



**Análisis de las tecnologías para la conversión selectiva de la biomasa lignocelulósica de los
desechos agroindustriales existentes en la provincia de Cotopaxi.**

Collantes Orbea, Jeslyn Alejandra

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Trabajo de Unidad de Integración Curricular, previo a la obtención del título de Petroquímico

MSc. Luna Ortiz, Eduardo David

13 de abril del 2021



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de Unidad de Integración Curricular, **“Análisis de las tecnologías para la conversión selectiva de la biomasa lignocelulósica de los desechos agroindustriales existentes en la provincia de Cotopaxi.”** fue realizado por la señorita Collantes Orbea, Jeslyn Alejandra el cual ha sido revisado y analizado en su totalidad por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 13 de abril de 2021



Firmado electrónicamente por:

**EDUARDO
DAVID LUNA**

Ing. Luna Ortiz, Eduardo David

C. C: 1802724912













REPORTE URKUND

Curiginal

Document Information

Analyzed document	Collantes_Jeslyn_Pretratamiento (1).pdf (D101550677)
Submitted	4/14/2021 6:01:00 AM
Submitted by	Luna Ortiz Eduardo David
Submitter email	edluna@espe.edu.ec
Similarity	4%
Analysis address	edluna.espe@analysis.urkund.com

Sources included in the report

W	URL: http://ri-ng.uaq.mx/bitstream/123456789/1216/1/RI005083.pdf Fetched: 1/12/2021 7:28:30 PM	 4
W	URL: https://doi.org/10.36995/j.recyt.2019.32.010 Fetched: 4/14/2021 6:03:00 AM	 1
W	URL: http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/redug/50550/1/BINGQ-IQ-20P25.pdf Fetched: 1/8/2021 12:38:17 PM	 2
W	URL: http://dspace.ujaen.es/bitstream/10953/542/1/9788484398332.pdf Fetched: 4/14/2021 6:03:00 AM	 1
SA	PATRICIA_PORTERO_BARAHONA.pdf Document PATRICIA_PORTERO_BARAHONA.pdf (D47170075)	 4
W	URL: https://doi.org/10.1186/s13068-020-01701-3 Fetched: 4/14/2021 6:03:00 AM	 1
W	URL: https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/6041572.pdf Fetched: 4/14/2021 6:03:00 AM	 2
W	URL: https://doi.org/10.1186/s13068-020-01697-w Fetched: 4/14/2021 6:03:00 AM	 2
W	URL: https://cicy.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1003/676/1/PCER_M_Tesis_2 ... Fetched: 12/9/2019 8:28:47 PM	 1
W	URL: https://core.ac.uk/download/pdf/286337755.pdf Fetched: 9/3/2020 3:03:15 AM	 2
W	URL: https://www.jove.com/t/54246%253Flanguage%253DSpanish Fetched: 4/14/2021 6:03:00 AM	 1
W	URL: https://rodin.uca.es/xmlui/bitstream/handle/10498/23316/Fermentaci%C3%B3n%20de%20p ... Fetched: 7/21/2020 1:46:08 PM	 1

URL: <http://core.ac.uk/download/pdf/77274911.pdf>

1/44



Firmado electrónicamente por:
EDUARDO
DAVID LUNA



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE PETROQUÍMICA

RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA

Yo, **Collantes Orbea, Jeslyn Alejandra**, con cédula/cedulas de ciudadanía n°1719587352, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de Unidad de Integración Curricular: **"Análisis de las tecnologías para la conversión selectiva de la biomasa lignocelulósica de los desechos agroindustriales existentes en la provincia de Cotopaxi."** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos, y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Latacunga, 13 de abril de 2021

Collantes Orbea, Jeslyn Alejandra

C.C. 1719587352



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE PETROQUÍMICA

AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN

Yo **Collantes Orbea, Jeslyn Alejandra**, con cédula de ciudadanía n°1719587352, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de Unidad de Integración Curricular: "**Análisis de las tecnologías para la conversión selectiva de la biomasa lignocelulósica de los desechos agroindustriales existentes en la provincia de Cotopaxi.**" en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, 13 de abril de 2021

Collantes Orbea, Jeslyn Alejandra

C.C. 1719587352

DEDICATORIA

Con mucho cariño para Efraín y Gladys, mis amados padres, quienes impulsan mi vida, me apoyan incondicionalmente en todo momento y luchan por cada uno de sus hijos.

Este logro únicamente no es mío, es nuestro.

A mi mami Maruja, por su amor y siempre estar presente.

A Paola y Mauricio a pesar de las peleas tontas, que el amor y el apoyo de hermanos crezca conforme pasen los años.

Con todo mi amor para Anthony y Amara, mi pequeña familia. Su vida me motiva cada día a ser una buena compañera y madre.

AGRADECIMIENTO

A mis padres por el apoyo económico y moral para formarme profesionalmente. Su aliento a seguir cada fin de semana fue especial a lo largo de mi vida universitaria. Les agradezco por confiar plenamente en mí y ayudarme abrir las alas lejos de casa.

A Paola, mi hermana mayor, como suelo decirte. Agradezco por tu apoyo logístico en la realización de este documento, por siempre escucharme y no juzgarme. Te quiero mucho. Quiero agradecer a los docentes que me impartieron conocimientos a lo largo de la carrera. En especial a la Ing. Isabel Pazmiño, quien me hizo recordar lo maravillosa que es la ciencia de la química.

Al Dr. Román Rodríguez e Ing. David Luna por brindarme una bonita amistad, por el apoyo cuando fue necesario y en especial cuando me hicieron dar cuenta que tengo la capacidad de lograr todo lo que me proponga.

Andrea, aunque nuestros caminos se separaron por seguir lo que en verdad te gusta. Agradezco por tu amistad y compañía en esas largas y feas noches. Fer y Jany mis roomies, me alegra que llegamos iguales y nos vamos cumpliendo el cometido.

A todos quienes fueron mis compañeros de clase. Sobre todo, a todas las personas que compartíamos cada jueves. Gracias por esas soluciones alcohólicas y sinnúmero de bailes, estoy segura de que no fue tarde para disfrutar de la amistad que supieron brindarme cada uno de ustedes.

Marquito y gordo infinitas gracias, la vida me puso dos buenos amigos que están en las buenas y malas. Apoyándome y dándole mucho cariño a Amara.

Y no puedo dejar de agradecer a quien se convirtió en mi cable a tierra, Tony. Por tus palabras de aliento cada vez que salía de mi boca un no puedo o estoy agotada. Por tu amor y apoyo que siempre serán de gran importancia para lograr nuestros objetivos.

Tabla de contenidos

Carátula	1
Certificación.....	2
Reporte Urkund.....	3
Responsabilidad de autoría	4
Autorización de publicación.....	5
Dedicatoria	6
Agradecimiento	7
Tabla de contenidos.....	8
Índice de figuras.....	11
Índice de tablas.....	13
Resumen	15
Abstract	16
Generalidades.....	17
Antecedentes.....	17
Planteamiento del problema	19
Justificación e importancia	20
Objetivos.....	21
<i>Objetivo General</i>	21
<i>Objetivos específicos</i>	21
Hipótesis	21
Variables dependientes e Independientes.....	22
<i>Variables dependientes</i>	22
<i>Variables independientes</i>	22
Fundamentación Teórica	23
Biomasa	23
Biomasa lignocelulósica	23
<i>Celulosa</i>	25
<i>Hemicelulosa</i>	26
<i>Lignina</i>	27
Celulasas	28
Azúcares reductores.....	28
Sacarificación enzimática	29
Digestibilidad.....	29
Hidrólisis enzimática	29

Tecnologías de conversión selectiva para el procesamiento de biomasa.....	30
<i>Métodos de pretratamiento físico</i>	33
<i>Métodos de pretratamiento químico</i>	37
<i>Métodos de pretratamiento fisicoquímicos</i>	43
<i>Métodos de pretratamiento biológico</i>	46
Metodología	49
Metodología de la investigación.....	49
Tipos de investigación.....	49
<i>Investigación Documental</i>	49
<i>Investigación Descriptiva</i>	50
Diseño de la investigación	50
<i>Método bibliográfico</i>	50
<i>Método descriptivo</i>	51
Técnicas e instrumentos de recolección de información.....	52
Discusión de resultados	52
Resultados de la investigación.....	53
Pretratamiento de material lignocelulósico.....	53
<i>Objetivos de un pretratamiento</i>	54
<i>Factores que afectan la hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa</i>	55
<i>Productos generados durante la hidrólisis de la celulosa</i>	56
<i>Análisis de diferentes tipos de pretratamiento</i>	57
Pretratamiento para bagazo de caña de azúcar	60
<i>Composición y SEM de caña de azúcar</i>	63
<i>Selección de pretratamiento</i>	70
Pretratamiento para racimo vacío de fruta de palma africana	70
<i>Composición y SEM de racimo vacío de fruta de palma africana</i>	73
<i>Selección de pretratamiento</i>	82
Pretratamiento para raquis de banano	83
<i>Composición y SEM de raquis de banano</i>	86
<i>Selección de pretratamiento</i>	92
Pretratamiento para la cáscara de cacao.	93
<i>Composición y SEM de cáscara de cacao</i>	95
<i>Selección de pretratamiento</i>	101
Pretratamiento para aplicar industrialmente	101
Conclusiones y recomendaciones.....	104
Conclusiones.....	104

Recomendaciones	106
Bibliografía	107

Índice de figuras

Figura 1. Componentes presentes en la biomasa lignocelulósica.....	24
Figura 2. Estructura de la celulosa.....	26
Figura 3. Estructura de la hemicelulosa.....	27
Figura 4. Esquematación al aplicar un pretratamiento al material lignocelulósico.....	31
Figura 5. Tipos de pretratamiento.....	32
Figura 6. Representación esquemática de los cambios que se producen durante el pretratamiento y el tratamiento enzimático.....	54
Figura 7. Objetivos por cumplirse al realizar un método de pretratamiento.....	55
Figura 8. Compuestos generados durante la hidrólisis de la celulosa.....	56
Figura 9. Metodología para desarrollar el pretratamiento ácido-álcali.....	61
Figura 10. Metodología para desarrollar el pretratamiento alcalino.....	62
Figura 11. Metodología para desarrollar el pretratamiento ácido-álcali.....	63
Figura 12. Composiciones lignocelulósicas al pretratar bagazo de caña de azúcar.....	65
Figura 13. Porcentaje de aumento de celulosa al pretratar bagazo de caña de azúcar.....	66
Figura 14. Porcentaje reducción de hemicelulosa al pretratar bagazo de caña de azúcar.....	67
Figura 15. Porcentaje de reducción de lignina al pretratar bagazo de caña de azúcar.....	68
Figura 16. Morfología de la materia prima y la fracción sólida tras los procesos de pretratamiento de bagazo de caña de azúcar mediante análisis sem. Se observa al bagazo después de: a) pretratamiento ácido y alcalino combinado, b) pretratamiento alcalino, c) pretratamiento con peróxido y álcali; y e) materia prima.....	69
Figura 17. Metodología para desarrollar el pretratamiento con peróxido de hidrógeno alcalino.....	71
Figura 18. Metodología para desarrollar el pretratamiento con ácido oxálico asistido por microondas.....	72
Figura 19. Metodología para desarrollar el pretratamiento con explosión de vapor.....	73

Figura 20. <i>Composiciones lignocelulósicas al pretratar racimo vacío de palma africana.</i>	76
Figura 21. <i>Porcentaje de aumento de celulosa al pretratar racimo vacío de fruta de palma africana.</i>	78
Figura 22. <i>Representación gráfica del porcentaje reducción de hemicelulosa al pretratar racimo vacío de fruta de palma africana.</i>	79
Figura 23. <i>Porcentaje de reducción de lignina al pretratar racimo vacío de fruta de palma africana.</i>	79
Figura 24. <i>Análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM) de (a) tronco de palma aceitera en bruto, (b) fibras explotadas por vapor y (c) fibras tratadas con peróxido de hidrógeno alcalino.</i>	81
Figura 25. <i>Cambios de la superficie de la fibra de racimo vacío de palama africana. (a) sin tratar, (b) pretratada con ácido oxálico alcalino a 190°C.</i>	82
Figura 26. <i>Metodología para desarrollar el pretratamiento con álcali.</i>	84
Figura 27. <i>Metodología para desarrollar el pretratamiento ácido.</i>	85
Figura 28. <i>Metodología para desarrollar el pretratamiento con peróxido.</i>	86
Figura 29. <i>Composiciones lignocelulósicas al pretratar raquis de banano.</i>	88
Figura 30. <i>Representación gráfica del porcentaje de aumento de celulosa al pretratar raquis de banano.</i>	89
Figura 31. <i>Representación gráfica del porcentaje reducción de hemicelulosa al pretratar raquis de banano.</i>	90
Figura 32. <i>Representación gráfica del porcentaje de reducción de lignina al pretratar raquis de banano.</i>	91
Figura 33. <i>Análisis de microscopia electrónica de barrido (sem) de (a y b) raquis de banano si tratar, (c) fibras tratadas con ácido sulfúrico y (d) fibras tratadas con peróxido de hidrógeno</i>	92
Figura 34. <i>Metodología para desarrollar el pretratamiento físico a la cáscara de cacao.</i>	94

Figura 35. <i>Metodología para el pretratamiento con ácido a la cáscara de cacao.</i>	94
Figura 36. <i>Metodología para desarrollar el pretratamiento básico a la cáscara de cacao.</i>	95
Figura 37. <i>Representación gráfica de las composiciones lignocelulósicas al pretratar cáscara de cacao.</i>	97
Figura 38. <i>Representación del porcentaje de aumento de celulosa al pretratar cáscara de cacao.</i>	98
Figura 39. <i>Representación gráfica del porcentaje reducción de hemicelulosa al pretratar cáscara de cacao.</i>	99
Figura 40. <i>Porcentaje de reducción de lignina al pretratar cáscara de cacao.</i>	100
Figura 41. <i>Análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM) de (a) cáscara de cacao sin tratar, (b) fibras tratadas con peróxido de hidrógeno y (c) fibras tratadas con ácido sulfúrico.</i>	101

Índice de tablas

Tabla 1. <i>Composición de varias masas lignocelulósicas presentes en la naturaleza.</i>	25
Tabla 2. <i>Comparación entre pretratamientos físicos.</i>	34
Tabla 3. <i>Comparación entre pretratamientos químicos.</i>	37
Tabla 4. <i>Comparación entre pretratamientos fisicoquímicos.</i>	43
Tabla 5. <i>Ventajas y desventajas del pretratamiento biológico.</i>	48
Tabla 6. <i>Análisis comparativo de varios pretratamientos.</i>	58
Tabla 7. <i>Fracción sólida de biomasa</i>	63
Tabla 8. <i>Composición de la materia prima y fracción sólida del bagazo pretratado</i>	64
Tabla 9. <i>Composición de la materia prima y fracción sólida de racimo vacío de fruta de palma africana (base seca)</i>	74
Tabla 10. <i>Composición de la materia prima y fracción sólida de racimo vacío de fruta de palma africana (base seca)</i>	75
Tabla 11. <i>Composición de la materia prima y fracción sólida de raquis de banano</i>	87
Tabla 12. <i>Composición de la materia prima y fracción sólida de raquis de banano</i>	96
Tabla 13. <i>Dimensionamiento para horno rotatorio.</i>	103

Resumen

Los biocombustibles provenientes de biomasa agroindustrial se plantean como una alternativa de solución a la demanda energética, ya que, al encontrar los procesos adecuados y óptimos que modifiquen la matriz de lignocelulosa permiten que esta alternativa sea más accesible. Se desarrolló una investigación bibliográfica de los pretratamientos que se pueden aplicar a los desechos lignocelulósicos con mayor afluencia de la provincia de Cotopaxi como son el bagazo de caña de azúcar, racimo vacío de palma africana, raquis de banano y cáscara de cacao. Se determinó la importancia de la aplicación de pretratamientos a las materias primas, pues brindan beneficios en los rendimientos de los productos finales deseados. Para cada desecho se realizó un análisis del porcentaje de aumento de celulosa y del porcentaje de reducción de hemicelulosa y lignina antes y después de aplicar un proceso de pretratamiento. Se observó la morfología de las muestras por SEM. Se determinó que el pretratamiento alcalino es el que presenta mejores resultados en comparación con los demás procesos estudiados para realizarse en un laboratorio. A escala industrial para la producción de químicos y biocombustibles se utilizan procesos termoquímicos, siendo la gasificación uno de ellos. De manera que, el secado es el pretratamiento sugerido. Lo que se desea obtener con el pretratamiento de secado es deshidratar la biomasa más no romper su estructura para aprovechar al máximo los componentes.

Palabras clave:

- **PRETRATAMIENTO**
- **LIGNOCELULOSA**
- **GASIFICACIÓN**

Abstract

Biofuels from agro-industrial biomass are proposed as a solution alternative to energy demand, as finding the right and optimal processes that modify the lignocellulose matrix make this alternative more accessible. A bibliographic research was developed on the pretreatment that can be applied to lignocellulosic wastes with the greatest influx of Cotopaxi province such as sugarcane bagasse, empty African palm cluster, banana rachis and cocoa peel. The pretreated processes were studied both at laboratory and industrial level. In addition, the importance of pretreated to raw materials was determined as they provide benefits in the yields of the desired end products. For each waste, an analysis was performed of the percentage of cellulose increase and the percentage reduction of hemicellulose and lignin before and after a pretreatment process was applied. In turn, SEM sample morphology was observed to compare behavior when applying a pretreatment process or not. The four wastes were studied and compared to the application of alkalis, acids, hydrogen peroxide, steam explosion, among others. Alkaline pretreatment was found to have the best results compared to the other processes studied for laboratory. Thermochemical processes are used on an industrial scale for the production of chemicals and biofuels, with gasification being one of them. This type of procedure takes advantage of the components of the raw material. So, drying is the suggested pretreatment. What you want to obtain with pretreated drying is to dehydrate the biomass no longer break its structure to make the most of the components.

Keywords:

- **PRETREATMENT**
- **LIGNOCELLULOSE**
- **GASIFICATION**

CAPÍTULO I

1. Generalidades

1.1 Antecedentes

En los últimos años el uso de biomasa tuvo un incremento significativo, aplicados en tres aspectos importantes como son: creación de energía, productos químicos y generación de biocombustibles, permitiendo así que el uso de biomasa lignocelulósica se convierta en un tema clave para el desarrollo sostenible, visto que los recursos biológicos en cuestión son renovables y con emisiones en CO₂ mucho menores, lo que no ocurre con los combustibles fósiles. Además, los productos de base lignocelulósica pueden tener propiedades únicas en comparación con los productos derivados de hidrocarburos, por ejemplo, biodegradabilidad y biocompatibilidad (Gallezot, 2007). “The Biomass Program” (US) e “Implementation Action Plan 2006 of SUSCHEM” (Europa), son programas que promueven el aprovechamiento de materias renovables, no solamente en la producción de combustibles, sino también de otros productos químicos.

No obstante, la biomasa lignocelulósica renovable generada a través de un proceso biológico tiene el gran potencial de saciar las crecientes demandas de energía, pero existen desafíos asociados con su complejidad estructural. La biomasa lignocelulósica proveniente de residuos agroindustriales son una versátil fuente de hexosas y pentosas gracias a su alto contenido de celulosa y hemicelulosa. Es por esto que se requiere encontrar un proceso que permita lograr la transformación de esta materia prima y así poder obtener los polímeros (celulosa, lignina y hemicelulosa). Por tal razón, al existir un alto contenido de lignina, la cual impide la separación de los polisacáridos para su posterior hidrólisis, es necesario emplear tratamientos físicos, químicos, biológicos o a su vez la combinación de los ya mencionados, para de esta manera lograr la separación de los polímeros requeridos, considerando que no

se requiere generar reacciones secundarias de estos azúcares en productos no deseados (Cortes, 2014).

El pretratamiento presenta altos costos en el proceso para la conversión de biomasa lignocelulósica a azúcares fermentables, el cual posee un gran potencial en la eficiencia de todo el proceso en general. El pretratamiento es un importante factor de coste de la conversión de lignocelulosa en biocombustible, pues el procedimiento altera la red de la pared celular del desecho agroindustrial y separa parcialmente los principales componentes del polímero. Sin embargo, no es tan fácil de seleccionarlo debido a que esta etapa debe ser escogida en función de la composición de material lignocelulósico presente en el desecho y debe cumplir con varios requisitos para considerarse eficiente (Reales et al., 2016).

La combinación de hemicelulosa y lignina proporciona una capa protectora alrededor de la celulosa, que debe modificarse o eliminarse antes de que pueda ocurrir una hidrólisis eficaz de la celulosa, y la estructura cristalina de la celulosa la hace altamente insoluble y resistente al ataque. Por tal motivo, el proceso de pretratamiento posee ventajas y desventajas. Entre los procesos de pretratamiento ya estudiados, el químico da como resultado un rápido y buen rendimiento de azúcar después de la hidrólisis. El pretratamiento biológico tiene buenos resultados, pero la tasa de conversión es mucho más lenta y el precio de las enzimas hacen que el proceso no sea factible. Además de la radiación, otros procesos de pretratamiento físico exigen un aporte de alta energía para que esta fase sea exitosa (Sasmal & Mohanty, 2018).

Con el fin de aprovechar los residuos generados por empresas agroindustriales, se seleccionan desechos orgánicos (broccoli, bagazo de caña de azúcar, tallos de flores, etc.) de las que generan mayor volumen de residuos en la provincia de Cotopaxi. Por razones antes mencionada es importante encontrar tecnologías de pretratamiento para separar las características recalcitrantes de la biomasa lignocelulósica, una vez que se determine un

proceso eficaz y factible se podrá continuar con el desarrollo de tecnologías de una biorrefinería para la obtención de biocombustibles y productos químicos de valor agregado.

1.2 Planteamiento del problema

La investigación y el desarrollo de biorrefinerías se ha convertido en un esfuerzo casi global en respuesta a una variedad de factores, que incluyen la seguridad energética, el desarrollo rural y preocupaciones ambientales. Un informe de Policymakers in the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) reporta que “La influencia humana en el sistema climático es clara. Esto es evidente por las crecientes concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera, el forzamiento radiactivo, el calentamiento observado y la compresión del sistema climático”. Estos hallazgos añaden urgencia a la necesidad de desarrollar tecnologías de biorrefinación viables y sostenibles que maximicen los rendimientos de combustibles renovables, materiales químicos y bioenergía (Stocker, 2013).

Tomando en cuenta que las materias primas que se utilizan para producir combustibles de primera generación no son sostenibles, se ha iniciado a nivel mundial la investigación hacia los combustibles de segunda generación, que pueden obtenerse a partir de fuentes no alimentarias como residuos agrícolas. Pero existe un gran inconveniente con el material lignocelulósico de los desechos agroindustriales, pues su contenido varía, por ende, se considera importante aplicar un pretratamiento a los residuos de brócoli, caña de azúcar, tallos de flores siendo estos los que poseen mayor porcentaje de generación de desechos agroindustriales en la provincia de Cotopaxi.

Un pretratamiento ideal es aquel que permite el fácil fraccionamiento y recuperación de las fracciones de lignina, hemicelulosa y celulosa mientras proporciona un componente celulósico que pueda hidrolizarse fácilmente. Sin embargo, la lignina es difícil de disociar de la fracción celulósica (Ragauskas et al., 2014).

Existen diversos estudios en los últimos años de los tipos de pretratamientos más utilizados para separar materias primas lignocelulósicas, los cuales muestran resultados prometedores con respecto a la eficiencia del material. Es por ello, que resulta importante encontrar un pretratamiento adecuado para obtener un mayor rendimiento en la obtención de biocombustibles y productos químicos.

1.3 Justificación e importancia

Según (Riera et al., 2018) la agroindustria ecuatoriana representa un sector de participación importante para la economía. Su funcionamiento genera residuos que, por su composición y posibilidad de procesamiento, se convierte en un material de interés para ser aprovechado como materia prima en la elaboración de biocombustibles y productos químicos de valor agregado. Se estima que en 2018 anualmente la agroindustria del país generó cerca de 2200 millones de kilogramos, los cuales en su mayoría están compuestos por almidón o recursos lignocelulósicos, que con transformaciones físicas, químicas o biológicas, pueden emplearse como materia prima en una biorrefinería.

