentaje de celulosa del Tetrapak. Así mismo, se realizó la estimación del aluminio que se extrae del Tetrapak en cada corrida experimental. De este proceso se alcanzó aproximadamente el 42% de azúcares reductores a partir de Tetrapak, el mayor rendimiento se obtuvo a 300°C, 2000 PSI, caudal de 9ml/min y 15 min como tiempo de reacción. La cantidad de aluminio que se extrae del líquido fue de 1851,851 ppm. El aluminio extraído es considerado un residuo peligroso el cual fue manejado con un proceso que no contamina el medio ambiente y además es económico. El Tetrapak se aprovechó mediante un proceso amigable con el ambiente, ya que se llevó a cabo la hidrólisis en agua subcrítica en un modo semicontinuo para obtener azúcares reductores. Emplear la hidrólisis en agua subcrítica sigue evidenciando que es la mejor manera de reciclaje o aprovechamiento de residuos lignocelulósicos. Esta es una alternativa para la obtención de azúcares reductores a partir de celulosa y hemicelulosas que se encuentran en diferentes biomásas consideradas como residuos.

1 INTRODUCCIÓN

El Tetrapak en Colombia es uno de los envases más comercializados, ya que gracias a su diseño es uno de los contenedores para bebidas más eficientes en el mundo. Este está compuesto por diferentes capas de cartón, plástico, polietileno y aluminio, al ser uno de los productos más consumidos en el mercado, así mismo se genera una cantidad de residuos considerables. En Bogotá se generan aproximadamente 6300 toneladas por día de residuos, de las cuales el 7% son residuos de Tetrapak, es decir 441 ton/día se disponen en el relleno sanitario. Este residuo en el país no es valorizado para la industria del reciclaje, solo el 1% es empleado para la utilización de sus fibras en la construcción de diferentes productos de construcción, muebles, techos etc. Actualmente el desconocimiento del potencial de valorización del Tetrapak como material con potencial de valorización energético, ha limitado su reciclaje y aprovechamiento a nivel industrial (Haydary et al., 2013).

El residuo de Tetrapak por su composición de celulosa y hemicelulosa puede ser utilizado como biomasa para la producción de azúcares reductores. Según la literatura, la celulosa y hemicelulosa puede ser hidrolizada a hexosas y xilosas utilizando procesos químicos o físicos. El proceso de hidrólisis utiliza agua para romper los enlaces químicos por medio de la adición de un catalizador ácido, básico o enzimático (Flores et al., 2008). Alternativamente, la hidrólisis en agua subcrítica se ha venido investigando ampliamente en la última década como alternativa a los procesos de hidrólisis convencional para evaluar la viabilidad de la producción de azúcares reductores a partir de materiales ricos en celulosa. La hidrólisis en agua subcrítica es un proceso que se lleva a cabo en el rango de temperaturas de 150 a 300 °C y presiones suficientemente altas para mantener el agua en estado líquido, sin necesidad del uso de un catalizador. A estas condiciones, la celulosa se hidroliza para formar unidades funcionales de glucosa que puede ser utilizada posteriormente en la producción de químicos o energía

En este trabajo se realizó un análisis de la literatura publicada sobre la producción de azúcares reductores y aluminio por medio de hidrólisis en agua subcrítica de residuos lignocelulósicos o celulósicos industriales, como una alternativa de aprovechamiento de los residuos de Tetrapak. Por su composición este material es una fuente potencial de glucosa y demás componentes que podrían ser materia prima para la producción de biocombustibles de segunda generación. El análisis crítico del efecto de los diferentes factores como temperatura, relación másica y presión en la productividad de azúcares, así como la composición del material, permitió establecer las condiciones a las cuales debería llevarse a cabo el proceso y la productividad teórica de azúcares. A continuación, se presentan los diferentes capítulos plasmados dentro del presente documento:

- **Capítulo 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA:** en esta sección se presenta la revisión bibliográfica de la literatura reciente. Se concluye con respecto al tipo de reactor y condiciones de operación a implementar para la producción de azúcares reductores y aluminio por medio de hidrólisis en agua subcrítica de residuos de Tetrapak.
- **Capítulo 3. MODELACIÓN DE LA HIDRÓLISIS POR MEDIO DE BALANCES DE MATERIA:** en esta sección se realizan los balances de masa y se estima la productividad de azúcares teórica, para el caso supuesto de que un porcentaje equivalente al 30% de los residuos totales generados en el país se utilizaran con este fin.
- **Capítulo 4. CONCLUSIONES:** se presentan las conclusiones de la revisión de la literatura, la modelación realizada y las recomendaciones pertinentes de acuerdo con lo observado durante la elaboración del trabajo de grado.
- **Capítulo 5. BIBLIOGRAFIA:** Finalmente, en este aparte se listan los artículos y trabajos de grado, que dan soporte a lo presentado en el documento y que fueron colectados como producto de investigación.

2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Azúcares Reductores

Los azúcares reductores y no reductores forman parte de la clasificación de los carbohidratos o también conocidos como hidratos de carbono. Estos se componen de carbono, hidrógeno y oxígeno. Dentro de la clasificación se puede encontrar a los monosacáridos (azúcares sencillos), disacáridos (dos monosacáridos unidos), oligosacáridos (unión de 3 a 10 monosacáridos) y polisacáridos (muchos azúcares unidos entre sí). Los azúcares reductores poseen un grupo carbonilo (grupo funcional que tiene un átomo de carbono unido con un doble enlace a un átomo de oxígeno), y que a través de este pueden reaccionar como reductores con otras moléculas (Zamora-Hernández et al., 2014).

Se pueden obtener azúcares reductores capaces de ser fermentados a partir de distintas fuentes, tales como la glucosa, fructosa, sacarosa, almidón y xilosa, de los cuales pueden obtenerse diversos productos al pasar por un proceso de glicolisis y fermentación. Es así como el etanol actualmente usado como alcohol carburante se produce a partir de la fermentación de la glucosa obtenida de la caña de azúcar. A través de los estudios realizados en los últimos años, se observa que los azúcares reductores son necesarios en la producción de biocombustibles. (Castro-Martínez et al., 2012)

2.2 Residuos lignocelulósicos y celulósicos industriales

Los residuos lignocelulósicos son aquellos residuos provenientes de procesos o productos agroindustriales, compuestos principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. La composición química de las fibras depende de la fuente de la cual procedan. En los residuos lignocelulósicos existe una variación en el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de materiales lignocelulósicos

Material lignocelulósico	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
Madera dura	40 – 55	24 - 40	18 – 25
Madera suave	45 – 50	25 – 35	25 – 35
Cascara de nuez	25 – 30	25 – 30	30 – 40
Olote de maíz	45	35	15
Desechos de pasto	25 – 40	35 – 40	18 – 30
Papel	85 – 99	0	0 – 15
Paja de trigo	30	50	15
Hojas	15 – 20	80 – 85	0
Algodón	80 – 95	0	0
Papel periódico	40 – 55	25 – 40	18 – 30
Desecho de papel de pulpeos químicos	60 – 70	10 – 20	5 – 10
Desechos sólidos de aguas residuales	8 – 15	ND	24 – 29
Desechos de animales (cerdos)	6	28	ND
Desechos sólidos de ganado	1,6 – 4,7	1,4 – 3,3	2,7 – 5,7
Hierba Bermuda	25	35,7	64
Pastos de crecimiento rápido	45	31,4	12
Residuos de Cartón	59,9	5,6	10,5

Fuente: (J. Pérez et al., 2002)

Los materiales lignocelulósicos son una fuente renovable de materias primas que puede ser usada para la producción de biomoléculas y otros químicos (Ghosh & Singh, 1993). Sin embargo su aprovechamiento se ve limitado debido a que sus componentes (celulosa, hemicelulosa y lignina) se encuentran asociados y químicamente unidos por fuerzas no covalentes y por enlaces covalentes (J. A. Pérez et al., 2008), lo que los hace resistentes a la degradación por microorganismos e hidrólisis enzimática. La valoración de los residuos lignocelulósicos puede realizarse bien por procedimientos fisicoquímicos y bioquímicos (Lázaro Belanche & Arauzo Pérez, 1994).

Las fibras celulósicas se definen como un residuo que se originó del procesamiento de biomasa lignocelulósica pero que durante su etapa de transformación se separó de las demás. Es decir, que son obtenidas generalmente a través del reciclado del material celulósico y no a partir de fibra virgen (Spanevello et al., 2013). Estas fibras pueden ser proveniente de la recuperación industrial de la fabricación de papel, cartón, telas, Tetrapak, productos de aseo entre otros. Por ejemplo, el papel está constituido por 90% de celulosa. Así mismo, las telas tienen una composición de 80% de celulosa.

2.2.1 Celulosa

La celulosa es un polímero natural que tiene como estructura base los enlaces 1,4-β glucosídicos. Tiene una estructura semicristalina que puede variar dependiendo del tipo de fuente de la cual es aislada. Igualmente es posible obtener múltiples tipos de morfologías, estructuras supramoleculares, relaciones de aspecto y por ende propiedades físicas y mecánicas muy variadas. La presencia de tres grupos OH (Figura 1) en cada una de las unidades estructurales le permite reaccionar bien sea como un alcohol, un éster o un éter. Esto ha permitido ampliar la gama tanto de modificaciones químicas posibles como de derivados y que hayan sido empleados tanto por la industria farmacéutica como por la de alimentos o la textil. Polímeros derivados de la celulosa han adquirido un renovado interés debido a su potencial biodegradación (Gañan et al., 2014)

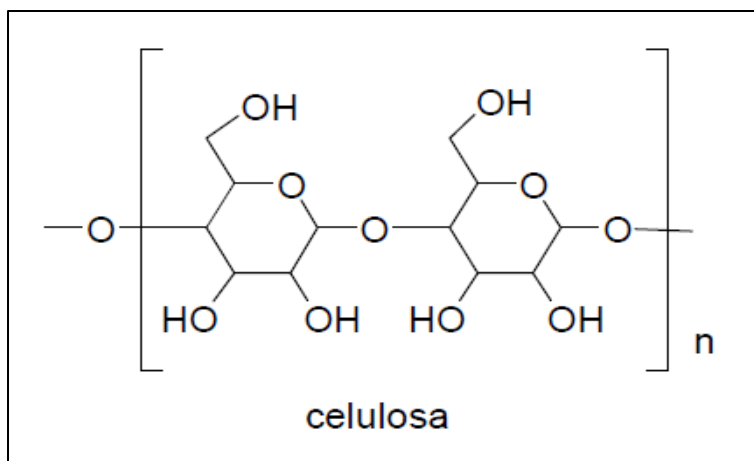


Figura 1. Estructura de la celulosa

Fuente: (Gañan et al., 2017)

La celulosa está constituida por una larga cadena de carbohidratos polisacáridos siendo su base estructural un homopolímero constituido por unidades de β-glucosa, lo que hace que sea insoluble en agua. Las propiedades fisicoquímicas de la celulosa son la cristalinidad y la porosidad. La celulosa constituye una fuente de glucosa prácticamente inagotable que se renueva de forma continua, es la mayor fuente de la materia prima del papel y de los tejidos de fibras naturales (Fennema, 2006). Es

sintetizada en su mayoría por las plantas a través de la fotosíntesis, con una tasa de producción anual de $7,2 \times 10^{11}$ toneladas. Sin embargo, este carbono no está disponible fácilmente. Se ha estimado que a pH neutro y en ausencia de enzimas la vida media de la celulosa es de millones de años, indicando que la hidrólisis es clave en la degradación de este polímero (Gutiérrez-Rojas et al., 2015). La hidrólisis transforma la celulosa a glucosa, produce hexosas o azúcares de seis carbonos.

2.2.2 Hemicelulosa

Las hemicelulosas son heteropolisacáridos (polisacárido compuesto por más de un tipo de monómero), constituido por cadenas cortas y ramificadas de azúcares, los que destacan las pentosas (generalmente D-xilosa y L-arabinosa), hexosas (D-galactosa, D-glucosa) además de algunos ácidos urónicos (Figura 2). La naturaleza ramificada de las hemicelulosas determina su carácter amorfo, y la facilidad con que transcurren las reacciones de hidrólisis de los polímeros para dar lugar a sus azúcares constituyentes. Las hemicelulosas son más fáciles de solubilizar e hidrolizar que la celulosa. En la pared celular, estas funcionan como almacén de sustancias de reserva y realizan funciones reguladoras (la hidrólisis enzimática de las hemicelulosas genera oligosacáridos que presentan actividad biológica), estructurales y de control de la expansión celular (Rivas Siota, 2014).

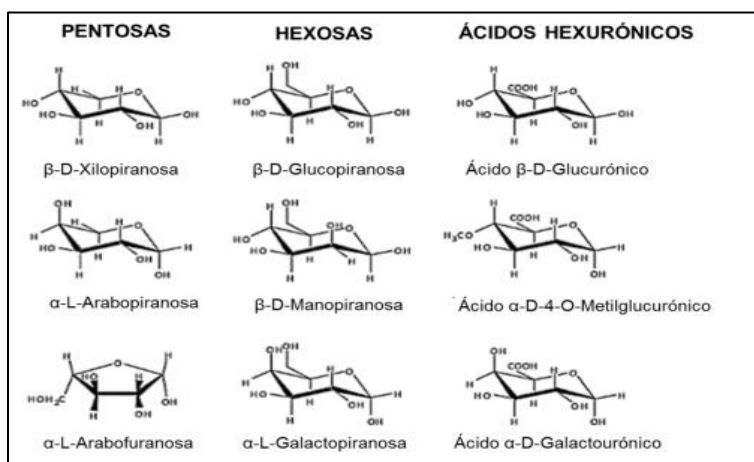


Figura 2. Monómeros de cadena principal de hemicelulosa

Fuente: (Morales De La Rosa, 2015)

2.2.3 Lignina

La lignina es un polímero orgánico, formado por la polimerización de unidades de fenilpropano que implica la formación de diferentes tipos de enlaces que se alternan de manera desordenada (Figura 3). La lignina es el polímero natural más complejo en relación con su estructura y heterogeneidad por lo que no es posible darle una estructura definida (Domine, 2013). Esta es considerada como un recurso renovable asequible y de potencial uso industrial. La lignina es un polímero que actúa a manera de pegamento manteniendo unidas las fibras de celulosa y hemicelulosa a través de enlaces de hidrógeno y enlaces covalentes. Así mismo, confiere rigidez a las paredes de las células vegetales y protege contra ataques microbianos y agresiones mecánicas (Vega Marín, 2010).

El tipo de materia prima influye en el proceso de hidrólisis de celulosa, por lo tanto, una biomasa con poca cantidad de lignina es más fácil de hidrolizar y conlleva menos costes en el pretratamiento. La fibra de maíz tiene la menor cantidad de lignina (8,4 %) pero también tiene la menor cantidad de celulosa y hemicelulosa (14,28% y 16,8%). La biomasa con mayor cantidad de lignina es el bagazo de caña (Ortega, 2009). La paja de cebada tiene entre un 40-44 % de celulosa, 28-30 % de hemicelulosa y entre 20-22 % de lignina.

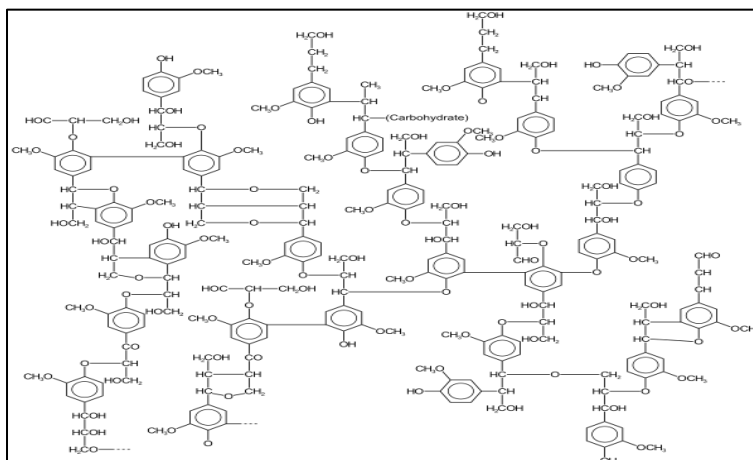


Figura 3. Modelo estructural de la lignina de madera aserrada

Fuente: (Domine, 2013)

2.3 Hidrólisis de Biomasa y Residuos Celulósicos

El concepto de hidrólisis se refiere a una reacción química donde se rompe la molécula del agua; también se relaciona al proceso que hace referencia a la descomposición o alteración de una sustancia química orgánica expresada en el rompimiento de un enlace por medio de la acción del agua (Xiuyang et al., 2000). De esta reacción se puede obtener productos neutros o iónicos. La hidrólisis de la celulosa es una reacción catalítica heterogénea, en la que intervienen un reactivo insoluble, la celulosa, junto con un catalizador soluble. La velocidad de la hidrólisis está determinada por factores importantes como la estructura (amorfa o cristalina) y el porcentaje de celulosa (Vega Marín, 2010). Existen varios tipos de hidrólisis, dependiendo de las sustancias que se hacen reaccionar con el agua:

2.3.1 Hidrólisis ácida

La hidrólisis ácida es un proceso que consiste en la degradación de proteínas en un tiempo corto. Este procedimiento se realiza con ácido sulfúrico y altas temperaturas. Este ácido actúa como catalizador químico en presencia de agua (López Vanegas & Rodríguez Buitrago, 2016). La hidrólisis ácida de los materiales lignocelulósicos ha sido la tecnología más utilizada para la obtención de azúcares reductores, que posteriormente son convertidos a etanol (Agüero Chapin et al., 2006). El avance de la hidrólisis depende de la concentración del ácido, la temperatura y el tiempo (Magdalena et al., 2011). Durante el proceso se emplean los ácidos sulfúrico y clorhídrico, en disoluciones concentradas, los cuales son muy eficientes para el tratamiento de residuos lignocelulósicos. No obstante, el uso de ácidos concentrados tiene desventajas como son la corrosión de los equipos, formación de sustancias tóxicas y alto costo del proceso. En muchas ocasiones la hidrólisis ácida se considera un pretratamiento previo a la hidrólisis

enzimática. El proceso de prehidrólisis acida tiene una rentabilidad menor que los pretratamientos fisicoquímicos.

2.3.2 Hidrólisis enzimática

Este procedimiento se produce mediante un grupo de enzimas, estas ejercen un efecto catalítico hidrolizante, es decir, producen la ruptura de enlaces por agua. Las enzimas son catalizadores de la naturaleza y se caracterizan por una gran especificidad de acción y por el hecho de que se encuentran no modificadas después de su acción. La especificidad permite obtener productos de alta pureza sin necesidad de recurrir a procedimiento de separación y purificación complejos (Paquot & Thonart, 1986). La hidrólisis enzimática puede ser una mejor alternativa que la hidrólisis acida y tiene un potencial para el desarrollo y mejoras de tecnología para la producción de etanol a partir de biomasa (Salcedo M. et al., 2011).

Este procedimiento no requiere mucha energía, pues se puede realizar a 25°C y la temperatura optima del proceso de sacarificación es cercana a 50°C. Sin embargo, el proceso es lento, puede durar desde dos a tres horas hasta uno o dos días. Tiene la virtud de no sólo mantener el valor nutritivo del hidrolizado, sino que además puede resultar en una mejora de las propiedades fisicoquímicas, funcionales y sensoriales con respecto a la materia prima inicial. Otra ventaja que posee la hidrólisis enzimática es que no produce productos tóxicos como los que se observan en la hidrólisis química (Castro, 2016).

La hidrólisis enzimática en los últimos años ha desplazado a la hidrólisis ácida, debido a que se dispone de nuevas enzimas. La mayor parte de procesos que realizan hidrólisis de almidón usan proceso enzimático. Entre las enzimas que se usan para la hidrólisis del almidón se tienen la α -amilasa (α 1,4-D-Glucano-hidrolasa) que hidroliza los enlaces glucosídicos α -1,4 de los polisacáridos que poseen tres o más unidades de D-glucosa. El ataque se hace en forma no selectiva tipo endógeno sobre varios puntos de la cadena simultáneamente, generando polímeros de tres o más unidades de glucosa (Quitiguiña & Santacruz, 2012).

2.3.3 Hidrólisis Alcalina

La hidrólisis alcalina es un proceso donde se aplica soluciones alcalinas como lo son el NaOH, Ca (OH)₂ o amoníaco. Este procedimiento se puede realizar a bajas temperaturas (150°C y 180°C), con un tiempo relativamente largo. Por medio de este se descompone material biológico como proteínas, ácidos nucleicos, carbohidratos y lípidos, en una solución a base de agua estéril compuesta de aminoácidos y azúcares, obteniendo así altas concentraciones de la base (Tahezadeh & Karimi, 2008). La hidrólisis alcalina es utilizada para la etapa de pretratamiento, la obtención de glucosa y xilosa como sustrato para la producción de etanol. Se debe tener en cuenta que la hidrólisis alcalina para obtener su mayor eficiencia se debe exponer a temperaturas altas, a tiempos de residencia de horas o días y altas concentraciones de las bases a utilizar.

Los pretratamientos alcalinos son más efectivos en disolver la lignina, mostrando una menor solubilización de la celulosa y la hemicelulosa. En la hidrólisis alcalina, el álcali induce el hinchamiento de la celulosa, lo que lleva a un incremento del área interna superficial, dejando a la celulosa más accesible al ataque enzimático (Carvalho et al., 2008). Se ha encontrado que el pretratamiento secuencial ácido-base tiene un efecto positivo en los rendimientos de azúcar producidos durante la hidrólisis enzimática, mejorando

estos rendimientos en comparación con los obtenidos con una sola etapa de pretratamiento (ácida o alcalina) (Sanchez et al., 2015).

2.3.4 Hidrólisis Subcrítica

El agua alcanza un estado denominado “subcrítico” a temperaturas entre 100 y 370 °C y presión suficiente para mantenerlo en estado líquido. La estructura química del agua se modifica, lo que le confiere una mayor reactividad que se aproxima a la de los disolventes de polaridad menor. El agua en estado subcrítico, además de tener una difusividad mayor, puede sustituir potencialmente a los disolventes orgánicos, como el metanol o la acetona, para determinadas aplicaciones. En la Figura 4, se observa la variación de la constante eléctrica y la temperatura a diferentes condiciones de agua subcrítica, donde se analiza que, de acuerdo con la selección apropiada de las condiciones se tiene un poder solvente para realizar cierto tipo de reacciones. Mediante la hidrólisis de material lignocelulósico se obtienen productos como glucosa, fructosa y oligómeros. La hidrólisis en condiciones supercríticas tiene una mayor tasa de reacción que la hidrólisis ácida, además no requiere catalizadores, disminuyendo así la generación de subproductos (Sasaki et al., 2000).