Se debe tener en cuenta que las tecnologías de pretratamiento ya investigadas no permiten obtener conversión del 100% de biomasa a azúcares monoméricos, pues dichas tecnologías presentan pérdidas de biomasa, lo cual afecta al rendimiento final. Aunque el pretratamiento de biomasa lignocelulósica con la combinación de dos o más procesos de pretratamiento ha mostrado resultados prometedores, todavía se cree que existe la necesidad de una investigación exhaustiva en esta área para que se desarrolle un nuevo pretratamiento eficiente o se mejore un proceso existente para dar resultados prometedores (Maurya et al., 2015).

Es por ello que este proyecto tiene la finalidad de realizar una búsqueda bibliográfica de las tecnologías de pretratamientos para la biomasa lignocelulósica con mayor producción en la provincia de Cotopaxi y de esta manera poder elegir una opción eficiente para el

desarrollo del estudio de una biorrefinería de donde se pueda obtener biocombustibles y productos químicos.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

Analizar las tecnologías para la conversión selectiva de la biomasa lignocelulósica de los desechos agroindustriales existentes en la provincia de Cotopaxi para seleccionar un pretratamiento adecuado, el cual maximice la producción de biocombustibles y productos químicos de valor agregado.

1.4.2 Objetivos específicos

- Determinar la influencia de los procesos de pretratamiento de la biomasa lignocelulósica presente en los desechos agroindustriales para elaborar productos químicos y biocombustibles mediante una investigación bibliográfica.
- Identificar métodos de pretratamiento de biomasa tanto físicos, químicos, fisicoquímicos y biológicos, para identificar de manera bibliográfica cual es el método con mayor viabilidad y eficiencia que podría llevarse a cabo en los laboratorios de Petroquímica.
- Proponer un pretratamiento de biomasa lignocelulósica de los desechos agroindustriales de la provincia de Cotopaxi para desarrollar el diseño de una biorrefinería.

1.5 Hipótesis

Las tecnologías de pretratamiento de biomasa lignocelulósica de los desechos agroindustriales permitirán una fragmentación de los componentes lignocelulósicos, proporcionando un producto de biomasa con polisacáridos altamente reactivos para la producción de biocombustibles y productos químicos.

1.6. Variables dependientes e Independientes

1.6.1. Variables dependientes

Desecho industrial, características físicas y químicas para el proceso de fragmentación de material lignocelulósico y formación de inhibidores.

1.6.2. Variables independientes

Tecnologías para la conservación de material lignocelulósico.

CAPÍTULO II

2. Fundamentación teórica

2.1. Biomasa

La biomasa es la materia prima a base de carbono obtenida de organismos vivos como plantas, animales y microorganismos. De tal manera que proporciona una fuente de energía renovable. Existen distintos tipos: las biomásas agrícolas (residuos de las cosechas), biomásas forestales (residuos procedentes de limpiezas de bosques, los restos de podas), biomásas ganaderas (residuos del ganado como los estiércoles) y biomásas industriales (residuos orgánicos procedentes de la industria alimentaria como las fábricas de aceite de oliva o las conservas). La bioenergía se da cuando se genera electricidad, calefacción o biocombustibles a partir de la transformación de las biomásas (Chandra et al., 2016).

2.2. Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica constituye la mayor fuente de material orgánico renovable en el planeta. Este tipo de biomasa incluye residuos forestales (astillas y aserrín), agroindustriales (rastreo de maíz, paja de arroz, bagazo de caña de azúcar, granos usados de cervecería, etc.), materiales leñosos (ramas, cortezas, troncos de madera, así como desechos de fábricas de papel) y de sólidos urbanos (Mussatto & Dragone, 2016).

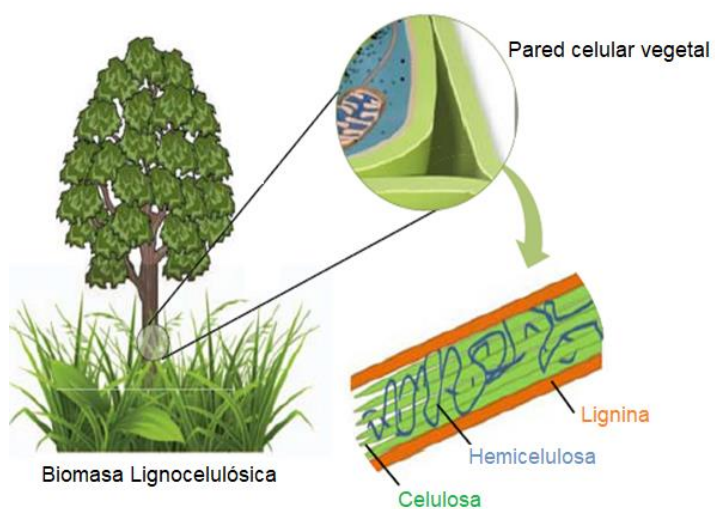
George et al. (2015) señalan que: “La biomasa lignocelulósica presenta una serie de ventajas como, el bajo costo, abundancia de suministros, la no competencia con el grano como alimento, en comparación con la biomasa de primera generación (alimentos, derivados de almidón)”.

La lignocelulosa es un compuesto natural de características recalcitrantes, pues posee básicamente celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa y la hemicelulosa están enredadas y rodeadas por la lignina (Figura 1). Su contenido varía de acuerdo con las fuentes

y de los tipos de plantas, en peso seco suele estar compuesto en promedio de un 35-50% de celulosa, un 20-35% de hemicelulosa y un 10-25% de lignina (Bajpai, 2016).

Figura 1.

Componentes presentes en la biomasa lignocelulósica.



Nota. La imagen indica los tres componentes existentes en materiales lignocelulósicos y cómo interactúan entre sí de manera gráfica. Adaptado de *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery* (p. 4), por Mussatto & Dragone, 2016, Elsevier Inc.

Tabla 1.

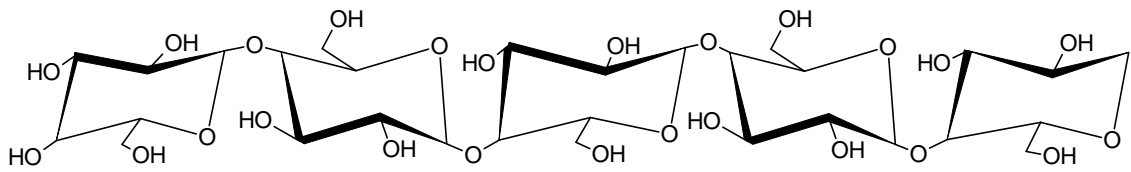
Composición de varias masas lignocelulósicas presentes en la naturaleza.

Biomasa	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)	Ceniza (%)
Bagazo de caña de azúcar	38-48	19-24	23-32	1.5-5
Tallo de maíz	39-47	26-31	3-5	12-16
Cáscara de arroz	31.3	24.3	14.3	23.5
Paja de arroz	28-36	23-28	12-14	14-20
Paja de trigo	33-38	26-32	17-19	6-8
Cáscara de maní	35.7	18.7	30.2	5.9
Cáscara de coco	29.7	NA	44	0.5
Restos de maíz	38-40	28	7-21	3.6-7.0
Residuos de algodón	80-95	5-20	-	-
Maderas blandas	45-50	25-35	25-35	NA
Maderas duras	40-55	24-40	18-25	NA
Algas (verdes)	20-40	20-50	NA	NA

Nota: NA: No disponible. La composición está representada en porcentaje de peso sobre el peso seco de las muestras.

2.2.1. Celulosa

El componente principal de la lignocelulosa, la celulosa, es un homopolisacárido compuesto de una cadena lineal que contiene unidades D-glucosa ($C_6H_{12}O_6$) ligadas entre sí a enlaces β -1,4 con un grado de polimerización que oscila entre 5000 y 10 000 (Crocker & Andrews, 2010). Los enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares en la estructura de la celulosa conducen a la formación de una red rígida de microfibrilla que se unen para constituir fibrillas y posteriormente formar fibras de celulosa. Dando así a las moléculas de celulosa una estructura cristalina o amorfa. Las regiones cristalinas son más difíciles de hidrolizar que las regiones amorfas, pues, dificultan la degradación enzimática o química de la celulosa volviéndola insoluble en la mayoría de los disolventes (S. Sun et al., 2016).

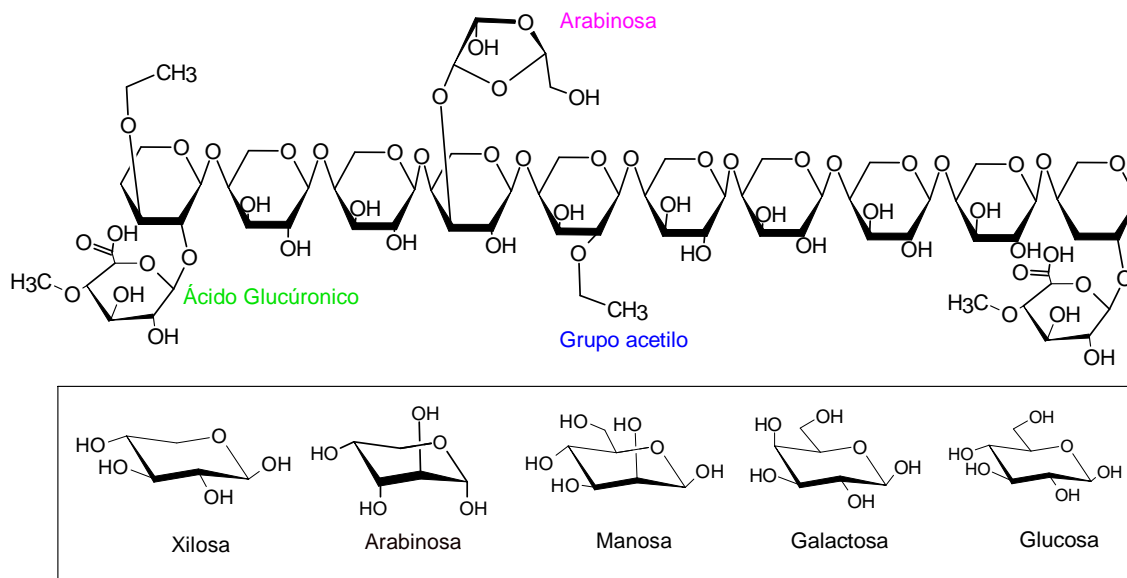
Figura 2.*Estructura de la celulosa.*

2.2.2. Hemicelulosa

La hemicelulosa constituye de un grupo de polisacáridos heterogéneos complejos compuestos por pentosas (xilosa y arabinosa), hexosas (glucosa, manosa y galactosa), y algunos ácidos, con un grado de polimerización de hasta 200. Se unen a las microfibrillas de celulosa mediante enlaces hidrógeno y a la lignina mediante enlaces covalentes. Con respecto a la celulosa, la cristalinidad y grado de polimerización son las características que se diferencian. Estructuras variables y amorfas presentan las hemicelulosas las cuales están formadas por cadenas cortas a lo largo de una cadena principal que se puede degradar fácilmente mediante hidrólisis enzimática o tratamientos químicos. La cadena troncal de polímeros en hemicelulosas generalmente se compone de D-xilosa (alrededor del 90%) y L-arabinosa (casi el 10%) (F. Xu, 2010).

Figura 3.

Estructura de la hemicelulosa.



Nota. En la estructura de la hemicelulosa, a simple vista se puede observar que tiene más grupos funcionales en comparación a la de celulosa. Lo que hace es ella una estructura más compleja.

2.2.3. Lignina

La lignina, el polímero aromático más abundante en la naturaleza es aquel que proporciona integridad estructural a la planta. Aparte de los polisacáridos, es una familia de polímeros no carbohidratados ramificados. Según el concepto ampliamente aceptado, se puede definir como un material amorfo de unidades fenilpropanoides (alcohol coniferílico, alcohol sinapílico y alcohol p-cumarílico) interconectados por enlaces β -O-4-aryl éter y enlaces C-C resistentes. Los monómeros correspondientes de las unidades fenilpropanoides se han identificado como guaiacilo (G), siringilo (S) y p-hidroxifelino (H) (Mussatto & Dragone, 2016). La lignina esta agrupada con la hemicelulosa y celulosa por enlaces éster, éter y glicosídicos. La molécula de lignina encierra los dos polisacáridos, lo que dificulta su acceso (Furukawa, 2013).

2.3. Celulasas

La celulasa se refiere a un tipo de enzimas que actúan como catalizadores en la hidrólisis de la celulosa, es decir, las fibrillas de celulosa pueden descomponerse en moléculas de azúcares simples (glucosa). Estas enzimas son producidas principalmente por hongos, bacterias y protozoos. Algunas celulasas también son producidas por plantas y animales; la reacción de descomposición sucede a temperatura corporal en el estómago de rumiantes como vacas y ovejas, donde las enzimas son producidas por bacterias intestinales. Los materiales lignocelulósicos pueden hidrolizarse enzimáticamente de manera similar en condiciones relativamente suaves (Mosier, Hendrickson, et al., 2005).

Y. Chen et al. (2020), informan que: En la hidrólisis de la celulosa interceden al menos tres grandes grupos de celulasas: las endogluconasas, actúan en regiones de baja cristalinidad en la fibra de celulosa creando extremos de cadena libres; las exogluconasas, degradan la molécula aún más eliminando unidades de celobiosa de los extremos de cadena libres y las β -glucosidasas, hidrolizan la celobiosa para producir glucosa.

2.4. Azúcares reductores

Son aquellos carbohidratos que no pueden ser hidrolizados a moléculas más pequeñas, También llamados azúcares simples o monosacáridos. D-Ribosa, D-Glucosa, D-Fructosa son ejemplos de azúcares reductores. Estos azúcares presentan un carbono libre en su estructura, y que a través de este pueden reaccionar como reductores que actuarán como oxidantes. El sufijo -osa se emplea en la nomenclatura sistemática de los carbohidratos para designar un azúcar reductor, que es un azúcar que tiene un grupo aldehído o un grupo α -hidroxiketona (McMurry, 2012).

2.5. Sacarificación enzimática

La sacarificación enzimática tiene lugar al realizar un pretratamiento a la biomasa lignocelulósica, pues, este proceso ayuda a potenciar la disponibilidad de celulosa, la cual se encuentra entre capas de hemicelulosa y lignina. Diferentes celulasas y hemicelulasas ejercen sobre los componentes de celulosa y hemicelulosa liberados de la biomasa y los convierten en glucosa y xilosa, respectivamente (González González, 2010).

2.6. Digestibilidad

La digestibilidad de la lignocelulosa se puede mejorar significativamente cuando los poros del sustrato son lo suficientemente grandes para acomodar componentes enzimáticos tanto grandes como pequeños para mantener la acción sinérgica del sistema enzimático de celulasa.

2.7. Hidrólisis enzimática

En el proceso de hidrólisis, los azúcares se liberan rompiendo las cadenas de carbohidratos antes de someterlos a fermentación para la producción de biocombustibles y productos químicos (Arismendy et al., 2019).

Algunos factores que afectan la hidrólisis son: la porosidad de los materiales de biomasa lignocelulósica, la cristalinidad de la fibra de celulosa. El contenido de lignina y hemicelulosa dificulta la accesibilidad de las enzimas celulasa y los ácidos a la celulosa, reduciendo así la eficiencia del proceso de hidrólisis. Por tal razón es necesario un pretratamiento para poder cambiar el tamaño, la estructura de la biomasa, además de su composición química, de modo que la hidrólisis de la fracción de carbohidratos a azúcares monoméricos se pueda obtener rápidamente y con mayores rendimientos (Elumalai et al., 2018).

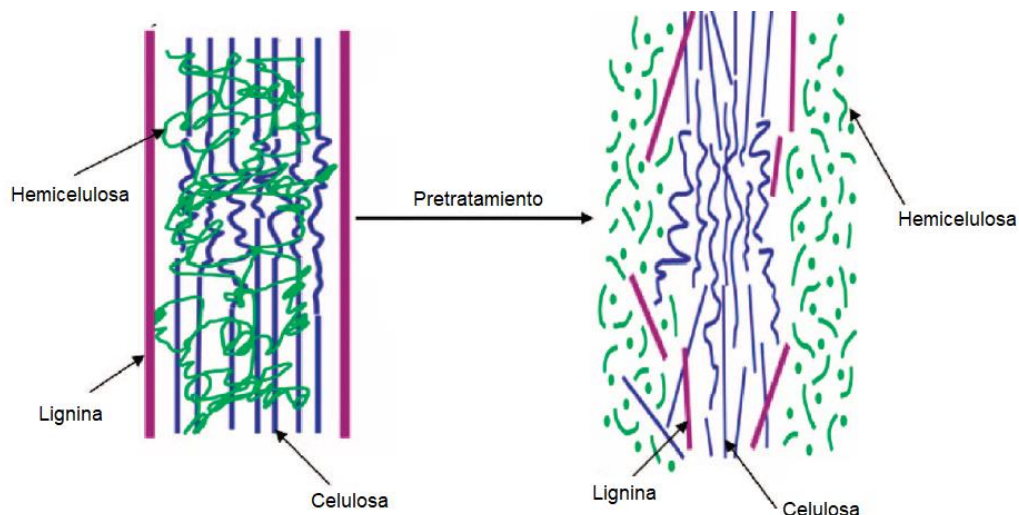
La hidrólisis enzimática puede separarse por dos etapas. La etapa de hidrólisis primaria involucra la acción de las endoglucanasas y exoglucanasas en la superficie del sustrato sólido, lo que da como resultado la liberación de oligosacáridos (hasta 6 unidades de glucosa en la cadena) en la fase líquida. La etapa de hidrólisis secundaria incluye la hidrólisis posterior de los oligosacáridos a celobiosa y glucosa. La accesibilidad de la celulosa a la hidrólisis enzimática depende de la eliminación del xilano de la lignocelulosa mediante el uso de xilanasas (Da Silva et al., 2020).

2.8. Tecnologías de conversión selectiva para el procesamiento de biomasa

Es necesario incorporar un paso adicional para acelerar el proceso de hidrólisis, este proceso es conocido como pretratamiento. El proceso de pretratamiento desintegra rápidamente las lignocelulosas en sus componentes: celulosa, hemicelulosa y lignina. La figura 5 muestra esquemáticamente el proceso de pretratamiento en el material lignocelulósico. De modo que, el principal paso hacia la producción de biocombustibles y productos químicos de valor agregado es el pretratamiento. Este paso facilita el proceso de hidrólisis enzimática al alterar las características estructurales como el aumento de la superficie y la porosidad de las biomásas lignocelulósicas (Putro et al., 2016).

Figura 4.

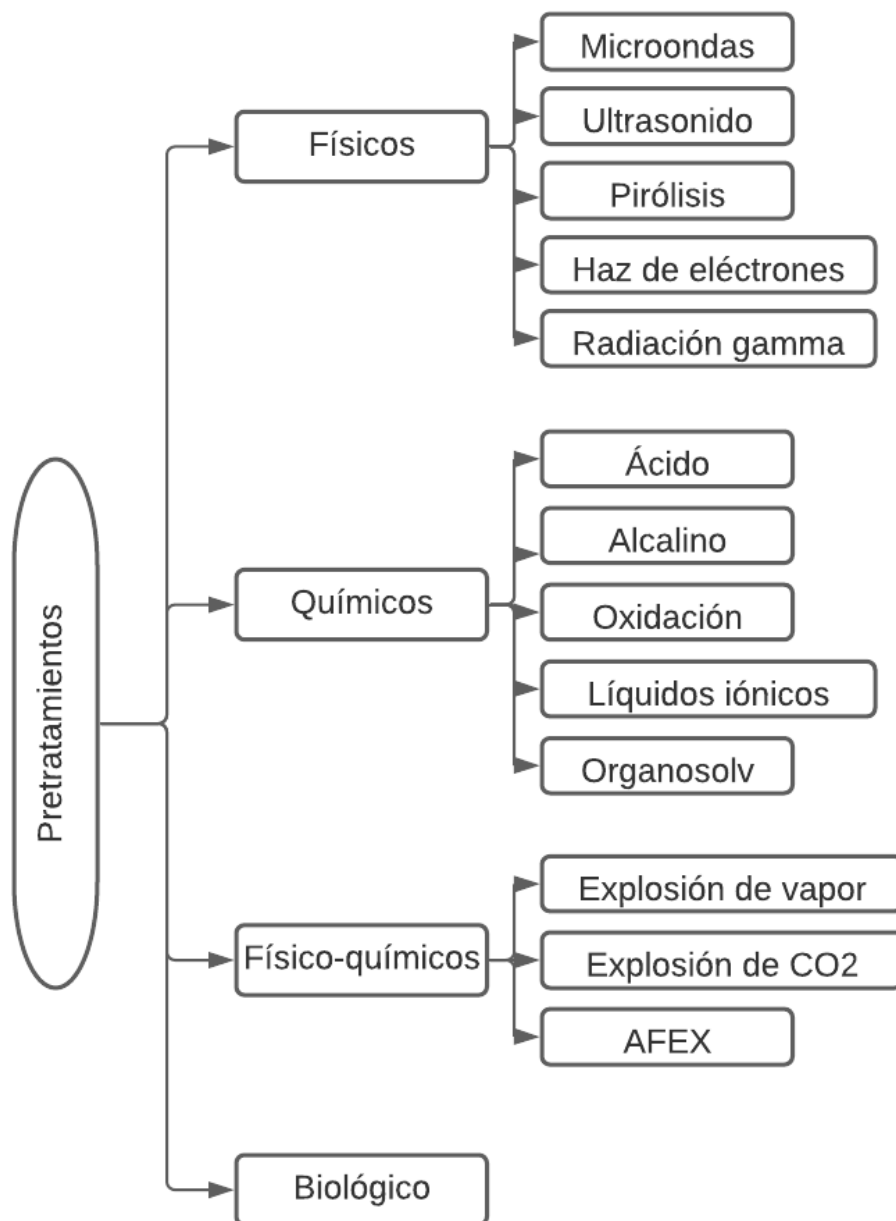
Esquematación al aplicar un pretratamiento al material lignocelulósico.



Debido a la compleja estructura de la biomasa lignocelulósica, la tecnología de conversión de materiales lignocelulósicos en energía es costosa e ineficaz. Además, las composiciones pueden variar de acuerdo con el tipo de biomasa lignocelulosas, por lo que se considera necesario comprender la estructura para diseñar un pretratamiento adecuado, que pueda mejorar la efectividad de la materia prima de segunda generación y reducir costos. El pretratamiento es crucial en la conversión de energía, puesto que proporciona la separación o solubilización de los componentes complejos de lignocelulosa. La elección del pretratamiento debe considerar la compatibilidad de materias primas, enzimas y organismos. Como se puede observar en la figura 6, este proceso generalmente se puede clasificar en métodos físicos, químicos, físico químicos, biológicos y sus combinaciones (Jönsson & Martín, 2016).

Figura 5.

Tipos de pretratamiento.



2.8.1. Métodos de pretratamiento físico

Para pretratar residuos lignocelulósicos existen diversos métodos físicos como astillado, molienda, fresado, congelación y radiación que tienen por objetivo facilitar la hidrólisis enzimática. Estos métodos reducen el tamaño de las partículas y aumentan el área superficial de los materiales lignocelulósicos. Varios de estos métodos de pretratamiento no son efectivos. En la mayoría de los casos, el consumo de energía es muy alto, incluso puede ser superior al contenido teórico de energía que está disponible en la biomasa. Además, diferentes factores, como los altos costos de procesamiento y operación, y la corrosión de los instrumentos son algunos de los inconvenientes de este tipo de pretratamiento. Estudios demuestran que los cambios estructurales de lignocelulosa con un único pretratamiento físico son insuficientes para la producción de biocombustibles. Por tal motivo, se utilizan en combinación con algunos otros pretratamientos (Dahunsi, 2019).