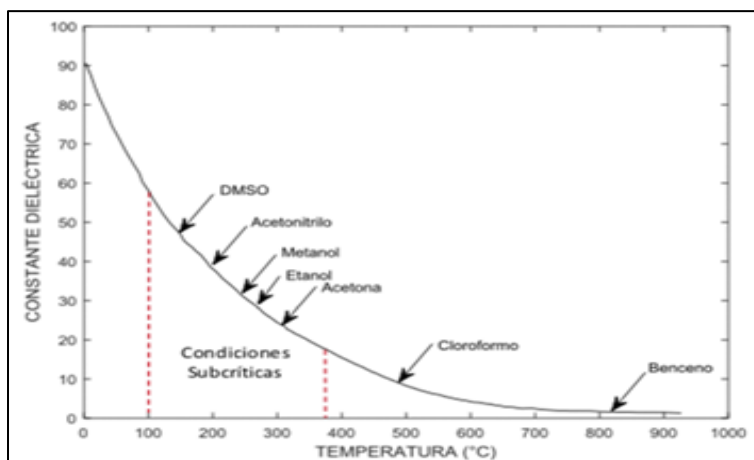


Figura 4. Comparación de la constante dieléctrica sensible a la temperatura del agua a presión de líquido saturado con las constantes dieléctricas de diferentes solventes a temperatura ambiente

Fuente: (Domine, 2013)

La hidrólisis de biomasa en agua subcrítica es más rápida que la hidrólisis ácida, no usa catalizadores, se reducen los residuos indeseables mejorando la distribución de los productos (Ortega, 2009). La hidrólisis en agua subcrítica se ha venido investigando ampliamente en la última década como alternativa a los procesos de hidrólisis convencional. Para evaluar la viabilidad de la producción de azúcares reductores a partir de materiales ricos en celulosa por medio de hidrólisis de agua subcrítica se debe tener presentes variables importantes como temperatura, presión, tiempo de reacción y relación másica.

Las condiciones de hidrólisis que favorecen la disponibilidad de azúcares fermentables mediante el cambio de propiedades de la lignocelulosa son la temperatura, la agitación, la concentración del sustrato y el pH. Cada uno de estos factores debe ser evaluado debido a que determinan el porcentaje de azúcar disponible en el proceso. Durante los últimos años se ha estudiado ampliamente la hidrólisis de biomasa lignocelulósicas, que están compuestas por celulosa, hemicelulosa y lignina, así como de residuos celulósicos industriales entre ellos: el papel, cartón, telas, retal de pañal y Tetrapak. También se viene

manejando un estudio de la hidrólisis en residuos agroindustriales como: la hoja de maíz, alverja, bagazo de caña de azúcar, entre otros.

De acuerdo con lo anterior se puede evidenciar que la hidrólisis en agua subcrítica ha sido aplicada durante los últimos años para la producción de azúcares reductores a partir de distintos tipos de biomasa y residuos celulósicos. Esto se debe a que, a diferencia de los anteriores procesos mencionados, este no emplea ninguna sustancia química que pueda afectar el medio ambiente o generar sustancias tóxicas, además el tiempo de reacción es rápido en comparación con otros procesos. A continuación, se presenta una revisión de la literatura más reciente con respecto a la hidrólisis subcrítica.

2.4 Hidrólisis en Agua Subcrítica

La hidrólisis en agua subcrítica y supercrítica se realiza en pruebas por lotes, semi continuos y en modo continuo de operación con diferentes residuos lignocelulósicos. En el modo por lotes, la biomasa y el agua se carga simultáneamente al reactor, se calienta y deja de reaccionar por un tiempo específico. Dado que no se elimina ningún producto durante la reacción, los azúcares producidos podrían ser fácilmente degradados. En una operación semicontinua, una cantidad fija de biomasa lignocelulósica se carga en el reactor y el agua fluye continuamente, eliminando los productos de reacción para evitar la degradación. Los datos de los reactores semi-continuos pueden ser transferidos a reactores a escala industrial (Schacht et al., 2008). En la Figura 5, se muestra el esquema experimental típico que se usa en procesos semicontinuos. El material lignocelulósico o celulósico industrial se empaca en un reactor tubular y el agua previamente calentada fluye de forma continua a través del reactor. El efluente del reactor se enfría rápidamente para evitar la degradación de los productos (Marulanda-Buitrago & Marulanda-Cardona, 2017).

Experimentos por lotes y semicontinuos generalmente se llevan a cabo en el rango de temperatura de 180 ° C a 230 ° C. En los Procesos continuos se alimenta simultáneamente agua y biomasa lignocelulósica al reactor. Dado que es más fácil ajustar el tiempo de residencia en el reactor a condiciones de agua supercrítica se han preferido tiempos de reacción muy cortos (Cantero et al., 2015). Las tasas de hidrólisis y el rendimiento dependerán no solo de la composición de celulosa y hemicelulosa, sino también dependerá de la estructura de la pared celular y el contenido de lignina. Por lo tanto, cada material lignocelulósico representa un desafío tecnológico que debe ser abordado individualmente (Prado et al., 2016).

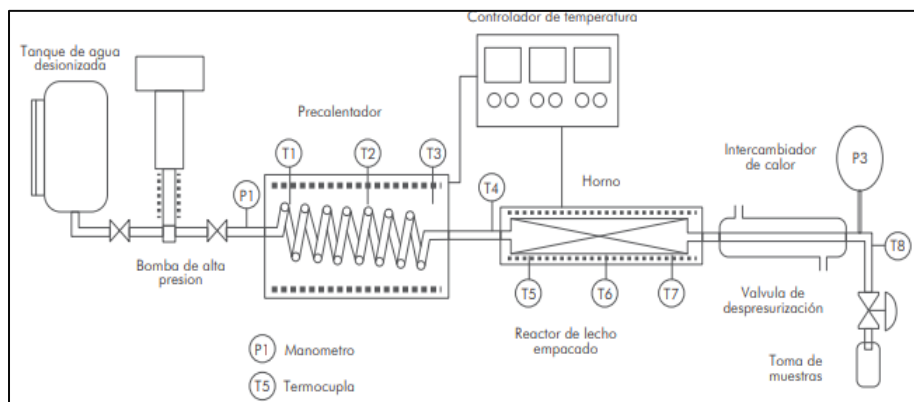


Figura 5. Unidad a escala de laboratorio de una operación por lotes

Fuente: (Marulanda-Buitrago & Marulanda-Cardona, 2017)

La hidrólisis subcrítica es un proceso altamente utilizado debido a su efectividad y bajo impacto ambiental. Oliveira et al., 2020, estudiaron la hidrólisis en agua subcrítica del bagazo seco de caña de azúcar como pretratamiento para producir etanol de segunda generación. Como condiciones de operación se tuvo la temperatura de 200°C, presión de 15 MPa y caudales de 5 mL/min y de 20 mL/min. El proceso tuvo varias etapas entre ellas, una en la que realizan hidrólisis en agua subcrítica con hidrólisis enzimática, que fue donde se vio el mayor rendimiento de azúcar fermentable (Oliveira et al., 2020). El rendimiento fue de un $3.0 \pm 0,53$ g L⁻¹-xilosa y 6.3 ± 0.5 g L⁻¹ glucosa. De esta investigación se pudo concluir que, la hidrólisis en agua subcrítica de flujo continuo tiene el potencial de convertir el contenido de hemicelulosa del bagazo de caña de azúcar en azúcares simples, mientras minimiza la formación de productos de degradación y coproduce una fracción sólida rica en celulosa que es adecuada para la hidrólisis enzimática para producir glucosa.

El agua subcrítica y supercrítica es utilizada en los sectores de la industria agrícola y alimentaria. Allí se generan importantes cantidades de residuos asociados a su actividad y requieren una adecuada gestión. Di Domenico Ziero et al., 2020, realizaron una revisión bibliográfica sobre la extracción e hidrólisis en agua subcrítica y supercrítica de sustratos a base de proteínas para obtener aminoácidos. Las fuentes de biomasa fueron melaza, bagazo y subproductos en polvo y la biomasa de origen animal como piel, pelo, plumas, huesos y las entrañas. Los autores concluyeron que la temperatura, la presión, las condiciones de reacción y la concentración tienen una influencia significativa en el rendimiento de los compuestos. Los diseños de reactores eficientes y efectivos son elementos centrales para procesos químicos, optimización, intensificación y fines de ampliación (Di Domenico Ziero et al., 2020).

Vedovatto et al., 2021, estudiaron la hidrólisis de biomasa de paja de soya y cascara de soya, en un reactor semicontinuo. Las condiciones de operación utilizadas fueron la temperatura con rangos de 180, 220 y 260°C, (R) relación masa líquido (9 g y 18 g agua /g de paja) y (7.5 g y 15 g agua/ g cascara de soya), los caudales utilizados fueron de 15 y 30 ml / min hasta alcanzar una presión de 25 MPa. Se evaluó la caracterización de residuos después de la hidrólisis y el rendimiento de azúcares reductores, eficiencia y composición de hidrolizados. La condición de 220 ° C / R-18 y R-15 proporcionó el rendimiento de azúcares reductores más alto de 9.56 ± 0.53 g / 100 g de paja a los 4 min y 10.15 ± 0.50 g / 100 g de cascarilla a los 3 min de hidrólisis. Las eficiencias fueron de $23,65 \pm 1,32$ g / 100 g de carbohidratos y $23,04 \pm 1,14$ g / 100 g de carbohidratos para la paja y la cáscara de soja, respectivamente (Vedovatto et al., 2021). De este estudio se concluye que, la hidrólisis en agua subcrítica parece ser una tecnología limpia y prometedora para la obtención de azúcares fermentables y bioproductos a partir de residuos del cultivo de soya.

De igual manera Santos et al., 2020, sometieron la paja de arroz y los residuos de las nueces a hidrólisis subcrítica en un reactor semicontinuo. Las condiciones de operación fueron temperaturas de 180°C, 220°C y 260°C, relación de agua /masa de 7,5 g de agua/g de paja, presión de 25 MPa y tiempo de reacción de 15 minutos. En la nuez utilizaron las mismas temperaturas y el mismo tiempo de reacción, pero la relación de agua / sólidos fue de 15 y 30 g de agua / g de biomasa. Para el estudio del arroz los mayores niveles de azúcares reductores obtenidos fueron de $33,4 \pm 4,3$ g/100g de paja seca y la eficiencia fue de $72,1 \pm 4,6$ g equivalentes de azúcar en glucosa por 100 g de carbohidratos, dichos resultados se obtuvieron en la temperatura de 220°C y una relación másica de 7,5 g de agua/g paja (Abaide et al., 2019). Para la nuez los resultados obtenidos fueron de $27,1$ g / 100 g de biomasa, obtenido a 220 ° C y R-15. Es evidente en estas investigaciones que los azúcares obtenidos tienen gran potencial de convertirse en materia prima para los biocombustibles de segunda generación (Santos et al., 2020).

Cabe destacar la investigación sobre la producción de azúcares reductores a partir de biomasa gastada de citronela de Java utilizando un tratamiento de agua subcrítica en un reactor discontinuo. Timung & Goud, 2018, estudiaron el efecto de los parámetros del proceso como la temperatura (140-220 ° C) y el tiempo de reacción (5-40 min) sobre el rendimiento de azúcar reductor total. La cantidad máxima de azúcar reductor total fue 132,09 mg/g de biomasa a una temperatura de 160 ° C y un tiempo de reacción de 30 min (Timung & Goud, 2018). Algo semejante ocurre en un estudio de hidrólisis en agua subcrítica en un reactor discontinuo para la obtención de azúcares reductores totales de bambú. Mohan et al., 2015 evaluaron el efecto de la temperatura entre 170 a 220 °C y un tiempo de hidrólisis de 40 min. Se obtuvo una productividad máxima de azúcares reductores totales de 42,21%, a una temperatura de 180°C y un tiempo de 25 min. Los resultados demuestran la factibilidad de producir azúcares reductores a partir de biomásas disponibles en grandes cantidades. (Mohan et al., 2015)

Por otra parte, el café verde en polvo fue utilizado como biomasa en una investigación con hidrólisis subcrítica para estudiar su impacto potencial en los rendimientos de azúcar y para comprender la formación de carbonilla. En el estudio se utilizó 5,0 g de polvo de café verde dentro de un tubo de acero inoxidable que sirvió como reactor batch. Las condiciones de presión utilizadas fueron mayores a 22,5 MPa y temperatura de 250°C. Así mismo el estudio se realizó en un reactor por lotes donde se utilizaron 3,4 g de polvo de café verde y 34 g de agua desionizada en un micro reactor. El reactor se calentó con agitación continua (250 RPM) hasta deseada (200°C) y se mantuvo a esta temperatura durante 36 min, los rendimientos máximos de glucosa se obtuvieron a temperaturas que oscilan entre 150 y 250 ° C. En todos los casos, los rendimientos de glucosa fueron inferiores a 1 g por 100 g de biomasa. El rendimiento máximo de glucosa se obtuvo a 150 ° C, que fue de 0.47g/100 g con un factor de gravedad de $3,2 \pm 0,1$.