De acuerdo con Roy et al. (2020), uno de los pretratamientos físicos es el astillado, que se realiza generalmente durante la recolección de biomasa. La molienda y el fresado de bolas se realizan para disminuir la cristalinidad. Lograr un polímero de menor peso molecular y una menor cristalinidad del material ayudan a la digestibilidad enzimática. En las últimas décadas, los científicos han mostrado algunas ventajas de los métodos de pretratamientos físicos, como que pueden aumentar la producción de biocombustibles entre un 5% y 25%.

La tabla 2 contiene ventajas y desventajas de los métodos de pretratamiento mecánicos más utilizados.

Tabla 2.

Comparación entre pretratamientos físicos.

Método de pretratamiento	Ventajas	Desventajas
Astillado mecánico	Reducir el tamaño de las partículas y la cristalinidad de la celulosa.	No puede eliminar la lignina y las hemicelulosas. Alta energía.
Microondas	Operación simple, energéticamente eficiente, poco tiempo.	Alto costo.
Ultrasonido	Mejor accesibilidad y reactividad de la celulosa.	Negativo a la hidrólisis enzimática.
Haz de electrones	Reducir el grado de polimerización de la celulosa.	Alto costo.
Pirólisis de alta temperatura	Descomponer la celulosa rápidamente.	Consumo alto de energía, productividad baja.

a. Pretratamiento con microondas

Al utilizar microondas para un pretratamiento de biomasa lignocelulósica se ocupa por lo general energía de radiación entre 300 a 700 W/m³. En consecuencia, a la acción de las microondas, el agua intermolecular se evapora y los enlaces de hidrógeno se rompen. Así pues, disminuye la estabilidad de las moléculas de lignocelulosa. Por otra parte, debe tomarse en cuenta que la celulosa es bastante insensible a la radiación de microondas en comparación con las moléculas de agua. Al mismo tiempo, la disminución de tamaño de los cristales de celulosa es proporcional a la eficiencia de la hidrólisis de biomasa. Al aplicar el método de radiación de microondas previo a la hidrólisis química del material lignocelulósico hace que el contenido de celulosa alcance aproximadamente el 56% en el hidrolizado. El contenido de azúcares reductores en hidrolizados puede llegar a aumentarse cuatro veces cuando se utilizan microondas, utilizando 400W de energía con un tiempo 20 minutos de radiación junto con un pretratamiento alcalino o ácido (1%, 2%, 3% de hidróxido de sodio o ácido sulfúrico) (Nomanbhay et al., 2013).

Moretti et al. (2014) determinaron que: el pretratamiento con microondas y glicerol es una nueva alternativa a la separación de la estructura de lignocelulosa. Al aplicar microondas durante el pretratamiento de la biomasa lignocelulósica que se encuentra en una solución alcalina da como resultado el incremento del grado de deslignificación en un 12-13% para los desechos de maíz y arroz. Los resultados de la irradiación con microondas de bagazo de caña de azúcar por 5 minutos con agua destilada, ácido fosfórico (pH 3) y glicerol (10%) indican que 5.4 y 11.3% p/p de las fracciones de lignina y xilano se degradan. Asimismo, al tratar con irradiación de microondas y glicerol el bagazo de caña de azúcar por un tiempo de 24 horas de incubación se obtuvieron mayores rendimientos en la hidrólisis enzimática de hemicelulosa y celulosa con un 22.4% y 40.2% p/p, respectivamente.

b. Pretratamiento de ultrasonidos

Al aplicar ultrasonidos como método de pretratamiento de biomasa tiene como consecuencia la disminución del tiempo de fermentación a causa de la desintegración de las estructuras lignocelulósica. La selección de la frecuencia de oscilación, la temperatura y el tiempo del proceso son parámetros para determinar la eficiencia del pretratamiento, así como el tipo de material a ser tratado. Comúnmente se emplea una frecuencia de 20 a 40 kHz y con estas magnitudes se logra romper los enlaces de hidrogeno internos del biopolímero. La biomasa consecuentemente sufre aflojamiento, hinchamiento y la ruptura de las fibras de la celulosa. Los mejores resultados de deslignificación fueron observados para una frecuencia de sonicación de 40kHz, con respecto a la biomasa fragmentada (Bussemaker et al., 2013).

c. Pretratamiento de pirólisis a alta temperatura

La descomposición termoquímica de la biomasa lignocelulósica se puede obtener al aplicar pirólisis. La desintegración comienza a una temperatura de aproximadamente 200°C. La gasificación intensiva junto con la carbonatación de celulosa se produce a una

temperatura de 300°C. Se forman carbono y gases pirolíticos, incluidos el hidrógeno y el monóxido de carbono, como consecuencia de la pirólisis. Este pretratamiento no se aplica ampliamente para la producción de hidrógeno, no obstante, se utiliza para la obtención de gas de síntesis y bioaceite (Karimi et al., 2006).

d. Pretratamiento aplicando haces de electrones o radiación gamma

Los haces de electrones y la radiación gamma incitan la ruptura de los enlaces 1,4-glicosídicos y provocan un aumento del área específica de la biomasa lignocelulósica, al mismo tiempo un descenso en el grado de cristalinidad. Toda la energía de los electrones se deposita en capas de material relativamente delgadas debido a que el haz de electrones tiene poca penetración. Lo que no ocurre con la radiación gamma, que es muy penetrante en comparación al haz de electrones. De modo que, puede aplicarse a materiales relativamente gruesos. El pretratamiento con radiación gamma tiene como consecuencia la degradación de la biomasa, superando la recalcitrancia de la biomasa, así como el aumento de la solubilidad y disminución la resistencia mecánica. La composición y el grado de fragmentación de la biomasa dependerán los efectos antes mencionados. La radiación gamma no puede ser utilizado como un método de pretratamiento industrial, debido a los altos costos y problemas ambientales que pueden llegar a causar (Wiafe-Kwagyan & Kortei, 2014). Al emplear el procesamiento por haz de electrones para el pretratamiento de bagazo de caña de azúcar da como resultado un aumento del rendimiento de conversión de celulosa en glucosa del 8% al 12% después de 24 horas y al 15% después de 48 horas. El procesamiento de haz de electrones seguido de tratamiento térmico (60 min a 180°C) aumentó el rendimiento de la hidrólisis enzimática de celulosa, alcanzando el 71.55%. Las hemicelulosas se hidrolizaron totalmente después de este proceso (Duarte et al., 2012).

2.8.2. Métodos de pretratamiento químico

Una variedad de diferentes pretratamientos químicos son utilizados para el fraccionamiento de biomasa lignocelulósica. Estos incluyen pretratamientos con ácido, bases, organosolv, oxidación, líquidos iónicos, entre otros. Estos enfoques de pretratamiento han demostrado ser eficientes en una amplia gama de materias primas de biomasa, aunque las maderas blandas suelen producir menores rendimientos de azúcar. En los siguientes párrafos se detallarán los avances recientes con estos métodos de pretratamiento.

Tabla 3.

Comparación entre pretratamientos químicos.

Método de pretratamiento	Ventajas	Desventajas
Ácido concentrado	Alta conversión de azúcar.	Altamente tóxico, corrosivo, alto costo.
Ácido diluido	Rápido y no necesita ácido reciclado.	Alta temperatura y presión, formación de inhibidores.
Pretratamiento álcali	Temperatura ambiente, destruye la lignina.	Menor degradación de azúcar.
Pretratamiento de oxidación	Ambiental, elimina la lignina de manera efectiva.	Alto costo
Pretratamiento organosolv	Obtiene lignina pura, celulosa y hemicelulosa.	Alto costo, ciertos efectos sobre el medio ambiente y la fermentación.
Pretratamiento líquidos iónicos	Amplio rango de temperatura ambiental.	Alto costo

a. Pretratamiento con ácido

El objetivo del pretratamiento ácido de la biomasa lignocelulósica es incrementar la digestibilidad del sustrato de azúcar, definida como la concentración de azúcares reductores después de la hidrólisis. Ácido sulfúrico (H_2SO_4) o clorhídrico (HCl) son utilizados frecuentemente para la hidrólisis en concentraciones que oscilan entre 0.5 y 10% v/v. La hidrólisis ácida se realiza a condiciones de presión relativamente bajas y a altas

temperaturas. La hidrólisis ácida puede llevar a cabo como un proceso continuo a temperaturas superiores a 160°C (concentraciones de ácido del 5 al 10%) o como un proceso periódico a temperaturas por debajo de 160°C (concentraciones de ácido del 10 al 40%) (Hendriks & Zeeman, 2009).

La hidrólisis ácida consiste en romper la estructura de la lignina, disolver la hemicelulosa y ayudar a la descomposición de la celulosa en azúcares simples. Para obtener una hidrólisis eficaz es necesario que las condiciones de temperatura tengan valores elevados. A pesar de ello, las temperaturas que superan valores de 110 °C causan la formación de compuestos tóxicos, como furfural y 5-hidroximetil furfural. Las sustancias formadas inhiben la hidrólisis enzimática y microbiana y, de tal manera que deben eliminarse. Se puede utilizar procesos de adsorción en carbón activado o a su vez precipitación con hidróxido de calcio para poder eliminar los inhibidores (D. P. Singh & Trivedi, 2013).

La hidrólisis ácida es un método de pretratamiento prometedor dado que la degradación de la hemicelulosa provoca una eficiencia de aproximadamente 20 a 90%, según las condiciones del proceso. Se sabe que la concentración de ácido durante la hidrólisis, independientemente de la temperatura varía del 10 al 30% v/v. Pero, indagaciones científicas con respecto a las concentraciones de ácido manifiestan que para obtener una alta eficiencia es necesario utilizar alrededor de un 3%. Al trabajar con concentraciones de ácido bajas es necesario el incremento de la temperatura aproximante a 60 °C, de esta manera se obtiene una tasa mucho mayor de sacarificación de hemicelulosa. A pesar de esto, las concentraciones de inhibidores en hidrolizados son menores cuando se usa una alta concentración de ácidos (J. Zhang et al., 2011).

Según Talebnia et al. (2010), la opción más utilizada para tratar la biomasa es el H₂SO₄ altamente concentrado (por encima del 30%) a temperatura ambiente. Esta opción da como resultado una hidrólisis muy eficiente y una concentración relativamente alta de

azúcares liberados (hasta un 70% de glucosa). Sin embargo, las altas concentraciones de ácido inducen la corrosión del equipo. Una vez completa la hidrólisis ácida, el pH debe regularse a los valores requeridos para el tratamiento enzimático o microbiano.

b. Pretratamiento alcalino

El pretratamiento alcalino consiste en la solvatación de partículas de lignocelulosa y la descomposición hidrolítica de lignocelulosa, llamada saponificación. Algunas bases se pueden utilizar para el pretratamiento previo de los materiales lignocelulósicos, y el efecto del pretratamiento alcalino depende del contenido de lignina en el material. Procesos de pretratamiento alcalino utilizan temperaturas y presiones más bajas que otras tecnologías de separación. El pretratamiento alcalino se puede llevar a cabo en condiciones ambientales, pero los tiempos van desde segundos a días. En comparación con el proceso ácido, el método alcalino causa menos degradación de azúcares, y muchas de las bases pueden ser recuperadas o regeneradas. Este pretratamiento utiliza varias bases, incluyendo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio (cal), amoníaco acuoso, hidróxido de amoníaco. La aplicación de los reactivos mencionados permite la degradación y disolución de la lignina y expone la celulosa a los agentes hidrolizantes. La lignina se disuelve y se recombina. Como resultado de esta recombinación, la estructura de la lignina cambia, de manera similar a los cambios provocados por el pretratamiento mecánico. Además, en condiciones alcalinas, el xilano se puede extraer de la hemicelulosa a temperatura ambiente (J. Xu et al., 2010).

De las bases que pueden ser utilizadas en el pretratamiento, el hidróxido de sodio ha sido estudiado con más frecuencia. Sin embargo, el hidróxido de calcio se ha demostrado que es un agente de pretratamiento eficaz y es el menos costoso por kilogramo de hidróxido (Ibrahim et al., 2011).

Singh y Trivedi (2013) han manifestado que la aplicación de NaOH al 3% da como resultado una mayor eficiencia de la hidrólisis de lignocelulosa que el uso de hidróxido de potasio o calcio (temperatura aproximada de 70°C) a las mismas concentraciones. Las diferencias en la eficacia de la hidrólisis, es decir, las diferencias en la concentración de glucosa después de la hidrólisis entre los reactivos enumerados anteriormente pueden ser de hasta el 50%.

El pretratamiento alcalino causa hinchazón de la biomasa, lo que favorece los procesos de hidrólisis y fermentación. En consecuencia, hace que aumente la superficie interna y disminuye tanto el grado de polimerización como la cristalinidad de la celulosa. Los reactivos alcalinos provocan cambios en la estructura cristalina de la celulosa. Como resultado, se produce la hidrólisis de la cadena de polisacárido junto con la saponificación de los cristales. En consecuencia, la densidad de la biomasa disminuye y la disponibilidad de monoazúcares aumentan en etapas posteriores de hidrólisis (Park & Kim, 2012).

c. Pretratamiento de oxidación

El pretratamiento oxidante consiste en la aplicación de peróxidos (es decir, peróxido de hidrógeno H_2O_2) o soluciones alcohólicas de perácidos (ácido peracético). Los reactivos oxidantes disuelven la lignina y la celulosa amorfa, mientras que la hemicelulosa se disuelve solo después de separarse del biopolímero. La celulosa cristalina no se disuelve. Los siguientes procesos ocurren durante el pretratamiento oxidante: sustitución electrofílica, dislocación de las cadenas de sitios y escisión del enlace aril-alquilo (H. Chen et al., 2017).

- ***Peróxido de hidrógeno alcalino (H_2O_2)***

El peróxido de hidrógeno alcalino se utiliza ampliamente en la industria del papel como agente blanqueador y para la eliminación de lignina y xilano. Es un agente hidrolizante muy suave porque no deja ningún rastro de contaminación en la biomasa y se descompone en agua y oxígeno. Además, no se forman subproductos indeseados de la descomposición de

pentosas y hexosas en su presencia, lo que constituye un problema durante la hidrólisis ácida. El pretratamiento oxidante reduce la recalcitrancia de la biomasa y el peróxido de hidrógeno reacciona solo con fragmentos de biopolímero alifático (García-Cubero et al., 2009).

La aplicación de peróxido de hidrógeno requiere condiciones de procesamiento especiales. El reactivo es inestable en condiciones alcalinas y se descompone fácilmente cuando están presentes metales de transición (es decir, Mn, Fe, Cu). Reacciones de oxidación con H_2O_2 involucran interacciones de radicales hidroxilo, resultantes de la degradación del peróxido de hidrógeno con grupos aniónicos, lo que conducen a la oxidación y degradación de la lignina (P. Kumar et al., 2009).

- **Ozonólisis**

La Ozonólisis es otro método de pretratamiento. Es un método de hidrólisis eficiente pero bastante caro. El ozono actúa como un agente oxidante fuerte que elimina la lignina y elimina parcialmente la hemicelulosa. Es el resultado de la oxidación, la ruptura de los enlaces de hidrógeno, así como el hinchamiento y la descomposición de los componentes de la biomasa. La celulosa no se ve afectada por la ozonólisis, ya que no hay ramificaciones en su estructura. La ozonólisis aumenta la eficiencia del tratamiento enzimático de la biomasa en aproximadamente cinco veces. No se forman subproductos de hidrólisis tóxicos cuando se utiliza ozonólisis. Las condiciones de proceso suaves (temperatura ambiente, presión normal) son las principales ventajas de la ozonólisis (García-Cubero et al., 2009).

d. Pretratamiento con líquido iónico

Los líquidos iónicos (LI) son disolventes orgánicos que existen como pares de iones. La temperatura de fusión de LI está por debajo de $100^\circ C$. Los LI son sustancias de un solo componente muy persistentes, polares y térmicamente estables. Los LI más populares son las sales imidazol. Los LI se consideran sustancias respetuosas con el medio ambiente,

principalmente debido a su baja volatilidad. Por otro lado, los ILS son disolventes bastantes caros, especialmente cuando se consideran cantidades industriales. Se han encontrado muy pocos resultados del pretratamiento de biomasa con líquidos iónicos (An et al., 2015).

Amincl (cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio) y Bmincl (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio) se pueden aplicar eficazmente para la disolución de la celulosa cual la temperatura es inferior a 100°C. Es probable que el mecanismo de disolución de la celulosa consista en la alteración de la reticulación de la lignocelulosa por enlaces de hidrógeno, lo que se traduce en un aumento de la digestibilidad de la biomasa. Las ILS se pueden reutilizar después de la recuperación mediante pervaporación, ósmosis inversa o intercambio iónico (F. Xu et al., 2016).

George et al. (2015) indican que, la resistencia de la biomasa a la hidrólisis puede superarse mediante los procesos de COSLIF (Fraccionamiento de lignocelulosa a base de solvente de celulosa y solvente orgánico) o SPORL (Pretratamiento de sulfito para superar la recitración de la lignocelulosa).

e. Pretratamiento con organosolv

Según Guo et al. (2012), un paso crucial durante el pretratamiento de la biomasa lignocelulósica es la ruptura de los enlaces hidrógeno entre el grupo hidroxilo y el oxígeno en los polisacáridos. Puede lograrse a temperaturas elevadas (100-250°C). La aplicación de acetona antes de aplicar los disolventes orgánicos aumenta la solubilidad de la celulosa.

Los disolventes orgánicos populares incluyen diferentes reactivos, es decir, sustancias de bajo punto de ebullición: etanol, glicerina, alcohol tetrahidrofúrfurico, éteres, cetonas, fenoles, ácido orgánicos y dimetilsulfóxido. Las sustancias mencionadas se pueden aplicar como mezclas solubles en agua que contienen opcionalmente catalizadores, es decir, ácidos inorgánicos (HCl, H₂SO₄) o ácidos orgánicos (ácido oxálico, ácido acetilsalicílico), que ayudan en la disolución de hemicelulosa y lignina.

La cinética de la deslignificación depende del tipo de solvente y material de biomasa. Los disolventes orgánicos deben secarse y evaporarse una vez finalizada la hidrólisis debido a razones económicas y de proceso. Los productos de la hidrólisis con la adición de disolventes orgánicos son de alta calidad y pureza y tienen un bajo contenido de azufre. Tales productos de hidrólisis encuentran aplicación en la producción de calor y como alternativa a otros polímeros, es decir, a las resinas fenólicas o al poliuretano.

La aplicación de disolventes orgánicos suele ir acompañada de otros métodos de pretratamiento. La desventaja de la aplicación de disolventes orgánicos es la posibilidad de que se produzcan reacciones secundarias en la solución, dando como resultado un aumento de inhibidores, es decir, concentración de furfural que inhibe el proceso de fermentación. Además, la presencia de compuestos orgánicos volátiles puede suponer el riesgo de incendio y es bastante inconveniente, tanto desde el punto de vista medio ambiental como de seguridad.

2.8.3. Métodos de pretratamiento fisicoquímicos

Tabla 4.

Comparación entre pretratamientos fisicoquímicos.

Método de pretratamiento	Ventajas	Desventajas
Explosión de vapor	Transformación de lignina, solubilización de hemicelulosas, económico.	Alta presión y temperatura.
Método AFEX, CO ₂	Aumenta la superficie de la celulosa, ausencia de inhibición de sustancias formadas.	Alto costo, no eficiente para material con alto contenido de lignina.
Catálisis eléctrica	No produce compuestos de inhibición, rentable, aumenta la superficie, elimina la lignina eficazmente, proceso limpio.	Alta presión, menor eficiencia al producir azúcares reductores.

a. Pretratamiento de explosión de vapor

El pretratamiento de explosión de vapor es uno de los métodos más utilizados para tratar biomasa lignocelulósica. Este método es llamado así ya que se creía que una acción explosiva en las fibras era necesario para hacer un material adecuado para la hidrólisis. Se ha demostrado que es más probable que el efecto del pretratamiento de vapor se deba a la hidrólisis ácida de la hemicelulosa, razón por la cual algunos materiales celulósicos son más difíciles de descomponer. En particular residuos agrícolas y algunos tipos de madera dura contienen ácidos orgánicos, que actúan como catalizadores en la hidrólisis de hemicelulosa.

La materia prima generalmente se trata con vapor saturado de alta presión a una temperatura entre 160-240°C, que se mantiene durante varios segundos a unos minutos, después de lo cual se libera la presión. Durante el pretratamiento la hemicelulosa, se solubiliza y se encuentra en la fase líquida como azúcares oligoméricos y monoméricos. La celulosa en la fase sólida entonces se vuelve más accesible a las enzimas. El pretratamiento de vapor se puede mejorar mediante el uso de un catalizador ácido, como H_2SO_4 o SO_2 . El ácido aumenta la recuperación de azúcares hemicelulósicos, y también mejora la hidrólisis enzimática de los residuos sólidos. El uso de un catalizador ácido en el tratamiento de explosión de vapor da como resultado una acción similar a la hidrólisis ácida diluida, pero con menos líquido involucrado (Galbe & Zacchi, 2007).

b. Pretratamiento AFEX

El pretratamiento de biomasa con amoníaco se realiza a temperatura y presión elevadas. El método AFEX consiste en formar una suspensión de biomasa en amoníaco anhídrido. El proceso se lleva a cabo a 60-90°C con una presión superior a 3MPa durante 10-60min. La mezcla de biomasa y amoníaco se calienta a la temperatura deseado por 30 minutos y luego el sistema sufre una descompresión repentina. Como resultado, el

amoníaco se evapora rápidamente y el sistema se enfría. Las variaciones de presión provocan el hinchamiento de la celulosa y aumenta su área específica.

Durante el proceso AFEX, una pequeña porción de hemicelulosa se disuelve en productos oligoméricos y cambia la estructura de la lignina. El método AFEX puede aumentar considerablemente la sacarificación de las plantas, así como los desechos agrícolas y urbanos.

El amoníaco es muy eficiente con respecto a la lignina, permitiendo hasta un 70-85% de deslignificación de la paja de maíz en 20 minutos y aproximadamente un 40-60% de eliminación de hemicelulosas. Sin embargo, el pretratamiento con amonio no es eficiente para biomásas con alto contenido de lignina. Además, los vapores venenosos de amoníaco generados durante la realización del proceso provocan problemas medioambientales.

c. Pretratamiento de explosión de CO₂

La explosión de dióxido de carbono utiliza CO₂ supercrítico para ayudar a la digestibilidad de la biomasa. Se suministra CO₂ a 28MPa de presión (magnitud considerada alta) a la biomasa colocada en un recipiente. El recipiente de reacción se calienta a una temperatura de 200°C por unos pocos minutos. En las condiciones mencionadas el CO₂ penetra en la biomasa. Además, se forma ácido carbónico como resultado del CO₂ en agua. El ácido carbónico aumenta la velocidad de hidrólisis, especialmente en la hemicelulosa. La descompresión del sistema de reacción provoca la alteración y fragmentación de la estructura de la biomasa, lo que aumenta su área específica.

El pretratamiento con dióxido de carbono aumenta la eficiencia de la celulosa a glucosa por aproximadamente el 70% en comparación con la biomasa sin ser tratada. Además, la biomasa tratada con CO₂ es más vulnerable a la hidrólisis enzimática.

2.8.4. Métodos de pretratamiento biológico

El pretratamiento biológico se basa en la degradación de biomasa por la presencia de microbios. Se han empleado con éxito microorganismos como los hongos blancos, pardos y de pudrición blanda para degradar la biomasa lignocelulósica. Estos pretratamientos son respetuosos con el medio ambiente y ventajosos en comparación con otros métodos de pretratamiento debido a que requiere menor energía y se pueden operar a condiciones ambientales (Dheeran & Reddy, 2018).

Los métodos microbianos de pretratamiento de biomasa se basan en hongos que descomponen el material lignocelulósico. Estos hongos producen enzimas capaces de despolimerizar o romper la lignina, celulosa y hemicelulosa. Los hongos de podredumbre de madera actúan a través de la descomposición química de las paredes celulares de las plantas, lo que conduce al cambio de color y a la degradación. Los hongos pueden atacar todas las formas de materia prima de segunda generación. Los cambios en la composición química, así como la visión macroscópica del material lignocelulósico se dividen en los siguientes tres grupos principales de podredumbre de madera: podredumbre marrón (descomposición de celulosa y pentosanos), podredumbre blanca (descomposición de la lignina) y podredumbre corrosiva (descomposición de todos los componentes de la madera) (Chang et al., 2001). La podredumbre puede producir varias enzimas, es decir, lignina peroxidasa, polifenol oxidasa y peroxidasa dependiente del magnesio.