En la Tabla 2, se presentan los artículos más relevantes en la literatura reciente sobre el proceso de hidrólisis en agua subcrítica, en donde se resume la materia prima empleada, las variables importantes para cada materia prima y el tipo de reactor empleado.

Tabla 2. Artículos de revista

Artículos de revista									
Tipo de reactor	Biomasa o residuo celulósico	Rango de temperatura	% de Celulosa (C), Hemicelulosa (H) y lignina (L).	Presión	Tiempo de reacción o residencia	Concentración, rendimiento o productividad máxima	Condiciones en la que se obtiene la productividad	Título	Referencia
Reactor por Lotes (Batch)	Bambú 5 g de bambú/100 ml de agua desionizada	170 y 220°C	C: 26-43 H: 25-26 L:20-32	N/D	5 - 40 minutos	42,21% TRS	180° 25 min	Hydrolysis of bamboo biomass by subcritical water treatment	(Mohan et al., 2015)
Reactor por Lotes (Batch)	Café verde en polvo 5g 3,4G/34 g agua	150°C - 250°C	N/D	22,5Mpa	20 minutos	Rendimiento de glucosa fue de 0.47g/100 g	N/D	Formation of an external char layer during subcritical water hydrolysis of biomass	(Ma et al., 2017)
Reactor Discontinuo	Citronela	(140-220 ° C)	N/D	N/D	(5-40 min)	132,09 mg. g-1	160 ° C t: 30 min.	Subcritical water hydrolysis of spent Java Citronella biomass for production of reducing sugar	(Timung & Goud, 2018)
Reactor Semicontinuo	Paja de arroz 7,5 g de agua / g de paja 15 g de agua	180,220 y 260°C	C:35.62 H: 11.96 L: 15.38	25 Mpa	15 minutos	Rendimiento de azúcares reductores :18,0 ± 2,9 g / 100 g de cáscaras) y Eficiencia (39,5 ± 1,7 g de azúcares / 100 g de carbohidratos) s	220° R-7,5	Subcritical water hydrolysis of rice straw in a semi-continuous mode	(Abaide et al., 2019)
Reactor Semicontinuo	Biomasa de Nuez Relación de masa de 15 y 30 g de agua / g de biomasa	180, 220 y 260 ° C	C: 25 – 30 H: 25 – 30 L: 30 – 40	30 MPa	Tiempo de reacción total de 15 min, a intervalos de 0,5 min (primeros 2 min),	Rendimiento de azúcar fue de 27,1 g / 100 g de biomasa, obtenido a 220 ° C R-15	220 ° C R-15	Optimization of subcritical water hydrolysis of pecan wastes biomasses in a semi-continuous mode	(Santos et al., 2020)

					1 min (2 a 4 min) y 2 min (4 a 10 min)				
Reactor Semicontinuo	Bagazo seco de caña de azúcar (5 – 10 g)	200°C	C: 39.01 H: 27.08 L: 23.09	15 MPa	19 min	Rendimiento de azúcar fermentable con 3.0 ± 0.53 g L ⁻¹ xilosa y 6.3 ± 0.5 g L ⁻¹ glucosa	200 ° C, Q: 5.0 mL min ⁻¹ , 15 MPa t: 19 min	Subcritical water hydrolysis pretreatment of sugarcane bagasse to produce second generation ethanol	(Oliveira et al., 2020)
Reactor por Lotes (Batch)	Alga Verde Ulva sp 8% p/p de carga solida	180°C	N/D	10,5 bar	40 minutos	N/D	N/D	Biorefinery for the co-production of protein, hydrochar and additional co-products from a green seaweed Ulva sp. with subcritical water hydrolysis	(Polikovsky et al., 2020)
Reactor Semicontinuo	Paja y Cascara de Soya (9 g y 18 g agua / g paja) (7,5 g y 15 g agua / g cascara)	180°C, 220°C, 260° C	N/D	25 Mpa	15-20 minutos	10,5 g de azúcar/100g de biomasa de soya	220° R-15 y R-18 t: 3 y 4 min	Subcritical water hydrolysis of soybean residues for obtaining fermentable sugars	(Vedovatto et al., 2021)

N/D: No disponible

Fuente: Autores

En la Tabla 2, se observa que la mayoría de estudios recientes han empleado reactores semicontinuos, lo cual podría deberse a la mayor versatilidad de este en cuanto a la minimización de las reacciones de descomposición térmica que pueden ocurrir en los reactores por lotes o batch (Marulanda-Buitrago & Marulanda-Cardona, 2017). Las mayores productividades de azúcares reductores se obtuvieron a temperaturas de 220 °C y tiempo de residencia hasta alrededor de 20 minutos. A continuación, se presentan los resultados que han sido obtenidos en las investigaciones realizadas en la Universidad de La Salle.

2.4.1 Estudios realizados en la Universidad de La Salle

En la Universidad de La Salle se han realizado investigaciones relacionadas con la hidrólisis subcrítica de distintos residuos lignocelulósicos e industriales, en el marco de diferentes proyectos de investigación y trabajos de grado en modalidad de investigación en el programa de Ingeniería Ambiental y Sanitaria.

El más reciente de estos estudios fue elaborado por Colorado Vega, 2019, donde se utilizaron los residuos de retal de pañal para la obtención de azúcares reductores vía hidrólisis subcrítica que a su vez son precursores para la producción de biocombustibles de segunda generación. Para este proyecto la metodología consistió en corridas experimentales mediante un sistema continuo, con temperaturas entre 250-320°C y presiones entre 1500-3000 psi. Una vez fue obtenida las muestras de hidrolizado a partir de las corridas se procede a realizar la medición de los azúcares reductores producidos en el efluente por medio del método DNS. Como resultado de las mediciones de los hidrolizados obtenidos los autores reportan un valor máximo de 7 mg/ml esto indica que el proceso de hidrólisis subcrítica en el sistema se llevó a cabo exitosamente, es decir que se tuvo una productividad elevada de 19,727 mg/ g indicando que es un precursor importante para el desarrollo de los biocombustibles de segunda generación.

Otro residuo celulósico estudiado fue el papel periódico. Bustos Granados & Ramirez Garnica, 2018, llevaron a cabo un pretratamiento para obtener mejores resultados de azúcares reductores, este proceso consistió en un blanqueamiento con peróxido de hidrogeno para eliminar las tintas impregnadas en el papel periódico. Después de este pretratamiento se realizó una molienda mecánica del papel. La biomasa se alimentó al reactor batch con factor de proporción de 1:10 biomasa a agua, con el fin de que la concentración estuviera en el rango de la curva de calibración. Para la medición de las muestras de hidrolizado obtenidas se realizaron diluciones con agua destilada. Las mayores concentraciones de azúcares reductores se obtuvieron en las corridas experimentales realizadas a una temperatura entre 250°C - 320°C y un rango de presión entre 1500 - 2000 PSI. La mayor productividad fue de 0,159 mg azúcar/ mg celulosa y se midió a un tiempo de treinta minutos (30Min), una presión de 2000 psi y Temperatura de 250°C (Bustos Granados & Ramirez Garnica, 2018).

En la investigación Marulanda-Buitrago & Marulanda-Cardona, 2017 se estudió la hidrólisis subcrítica en un reactor batch y semicontinuo de residuos lignocelulósicos de pasto Kikuyu. Los autores evaluaron el efecto de la temperatura (250-300 °C), relación másica (6:1-30:1), presión (1490 - 3190 psi), y flujo de agua (3-9 ml/min) en la productividad de azúcares reductores. La eficiencia se calculó como la relación entre la masa de azúcares reductores producida y la masa total de residuo alimentado al reactor. Se obtuvo una productividad máxima de azúcares reductores de 9.7%, en los experimentos batch a 300 °C, relación masa es de 30:1 y 3190 psi, mientras que una productividad acumulada de 22%, en los experimentos semicontinuos 300 °C, 2000 psi y 9 ml/min. Los resultados demuestran la factibilidad de producir azúcares reductores a partir de residuos lignocelulósicos disponibles en grandes cantidades y actualmente desechadas sin ningún aprovechamiento por medio de hidrólisis subcrítica.

González Ávila, 2016 evaluó la obtención de azúcares reductores a partir de la vaina de *Pisum Sativum L.* (Arveja) mediante hidrólisis en agua supercrítica. En esta investigación se utilizó un reactor tipo batch y se investigó el efecto de la presión (1450-3650 psi), temperatura (250-300°C), tiempos de reacción entre 15 y 40 minutos y relación agua/material (6-30). Se realizaron dieciséis corridas experimentales y se cuantificó la presencia de los azúcares reductores por la técnica DNS. Las mejores condiciones fueron temperatura de 300°C, tiempo de reacción de 15 minutos, relación agua/material (30) y presión 3650 psi. A estas condiciones el hidrolizado tuvo una concentración aproximada de 22 mg/L de azúcares reductores. Se concluyó que la hidrólisis subcrítica batch permitió la reducción del material lignocelulósico en peso y volumen, es decir casi toda la cáscara se hidrolizó y a escala industrial estos residuos se podrían tratar de esta manera y no se dispondrían en un relleno sanitario.

De la misma forma se realizó una investigación sobre los residuos de la mazorca que viene siendo la hoja del maíz la cual no tiene ningún valor comercial. Los autores evaluaron la producción de azúcares reductores por medio de hidrólisis en agua subcrítica, en una unidad de laboratorio semicontinua, como alternativa de aprovechamiento. Estos experimentos se realizaron con una presión de 1500-2000 psi, temperaturas que oscilaban entre 200°C y 300°C y un tiempo de reacción de 15 min. Los azúcares reductores fueron determinados por el método DNS. Realizaron ocho corridas experimentales combinando todas las variables. Los mejores resultados se obtuvieron donde las condiciones correspondían a 290°C de temperatura, presión de 1500 psi y un caudal de 9 ml/min. Estas se consideraron como las condiciones óptimas en la obtención de azúcares reductores, ya que estas permitieron transformar el material lignocelulósico de la hoja de mazorca en un jugo fermentable con concentración aproximada de 3,021 mg/ml de azúcares reductores, obteniendo el mayor porcentaje de azúcares reductores acumulados correspondiente a 19,10%. (López Vanegas & Rodríguez Buitrago, 2016).

En la Tabla 3 se presentan las investigaciones más relevantes sobre el proceso de hidrólisis en agua subcrítica realizadas en la Universidad de La Salle, en ella se resume la materia prima empleada, las variables importantes para cada materia prima y el tipo de reactor empleado. Así mismo se resumen los artículos en donde se encuentra los porcentajes de productividad. Se evidencia el alto rendimiento de azúcares obtenidos en la mayoría de las investigaciones, a temperaturas que oscilan entre 200 °C y 300 °C, tiempos de residencia aproximadamente de 30 minutos y presiones que oscilan entre los 2000 psi y 3200 psi. Las relaciones de alimentación varían dependiendo de la materia prima y el reactor utilizado.