Las investigaciones relativas a la aplicación de la podredumbre generada por *Phanerochaete chrysosporium*, *Phlebia radiata*, *Dichmitus squalens*, *Rigidosporus lignosus* y *Jungua separabilima* muestran que la podredumbre puede causar selectivamente la hidrólisis de lignocelulosa y despolimerización; sin embargo, el proceso consume mucho tiempo y dura al menos una semana. Las enzimas producidas por la podredumbre blanca se pueden dividir en tres fracciones principales. La primera fracción incluye enzimas celulolíticas (endo-1,4-glucanasa, exo-1,4-gluconasa), hemicelulasas (es decir, endo-1,4-

xylanasas, xylosidasas, galactosidasas). La segunda fracción incluye enzimas responsables de la degradación de la lignina, de las cuales la lignina peroxidasa, dioxigenasas, peroxidismutasas y oxidasas glioxales son las más importantes. El tercer grupo incluye enzimas que interactúan específicamente con lignosacáridos (glucosa oxidasa, piranosa oxidasa, oxicorreductasa y celobiasa). Las enzimas mencionadas pueden actuar por separado o sinérgicamente. Sin embargo, su aislamiento y purificación son caros y complicados. Por lo tanto, se utilizan principalmente como mezclas.

Los procesos de fermentación realizados con extractos enzimáticos son más eficientes que los realizados con cultivos microbiológicos. Esto se debe a que la eliminación de las paredes celulares es crucial para el proceso de fermentación y sólo las especies modificadoras de lignina son de importancia industrial. La lignina es una fracción responsable del recálculo de biomasa en el caso de los procesos de fermentación (Schilling et al., 2009).

Sin embargo, incluso después de la eliminación de la lignina, es necesario aumentar la digestibilidad de otras fracciones de azúcar, es decir, celulosa y hemicelulosa. Los hongos de podredumbre marrón se aplican para cumplir este objetivo. La podredumbre marrón puede despolimerizar la celulosa amorfa. El mecanismo de acción de podredumbre marrón consiste en la modificación de la estructura de la lignina mediante la desmetilación, así como la oxidación y degradación de la hemicelulosa y la celulosa. El producto secundario de dicha hidrólisis es una suspensión de lignina marrón en solución de oligosacáridos. La principal cepa de podredumbre marrón es *Gloeophyllum trabeum*, que produce glucosidasa, xilasa termofílica, así como celulasas y hemicelulasas (Yelle et al., 2008).

Los hongos podridos blandos son Ascomycota, Deuteromycota, *Trichoderma reesei*, *Chaetomim* sp. y *Ceratocystis* sp. (Lalak et al., 2014). Las especies de hongos mencionadas antes son especialmente eficaces hacia materias primas con alto contenido de

humedad. La podredumbre suave actúa a través de la erosión secundaria de las paredes celulares seguida de la descomposición del complejo de hemicelulosa-celulosa.

Como resultado, se elimina la fracción de lignina y los polisacáridos se descomponen a monosacáridos. Sin embargo, el consumo de monosacáridos por podredumbre suave es bastante alto. Las principales ventajas de la aplicación de hongos a la despolimerización de la lignina son la alta selectividad y eficiencia. Desafortunadamente, el pretratamiento microbiano es a menudo intensivo en costos en términos de dinero y tiempo y por lo tanto no se utiliza a menudo a gran escala (Agbor et al., 2011).

Tabla 5.

Ventajas y desventajas del pretratamiento biológico.

Ventajas	Desventajas
Degrada la lignina y hemicelulosa.	Baja tasa de hidrólisis.
Bajo consumo de energía.	

CAPÍTULO III

3. Metodología

3.1 Metodología de la investigación

Para introducir este capítulo es primordial entender y explicar el tipo de metodología a ejecutarse. Por lo que se refiere a método científico, se puede definir como un conjunto de procedimientos lógicos y sistemáticos que tienen por objetivo encontrar una solución a un problema y, consecuentemente, este proceso verificará o demostrará la veracidad de un conocimiento. De hecho, este tipo de investigación tiende a centrarse en la exploración de un limitado pero detallado número de casos o ejemplos que se consideran interesantes o esclarecedores, y su meta es lograr profundidad y no amplitud (Niño-Rojas, 2011).

En su mayoría, el presente trabajo ocupa investigación cualitativa por lo que se recolectarán y analizará los métodos de pretratamiento más utilizados de forma macro y micro para así determinar el proceso más prometedor, el cual deberá cumplir con las características y especificaciones adecuadas para producir biocombustibles y productos químicos de valor agregado.

3.2 Tipos de investigación

Para lograr los objetivos propuestos en el presente estudio, a continuación, se especificarán los tipos de investigación que serán empleados para una correcta indagación.

3.2.1 Investigación Documental

Este tipo de procedimiento científico tendrá como objeto indagar, organizar, analizar e interpretar los tipos de pretratamiento de biomasa lignocelulósica presentes en los cuatro desechos (bagazo de caña de azúcar, racimo de fruta vacía de palma africana, banano y

cacao) con mayor afluencia en la provincia de Cotopaxi. De manera que se empleará como fuente primaria, el documento escrito en diferentes formas (papers, monografías, tesis, revistas científicas entre otros), los cuales serán tomados en cuenta para diferenciarse y asemejarse entre sí. Sin embargo, no está por demás recalcar que los documentos encontrados, son resultados de otras investigaciones, lo cual representará la base teórica del correcto análisis de las tecnologías para la conversión selectiva de la biomasa lignocelulósica. Dicho esto, el conocimiento se irá construyendo a través de la lectura e interpretación de los documentos hallados.

3.2.2 Investigación Descriptiva

Se desarrollará una investigación descriptiva, con el propósito de describir cada uno de los procesos que intervienen al tratar masas lignocelulósicas. Además, se detallarán las propiedades, características y diferencias entre sí de los métodos a ser seleccionados. A la par se identificarán equipos, materiales y reactivos a ser ocupados en los métodos de pretratamiento para cada tipo de desecho. Con esto, se establecerá cuál de estos componentes se encuentran presentes en los laboratorios de petroquímica con el fin que en un futuro cercano se puedan experimentar y corroborar los resultados.

3.3 Diseño de la investigación

Cerda (1993) señala que: “La expresión diseño de investigación sirve para designar el esbozo, esquema, prototipo, modelo o estructura que indica el conjunto de decisiones, pasos, fases y actividades para realizar en el curso de una investigación.”

3.3.1 Método bibliográfico

Para cumplir con los objetivos propuestos en el capítulo 1, es necesario recopilar información suficiente, misma que estará presente en fuentes escritas de información como son: tesis, artículos científicos, revistas, libros, etcétera. Estos documentos servirán como

sustento técnico para alcanzar la finalidad de la investigación. Para empezar con el estudio es fundamental enfocarse en qué es y qué componentes contiene el material lignocelulósico de una forma en general, de manera que se logrará conceptualizar los términos que constantemente se ocuparán a lo largo de la indagación. Después de esto, se procederá a la búsqueda de los tipos de pretratamiento que se realizan a materias lignocelulósicas. Para ello se deberá buscar en papers este tema. Con el fin de filtrar información relevante, se leerá los resúmenes de cada artículo que se encuentre. De esta manera se desdeñará información que no es destacada para el estudio. Al término de esta actividad se tendrá como resultado la determinación de la influencia de los procesos de pretratamiento. Previo a este trabajo se determinaron los posibles desechos que podrán ser utilizados como materia prima tales como: bagazo de caña de azúcar, racimo de fruta de aceite de palma africana, desechos de la producción de cacao y banano. Estos desechos son opciones de la materia prima que puede ser utilizada en una biorrefinería que tiene por objetivo producir biocombustible y productos químicos. Se determina que para cada biomasa se propondrá dos procesos de pretratamiento y se evaluarán de modo que se elegirá el que tenga mayor rendimiento. Los valores se evaluarán y compararán con estudios ya experimentados. Consecuentemente, se propondrá un proceso que deberá ser factible, confiable con el medio ambiente y a su vez económico.

3.3.2 Método descriptivo

Con toda la información obtenida del método bibliográfico se detallarán los procesos de pretratamiento encontrados. Para tener la información ordenada se propone realizar cuadros comparativos, tablas, gráficos.

3.4 Técnicas e instrumentos de recolección de información

Se recopilará información acudiendo a fuentes previas que se encontrarán en bases de datos para alcanzar los propósitos del estudio. Será necesario el uso de un ordenador conectado a una red de internet. Así como también se utilizará una aplicación social llamada Mendeley, el software integra funcionalidades que admiten gestionar referencias bibliográficas y acceder a los contenidos cargados por los usuarios.

3.5 Discusión de resultados

La discusión de los resultados se basará en toda la información documentada y se procederá a interpretar y organizar las referencias con el propósito de obtener la mayor cantidad posible de datos relevantes.

CAPÍTULO IV

4. Resultados de la investigación

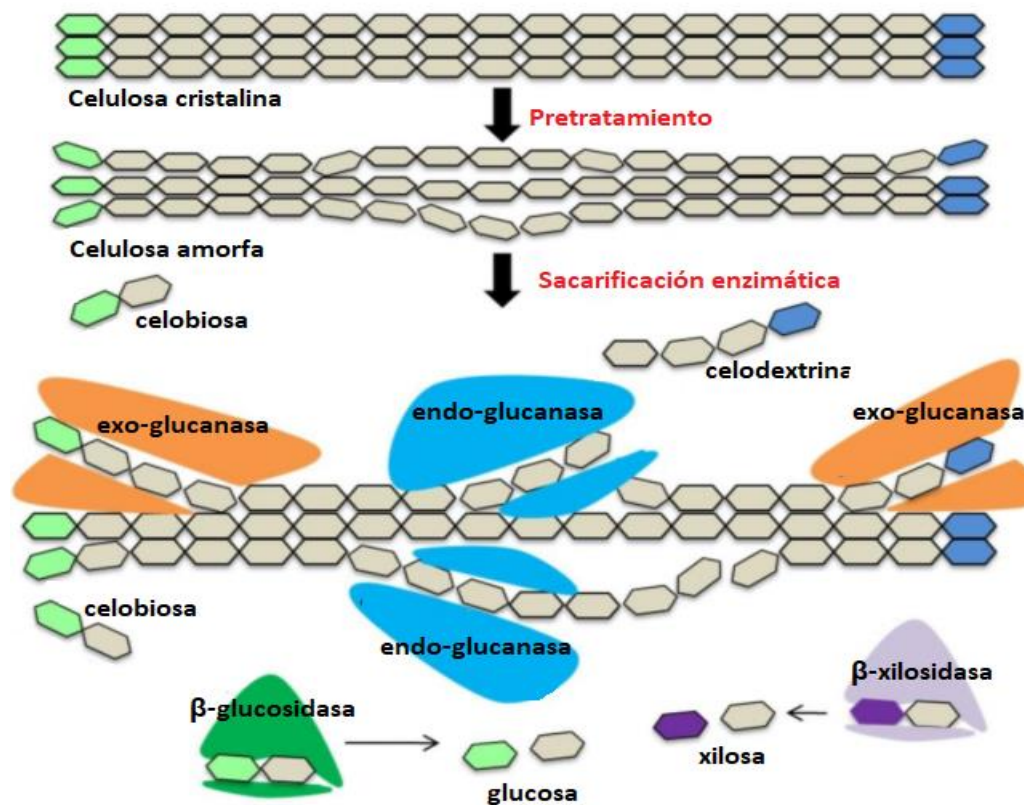
4.1 Pretratamiento de material lignocelulósico

A lo largo de la investigación bibliográfica se determina que al presente se encuentran disponibles varios métodos de pretratamiento para fraccionar, solubilizar, hidrolizar y separar los componentes de celulosa, hemicelulosa y lignina.

En la figura 6 se puede observar el esquema de lo que acontece al pretratar material lignocelulósico. El pretratamiento convierte a la celulosa cristalina en celulosa amorfa que facilita el acceso de las enzimas celulasas a enlaces glicosídicos de la celulosa. Las enzimas celulasas los rompen para liberar la sustancia de azúcares fermentables (glucosa y xilosa).

Figura 6.

Representación esquemática de los cambios que se producen durante el pretratamiento y el tratamiento enzimático.



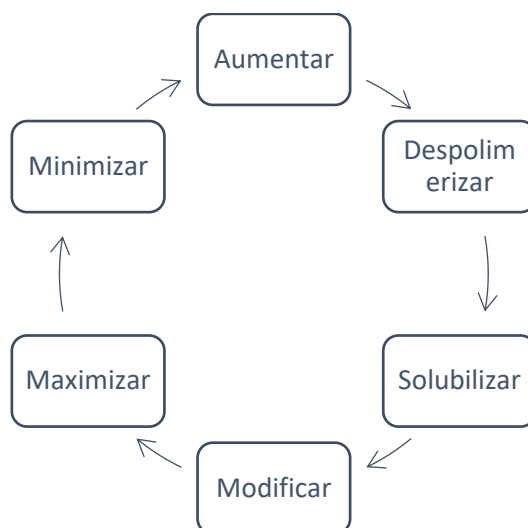
Nota: Adaptado de Technological interventions for utilization of crop residues and weedy biomass for second generation bio-ethanol production por (Pandiyana et al., 2019)

4.1.1 Objetivos de un pretratamiento

En concordancia con Rastogi y Shrivastava (2017), el objetivo de un pretratamiento eficaz de la biomasa lignocelulósica debe centrarse en: (a) aumentar la superficie accesible y descristalizar la celulosa, (b) despolimerizar parcialmente la celulosa y la hemicelulosa, (c) solubilizar las hemicelulosas y la lignina, (d) modificar la estructura de la lignina, (e) Maximizar la digestibilidad enzimática del material pretratado, (f) minimizar la pérdida de azúcares y (g) minimizar los costes de capital y de explotación.

Figura 7.

Objetivos por cumplirse al realizar un método de pretratamiento.



Un pretratamiento eficaz también debe preservar las fracciones de pentosa (hemicelulosa), evitar la necesidad de reducir el tamaño de las partículas de biomas, y limitar la formación de componentes tóxicos.

4.1.2 Factores que afectan la hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa

Entre los factores que afectan se encuentra la porosidad (superficie accesible) de los materiales de desecho, la cristalinidad de la celulosa, el grado de polimerización tanto de celulosa y hemicelulosa y de igual forma el grado de acetilación de la hemicelulosa. De acuerdo a las diferentes propiedades físico-químicas de los distintos materiales lignocelulósicos, estudios demuestran que los resultados varían en función de la materia prima (Pandiyan et al., 2019).

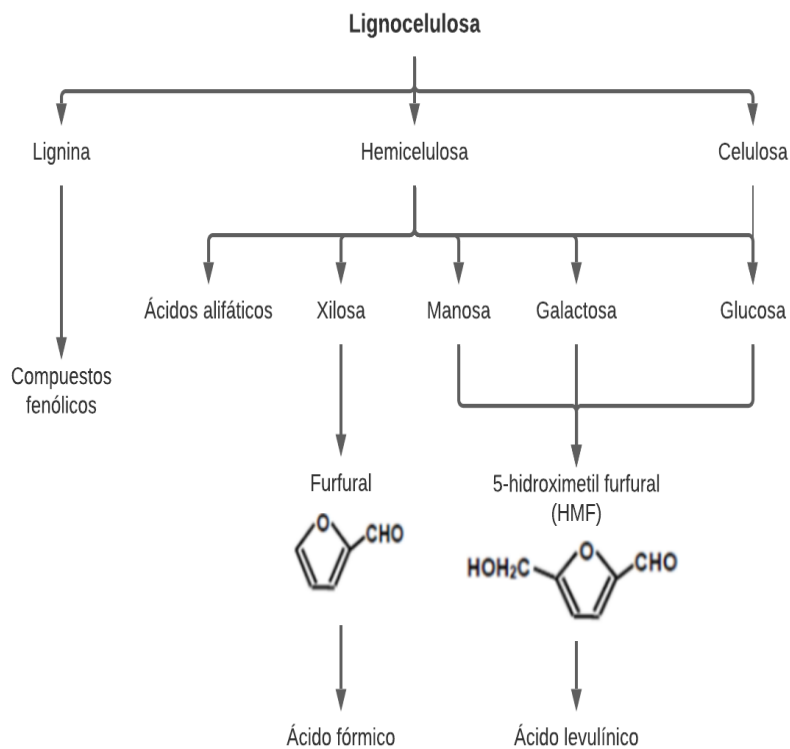
Las duras condiciones utilizadas durante los pretratamientos conducen a las síntesis de compuestos tóxicos, como los furanos (2-furaldehído (furfural) y 5-hidroximetilfurfural (HMF)), los ácidos carboxílicos (ácido acético, fórmico y levulínico) y los compuestos fenólicos (aldehídos, cetonas, ácidos p-cumárico y ferúlico).

4.1.3 Productos generados durante la hidrólisis de la celulosa

El material lignocelulósico (celulosa, hemicelulosa y lignina) puede romper los enlaces internos para formar glucosa, xilosa, manos, galactosa y compuestos fenólicos respectivamente, como se puede ver en la figura 8. De los monómeros derivados, estos logran descomponerse mientras el proceso se realiza y de esta manera se forman compuestos como 5-hidrometilfurfural provenientes las hexosas (monosacárido de 6 carbonos) y furfural procedente de las pentosas. HMF Y furfural incluso pueden corromperse en ácido levulínico y ácido fórmico. Además, se puede formar ácido acético que es producido a partir de los grupos acetilo presentes en la hemicelulosa. De igual forma se pueden generar compuestos fenólicos desde la lignina (Jönsson & Martín, 2016).

Figura 8.

Compuestos generados durante la hidrólisis de la celulosa



4.1.4 Análisis de diferentes tipos de pretratamiento.

Los procesos fisicoquímicos y biológicos son los más utilizados para pretratamientos de biomasa lignocelulósica. Los diferentes tipos de pretratamiento se han discutido brevemente en la siguiente tabla 6.

Tabla 6.

Análisis comparativo de varios pretratamientos.

Pretratamiento	Modo de acción	Ventajas	Desventajas
Mecánico	Moler, triturar para reducir el tamaño de las partículas	-Incremento de la superficie específica y digestibilidad de la biomasa. -Reducción de la cristalinidad y grado de polimerización de la celulosa.	El alto costo de energía hace que este método sea económicamente ineficiente.
Extrusión/Pirolisis	Tratamiento a alta temperatura (>300°C) seguido de una mezcla y cizallamiento provoca desfibrilación, fibrilación y acortamiento de la fibra.		Los parámetros en el reactor deben ser altamente eficientes.
Agua caliente líquida	Agua caliente líquida (160-240°C) a alta presión (>5Mpa) durante un intervalo de tiempo desde unos minutos hasta una hora elimina la hemicelulosa de la biomasa lignocelulósica haciendo que la celulosa sea más accesible.	-Un mejor control de pH minimiza la degradación inespecífica de los polisacáridos. -Alta recuperación de pentosas y menor formación de inhibidores. -No se requieren de productos químicos ni materiales resistentes a la corrosión.	-Alta requerimiento de energía y demanda de agua. -No es factible para escala comercial.
Explosión de vapor	La exposición de la biomasa triturada a vapor caliente (160-260°C) a alta presión durante un periodo de tiempo específico seguido de una liberación repentina de presión provoca la auto hidrólisis de los grupos acetilo de la hemicelulosa. Fibras individuales se separan interrumpiendo la estructura de la pared celular.	-Hidrólisis enzimática mejorada. -Menor impacto ambiental. -Se requieren menos químicos peligrosos. -Alto rendimiento de azúcar. -Factible para las industrias.	-Menos efectivo para maderas blandas. -Formación de productos inhibidores. -Degradación parcial de hemicelulosas y lignina. -Requisito de equipo adicional para la adición de ácido. -Alto costo.
Expansión de fibra de amoníaco	Tratamiento con amoníaco líquido a temperatura moderada (60-100°C) durante 30-60 minutos a alta presión (250-300 psi) seguido de una liberación repentina de presión provoca la ruptura de las fibras de la biomasa y la des cristalización parcial de la celulosa.	-Incrementa la superficie accesible para enzimas y, por tanto, una digestibilidad mejorada. -Formación de compuestos menos inhibidores o tóxicos.	-No es muy eficiente para biomasa con alto contenido de lignina. -Alto costo de una gran cantidad de amoníaco. -Las hemicelulosas no se reducen significativamente afectando así el rendimiento de azúcar.

Pretratamiento	Modo de acción	Ventajas	Desventajas
Ácido	Se usa ácido diluido en lugar de concentrado a alta temperatura (180°C) durante un período corto de tiempo o a temperaturas más bajas (120°C) durante un tiempo de retención más prolongado (30-90 min) para solubilizar las hemicelulosas y la lignina	-Hidrólisis mejorada de hemicelulosas y cantidad de celulosa amorfa. -Alto rendimiento de azúcar.	-Alto consumo de energía, por lo que el costo es elevado. -Los ácidos son corrosivos, por lo que el proceso requiere recipientes de reacción. -Formación de compuestos inhibidores.
Álcali	El tratamiento con álcalis como hidróxidos de sodio, potasio, calcio y amonio altera el éster y las cadenas laterales glucosídicas provocando una alteración en la estructura de la lignina, hinchazón de la celulosa y su descristalinización parcial y solubilización parcial de la hemicelulosa.	-Eliminación eficiente de toda la lignina. -Mayor accesibilidad de la enzima degradadora de hemicelulosas. -Disminución del grado de polimerización y cristalinidad de la celulosa.	No es eficiente a escala industrial.
Organosolv	Se utilizan mezclas de disolventes orgánicos o acuosos (como etanol, etilenglicol, acetona, metanol, etc.) con catalizadores de ácido inorgánico para extraer la lignina.	-Mejora de la digestibilidad enzimática de la lignina y hemicelulosas.	-El costo de los solventes y catalizadores son altos. -Riesgo de incendios y explosiones debido a que los disolventes orgánicos son inflamables
Ozonólisis	El tratamiento con ozono degrada la lignina al atacar la estructura de los anillos aromáticos, sin afectar la celulosa y las hemicelulosas.	-No se producen residuos tóxicos. -La reacción se lleva a cabo a temperatura y presión ambiente.	-Muy caro debido a las grandes cantidades requeridas de ozono.
Biológico	Los microorganismos específicamente los hongos de la podredumbre blanca como <i>P. Chrysosporium</i> , <i>C. Lacerata</i> , <i>C. stercolerus</i> , etc. Producen peroxidasas de lignina y peroxidasas dependientes de manganeso y lacasa que causan la degradación de la lignina	-Bajo costo de capital. -No se requieren productos químicos. -Bajo requerimiento de energía. -Se requieren condiciones ambientales suaves.	-Tasa lenta de hidrólisis e ineficiente para propósitos industriales. -Los costos operativos aumentan en operaciones a gran escala. -Es necesario identificar y aislar más microbios para deslignificar el material lignocelulósico de forma rápida y eficaz.

Nota: (García-Cubero et al., 2009; R. Kumar & Wyman, 2009; Martín et al., 2002; Maurya et al., 2015; Mosier, Wyman, et al., 2005; Pan et al., 2005;

Sindhu et al., 2016; R. Singh et al., 2014; von Sivers & Zacchi, 1995; Yang & Wyman, 2008; Yu et al., 2010)

4.2 Pretratamiento para bagazo de caña de azúcar

Para pretratar el bagazo de caña de azúcar, después de encontrar un sinnúmero de bibliografías se consideró el pretratamiento ácido puesto que es el tratamiento más examinado. Se procedió a la revisión de un segundo pretratamiento; que consiste en aplicar un pretratamiento alcalino seguido al proceso ácido debido al gran interés por remover la lignina. Se probó un segundo pretratamiento únicamente con hidróxido de sodio para reducir el número de pasos de procesamiento. Y se revisó un tercer pretratamiento con peróxido de hidrógeno en solución alcalina para contrastar los posibles resultados con los dos pretratamientos anteriormente mencionados. La cantidad de fracción sólida se espera cuantificar después de cada proceso de pretratamiento utilizando la ecuación 1.

$$\text{fracción sólida} \left(\frac{\text{g}}{\text{g de materia prima}} \right) = \frac{\text{cantidad final de parte insoluble (g)}}{\text{cantidad inicial de materia prima (g)}} \quad \text{Ec. 1}$$

La caracterización química del bagazo de caña de azúcar sin tratar indica que la fracción está compuesta por 38,59% de celulosa, 27,89% de hemicelulosa y 17,79% de lignina (tabla 8) Estudios preliminares indican cantidades semejantes de 47,6% de celulosa, 39% de hemicelulosa y 11,2% de lignina para el bagazo de caña de azúcar (Zambrano, 2021).

Las figuras 9, 10 y 11 fueron creadas para facilitar y seguir una secuencia ordenada al desarrollar los pretratamientos.

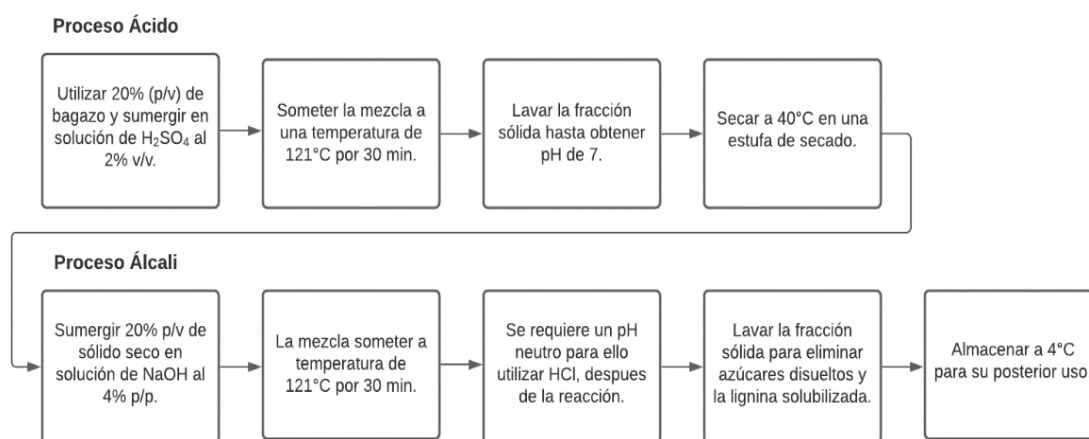
- **Pretratamiento utilizando ácido y álcali**

De acuerdo a la metodología descrita por (Qiao et al., 2019) el paso número uno del pretratamiento trata de utilizar un 20% p/v de bagazo en una solución de ácido sulfúrico al 2% v/v. Luego la mezcla debe ser llevada a una temperatura de 121°C durante 30 minutos. La

porción sólida resultante debe tener un valor de 7,0 de potencia de hidrógeno (pH) de manera que se lava las veces necesario para cumplir con esta característica y luego colocar en una estufa a 40°C para secar la muestra. El segundo paso de pretratamiento propuesto por (Rezania et al., 2019) se procede a utilizar 20% p/v de bagazo, a continuación se sumerge en una solución de hidróxido de sodio al 4% p/p. La mezcla al igual que el paso anterior se recomienda colocar a una temperatura de 121°C por el mismo tiempo. Es importante controlar que el pH de la mezcla se ajuste a 7.0 para ello se usa ácido clorhídrico después de ocurrida la reacción. La fase sólida se lava por tres veces con agua destilada con el propósito de eliminar azúcares disueltos y la lignina solubilizada. Finalmente se almacena a 4°C hasta su uso. Antes de la experimentación, se mide la humedad para convertir las cantidades a una base de peso seco.

Figura 9.

Metodología para desarrollar el pretratamiento ácido-álcali.

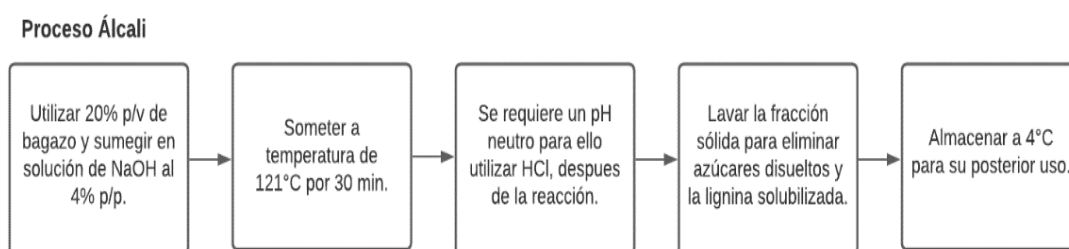


- **Pretratamiento alcalino**

Este pretratamiento se lo realizará de forma similar a las condiciones empleadas en el segundo paso del pretratamiento combinado ácido y alcalino.

Figura 10.

Metodología para desarrollar el pretratamiento alcalino.

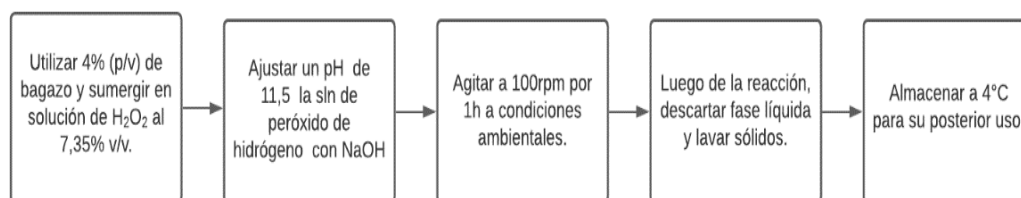


- **Pretratamiento con H₂O₂ en medio alcalino**

El pretratamiento con peróxido de hidrógeno se replicará tal cual el procedimiento de Luo et al. (2019). Se utiliza 4% p/v de biomasa, se sumerge en un 7,35% v/v de solución de peróxido de hidrógeno. El pH de la solución se debe sujetar a 11,5 con hidróxido de sodio. Posteriormente utilizando un agitador magnético, la mezcla se agita a 100 rpm durante 1 hora a temperatura ambiente. La reacción producida en este tipo de pretratamiento es exotérmica, de tal manera que se espera observar un aumento de temperatura. Tras de la reacción, se desechará la parte líquida y los sólidos serán lavados por agua. La fracción sólida debe ser lavada al menos quince veces con agua y se almacena a 4°C hasta su uso. Previamente cuando se use la masa tratada se considera medir la humedad para convertir las cantidades a una base de peso seco.

Figura 11.

Metodología para desarrollar el pretratamiento ácido-álcali.



4.2.1 Composición y SEM de caña de azúcar

Conforme con Gouveia et al. (2009), para cuantificar los contenidos de celulosa, hemicelulosa, lignina, cenizas, extractos de solventes orgánicos en la materia prima y en la fase sólida del bagazo pretratado se realizará análisis gravimétricos y espectroscopía. También, procederá una microscopia electrónica de barrido (SEM) para observar la morfología del bagazo crudo y pretratado y de esta forma evaluar los cambios en la estructura que serán causados al aplicar los pretratamientos. La composición de celulosa, hemicelulosa y lignina presentes en la materia prima son 39,58%, 27,89 y 17,79%, respectivamente.

Tabla 7.

Fracción sólida de biomasa

Pretratamiento	Fracción sólida (g/g de materia prima)
Combinado ácido-álcali	0.26
Alcalino	0.55
Peróxido-alcálico	0.21

Según Guilherme et al. (2015), las cantidades de fracción sólida obtenidas después de los procesos de pretratamiento fueron, 0.26, 0.55 y 0.21 g/g de materia prima, respectivamente, para el pretratamiento combinado ácido y álcali, alcalino y con peróxido. La mayor cantidad de fracción sólida en el pretratamiento alcalino fue causada por la baja conversión de hemicelulosa como se puede observar en la tabla 8, misma que permaneció en la fracción sólida. También informó que al momento de realizar el pretratamiento con peróxido se formó una cantidad considerable de espuma, la misma que influye en la alta pérdida de biomasa observada en este pretratamiento.

Tabla 8.

Composición de la materia prima y fracción sólida del bagazo pretratado (base seca)

Pretratamiento	% Celulosa	% Hemicelulosa	% Lignina
Ninguno	38,59 ± 3,45	27,89 ± 2,68	17,79 ± 0,62
Ácido-álcali	65,03 ± 2,34	10,95 ± 0,19	8,12 ± 0,31
alcalino	47,21 ± 3,23	29,29 ± 2,32	4,31 ± 1,78
Alcalino-Peróxido	53,85 ± 2,76	22,02 ± 3,27	7,99 ± 3,84

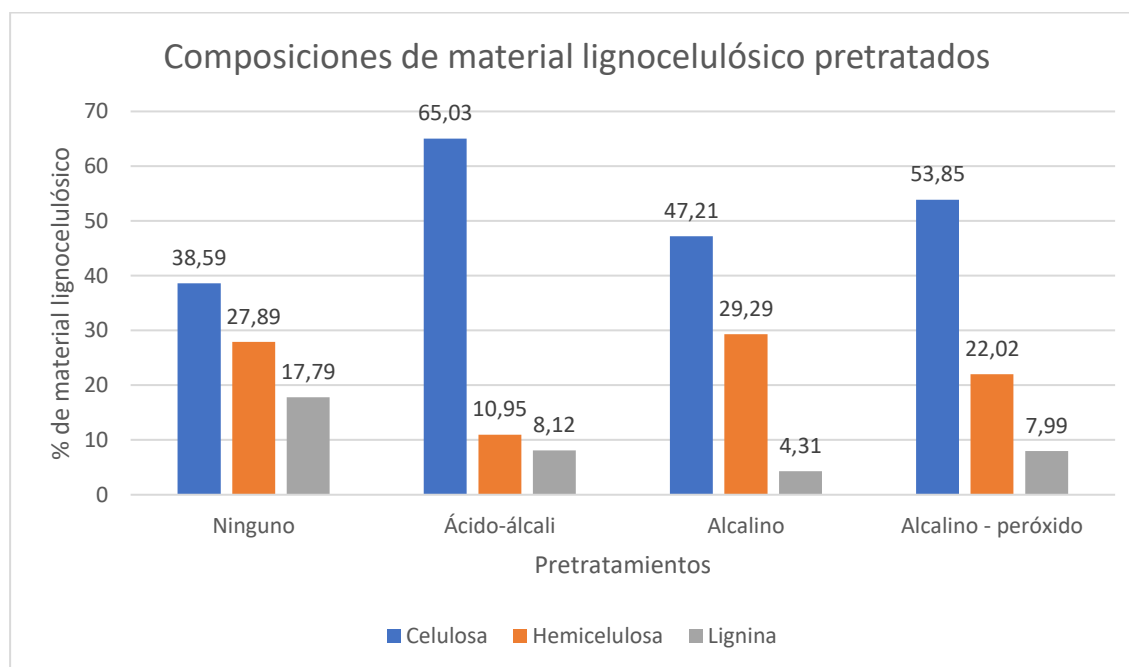
La tabla 8 presenta la composición de la materia prima y de la fracción sólida del bagazo de caña de azúcar pretratado.

Al analizar la figura 12, el pretratamiento ácido-álcali es aquel que intensifica la proporción de celulosa en la muestra de bagazo de caña de azúcar luego del método los análisis

indican que contiene 65,03%. Para el declive de la proporción de hemicelulosa, el pretratamiento ácido alcalino nuevamente otorga un resultado favorable con un 10,95% en la materia prima. Se debe cumplir con los objetivos de un pretratamiento, por ello el método alcalino es el que logra una mayor deslignificación con un 4,31% de lignina.

Figura 12.

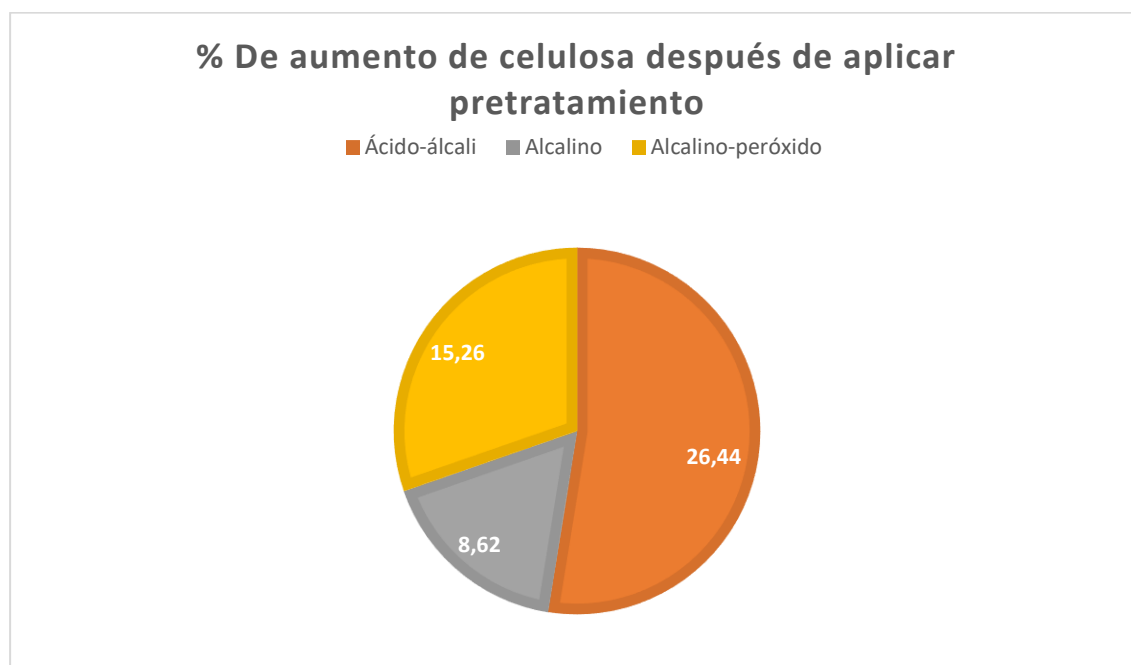
Representación gráfica de las composiciones lignocelulósicas al pretratar bagazo de caña de azúcar.



De la figura 13 se observa que el pretratamiento combinado con ácido-álcali puede llegar a aumentar un 26,44% la cantidad de celulosa en la composición del bagazo con respecto a la composición de la muestra que no tiene ningún pretratamiento, seguido a este pretratamiento se encuentra el alcalino-peróxido con un 15,26% y finalmente con un 8,62% el procedimiento alcalino.

Figura 13.

Representación gráfica del porcentaje de aumento de celulosa al pretratar bagazo de caña de azúcar.

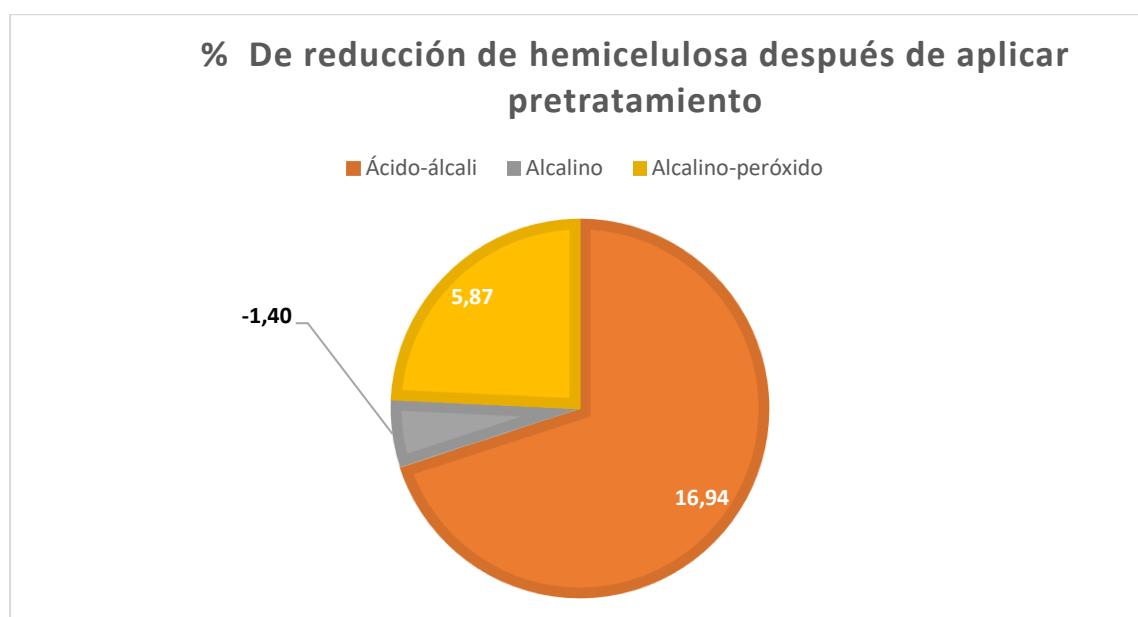


De igual forma, se puede analizar en la figura 14 que con el pretratamiento ácido-alcalino disminuye la mayor cantidad de hemicelulosa. Con respecto a la composición de la masa sin tratar desciende en un 16,94%, continua el peróxido-alcalino con un 5,87%. En la representación gráfica muestra que se reduce -1,40% de hemicelulosa al pretratar con un compuesto alcalino. Se esperaría que fuera una cantidad positiva, pero no es el caso. El porcentaje de hemicelulosa es mayor al que contenía en un principio, pues el signo negativo

indica que la conversión de hemicelulosa fue muy baja en comparación con los demás pretratamientos.

Figura 14.

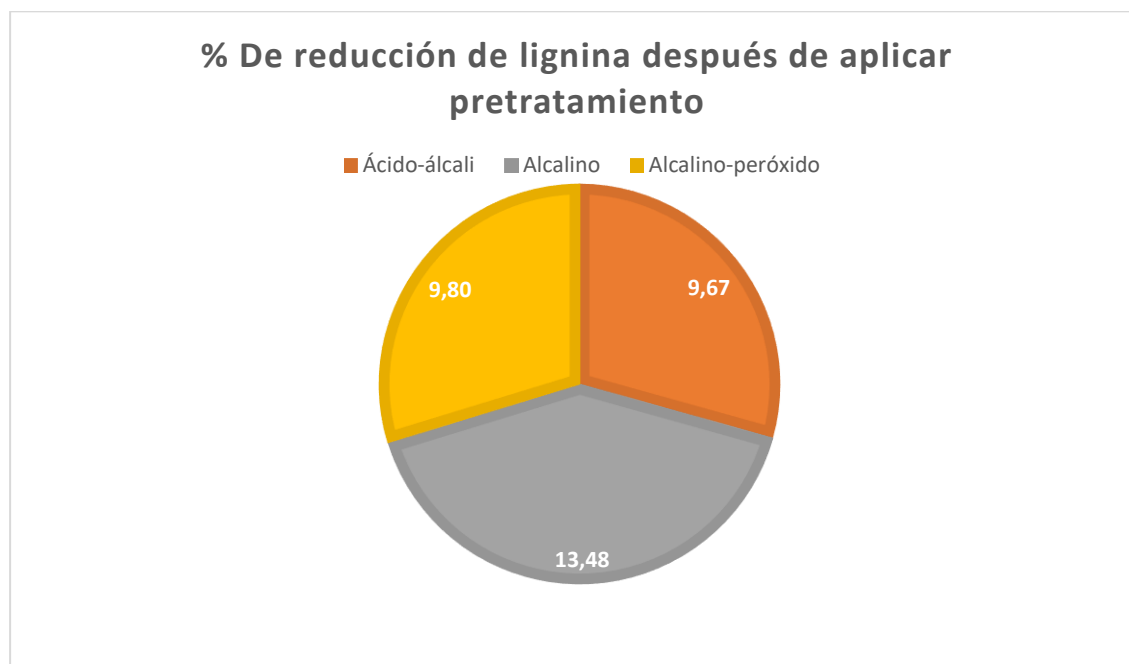
Representación gráfica del porcentaje reducción de hemicelulosa al pretratar bagazo de caña de azúcar.



Todos los pretratamientos consiguen reducir la cantidad de lignina en al menos un 50% como se puede observar en la figura 15. De modo que el pretratamiento alcalino es el que presenta la mayor reducción de lignina dado que después del pretratamiento se reduce un 13,48%, continua con un 9,67% el pretratamiento peróxido- alcalino y por último con 9,80% el combinado ácido-álcali.

Figura 15.

Representación gráfica del porcentaje de reducción de lignina al pretratar bagazo de caña de azúcar.



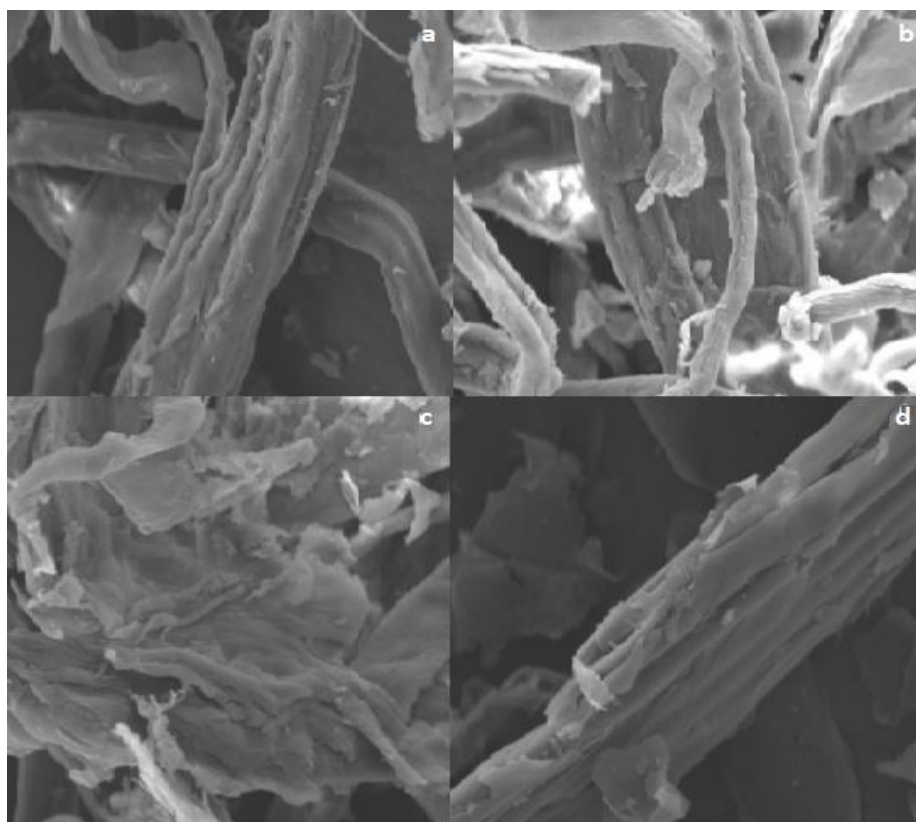
Para justificar si los valores analizados son correctos se procedió a compararlos con resultados de otros estudios. Los resultados estudiados son similares a los encontrados en otras literaturas (Han et al., 1983).

La figura 16 ilustra los efectos al realizar un análisis morfológico de la materia prima y fracción sólida del bagazo pretratado por SEM ejecutado por Guilherme et al. (2015). Está claro que las morfologías de los bagazos expuestos tanto al pretratamiento combinado ácido-álcali como el alcalino son muy similares, sin embargo, el combinado presenta sutiles diferencias al contrastarlo con el pretratamiento con peróxido. Igualmente, las complejiones son similares de los bagazos que fueron sometidos por el pretratamiento alcalino y con el de peróxido. En

definitiva, se puede observar que una estructura más desorganizada resulta de la aplicación de los pretratamientos en comparación con la materia prima.

Figura 16.

Morfología de la materia prima y la fracción sólida tras los procesos de pretratamiento de bagazo de caña de azúcar mediante análisis sem. Se observa al bagazo despues de: a) pretratamiento acido y alcalino combinado, b) pretratamiento alcalino, c) pretratameinto con peróxido y álcali; y e) materia prima.