Tabla 3. Investigaciones de la Universidad de La Salle

Investigaciones de la Universidad de La Salle									
Tipo de reactor y alimentación	Biomasa o residuo celulósico	% de Celulosa, Hemicelulosa y Lignina.	Rango de temperatura	Presión	Tiempo de reacción o residencia	Concentración, rendimiento o productividad	Condiciones en la que se obtiene la productividad	Título	Referencia
Reactor Semicontinuo	Hoja de maíz 1,5 g en promedio	C:37.69 H:22.6 L:18.59	240 y 290°C	1500-2000 psi	15-20 minutos	19,10% de azúcares reductores	290°C, 1500 psi	Obtención de azúcares fermentables por medio de hidrólisis subcrítica en una unidad de laboratorio semicontinua, a partir de la hoja de maíz	(López Vanegas & Rodríguez Buitrago, 2016)
Reactor por Lotes (Batch)	Arveja Relaciones de (30:1, 10:1 y 6:1)	C:44.9 H:28.4 L:15.1	250°C -350°C	1450-3650 psi	15 -40 minutos	22mg/L de azúcares reductores	300°C, 15 min R-30 3650 psi	Estudio experimental para la obtención de azúcares reductores a partir de la vaina de pisum sativum L. (Arveja) mediante hidrólisis en agua supercrítica	(González Ávila, I 2016)
Reactor por Lotes (Batch) y Semicontinuo.	Pasto Kikuyu Alimentación (6:1-30:1)	C: 25-26 H :20-24 L :17-18	250°C-300°C	1490-3190 psi	30 minutos	Una productividad máxima de RS de 22%	300 ° C, R 30: 1 3190 psi	Producción de azúcares reductores a partir de residuos lignocelulósicos de pasto kikuyu por medio de hidrólisis con agua subcrítica en reactores batch y semicontinuos.	(Marulanda, Paola Andrea & Marulanda, 2017)

Reactor por Lotes (Batch)	Papel periódico Alimentación 1:10	C: 85 – 99 H: 0 L: 0 – 15	250-320 °C	1500-2000 psi	15-30 minutos	0,159 mg azúcar/mg celulosa	2000 psi 30 min 250°C	Hidrólisis batch de residuos de papel periódico para la producción de azúcares reductores por medio de agua subcrítica	(Bustos Granados & Ramirez Garnica, 2018)
Reactor por Lotes (Batch)	Cascarilla de Café Alimentación 33:1	N/D	250°C - 280°C	1500-2000 psi	15-30 minutos	9,145 % y una concentración de 2,545 mg de azúcar/ml de hidrolizado	250° 2000 psi 30 min	Obtención de azúcares fermentables vía hidrólisis subcrítica a partir de la cascarilla de café en una unidad de laboratorio batch	(Ferro, 2019)
Reactor continuo	Retal de pañal	N/D	250-320°C	1500-3000 PSI	N/D	85,4%	390° 1.9 mL / min tiempo de residencia de 126.7 s	Estudio experimental y análisis de resultados de la hidrólisis en agua subcritica de residuos de retal de pañal	(Colorado Vega, 2019)

N/D: No disponible

Fuente: Autores

Con base en la revisión de la literatura internacional se concluye que el sistema semicontinuo es el más apropiado para la realización de estudios experimentales de hidrólisis de biomasa lignocelulósica y residuos celulósicos industriales. De la misma forma, los estudios que se han adelantado en la Universidad de La Salle (Tabla 3) dan cuenta de una alta productividad de azúcares, tanto en modo por lotes (batch) como semicontinuo, a temperaturas alrededor de 300 °C. Los mejores resultados fueron los reportados para el pasto Kikuyu en modo semicontinuo, para el cual se tiene un contenido de celulosa de 25% y hemicelulosa de 24% y una productividad máxima acumulada de azúcares reductores de 22%, lo que significa un 45% de recuperación de holocelulosa (celulosa y hemicelulosa) como azúcares reductores. Así mismo, el pasto Kikuyu tiene un contenido bajo de lignina, alrededor de 6 wt%, por lo que es la materia prima que más se asemejaría al Tetrapak, ya que en el procesamiento del cartón la lignina fue removida. Otros tipos de biomásas lignocelulósicas contienen porcentajes de lignina mayores al 20 wt.%. Según Marulanda & Marulanda, 2017, la lignina en el pasto Kikuyu actúa como barrera al ataque químico de la holocelulosa, por lo que los resultados experimentales obtenidos con el pasto Kikuyu son un buen indicativo de lo que puede obtenerse con el Tetrapak.

Por consiguiente, para el cálculo de los balances de masa del proceso de hidrólisis de Tetrapak se tomarán las condiciones a las cuales se obtuvo la mayor productividad de azúcares reductores en la hidrólisis semicontinua de pasto Kikuyu, 300° C y 2000 psi de presión, con lo cual se recuperó 45% de la holocelulosa como azúcar. Esta productividad teórica se toma como la máxima a obtener del Tetrapak, se realizarán los experimentos de hidrólisis a condiciones similares a las empleadas en el estudio del pasto Kikuyu.

2.5 Residuos de Tetrapak

El Tetrapak es un envase aséptico para la distribución de productos sin refrigeración. Actualmente ha tomado suficiente fuerza y acogida, provocando que se generen gran cantidad de desechos de este tipo. Este empaque se compone de un 70 % de cartón, 25% de polietileno de baja densidad y 5% de papel aluminio (Haydary et al., 2013). Según la empresa Tetra Pak, existe una gran variedad y estilo de productos de acuerdo con las necesidades de sus clientes. Los tipos de Tetrapak son: Tetra classic, Tetra brik, Tetra brik aseptic, Tetra rex, Tetra top, Tetra wedge, Tetra fino, Tetra prima, Tetra rex plus (Haydary et al., 2013). El papel proporciona resistencia al embalaje, el polietileno no deja pasar el agua ni los microorganismos y el aluminio protege el embalaje de la luz, como se observa en la Figura 6. Composición del Tetrapak. Por esta razón, el uso de este envase se ha venido incrementando con el tiempo.

El Tetra Brik Aseptic se convirtió en el envase más usado en todo el mundo según los registros de la empresa Tetra Pak y generalmente se encuentran en los hogares. Este tipo de materiales aún no son reciclados en el mismo volumen como otros materiales. Cuando se recicla este envase se recuperan fibras de celulosa de cartón, este material contiene un componente inorgánico 4.8%, donde su componente principal es calcita 3.8 % y el resto por moscovita y talco (Raclavská et al., 2018).

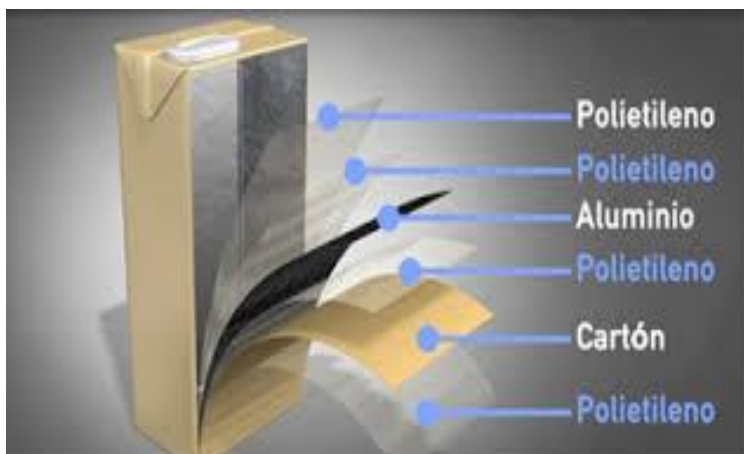


Figura 6. Composición del Tetrapak

Fuente: (Tetrapack, 2019)

2.5.1 Valorización o aprovechamiento de residuos de Tetrapak

El Tetrapak por sus componentes puede ser sometido a diferentes procesos como lo es la hidrólisis, este proceso hace referencia a la descomposición o alteración de una sustancia química orgánica, expresada en el rompimiento de un enlace por medio de la acción del agua. La pirólisis es un proceso similar, donde hay una conversión termoquímica que transforma la biomasa en combustibles mediante calentamiento a temperaturas moderadamente altas y en ausencia de oxígeno. Según la investigación de Haydary et al., 2013, el uso de un reactor tipo tornillo y reactor catalítico secundario a temperaturas entre 650 °C a 850 °C permite producir un gas rico en H₂, CO, CH₄ y CO₂ e hidrocarburos. El aluminio, que es uno de los materiales del Tetrapak, se separó fácilmente del producto sólido y el resto se convirtió en char, que es residuo carbonoso. No hubo cambios estructurales ni químicos visibles en el aluminio. Por otra parte Raclavská et al., 2018, continuo la investigación anterior y determinó la composición química del biochar obtenido de la pirólisis de Tetrapak a temperaturas de 400, 500, 600 y 700 °C concluyendo que el polietileno de baja densidad que está presente en la caja aséptica en una concentración del 6% puede degradar el biochar.

En el trabajo de Wang et al., 2019 se estudió la Influencia de los parámetros operativos en el rendimiento de la licuefacción de Tetrapak en agua subcrítica/supercrítica. El proceso de licuefacción se realizó en reactores micro-batch a temperaturas que oscilaban entre 300 °C a 420 °C, la presión entre 16 a 24 MPa, el tiempo de residencia de 5 a 60 min y la concentración de la alimentación de un 5 a 40% en peso. Los resultados obtenidos en esta investigación demuestran que el rendimiento del bioaceite primero aumentó con el aumento de temperatura y luego disminuyó cuando la temperatura excedió los 360 °C. El tiempo de reacción superior a 30 min dio un efecto negativo sobre el bioaceite. La influencia de la presión sobre el rendimiento del bioaceite aumentó notablemente de 16 MPa a 22 MPa y luego se estabilizó. La concentración de alimento superior al 20% en peso mostró poca influencia sobre el rendimiento del bioaceite. De esta investigación se concluye que el rendimiento máximo de bioaceite fue del 35,55% a una temperatura de 360 °C, presión de 22 MPa, tiempo de 30 min y concentración de alimento del 20% en peso.

2.6 Análisis de la revisión bibliográfica

En este sentido se comprende el alcance de la revisión realizada, donde es evidente que no se cuenta con estudios realizados o reportados sobre hidrólisis en agua subcrítica de Tetrapak para la producción de azúcares reductores. Por esta razón, se realiza el análisis de la literatura con el fin de establecer un rango de operación típico en el cual se podría llevar a cabo la hidrólisis en agua subcrítica y obtener altas productividades de azúcares reductores.

Finalmente, los datos obtenidos de los estudios e investigaciones mencionadas anteriormente son relacionados con el presente proyecto debido a las características y condiciones para la producción de azúcares reductores a partir de residuos, donde el componente principal es la celulosa. Con esta revisión se evidenció el aprovechamiento de todo tipo de residuos generados en grandes cantidades. De acuerdo con la investigación, actualmente la hidrólisis en agua subcrítica es considerada como una alternativa potencial para el tratamiento u aprovechamiento de biomásas clasificadas como residuos.

3 MODELACIÓN DE LA HIDRÓLISIS POR MEDIO DE BALANCES DE MATERIA

3.1 Procedimiento para la realización de corridas experimentales de acuerdo con la literatura

A continuación, se detallan los materiales y procedimientos necesarios para realizar las corridas de hidrólisis en agua subcrítica, de acuerdo con lo reportado en la literatura y los estudios llevados a cabo en la Universidad de La Salle.

3.1.1 Materiales

Se seleccionan cajas vacías de Tetrapak procedentes de residuos domésticos. Por medio de una tijera se fraccionan las cajas y se lavan para remover los residuos de los líquidos que contienen.

3.1.2 Pretratamiento

Con el fin de llevar a cabo las corridas es necesario realizar una reducción de tamaño. De acuerdo con los autores Haydary et al., 2013 y Raclavská et al., 2018, estos residuos de Tetrapak se deben someter a un proceso de reducción de tamaño (Figura 7) entre 0.5 cm a 1 cm, esto se lleva a cabo por medio de un molino de cuchillas o una licuadora (Cole-Parmer IKA analytical mill IL USA).