Nota: Tomado de Evaluation of composition, characterization and enzymatic hydrolysis of pretreated sugar cane bagasse (p. 28) por Guilherme et al., 2015.

4.2.2 Selección de pretratamiento

Con base a referencias bibliográficas se determina que el pretratamiento a recomendar para tratar bagazo de caña de azúcar en la provincia de Cotopaxi es el ácido-base. El tratamiento seleccionado es muy útil puesto que aumenta la proporción de celulosa y reduce una cantidad considerable de lignina. Al aplicar ácidos en los pretratamientos se solubilizan las hemicelulosas, exponiendo la celulosa al ataque enzimático. Los pretratamientos con sustancias básicas eliminan la lignina y reducen el grado de cristalinidad de la celulosa. Se espera con este proceso tener un alto rendimiento de azúcares reductores y una mayor accesibilidad en la hidrólisis enzimática para la generación de biocombustibles y productos químicos.

4.3 Pretratamiento para racimo vacío de fruta de palma africana

La caracterización química del racimo vacío de fruta de palma africana sin tratar revela que el material lignocelulósico tiene fracciones de 42,5% de celulosa, 28,29% de hemicelulosa y 20,16% de lignina (tabla 9) Estudios previos determinan que las cantidades son semejantes dando valores de 23,7% de celulosa, 21,6% de hemicelulosa y 29,2% de lignina para el racimo vacío de fruta de palma africana (Zambrano, 2021).

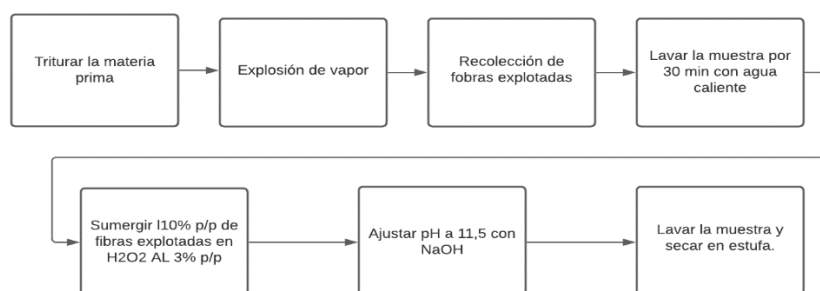
- **Pretratamiento con peróxido de hidrógeno alcalino**

Tareen et al. (2020) experimentó este tipo de pretratamiento para así determinar las condiciones óptimas para conseguir el mayor porcentaje de eliminación de lignina del racimo de fruta de palma africana. Se comparó con otras bibliografías y se considera que esta es la más oportuna para replicarla. Inicialmente las muestras se deben cortar con una trituradora en fragmentos de aproximadamente de $2 \times 2 \times 0,5 \text{ cm}^3$. El autor indica que para mejores resultados se inicia realizando una explosión de vapor en donde se ocupa 150 g de muestra seca en un tanque de 2,5L a 210°C . Al concluir la explosión de vapor, para la obtención de las fibras explotadas con

vapor se recoge y exprime la suspensión de pulpa combinada. Subsiguientemente por 30 minutos con agua a 80°C se lava con relación 1:8 (sólido: líquido (g/mL)). Se proceden a pretratar con peróxido de hidrógeno alcalino a una temperatura de 70°C durante 30 minutos las fibras explotadas con vapor. La concentración de peróxido de hidrógeno es del 3% p/p con una muestra de sólidos del 10% en peso. Se ajusta el pH de 11,5 con una solución de hidróxido de sodio (5M). Finalmente se procede a recoger la muestra, lavarla y secarla para su posterior uso.

Figura 17.

Metodología para desarrollar el pretratamiento con peróxido de hidrógeno alcalino.



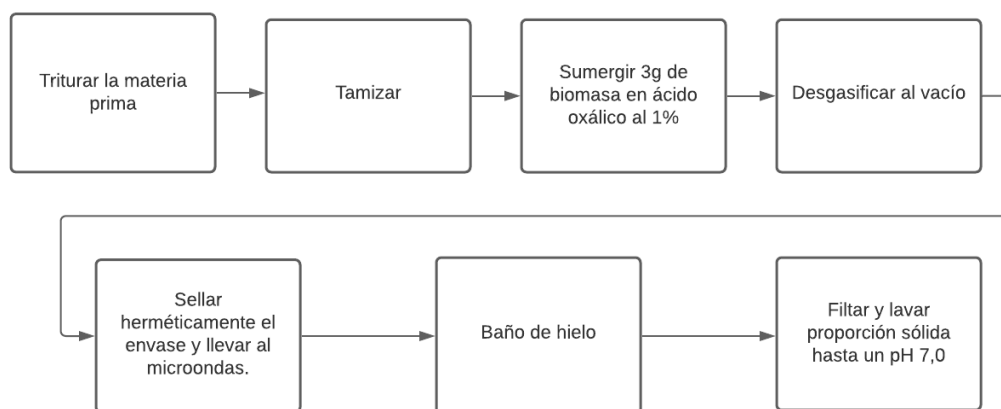
- **Pretratamiento con ácido oxálico asistido por microondas**

Anita et al. (2020), para su experimentación eligió el pretratamiento con ácido oxálico asistido por microondas para pretratar racimos vacíos de palma africana. Antes de iniciar el procesamiento, la materia prima debe ser tritura en pequeñas partículas usando un molino de martillos y luego tamizar la materia prima con el objetivo de adquirir partículas con un tamaño de malla entre 40 y 60. Es importante preservar el contenido de humedad presente, para ello el material debe ser conservado en un contenedor a temperatura ambiente. Acto seguido se procede a sumergir 3 g de biomasa en ácido oxálico al 1% en un tubo de teflón con una relación

sólido, líquido de 1:10, y se desgasifica a -20 bar al vacío. El tubo se sella herméticamente y se coloca en un microondas. El proceso se mantiene en condiciones de agitación magnética y a temperatura de 190°C durante 3 min, se debe tomar en cuenta que no se incluye el tiempo de precalentamiento hasta la temperatura objetivo y también se considera un tiempo de 10 min para que la muestra se enfríe. El enfriamiento se lo considera para liberar el calor dentro del reactor, de modo que el tubo se pueda guardar y abrir. Tras la irradiación producida por el microondas, el tubo se enfriará en baño de hielo por 30 min. La fracción sólida a ser analizada se obtendrá filtrando y lavando con agua destilada hasta llegar a la neutralidad.

Figura 18.

Metodología para desarrollar el pretratamiento con ácido oxálico asistido por microondas



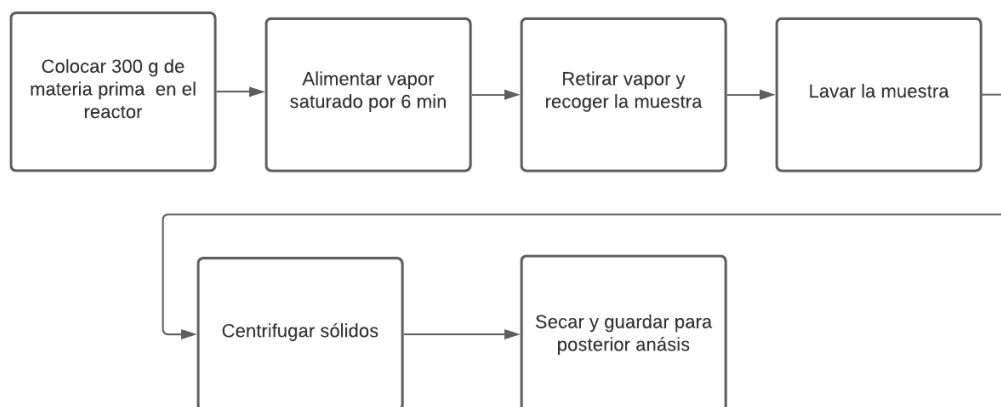
- **Pretratamiento con explosión de vapor**

De acuerdo con la metodología propuesta por Medina et al. (2016), el pretratamiento de explosión de vapor se realiza en un reactor de acero inoxidable con una capacidad de 10L. El pretratamiento ocupa muestras de 300g de racimo vacío de fruta de palma africana. La materia

prima se implanta en el interior del reactor y se debe alimentar vapor saturado hasta alcanzar una temperatura de 195°C esto ocurre en torno a 6 min. La descompresión repentina desprenderá el material en el fondo del reactor y el vapor será retirado hacia la atmósfera. Seguido al paso descrito se procede a lavar por 5 veces con agua destilada y los sólidos se recuperarán por centrifugación. Por último, se procede a secar la muestra para su posterior análisis.

Figura 19.

Metodología para desarrollar el pretratamiento con explosión de vapor.



4.3.1 Composición y SEM de racimo vacío de fruta de palma africana

Solihat et al. (2019) determinan la pérdida de peso de los componentes químicos pretratados y no tratados del racimo vacío de fruta de palma africana para así evaluar los cambios de composición en una muestra. Un microscopio electrónico de barrido (SEM) fue empleado para analizar las características morfológicas de las fibras pretratadas. La composición de celulosa, hemicelulosa y lignina presentes en la materia prima son 38,67%, 30,22% y 23,76%, respectivamente.

Tabla 9.

Composición de la materia prima y fracción sólida de racimo vacío de fruta de palma africana (base seca)

Pretratamiento	% Hemicelulosa	% Celulosa	% Lignina
Materia prima	30,22	38,67	23,76
	26,55	41,23	23,62
	28,1	47,6	13,1
Peróxido de hidrógeno alcalino	12,9±0,21	73,96±0,03	11,68±0,24
Ácido oxálico asistido por microondas	10,56±1,58	61,12±2,66	19,81±0,09
Explosión de vapor	18,3	53,7	13,0

Para la obtención de la figura 20 se procede a realizar el cálculo de la media de las composiciones lignocelulósicas (materia prima), con la finalidad de analizar de forma general el aumento o disminución de los porcentajes de celulosa, hemicelulosa y lignina presentes en la muestra con respecto a los pretratamientos propuestos. De esta forma se tienen los datos simplificados en la tabla 10.

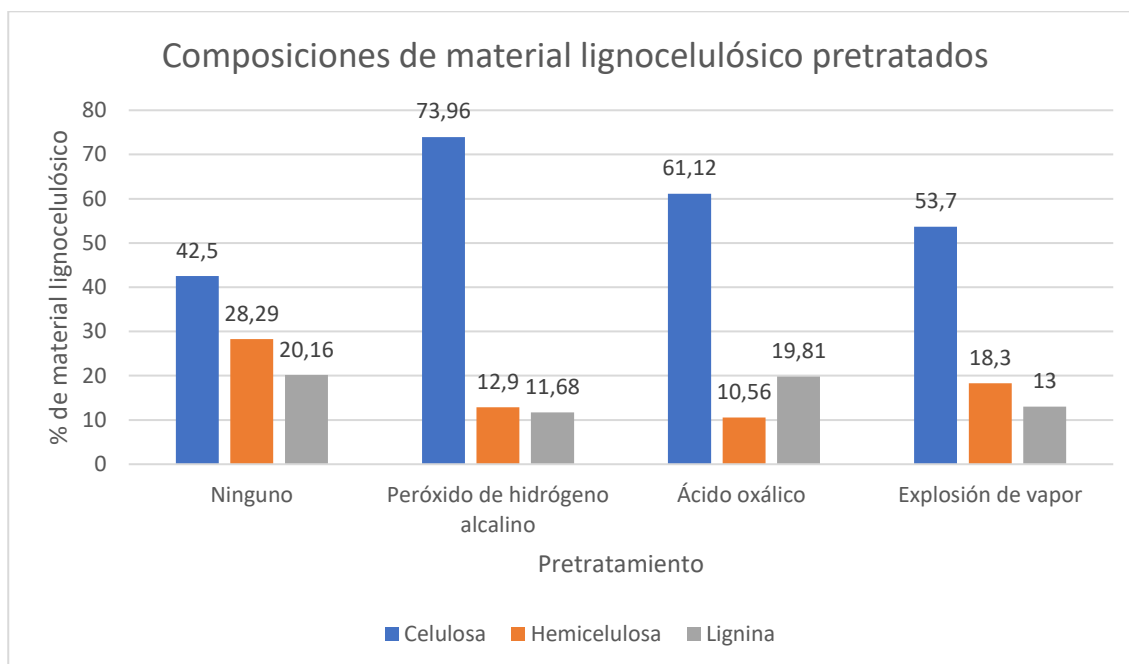
Tabla 10.

*Composición de la materia prima y fracción sólida de racimo vacío de fruta de palma africana
(base seca)*

Pretratamiento	% Hemicelulosa	% Celulosa	% Lignina
Materia prima	28,29	42,5	20,16
Peróxido de hidrógeno alcalino	12,9±0,21	73,96±0,03	11,68±0,24
Ácido oxálico asistido por microondas	10,56±1,58	61,12±2,66	19,81±0,09
Explosión de vapor	18,3	53,7	13,0

Figura 20.

Representación gráfica de las composiciones lignocelulósicas al pretratar racimo vacío de palma africana.



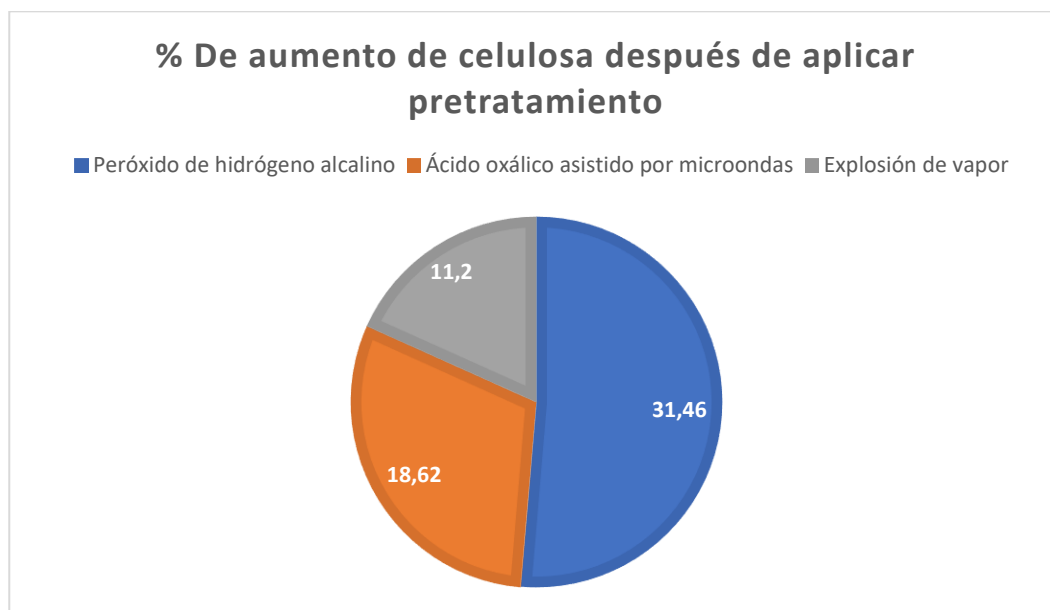
El pretratamiento con peróxido de hidrógeno aumenta la superficie, rompiendo los enlaces intermoleculares estructurales entre los carbohidratos y la lignina (Quintana et al., 2008). Las condiciones esbozadas para la realización del pretratamiento con peróxido de hidrógeno alcalino alteran la estructura de la celulosa dando así porcentajes más altos, 73,96% el cual es un valor superior al de la materia prima que contenía inicialmente 42,5%. Incluso se puede señalar que el contenido de lignina tiene una disminución apreciable con un valor de 11,68%, lo que representa aproximadamente el 50 % de deslignificación en comparación con la materia prima. Las composiciones químicas del racimo vacío de fruta de palma africana utilizando el pretratamiento con ácido oxálico asistido por microondas indican desprendimientos de los componentes lignocelulósicos, la mayor pérdida es de hemicelulosa

resultando un 10,56%, lignina con 19,81% y contenido de celulosa aumento hasta alcanzar 61,12%. Estos valores manifiestan que el pretratamiento elimina parte de la lignina y hemicelulosa presentes en la muestra de desecho. Con respecto al pretratamiento utilizando una explosión de vapor la recuperación de celulosa incremento hasta un 53,7%, la composición de lignina disminuye hasta alcanzar el 13% y la hemicelulosa se reduce al 18,3%. Los porcentajes de pérdidas de materiales lignocelulósicos están cálculos en base a los componentes presentes en la masa sin tratar.

De la figura 21. se pueden identificar los porcentajes de celulosa post la aplicación de pretratamiento. El pretratamiento con peróxido de hidrógeno alcalino incrementa en un 31,46% la composición de celulosa, este valor es muy conveniente y prometedor para aplicar una sacarificación enzimática y como resultado obtener un mayor rendimiento en la producción de biocombustibles y productos químicos con valor agregado. Con un 18,62% se aumentó la celulosa aplicando el pretratamiento con ácido oxálico asistido por microondas y el que dio menos conversión es el pretratamiento con explosión de vapor con un 11,2%.

Figura 21.

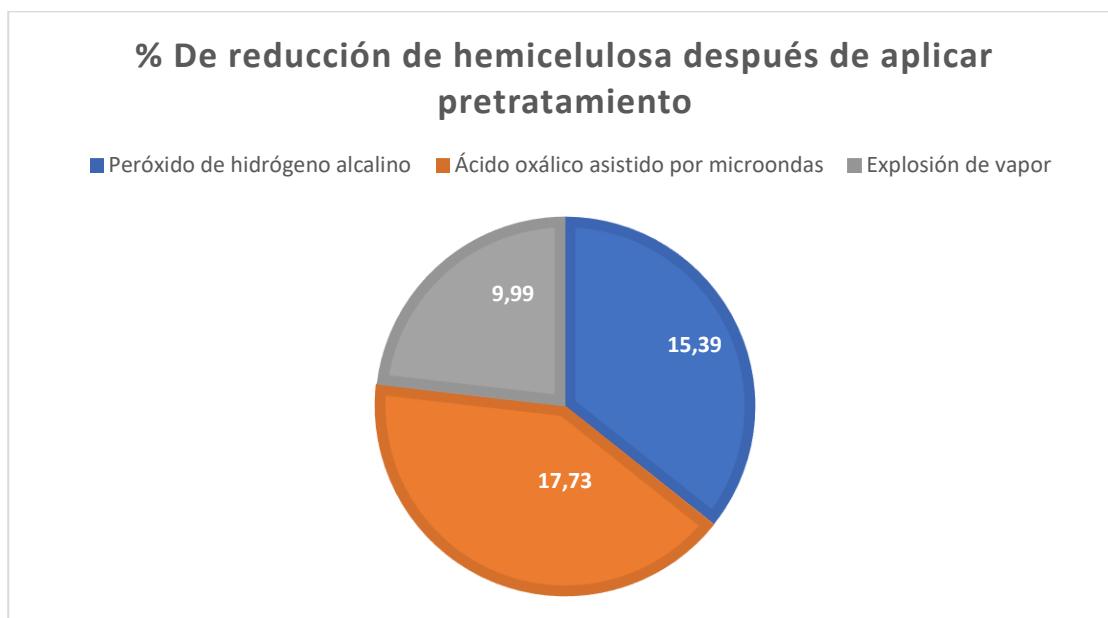
Representación gráfica del porcentaje de aumento de celulosa al pretratar racimo vacío de fruta de palma africana.



Al ocupar pretratamientos se espera que la cantidad de hemicelulosa presente en el racimo vacío de fruta de palma africana se reduzca. Luego de aplicar los pretratamientos propuestos se espera una reducción considerable. De la figura 22 se deduce que un 17,73% de hemicelulosa fue atenuada por el pretratamiento con ácido oxálico utilizando radiación microondas. El pretratamiento con peróxido de hidrógeno alcalino baja un 15,39% con respecto a la masa sin ser tratada. Y el que no aminoro tanto es el pretratamiento con explosión de vapor pues solo fue un 9,99%.

Figura 22.

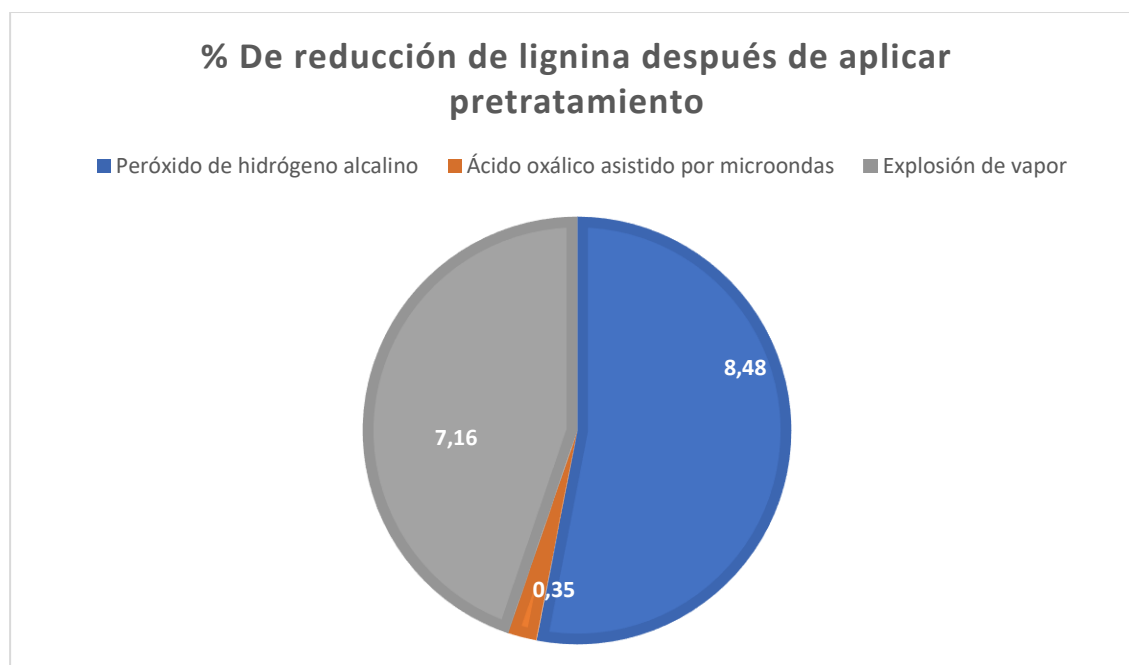
Representación gráfica del porcentaje reducción de hemicelulosa al pretratar racimo vacío de fruta de palma africana.



De los pretratamientos analizados, el que ocupa peróxido de hidrógeno alcalino reduce en mayor proporción el contenido de lignina con un 8,48% con respecto a la composición inicial de la muestra. A continuación, se encuentra con decrecimiento del 7,16% el pretratamiento con ácido oxálico asistido por microondas y en última instancia con un valor menor al 1% se encuentra el proceso con explosión de vapor.

Figura 23.

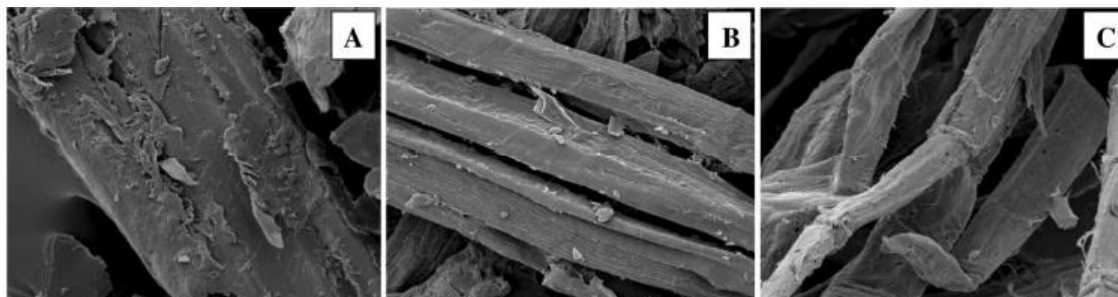
Representación gráfica del porcentaje de reducción de lignina al pretratar racimo vacío de fruta de palma africana.