Figura 7. Muestra de Tetrapak para experimentos de pirólisis

Fuente: Haydary et al., 2013

3.1.3 Carga del reactor

El reactor se remueve del equipo semicontinuo que se carga con el Tetrapak, procurando llenar todo el volumen del reactor. Se utiliza un agitador de vidrio para compactar el material en el reactor y disminuir la porosidad del lecho.

3.1.4 Equipo experimental

El equipo de hidrólisis semicontinuo que está disponible en la Universidad de La Salle, consiste en un tanque de agua desionizada, una bomba neumática de alta presión, un precalentador fabricado con tubo de 1/8 pulgadas, una longitud de 3 m en espiral y resistencias eléctricas, un reactor tubular aislado con

una longitud de 10 cm, un intercambiador de calor de tubos concéntricos con agua refrigerante, diseñado y construido en la Universidad de La Salle. El reactor se remueve del equipo semicontinuo y se carga con el Tetrapak, procurando llenar todo el volumen del reactor. Se utiliza un agitador de vidrio para compactar el material en el reactor y disminuir la porosidad del lecho. Una vez empacado el reactor se ajusta nuevamente en el equipo.

3.1.5 Inicio de la corrida

Primero se inicia el bombeo de agua a temperatura ambiente para remover el aire que está atrapado en las tuberías del equipo. Este procedimiento continuó hasta que ya no hubo burbujas a la salida. Posteriormente se cerró la válvula de salida y se genera presión por medio de la bomba hasta alcanzar 1000 psi. En este punto se detiene el bombeo y se dio inicio al calentamiento del sistema. Durante este periodo fue necesario controlar la presión por medio de la válvula, debido a la expansión del líquido con la temperatura. No obstante, el reactor no se calienta ya que se encuentra separado de los calentadores. Una vez se alcanzó la temperatura y la presión deseada, se dio inicio al bombeo de agua, a la vez que se controla la presión por medio de la válvula de salida. Las muestras de hidrolizado empiezan a tomarse casi inmediatamente. El inicio de la hidrólisis se verificó por la coloración del hidrolizado que empieza con un color café claro, que se tornó más oscuro y finalmente vuelve a tomar un color claro. Experimentalmente se ha demostrado que la coloración está relacionada con la presencia de azúcares reductores, por lo que después de algunos minutos la ausencia de color indica el final de la corrida por agotamiento de la biomasa en el reactor.

3.1.6 Toma de muestra y análisis

Las muestras del efluente del reactor se toman de forma continua, recogiendo un volumen específico de hidrolizado en varios recipientes. Posteriormente, a cada recipiente se le mide el contenido de azúcares reductores por medio del método DNS. Este método es una técnica colorimétrica que se basa principalmente en la reducción del DNS (de color amarillo) por la glucosa u otro azúcar reductor al ácido 3-amino-5-nitrosalicílico (de color rojo ladrillo), cuya presencia puede detectarse por lectura de la Absorbancia en la zona de 540-600 nm (Miller, 1959).

Según la concentración de azúcares en las muestras, puede ser necesario diluirla con el fin de que la lectura se encuentre en el rango de la curva de calibración. Con la concentración de azúcares reductores y el volumen recogido de cada muestra, se calcula la masa total de azúcar recolectada durante toda la corrida. La productividad de azúcares se calcula dividiendo la masa total de azúcar entre la masa total de Tetrapak empacada en el reactor, o la productividad con respecto solo al contenido de celulosa de Tetrapak que es alrededor del 70%.

3.2 Cálculo de balances de materia para el proceso de hidrólisis en agua subcrítica

De acuerdo con la REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA, las condiciones para realizar la hidrólisis en agua subcrítica para el Tetrapak son: temperatura de 300°C, una presión de 2000 psi y con un flujo de 9 mL/min. A estas condiciones, la productividad de azúcares reductores obtenidas en la investigación del pasto Kikuyu de Marulanda & Marulanda, 2017, con respecto a la holocelulosa fue del 45%. Por medio de esta productividad se calcula la cantidad de azúcares que podrían obtenerse de acuerdo con:

3.2.1 Cálculo del contenido porcentual de celulosa, polietileno y aluminio

Para empezar con la corrida es necesario determinar el volumen de agua a inyectar, y la cantidad de material lignocelulósico con la que se alimentará el reactor. Suponemos que, el reactor es envasado con una cantidad fija de 10 g de biomasa lignocelulósica triturada. De acuerdo con la composición del Tetrapak, estos 10 g se componen de la siguiente manera: 7 g de cartón (70% de celulosa), 2,5 g de polietileno y 0,5 g de papel aluminio. Estos valores se obtuvieron de la Ecuación 1.

$$\text{Cantidad de biomasa (g)} \times \frac{\% \text{ de composición de materiales de tetrapak}}{100\% \text{ de tetrapak}}$$

Ecuación 1

$$10 \text{ g} \times \frac{70\% \text{ de cartón}}{100\%} = 7 \text{ g}$$

$$10 \text{ g} \times \frac{25\% \text{ de polietileno}}{100\%} = 2,5 \text{ g}$$

$$10 \text{ g} \times \frac{5\% \text{ de papel aluminio}}{100\%} = 0,5 \text{ g}$$

3.2.2 Cantidad de agua bombeada por corrida experimental

Una vez que la temperatura en el precalentador sea constante, se inicia el bombeo y la presión se ajusta a través de la válvula de aguja. Con un caudal de agua desionizada de 9 ml / min, según Prado, et al., 2014, cuanto mayor sea el caudal, mayor será el rendimiento de azúcares reductores. El tiempo de residencia basado en la literatura se estima que este entre los 15 min, de acuerdo con esto se calcula la cantidad de agua bombeada por cada corrida experimental, se estima que son 135 ml (Ecuación 2).

$$\text{Caudal} \left(\frac{\text{ml}}{\text{min}} \right) \times \text{Tiempo total de la corrida (min)} = \text{Cantidad de agua bombeada}$$

Ecuación 2

$$9 \frac{\text{ml}}{\text{min}} \times 15 \text{ min} = 135 \text{ ml}$$

3.2.3 Cálculo de concentración de azúcares reductores

De acuerdo con lo mencionado en la sección 3.2.1, el 70% de celulosa que está compuesto el Tetrapak se toma un valor conservativo del 60% de celulosa, ya que suponemos que una parte de esta no se recupera. Suponiendo esta productividad del 60% de acuerdo con la literatura, se esperaría obtener una concentración de azúcares reductores de 31,11 mg/ml (Ecuación 4). En la Ecuación 3, se calcula la

cantidad de celulosa del Tetrapak en los 10 g de biomasa envasada, de acuerdo con la productividad mencionada.

$$7g \times \frac{60\%}{100\%} = 4,2 g$$

Ecuación 3

En la Ecuación 4, se describe las variables para el cálculo de la concentración de azúcares reductores dentro de las condiciones de operación seleccionadas previamente. Donde:

- W = Cantidad de celulosa del Tetrapak empacado en el reactor (g)
- V = Volumen de agua destilada bombeada durante la corrida (ml)

$$\text{Concentracion de azúcares reductores} = \frac{W (g)}{V(ml)} \times \frac{1000 mg}{1g}$$

Ecuación 4

$$\text{Concentracion de azúcares reductores} = \frac{4,2 g}{135 ml} \times \frac{1000mg}{1g} = 31,11 \text{ mg/ml}$$

3.2.4 Cálculo del porcentaje de azúcares reductores

En el efluente se medirá la cantidad de azúcares por medio del método DNS, la determinación de los azúcares reductores (RS), que contabiliza hexosas y pentosas producidas a partir de fracciones de celulosa y hemicelulosa, utilizando d-glucosa como estándar (Lorentz Miller, 1959). Luego se determinó el porcentaje de azúcares presentes en los residuos de Tetrapak, como se muestra en la Ecuación 5.

$$\% \text{ de azúcares reductores} = 31,11 \frac{mg}{ml} \times \frac{135 ml}{10 g} \times \frac{1 g}{1000 mg} \times 100\% = 41,99\%$$

Ecuación 5

3.2.5 Balance de masa para el aluminio extraído del Tetrapak

De acuerdo con Wanta et al., 2020 los materiales que contienen elementos metálicos se consideran residuos peligrosos, de manera que se debe tratar estos residuos antes de que sea descargado al ambiente. El agua subcrítica sirve como catalizador, es decir que tiene como objetivo aumentar la velocidad de reacción para realizar el tratamiento a estos residuos. Este proceso se realiza a unas temperaturas entre 100 y 250°C (Wanta et al., 2020) y un tiempo de 15 min. Para realizar el análisis del contenido de iones de este proceso se realizó mediante un espectrofotómetro.

Suponiendo que los 10 g de Tetrapak que se empacó en el reactor, el 5% es aluminio es decir 0,5 g de aluminio. De los cuales la mitad pueden extraerse por medio del agua, quedando un 0,25 g de aluminio

extraídos. Del aluminio que se extraen y el volumen total de agua bombeada el cual es 135 ml (Ecuación 2) se obtiene el aluminio de la corrida en ppm (Ecuación 6)

$$\text{Balance de aluminio} = \frac{0,25g \text{ de Al extraido}}{135 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 1851,851 \text{ ppm}$$

Ecuación 6

Para estos procesos comúnmente se han empleado altas concentraciones de soluciones acidas. Pero el uso de estas soluciones puede contaminar el medio ambiente, es por esto que se trabaja con agua subcrítica como alternativa para extraer estos iones de metales pesados, siendo un proceso que no contamina el medio ambiente y además es económico.

3.2.6 Cálculo del rendimiento potencial de Etanol

Según las reacciones típicas del rendimiento en la producción de alcohol (Ecuación 7), se determinó la cantidad teórica que se obtendría a partir de los residuos de Tetrapak, una vez se realizara el proceso de fermentación. De este producto que es una solución acuosa se podría obtener una cantidad de etanol específica equivalente a: 0,0465 mol Etanol

Los rendimientos teóricos de etanol están basados típicamente en los carbohidratos neutros totales (Glucosa y Xilosa). Un cálculo aproximado, está basado en las reacciones químicas teóricas que se producen en los procesos generales de sacarificación, para la obtención de etanol las cuales derivan factores de conversión teóricos, haciendo un énfasis en el factor de glucosa, como se muestra a continuación:



Ecuación 7

$$180,15 \frac{g}{mol} \rightarrow \left(2 \times 46 \frac{g}{mol}\right) + \left(2 \times 44 \frac{g}{mol}\right)$$

$$\text{Maximo Rendimiento} : \frac{92 \text{ g}}{180,15 \text{ g}}$$

$$\text{Maximo Rendimiento: } 0,50 \frac{g \text{ Etanol}}{g \text{ Glucosa}}$$

3.2.6.1 Cálculo de Bioetanol

Para realizar el cálculo de bioetanol se toma la cantidad de celulosa del Tetrapak empacado en el reactor y el equivalente en moles de glucosa (Ecuación 7 y Ecuación 8). A partir de este procedimiento se obtiene las moles de glucosa generadas por la cantidad de celulosa en el Tetrapak. En la Ecuación 9, se realiza el cálculo del bioetanol esperado.

$$4,2 \text{ g Glucosa} \times \frac{1 \text{ mol Glucosa}}{180,5 \text{ g}} = 0,023 \text{ mol Glucosa}$$

Ecuación 8

$$0,023 \text{ mol Glucosa} \times \frac{2 \text{ mol Etanol}}{1 \text{ mol Glucosa}} = 0,0465 \text{ mol Etanol}$$

Ecuación 9

3.3 Cálculo de bioetanol como potencial energético para la ciudad de Bogotá

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, en Bogotá se cree que se generan aproximadamente 441 ton/día de residuos del Tetrapak. En este trabajo se hace un escalado de la cantidad de biomasa (residuos de Tetrapak) total a tratar la cual será un 30%. Este porcentaje se decidió ya que, se debe tener en cuenta que no todos los residuos de Tetrapak son reciclados. Solo el 1% es empleado para la utilización de sus fibras en la construcción de diferentes productos de construcción, muebles, techos etc. Entonces si se tomara un 30% de los residuos de Tetrapak para ser aprovechado como material con potencial energético, se calcula que 132,3 Ton/día se estarían reutilizando, es decir 132'300.000 g/día (Ecuación 10).

$$441 \frac{\text{Ton}}{\text{Día}} \times 30\% = 132,3 \frac{\text{Ton}}{\text{Día}}$$

Ecuación 10

$$132,3 \frac{\text{Ton}}{\text{Día}} \times \frac{1000 \text{ Kg}}{1 \text{ Ton}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ Kg}} = 132'300.000 \frac{\text{g}}{\text{Día}}$$

3.3.1 Cálculo del contenido porcentual de celulosa, polietileno y aluminio

De esta cantidad de residuos de Tetrapak se calcula la composición entre cartón, polietileno de baja densidad y aluminio, se obtiene los siguientes resultados:

$$\text{Cantidad de biomasa (g)} \times \frac{\% \text{ de composicion de materiales de tetrapak}}{100\% \text{ de tetrapak}}$$

$$132300000 \text{ g} \times \frac{70\% \text{ de cartón}}{100\%} = 92610000 \text{ g}$$

$$132300000 \text{ g} \times \frac{25\% \text{ de polietileno}}{100\%} = 33075000 \text{ g}$$

$$132300000 \text{ g} \times \frac{5\% \text{ de papel aluminio}}{100\%} = 6615000 \text{ g}$$

3.3.2 Concentración de azúcares reductores

Como se sabe que la productividad es del 60% de acuerdo con la literatura, se toma el valor de la celulosa de Tetrapak empacada en el reactor. Recordando que una parte de esta no se recupera. Es decir, no es posible recuperar todo el porcentaje de celulosa del Tetrapak sino solo se recuperará más o menos el 60%

$$92610000 \text{ g} \times \frac{60\%}{100\%} = 55566000 \text{ g}$$

Con esta cantidad de celulosa se esperaría obtener una concentración de azúcares reductores de 411600000 mg/ml.

$$\text{Concentracion de azúcares reductores} = \frac{W \text{ (g)}}{V \text{ (ml)}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}}$$

$$\text{Concentracion de azúcares reductores} = \frac{55566000 \text{ g}}{135 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 411600000 \text{ mg/ml}$$

3.3.3 Cálculo del porcentaje de azúcares reductores

Seguidamente se calcula el porcentaje de azúcares reductores diarios presentes en el 30% de los residuos de Tetrapak de la ciudad de Bogotá.

$$\% \text{ de azúcares reductores} = 411600000 \frac{\text{mg}}{\text{ml}} \times \frac{135 \text{ ml}}{132300000 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times 100\% = 42\%$$

3.3.4 Balance de masa para el aluminio extraído de los residuos de Tetrapak en Bogotá

De acuerdo con lo anterior, se toma los residuos sólidos de Tetrapak generados en Bogotá, sabiendo que el 5% es aluminio, es decir 6615000 g de aluminio. De los cuales la mitad pueden extraerse por medio del agua, quedando un 3307500 g de aluminio extraídos. Del aluminio que se extraen y el volumen total de agua bombeada el cual es 135 ml (Ecuación 2) se obtiene el aluminio de la corrida en ppm (Ecuación 6)

$$\text{Balance de aluminio} = \frac{3307500 \text{ g de Al extraido}}{135 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 2,45 \times 10^8 \text{ ppm}$$

3.3.5 Cálculo del rendimiento potencial de Etanol

Para el cálculo de etanol esperado, se realiza teniendo en cuenta la Ecuación 7. Donde el valor del etanol de acuerdo con el 30% de los residuos de Tetrapak generados en Bogotá es de 615689 mol Etanol

$$55566000 \text{ g Glucosa} \times \frac{1 \text{ mol Glucosa}}{180,5 \text{ g}} = 307844 \text{ mol Glucosa}$$

$$307.844 \text{ mol Glucosa} \times \frac{2 \text{ mol Etanol}}{1 \text{ mol Glucosa}} = 615689 \text{ mol Etanol}$$

4 CONCLUSIONES

- ◆ *A partir de la revisión de la literatura, se evidenció un porcentaje significativo de estudios enfocados en la valorización de los residuos orgánicos agroindustriales, con potencial lignocelulósico para ser transformados en energía o fuentes de aprovechamiento por medio de procesos que no generan gran impacto al medio ambiente, como la hidrólisis en agua subcrítica.*
- ◆ *La revisión de la literatura revela que el uso de agua en estado subcrítico, logra alcanzar la hidrólisis de los materiales con potencial lignocelulósico. Se demuestra que los resultados donde se obtiene mayor productividad de azúcares reductores, es cuando los tiempos de reacción son cortos para este tipo de procesos y con altos niveles de temperatura y presión. Estos son los factores principales para la obtención de azúcares reductores, de igual manera se debe tener en cuenta la cantidad inicial de celulosa en los materiales a utilizar.*
- ◆ *Las condiciones de operación más utilizadas de acuerdo con la revisión bibliográfica son temperaturas y presiones altas por encima de 300°C y más de 1000 psi. Los tiempos de reacción oscilaban entre 5 a 15 minutos y el reactor que demostró mayor eficiencia en la mayoría de las investigaciones fue el reactor batch. El Tetrapak se aprovechó mediante un proceso amigable con el ambiente, ya que se llevó a cabo la hidrólisis en agua subcrítica en un modo semicontinuo para obtener azúcares reductores. De este proceso se logró obtener aproximadamente el 42% de azúcares. Estos se obtuvieron a 300°C, 2000 PSI, caudal de 9ml/min y 15 min como tiempo de reacción.*
- ◆ *Al analizar la literatura, se determinó los mejores resultados obtenidos para cada estudio. Se comparó entre cada materia prima, cual podría asemejarse a el proceso de hidrólisis en agua subcrítica para el Tetrapak. Las condiciones de operación fueron seleccionadas de acuerdo a las utilizadas en el artículo de Marulanda & Marulanda, 2017, dado que el pasto Kikuyu posee propiedades similares al Tetrapak, ya que presentan porcentajes bajos de lignina. De ahí se definen las variables más importantes en la hidrólisis subcrítica como: temperatura, presión y tiempo de residencia. Los resultados obtenidos de azúcares reductores del Tetrapak son semejantes a los obtenidos en la investigación del pasto Kikuyu.*
- ◆ *Los resultados obtenidos indican que los residuos de Tetrapak generados en la ciudad de Bogotá, son una fuente potencial para la producción de glucosa, etanol y aluminio. Por causa de la gran cantidad de materia prima que se encuentra en la ciudad de Bogotá. Evidenciando así, el gran potencial energético del Tetrapak, como residuo aprovechable para la generación de biocombustibles.*
- ◆ *Se proporcionó información sobre los coproductos como el aluminio, su potencial en producción de iones de aluminio y el tratamiento para este componente del Tetrapak. Cabe resaltar que utilizando el agua subcrítica como catalizador estamos evitando contaminar el medio ambiente, dañar a los seres humanos y aprovechar este componente del material sin ser descargado como un residuo peligroso.*
- ◆ *Este tipo de residuos con potencial para obtener azúcares reductores, se pueden aprovechar mediante la hidrólisis en agua subcrítica para ser valorizados, siendo la mejor manera de reciclaje o aprovechamiento de residuos lignocelulósicos. Es una alternativa para la producción de azúcares reductores a partir de celulosa y hemicelulosas que se encuentran en diferentes biomásas, con potencial de impacto positivo en lo económico y ambiental. La hidrólisis en agua subcrítica demuestra que es una tecnología limpia para la producción de biocombustibles con alto valor agregado.*

5 BIBLIOGRAFIA

- Abaide, E. R., Mortari, S. R., Ugalde, G., Valério, A., Amorim, S. M., Di Luccio, M., Moreira, R. de F. P. M., Kuhn, R. C., Priamo, W. L., Tres, M. V., Zobot, G. L., & Mazutti, M. A. (2019). Subcritical water hydrolysis of rice straw in a semi-continuous mode. *Journal of Cleaner Production*, 209, 386–397. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.259>
- Agüero Chapin, G., Sarrouh, F., de la Prida, J., & Suarez, G. (2006). ESTUDIO DE LA HIDRÓLISIS DEL BAGAZO CON ACIDO SULFURICO CONCENTRADO PARA LA OBTENCION DE ETANOL Y ANALISIS TECNICO-ECONOMICO DE DICHO PROCESO. *Revista Cubana de Química*, XVIII(1), 95. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=443543688040>
- Ariel, M., & Castro, S. (2016). UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL “HIDRÓLISIS ENZIMÁTICA DE PROTEÍNA DE RESIDUO DE MERLUZA A ALTA CONCENTRACIÓN DE SÓLIDOS SIN CONTROL DE pH.”
- Bustos Granados, L., & Ramirez Garnica, A. (2018). *Hidrólisis batch de residuos de papel periódico para la producción de azúcares reductores por medio de agua subcrítica*. Universidad de La Salle.
- Cantero, D. A., Sánchez Tapia, Á., Bermejo, M. D., & Cocero, M. J. (2015). Pressure and temperature effect on cellulose hydrolysis in pressurized water. *Chemical Engineering Journal*, 276, 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.076>
- Carvalho, F., Duarte, L. C., & Gírio, F. M. (2008). Hemicellulose biorefineries: A review on biomass pretreatments. In *Journal of Scientific and Industrial Research* (Vol. 67, Issue 11, pp. 849–864). <http://repositorio.ineg.pt/handle/10400.9/791>
- Castro-Martínez, C., Beltrán-Arredondo, L. I., & Ortiz-Ojeda, J. C. (2012). Producción de biodiesel y bioetanol: ¿una alternativa sustentable a la crisis energética? *Ra Ximhai*, 8, 93–100. <https://doi.org/10.35197/rx.08.03.e2.2012.09.cc>
- Colorado Vega, L. . (2019). Estudio experimental y análisis de resultados de la hidrólisis en agua subcritica de residuos de retal de pañal. *Ingeniería Ambiental y Sanitaria*. https://ciencia.lasalle.edu.co/ing_ambiental_sanitaria/797
- Di Domenico Ziero, H., Buller, L. S., Mudhoo, A., Ampese, L. C., Mussatto, S. I., & Carneiro, T. F. (2020). An overview of subcritical and supercritical water treatment of different biomasses for protein and amino acids production and recovery. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104406. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104406>
- Domine, M. C.-S. y M. E. (2013). Lignina , Estructura Y Aplicaciones : Métodos De Despolimerización Para La Obtención De Derivados Aromáticos De Interés Industrial Lignin , Structure and Applications :