Se puede observar en la figura 24 que la superficie del racimo de palma africana crudo está intacta y de superficie dura con haces de fibras bien ordenadas. Las fibras explotadas por vapor se observan que están todavía compactas y analizando se determina que existe dureza en las fibras. Por otro lado, tras el pretratamiento con peróxido de hidrógeno alcalino, se evidencia un cambio estructural y una deformación física. Las fibras resultan rugosas, sueltas, se rompen con grietas y poros en la superficie (H. Zhang et al., 2019). Estos cambios estructurales se atribuyen a la degradación de lignina y hemicelulosa. Las fibras están bien separadas lo que podría reducir la barrera estructural y proporcionar más área de superficie para la accesibilidad de las enzimas (F. F. Sun et al., 2015).

Figura 24.

Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) de (a) tronco de palma aceitera en bruto, (b) fibras explotadas por vapor y (c) fibras tratadas con peróxido de hidrógeno alcalino.

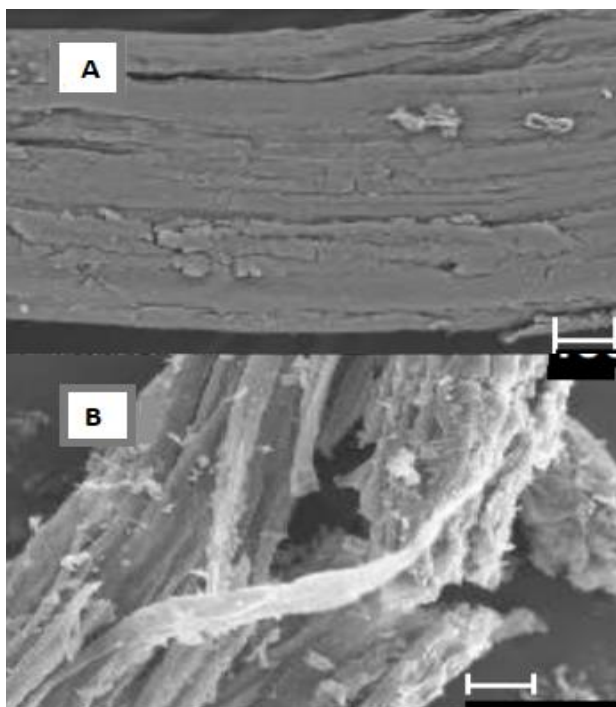


Nota: Tomado de Investigation of alkaline hydrogen peroxide pretreatment to enhance enzymatic hydrolysis and phenolic compounds of oil palm trunk (p. 13) por Tareen et al., 2020.

Comparando las figuras 24 y 25 se puede evidenciar la existencia de un cambio en la morfología del material lignocelulósico al aplicar pretratamientos diferentes e incluso al variar las condiciones de experimentación se esperarían otros resultados en la composición. En la superficie del racimo vacío de palama africana se ven más rupturas en las fibras y las estructuras son más desordenadas a comparación del pretratamiento con peróxido de hidrógeno alcalino.

Figura 25.

Cambios de la superficie de la fibra de racimo vacío de palama africana. (a) sin tratar, (b) pretratada con ácido oxálico alcalino a 190°C



Nota: Tomado de Disruption of oil palm empty fruit bunches by microwave-assisted oxalic acid pretreatment (p. 250) por Solihat et al., 2017.

4.3.2 Selección de pretratamiento

La composición química y la morfología de racimo vacío de fruta de palma africana se modifican mediante los tres pretratamientos analizados, esta afirmación se puede confirmar por los resultados de los análisis químicos y SEM. Para la elección de un pretratamiento se considera el que haya dado mayor porcentaje de deslignificación, quien cumple dicho parámetro es el pretratamiento con peróxido de hidrógeno alcalino. A su vez, el mismo proceso incrementa el contenido de celulosa que indica un mayor potencial para producir azúcares reductores.

4.4 Pretratamiento para raquis de banano

Para trabajar con el raquis de banano se propone tres pretratamientos para cambiar la composición de las fracciones lignocelulósicas. Se menciona con anterioridad que el pretratamiento más estudiado es el ácido pues solubiliza las hemicelulosas en mayor proporción, por ello se lo considera como el primer objeto de estudio para este tipo de desecho. Seguido al ácido, se analizó el alcalino con el propósito de degradar la mayor cantidad de lignina y para el tercer pretratamiento se estudió el que utiliza peróxido como reactivo. La caracterización química de raquis de banano sin tratar muestra que la fracción está compuesta por 60,84% de celulosa, 19,62% de hemicelulosa y 19,26% de lignina (tabla 11) Estudios anteriores informaron labores similares de 26,7% de celulosa, 25,8% de hemicelulosa y 17% de lignina para el raquis de banano (Zambrano, 2021).

Bibliografías muestran óptimos resultados al pre acondicionar la biomasa, para tratar las muestras de raquis de banano se aplica un pretratamiento físico previo a los termoquímicos. De tal manera que se rebanarán y se procederá a secar por cuatro días a condiciones ambientales. Transcurrido el tiempo de secado se procede nuevamente a cortar en fragmentos pequeños para someterlos a un molino de cuchillas, masa que luego será tamizada en un número de malla 20. En última instancia, se guarda la materia prima para proceder a la aplicación de los pretratamientos propuestos (Brienzo et al., 2016).

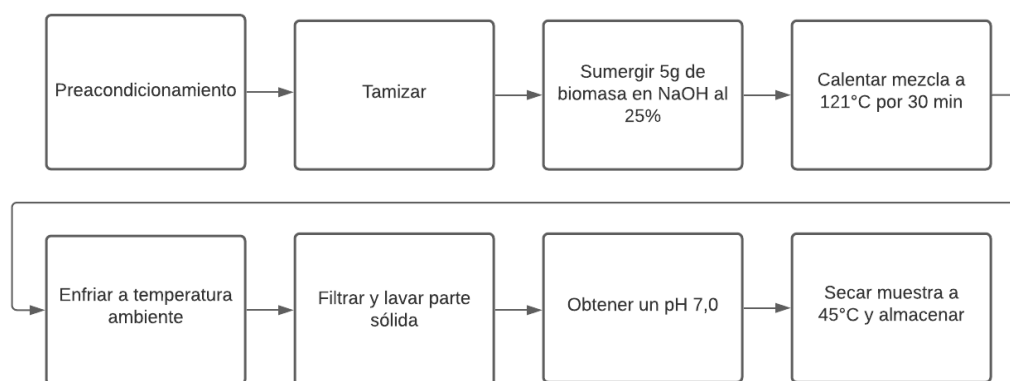
- **Pretratamiento alcalino**

Con respecto al pretratamiento alcalino se mantendrá la metodología realizada por Shimizu et al. (2018). Se parte de 5 g de muestra y se sumerge en 50 mL de solución hidróxido de sodio al 25% p/p. Simultáneamente luego de la homogenización de la materia, se lleva la mezcla a una temperatura de 121°C por un tiempo de 30 minutos. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente. Al llegar al equilibrio térmico, la parte sólida se desliga

mediante filtración con papel filtro. Finalmente se lava con agua destilada hasta alcanzar la neutralidad y se seca a 45°C. Al cumplir los pasos descritos se procede a guardar la muestra hasta su posterior análisis.

Figura 26.

Metodología para desarrollar el pretratamiento con álcali.

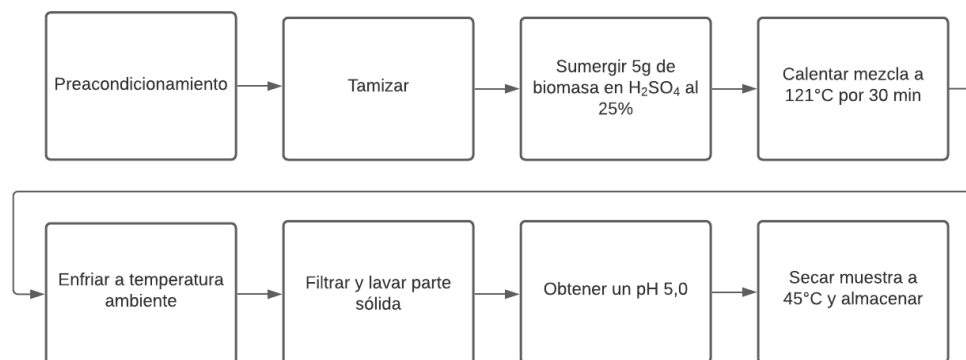


- **Pretratamiento ácido**

La metodología del pretratamiento ácido posee semejanza con el descrito previamente. Shimizu et al. (2018) requirió en su experimentación de 5 g de muestra pre acondicionada para luego insertarlos en 100 mL de una solución de ácido sulfúrico al 25% (p/p). A continuación, la mezcla se llevará a una temperatura de 121°C durante 30 minutos. Pasado el tiempo se deja enfriar a temperatura ambiente. Después, la fracción sólida se lava con agua destilada con la intención de alcanzar un potencial de hidrógeno de 5. Al llegar al pH requerido se seca la muestra a 45°C y se almacena para su posterior uso.

Figura 27.

Metodología para desarrollar el pretratamiento ácido.

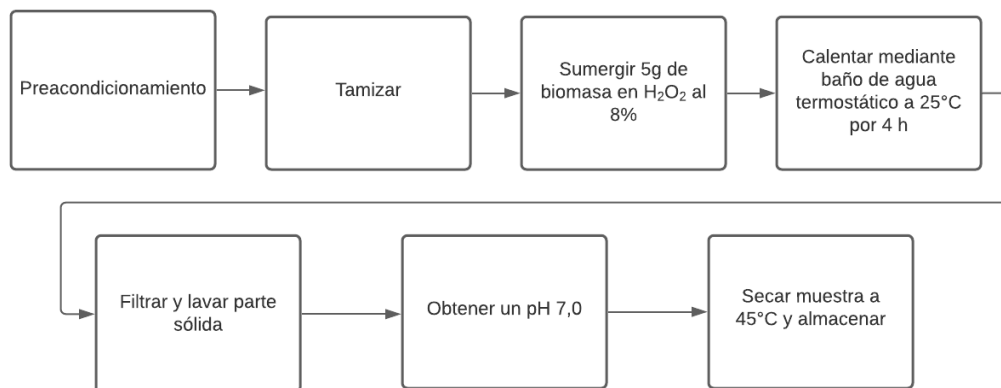


- **Pretratamiento con peróxido**

Las condiciones para tratar el raquis de banano con peróxido de hidrógeno son sencillas indica Monte et al. (2011). Se tiene que pesar 5 g de muestra para adicionar a una solución de 100 mL de H₂O₂ al 8% (p/p). Tras la homogenización, la mezcla se debe entrar en calor por medio de un baño de agua termostático a una temperatura de 25°C durante 4 horas. Por consiguiente, la fracción sólida es separada de la mezcolanza originada utilizando filtración al vacío. Después de todo lo mencionado, se limpia la fracción sólida con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. Para su posterior uso se recomienda secar inmediatamente a 45°C en un horno y almacenar en un envase hermético evitando la proliferación de impurezas.

Figura 28.

Metodología para desarrollar el pretratamiento con peróxido.



4.4.1 Composición y SEM de raquis de banano.

Los resultados de la experimentación de Shimizu et al. (2018), son recopilados para el análisis de la composición química posterior a la aplicación de los pretratamientos propuestos. El raquis de banano, materia prima en este análisis, posee 60,84% de celulosa, 19,62% de hemicelulosa y 17,26% de lignina. Los pretratamientos alteran la estructura de la biomasa para mejorar la eficacia de la hidrólisis enzimática (Meng et al., 2013). El pretratamiento más utilizado para eliminar las hemicelulosas es la explosión de biomasa a alcalina (NaOH) o ácida (H₂SO₄) (Souza et al., 2010).

Tabla 11.

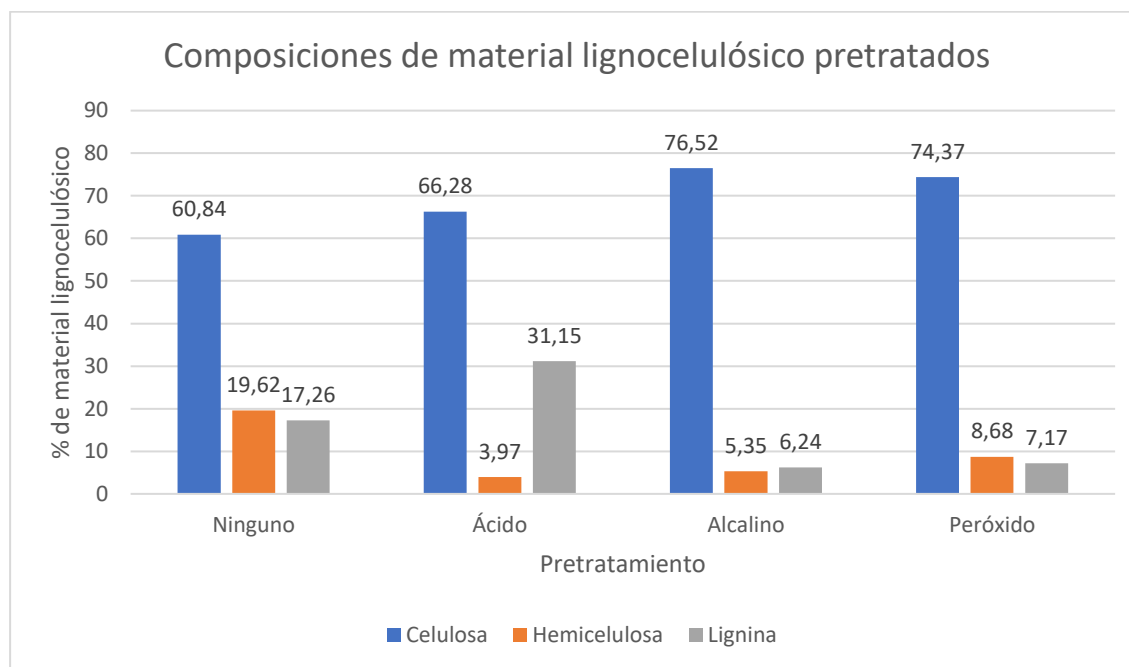
Composición de la materia prima y fracción sólida de raquis de banano (base seca)

Pretratamiento	% Celulosa	% Hemicelulosa	% Lignina
Ninguno	60,84±1,34	19,62±0,53	17,26±0,31
Ácido	66,28±0,68	3,97±0,50	31,15±2,99
Alcalino	76,52±1,61	5,35±0,56	6,24±0,83
Peróxido	74,37±2,57	8,68±0,77	7,17±0,48

De la figura 29 se puede concretar que los pretratamientos al utilizar ya sea reactivos alcalinos y peróxidos son más eficientes que el pretratamiento ácido para incrementar el contenido de celulosa del residuo del raquis de banano, pues aumentan hasta 76,52% y 74,37%, respectivamente. En vista de que estos pretratamientos descienden la recalcitrancia del material lignocelulósico al suprimir los contenidos de la lignina y la hemicelulosa, se espera que la celulosa se enfrente a una fuerte hidrólisis enzimática. El tratamiento ácido elimina perfectamente la hemicelulosa (3,97%, composición post pretratamiento) y los pretratamientos de peróxido y alcalino, eliminan hasta 7,17% la lignina y 6,24% la hemicelulosa. El pretratamiento con ácido rompe los enlaces glucosídicos al azar, eliminando las hemicelulosas mientras aumenta el contenido de celulosa de la biomasa. En compensación, el pretratamiento alcalino desencadena a que se produzca ataques nucleófilos que rompen la estructura de la lignina (6,24%), solubilizando fragmentos de lignina (6,24%) o hemicelulosa (5,35%). El pretratamiento con ácido ocasiona un aumento del contenido de celulosa (66,28%) y lignina (31,15%), como resultado de la eliminación de hemicelulosa.

Figura 29.

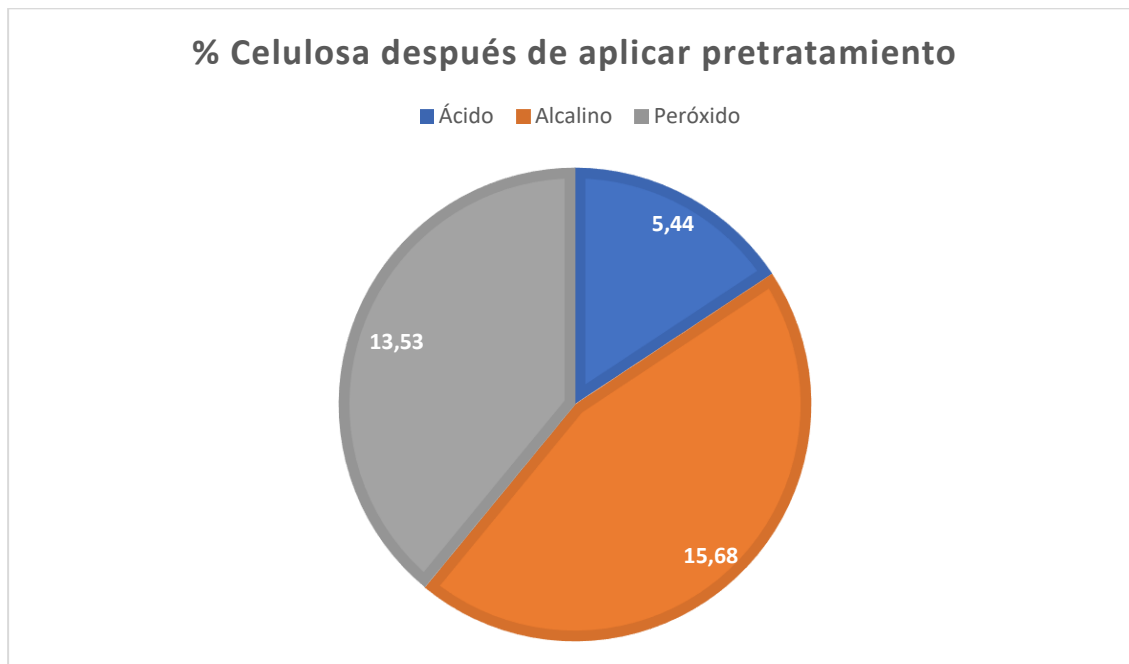
Representación gráfica de las composiciones lignocelulósicas al pretratar raquis de banano.



Para intensificar la fracción de celulosa como se puede ver en la figura 30, el pretratamiento que sobresale es el alcalino logrando incrementar el 15,68% de su fracción con respecto a la que no está tratada. Con un valor de 13,53% de aumento se encuentra el pretratamiento con peróxido. Estos dos tipos son más eficientes para aumentar el contenido de celulosa en la biomasa del raquis de banano en comparación con el pretratamiento con ácido que solamente elevó en 5,44%.

Figura 30.

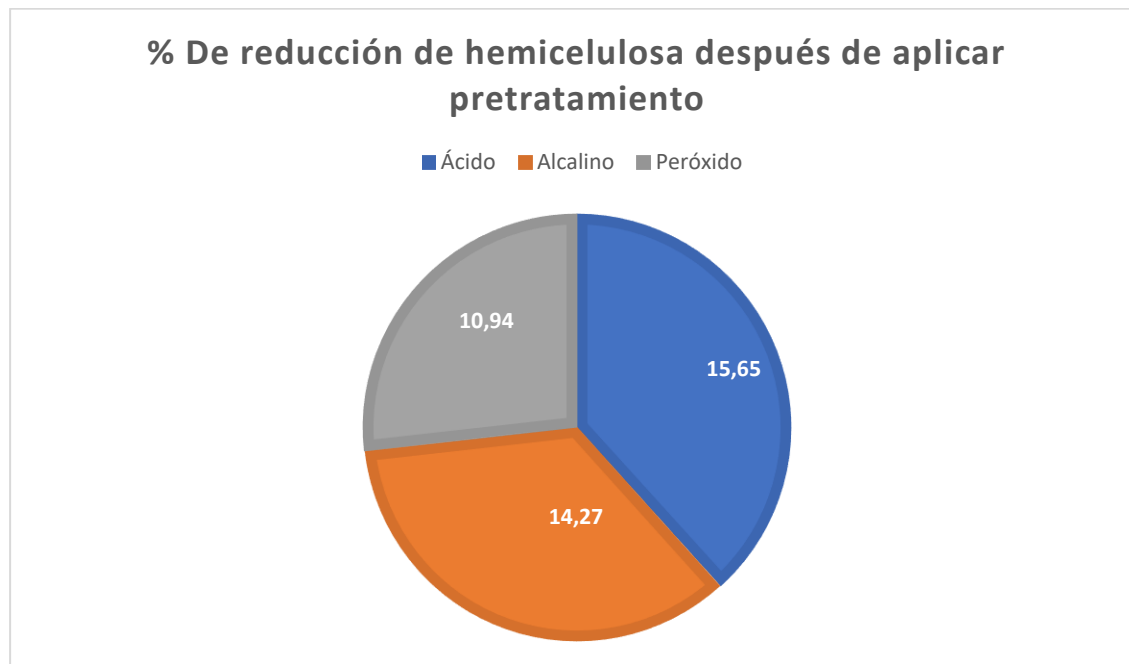
Representación gráfica del porcentaje de aumento de celulosa al pretratar raquis de banana.



De la figura 31 se puede dar cuenta que para la mayor reducción de hemicelulosa el pretratamiento con ácido es el más alentador con un 15,65% de decrecimiento con respecto a la materia prima sin tratar. Seguido, se halla el procesamiento con álcali con una disminución del 14,27% y con un 10,94% el pretratamiento que utiliza peróxido.

Figura 31.

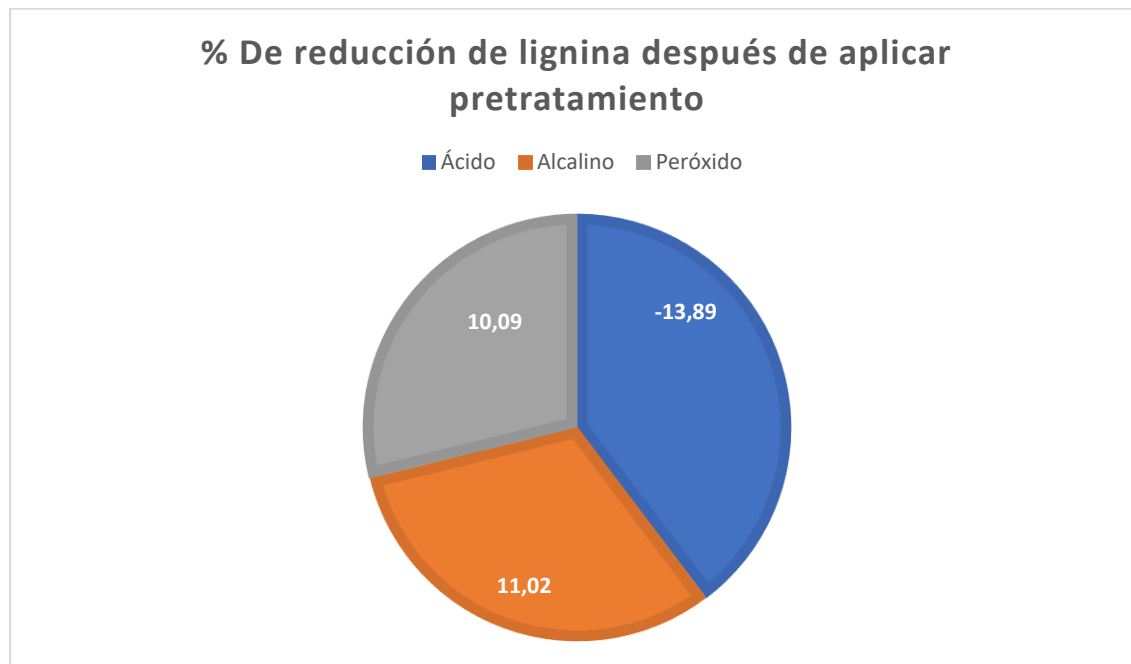
Representación gráfica del porcentaje reducción de hemicelulosa al pretratar raquis de banano.



Para obtener biocombustibles y productos químicos con valor agregado se requiere de un porcentaje alto de deslignificación. Como se puede observar en la figura 32, 11,02% de reducción de lignina se produjo al aplicar el pretratamiento alcalino. De igual forma el pretratamiento con peróxido cumplió con la finalidad de decrecer en 10,09% la fracción. Para el pretratamiento con ácido se puede observar un valor negativo, esto se da porque este pretratamiento redujo mucha cantidad de hemicelulosa por lo que se vio afectado en el aumento de fracción de lignina.