- Depolymerization Methods for. *Avances En Ciencias e Ingenieria*, 4(4), 15–46.
http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/15
- Fennema, O. (2006). Química de los Alimentos. In *University of Wisconsin*.
http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Seminario-Celulosa_27101.pdf
- Ferro, N. A. M. V. C. (2019). Obtención de azúcares fermentables vía hidrólisis subcrítica a partir de la cascarrilla de café en una unidad de Laboratorio Batch. *La Técnica: Revista de Las Agrociencias*. ISSN 2477-8982, 21(21), 53–76.
- Gañan, P., Zuluaga, R., Castro, C., Restrepo, A., Velasquez, J., Osorio, M., Montoya, U., Alvarez, C., Correa, C., & Moliina, C. (2014). CELULOSA: UN POLÍMERO DE SIEMPRE CON MUCHO FUTURO Piedad. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 58(12), 7250–7257. <https://doi.org/10.1128/AAC.03728-14>
- Gañan, P., Zuluaga, R., Castro, C., Restrepo, A., Velasquez, J., Osorio, M., Montoya, U., Alvarez, C., Correa, C., & Molina, C. (2017). CELULOSA: UN POLÍMERO DE SIEMPRE CON MUCHO FUTURO. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 01(01), 1689–1699.
- Ghosh, P., & Singh, A. (1993). Physicochemical and Biological Treatments for Enzymatic/Microbial Conversion of Lignocellulosic Biomass. *Advances in Applied Microbiology*, 39(C), 295–333.
[https://doi.org/10.1016/S0065-2164\(08\)70598-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2164(08)70598-7)
- González ávila, I. (2016). *Estudio experimental para la obtención de azúcares reductores a partir de la vaina de Pisum Sativum L. (Arveja) mediante hidrólisis en agua supercrítica*. 68.
https://ciencia.lasalle.edu.co/ing_ambiental_sanitaria
- Gutiérrez-Rojas, I., Moreno-Sarmiento, N., & Montoya, D. (2015). Mechanisms and regulation of enzymatic hydrolysis of cellulose in filamentous fungi: Classical cases and new models. *Revista Iberoamericana de Micología*, 32(1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.riam.2013.10.009>
- Haydary, J., Susa, D., & Dudáš, J. (2013). Pyrolysis of aseptic packages (tetrapak) in a laboratory screw type reactor and secondary thermal/catalytic tar decomposition. *Waste Management*, 33(5), 1136–1141.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.031>
- Lázaro Belanche, L., & Arauzo Pérez, J. (1994). Aprovechamiento de residuos de la industria de conservas vegetales: Hidrólisis enzimática. In *Aprovechamiento de residuos de la industria de conservas vegetales: Hidrólisis enzimática* (Issue 12, pp. 227–240).
- López Vanegas, A., & Rodríguez Buitrago, J. D. (2016a). *Obtención de azúcares fermentables por medio de hidrólisis subcrítica en una unidad de laboratorio semicontinua, a partir de la hoja de maíz (zea mays)*. 1–78. <https://ciencia.lasalle.edu.co/>

- López Vanegas, A., & Rodríguez Buitrago, J. D. (2016b). *Obtención de azúcares fermentables por medio de hidrólisis subcrítica en una unidad de laboratorio semicontinua, a partir de la hoja de maíz (zea mays)*. 1–78. <https://ciencia.lasalle.edu.co/>
- Lorentz Miller, G. (1959). Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. *Analytical Chemistry*, 31(3), 426–428.
- Ma, Z., Guerra, P., Tyufekchiev, M., Zaker, A., Tompsett, G. A., Mayanga, P. C. T., Forster-Carneiro, T., Wang, P., & Timko, M. T. (2017). Formation of an external char layer during subcritical water hydrolysis of biomass. *Sustainable Energy and Fuels*, 1(9), 1950–1959. <https://doi.org/10.1039/C7SE00260B>
- Magdalena, M., Domínguez, D., Castillo, A. Á., Castrejón, T., Jesús, M., Baeza, G., Javier, F., Campos, H., Alcalá, V. H., Carlos, J., & Picazo, T. (2011). Estudio de la cinética de la hidrólisis ácida del bagazo de caña de azúcar sin pretratamiento para la obtención de azúcares reductores. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 12(3), 153–159.
- Marulanda-Buitrago, P. A., & Marulanda-Cardona, V. F. (2017). Production of reducing sugars from lignocellulosic Kikuyu grass residues by hydrolysis using subcritical water in batch and semibatch reactors. *CTyF - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 7(1), 137–146. <https://doi.org/10.29047/01225383.70>
- Mohan, M., Banerjee, T., & Goud, V. V. (2015). Hydrolysis of bamboo biomass by subcritical water treatment. *Bioresource Technology*, 191, 244–252. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.010>
- Montoya Rodríguez, C., & Martínez, P. (2013). Diagnóstico del manejo actual de residuos sólidos (empaques) en la Universidad El Bosque. *Producción + Limpia*, 8(1), 80–90. <http://repository.lasallista.edu.co:8080/ojs/index.php/pl/article/view/440>
- Morales De La Rosa, S. (2015). *HIDRÓLISIS ÁCIDA DE CELULOSA Y BIOMASA LIGNOCELULÓSICA ASISTIDA CON LÍQUIDOS IÓNICOS MEMORIA Para aspirar al grado de*. 15.
- Oliveira, T. C. G., Hanlon, K. E., Interlandi, M. A., Torres-Mayanga, P. C., Silvello, M. A. C., Lachos-Perez, D., Timko, M. T., Rostagno, M. A., Goldbeck, R., & Forster-Carneiro, T. (2020). Subcritical water hydrolysis pretreatment of sugarcane bagasse to produce second generation ethanol. *Journal of Supercritical Fluids*, 164, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104916>
- Ortega, I. (2009). *PLANTA DE HIDRÓLISIS DE CELULOSA EN AGUA SUPERCRÍTICA* [Universidad de Valladolid]. <http://uvadoc.uva.es/bitstream/handle/10324/6903/PFC-195.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Paquot, M., & Thonart, P. (1986). Alternativas para la utilización de sustratos ligno-celulósicos: Hidrólisis ácida o enzimática de la celulosa. *Interferón y Biotecnología*, 3(2), 87–102.

<https://elfosscentiae.cigb.edu.cu/PDFs/Biotecnol Apl/1986/3/2/87-102.pdf>

- Pérez, J. A., Ballesteros, I., Ballesteros, M., Sáez, F., Negro, M. J., & Manzanares, P. (2008). Optimizing Liquid Hot Water pretreatment conditions to enhance sugar recovery from wheat straw for fuel-ethanol production. *Fuel*, 87(17–18), 3640–3647. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.06.009>
- Pérez, J., Muñoz-Dorado, J., De La Rubia, T., & Martínez, J. (2002). Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: An overview. In *International Microbiology* (Vol. 5, Issue 2, pp. 53–63). Sociedad Espanola de Microbiologia. <https://doi.org/10.1007/s10123-002-0062-3>
- Polikovskiy, M., Gillis, A., Steinbruch, E., Robin, A., Epstein, M., Kribus, A., & Golberg, A. (2020). Biorefinery for the co-production of protein, hydrochar and additional co-products from a green seaweed *Ulva* sp. with subcritical water hydrolysis. *Energy Conversion and Management*, 225, 113380. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113380>
- Prado, J. M., Follegatti-Romero, L. A., Forster-Carneiro, T., Rostagno, M. A., Mauger Filho, F., & Meireles, M. A. A. (2014). Hydrolysis of sugarcane bagasse in subcritical water. *Journal of Supercritical Fluids*, 86, 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.11.018>
- Prado, J. M., Lachos-Perez, D., Forster-Carneiro, T., & Rostagno, M. A. (2016). Sub- And supercritical water hydrolysis of agricultural and food industry residues for the production of fermentable sugars: A review. *Food and Bioproducts Processing*, 98, 95–123. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2015.11.004>
- Quitiguiña, C., & Santacruz, S. (2012). OBTENCIÓN DE JARABE DE GLUCOSA A PARTIR DE LA HIDRÓLISIS ENZIMÁTICA DE ALMIDÓN DE BANANO, MUSA CAVENDISH. *Revista Boliviana de Química*, 29(1), 55–62. http://www.scielo.org.bo/scielo.php?pid=S0250-54602012000100005&script=sci_arttext&tlng=en
- Raclavská, H., Růžičková, J., Škrobánková, H., Koval, S., Kucbel, M., Raclavský, K., Švédová, B., Pavlík, P., & Juchelková, D. (2018). Possibilities of the utilization of char from the pyrolysis of tetrapak. *Journal of Environmental Management*, 219(May), 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.05.002>
- Rivas Siota, S. (2014). *Valoración de Hemicelulosas de Biomasa Vegetal (tesis doctoral)*. 363.
- Salcedo M., J. G., Galán, J. E. L., & Pardo, L. M. F. (2011). Evaluación de enzimas para la hidrólisis de residuos (hojas y cogollos) de la cosecha caña de azúcar. *DYNA (Colombia)*, 78(169). <http://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v78n169/a21v78n169.pdf>
- Sanchez, A., Gil, J. C., Rojas-Rejón, O. A., De Alba, A. P., Medina, A., Flores, R., & Puente, R. (2015). Sequential pretreatment strategies under mild conditions for efficient enzymatic hydrolysis of wheat straw. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 38(6), 1127–1141. <https://doi.org/10.1007/s00449->

015-1355-1

- Santos, M. S. N. do., Zobot, G. L., Mazutti, M. A., Ugalde, G. A., Rezzadori, K., & Tres, M. V. (2020). Optimization of subcritical water hydrolysis of pecan wastes biomasses in a semi-continuous mode. *Bioresource Technology*, 306(March), 123129. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123129>
- Sasaki, M., Fang, Z., Fukushima, Y., Adschiri, T., & Arai, K. (2000). Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39(8), 2883–2890. <https://doi.org/10.1021/ie990690j>
- Schacht, C., Zetzl, C., & Brunner, G. (2008). From plant materials to ethanol by means of supercritical fluid technology. *Journal of Supercritical Fluids*, 46(3), 299–321. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.01.018>
- Spanevello, R. A., Suárez, A. G., & Sarotti, A. M. (2013). Alternative sources of starting materials. *Educacion Quimica*, 24(SPL.ISSUE1), 124–131. [https://doi.org/10.1016/s0187-893x\(13\)72505-9](https://doi.org/10.1016/s0187-893x(13)72505-9)
- Taherzadeh, M. J., & Karimi, K. (2008). Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. In *International Journal of Molecular Sciences* (Vol. 9, Issue 9, pp. 1621–1651). Molecular Diversity Preservation International. <https://doi.org/10.3390/ijms9091621>
- Tetrapack. (2019). *Soluciones de envasado y procesado de Tetra Pak para alimentos y bebidas*. <https://www.tetrapak.com/es-co>
- Timung, R., & Goud, V. V. (2018). Subcritical water hydrolysis of spent Java Citronella biomass for production of reducing sugar. *Materials Today: Proceedings*, 5(11), 23128–23135. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.11.043>
- Vedovatto, F., Ugalde, G., Bonatto, C., Bazoti, S. F., Treichel, H., Mazutti, M. A., Zobot, G. L., & Tres, M. V. (2021). Subcritical water hydrolysis of soybean residues for obtaining fermentable sugars. *Journal of Supercritical Fluids*, 167, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105043>
- Vega Marín, M. A. (2010). *Uso de residuos celulosicos de la agroindustria para la produccion de bioetanol*.
- Wanta, K. C., Gunawan, W. T., Susanti, R. F., Gemilar, G. P., Petrus, H. T. B. M., & Astuti, W. (2020). Subcritical Water as a Solvent for Extraction of Nickel and Aluminum Ions from Reforming Spent Catalysts. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 742(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/742/1/012025>
- Xiuyang, L., Akiyoshi, S., & Motoyuki, S. (2000). Decomposition of cellulose by continuous near-critical water reactions. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 8(4), 321–325.
- Zamora-Hernández, T., Prado-Fuentes, A., Capataz-Tafur, J., Barrera-Figueroa, B. E., & Peña-Castro, J. M. (2014). Demostraciones prácticas de los retos y oportunidades de la producción de bioetanol de

primera y segunda generación a partir de cultivos tropicales. *Educacion Quimica*, 25(2), 122–127.
[https://doi.org/10.1016/S0187-893X\(14\)70534-8](https://doi.org/10.1016/S0187-893X(14)70534-8)