Figura 32.

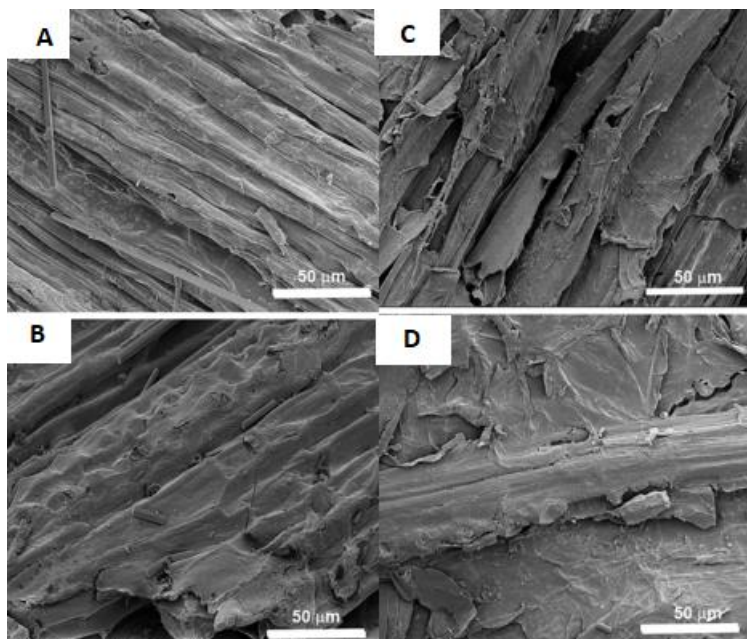
Representación gráfica del porcentaje de reducción de lignina al pretratar raquis de banano.



Al analizar la figura 33 se identifica que las muestras sin tratar tienen una superficie lisa. Lo que no sucede al aplicar un pretratamiento con ácido. En el apartado (c) se observan alteraciones en la morfología de la superficie del material provocando desorganización de las microfibrillas. La desintegración de los componentes de la biomasa, como la hemicelulosa, celulosa y lignina, mediante el pretratamiento con peróxido da como resultado una alteración morfológica de la superficie. Para llevar a término este análisis, las superficies dañadas ya no son lisas, de echo tienen una apariencia de fragmentación.

Figura 33.

Análisis de microscopía electrónica de barrido (sem) de (a y b) raquis de banano si tratar, (c) fibras tratadas con ácido sulfúrico y (d) fibras tratadas con peróxido de hidrógeno



Nota: Tomado de Acid, alkali and peroxide pretreatments increase the cellulose accessibility and glucosa yield of banana pseustem (p.66) por Shimizu et al., 2018, Industrial Crops & Products.

4.4.2 Elección de pretratamiento

La caracterización química reportada en este estudio confirma el alto contenido de celulosa en el raquis de banano, lo que refuerza la noción de que este residuo representa una buena fuente de azúcares fermentables. (Idrees et al., 2014), con un potencial para la producción de biocombustibles y productos químicos de valor agregado. El pretratamiento con ácido fue particularmente eficiente para eliminar lignocelulosa, mientras que los tratamientos alcalinos y de peróxido eliminan tanto la hemicelulosa como la lignina efectivamente. Por ello se recomienda pretratar con álcali a consecuencia de que aumenta el contenido de celulosa,

haciendo que aumente la accesibilidad en una hidrólisis enzimática y, en consecuencia, se evitará la generación de productos inhibidores. De igual forma, el decrecimiento de hemicelulosa y lignina producirán que la muestra ya no sea tan recalcitrante.

4.5 Pretratamiento para la cáscara de cacao.

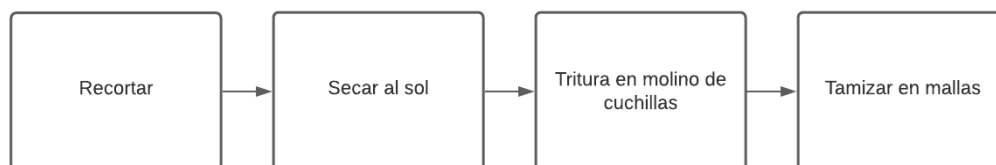
Tras una búsqueda bibliográfica, se propone tres pretratamientos con el fin de cambiar la composición de las fracciones lignocelulósicas presentes en la cáscara de cacao. El pretratamiento físico, pretratamiento ácido con ácido sulfúrico usando un autoclave y el pretratamiento con peróxido de hidrógeno alcalino en un agitador orbital. La caracterización química de la cáscara de cacao sin tratar revela que la fracción está compuesta por 31,7% de celulosa, 27,00% de hemicelulosa y 21,7% de lignina (tabla 12) Estudios preliminares indican cantidades semejantes de 24,24% de celulosa, 11% de hemicelulosa y 26,38% de lignina para la cáscara de cacao (Zambrano, 2021).

- **Pretratamiento físico**

La cascara de cacao se deberá recortar en trozos y luego se secará al sol para de este modo lograr que el peso en seco sea constante. Consecutivamente, será necesario utilizar de un molino de chuchilla para triturar las mazorcas secas y prontamente se tamizará en mallas que oscilen entre 0,075 y 4,750 mm. Se conservará la muestra en recipientes sellados para su posterior uso.

Figura 34.

Metodología para desarrollar el pretratamiento físico a la cáscara de cacao.

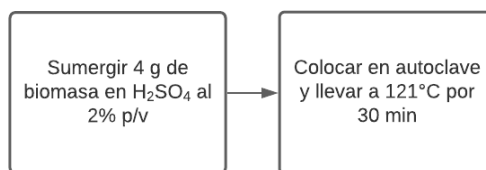


- **Pretratamiento ácido**

De acuerdo con Dahunsi et al. (2019) en la metodología para pretratar la cáscara de cacao se replicará el método. En su experimentación fueron necesarios de 4 g de muestra para luego insertarlos en una solución de ácido sulfúrico al 2% (p/v). A continuación, la mezcla se llevará a una temperatura de 121°C durante 60 minutos en autoclave.

Figura 35.

Metodología para desarrollar el pretratamiento con ácido a la cáscara de cacao.



- **Pretratamiento básico**

Con referencia al pretratamiento básico se mantendrá la metodología realizada por Dahunsi et al. (2019). Se parte de 3 g de muestra y se sumerge en una solución peróxido de hidrógeno al 7,5% p/v. Al término, se lleva la mezcla a un agitador a 130 rpm y se debe

mantener una temperatura de 30°C por un tiempo de 75 minutos. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente. Al llegar al equilibrio térmico, la parte sólida se desliga mediante filtración con papel filtro. Finalmente se lava con agua destilada hasta alcanzar la neutralidad y se seca a 45°C. Al cumplir los pasos descritos se procede a guardar la muestra hasta su posterior análisis.

Figura 36.

Metodología para desarrollar el pretratamiento básico a la cáscara de cacao.



4.5.1 Composición y SEM de cáscara de cacao.

La composición estructural de celulosa, hemicelulosa y lignina de las muestras de cáscara de cacao son 31,7%, 27%, 21,7%, respectivamente. El pretratamiento que consigue degradar hemicelulosa en mayor proporción es el aplicado con ácido. Y el pretratamiento alcalino disminuye la fracción de lignina prácticamente en su totalidad. El porcentaje de celulosa se intensifica al tratar con ácido.

Tabla 12.

Composición de la materia prima y fracción sólida de raquis de banano (base seca)

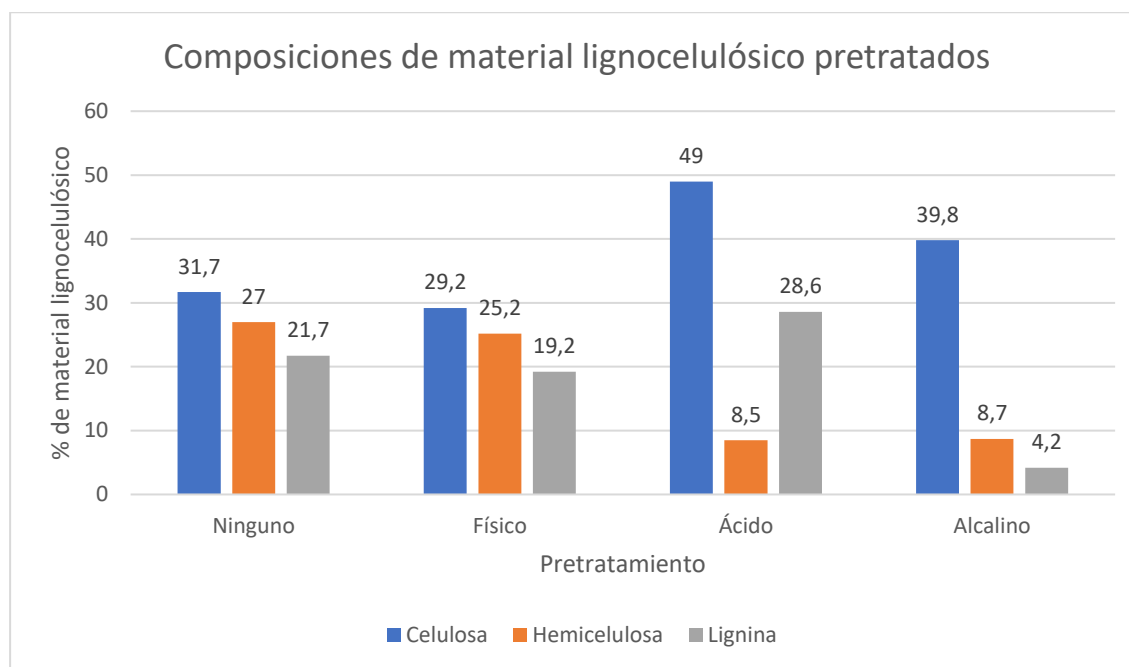
Pretratamiento	% Celulosa	% Hemicelulosa	% Lignina
Ninguno	31,7±0,10	27,0±0,10	21,7±0,01
Físico	29,2±0,10	25,2±0,01	19,2±0,11
Ácido	49,0±0,01	8,5±0,01	28,6±0,20
Alcalino	39,8±1.01	8,7±0,11	4,2±0,02

Al aplicar el pretratamiento físico, los resultados indican que la estructura no se modificó en mayor proporción. Estos valores no tienen un rango grande de conversión, dado que, el único objetivo de este tipo de pretratamiento es aumentar el área superficial de la muestra más no cambiar la composición de la materia prima. El tratamiento con ácido sulfúrico de la cascara de cacao hizo que el componente de la hemicelulosa de la biomasa se solubilizara, esto dio como resultado una evidente ruptura de los principales enlaces químicos en la cáscara de cacao. Al mismo tiempo, se espera una despolimerización de hemicelulosa mediante hidrólisis de xilosa para formar monosacáridos (Cortes, 2014). En cambio, los otros dos componentes lignocelulósicos, en otras palabras, lignina y celulosa, no se vieron afectados en gran medida por la acción al agregar ácido, más bien se robustecieron, como se manifiesta en el incremento de su fracción en comparación a la masa sin tratar. La hemicelulosa se redujo de los 27% hasta 8,5%. De igual forma, el contenido de lignina aumentó de 21,7% a 28,6% mientras que la celulosa igualmente aumentó de 31,7% a 49%. Además, al tratar con peróxido de hidrógeno alcalino la biomasa adquirió una destrucción estructural. La única diferencia con el pretratamiento ácido es que la lignina fue el objetivo de la solubilización, mientras que el efecto sobre la hemicelulosa fue parcial. La composición de lignina se redujo de 21,7% hasta 4,2%. La

celulosa se incrementa de 31,7% a 39,8%, mientras que se observó una reducción de la hemicelulosa de 27% a 8,7%.

Figura 37.

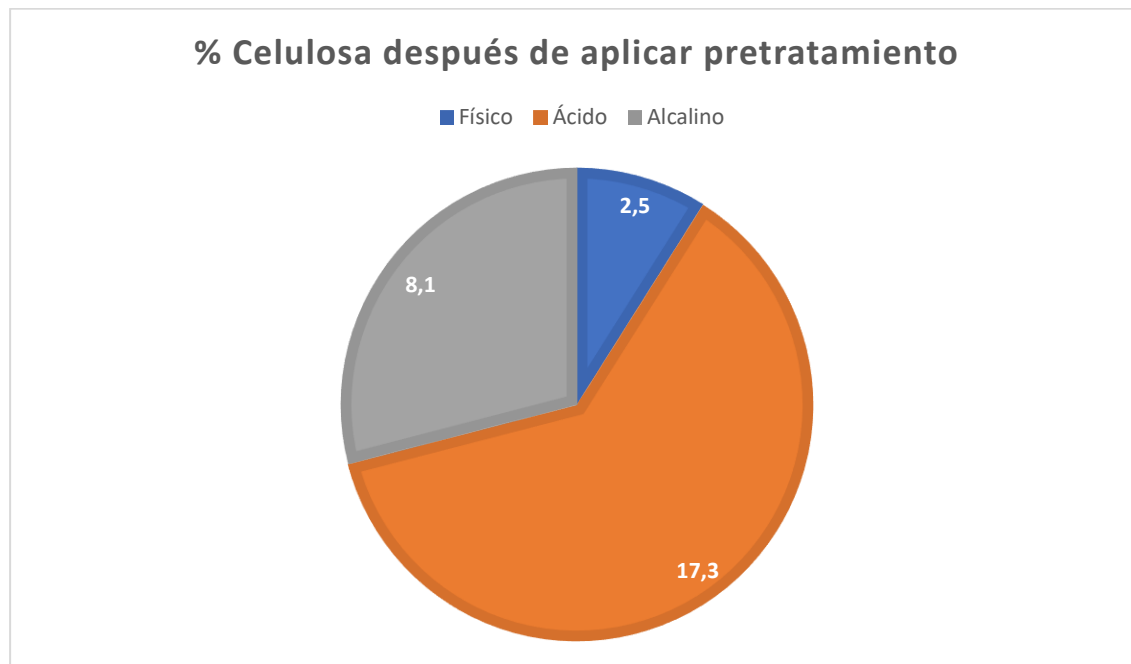
Representación gráfica de las composiciones lignocelulósicas al pretratar cáscara de cacao.



La figura 38, muestra los porcentajes de aumento de celulosa. El pretratamiento ácido incrementa en un 17,3% la fracción del biopolímero más abundante en la Tierra. El segundo pretratamiento que pudo intensificar la fracción en un 8,1% es el alcalino. Y como ya se habló en párrafos anteriores el pretratamiento físico no logró aumentar esta proporción.

Figura 38.

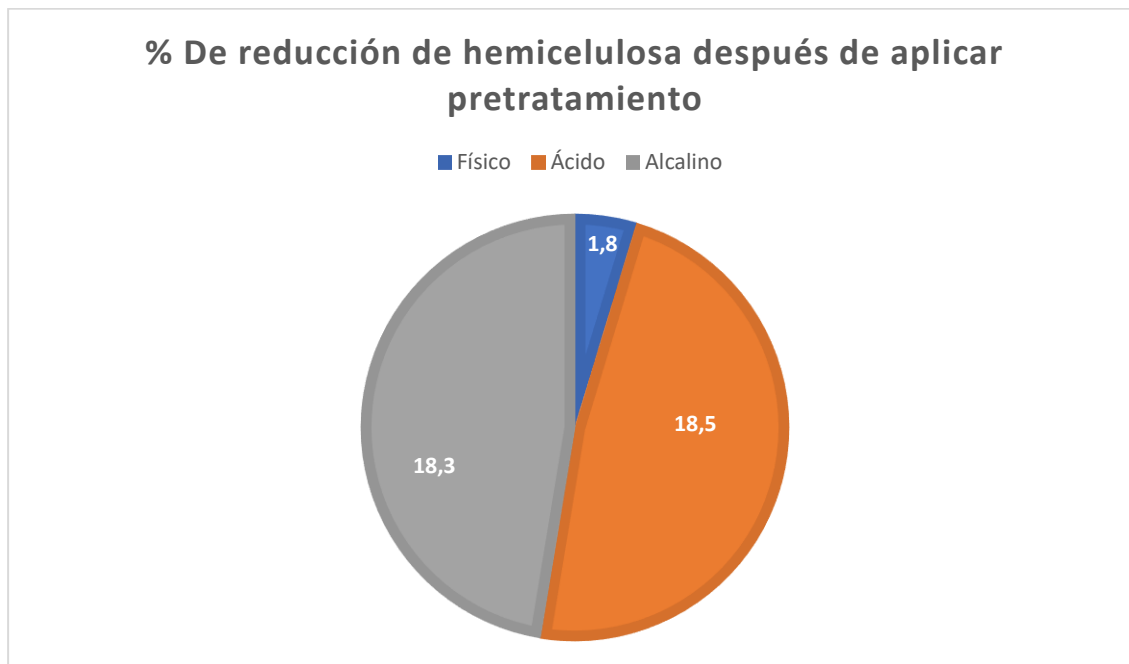
Representación gráfica del porcentaje de aumento de celulosa al pretratar cáscara de cacao.



De la figura 39 se puede dar cuenta que la mayor reducción de hemicelulosa lo logró el pretratamiento con ácido, puesto que se redujo un 18,5% con respecto a la fracción de la muestra de cáscara de cacao sin tratar. Continuo a este pretratamiento, se encuentra el que utilizó la sustancia alcalina, disminuyendo en 18,3% la fracción de la estructura analizada. Por último, se encuentra el pretratamiento físico que aminoró un 1,8% el contenido de hemicelulosa.

Figura 39.

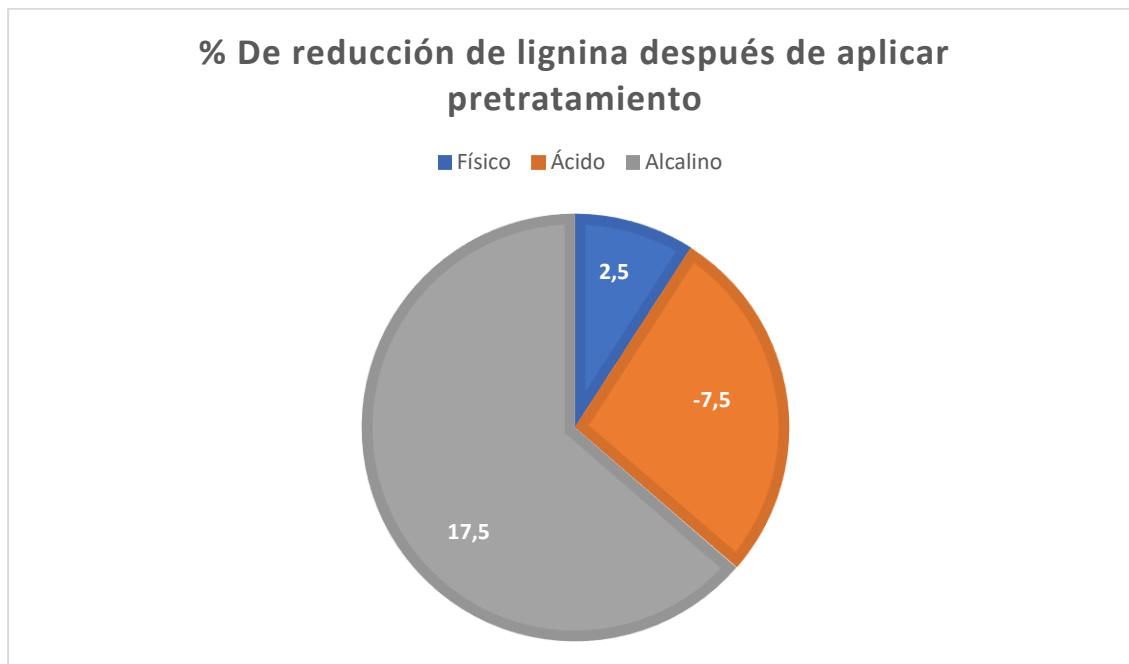
Representación gráfica del porcentaje reducción de hemicelulosa al pretratar cáscara de cacao.



Como se puede observar en la figura 40, al aplicar pretratamiento alcalino el contenido de lignina se redujo en 17,5% respecto a la muestra sin tratar. Por otro parte, al someter a un cambio físico la cáscara de cacao disminuyó en 2,5%. Se vio en estudios analizados anteriormente con otros desechos que, al aplicar ácido en un pretratamiento, la proporción de hemicelulosa se ve incrementada, debido a que este pretratamiento reduce una cantidad máxima de hemicelulosa por lo que se ve afectado en el aumento de fracción de lignina. En este estudio la lignina aumento en 7,5% de la fracción sin tratar.

Figura 40.

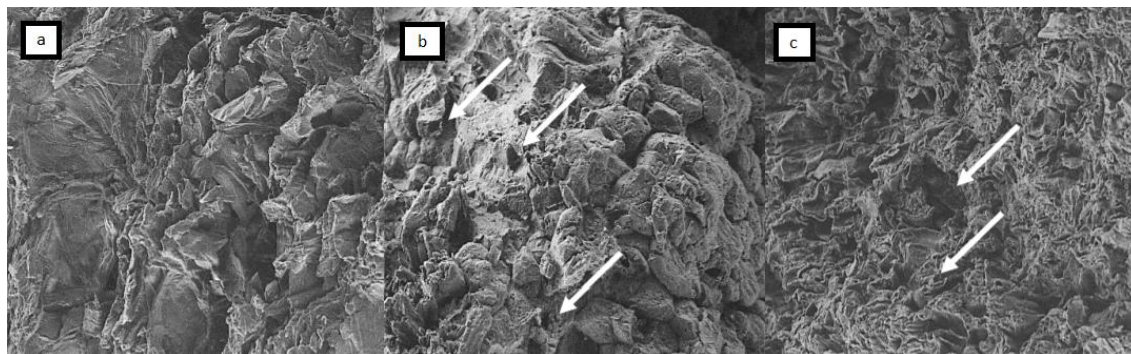
Representación gráfica del porcentaje de reducción de lignina al pretratar cáscara de cacao.



Estudios bibliográficos muestran los resultados después de realizar una microscopia electrónica de barrido (SEM). De la figura 41.a se puede observar la contextura de la biomasa sin tratar, (b) y (c) muestran como la morfología varía conforme se aplique pretratamiento ya sea con ácido o con la adición de un álcali. La cáscara de cacao sin tratar posee una estructura casi compacta, pudiendo apreciar las capas que tienen formas laminares. En la muestra que se aplica el pretratamiento con peróxido de hidrógeno se contempla un deterioro superficial en la estructura, dando como resultado de la aplicación un aumento de grietas en el área. Esto coincide con la máxima disminución de fracción de lignina que se revisó en la figura 37. En cambio, el pretratamiento con ácido sulfúrico ofrece una degradación menor que la alcalina, pero de la misma forma que el proceso con ácido, el peróxido de hidrógeno degrada este desecho.

Figura 41.

Análisis de microscopía electrónica de barrido (sem) de (a) cáscara de cacao sin tratar, (b) fibras tratadas con peróxido de hidrógeno y (c) fibras tratadas con ácido sulfúrico.



Nota: Tomado de Chemical Pretreatments on Residual Cocoa Pod Shell Biomass for Bioethanol Production (p. 1494) por Álvarez et al., 2020, Revista Bionatura.

4.5.2 Selección de pretratamiento

Se determina que el mejor tratamiento para degradar el material lignocelulósico presente en la cáscara de cacao es el alcalino, el cual obtuvo un aumento en la fracción de celulosa y disminuyó los valores de hemicelulosa y lignina. Con el uso de peróxido de hidrógeno en el pretratamiento de la biomasa también se logra una destrucción en la estructura morfológica.

4.6 Pretratamiento para aplicar industrialmente

Como se sabe la biomasa presenta una estructura química compleja formada por muchas cadenas poliméricas. Por lo tanto, es de vital importancia realizar pretratamientos, sin embargo, en el estudio de la biorrefinación de biomasa lignocelulósica para la producción de químicos y biocombustibles se basan principalmente en procesos termoquímicos o bioquímicos,

un ejemplo es la gasificación. Este proceso es muy utilizado debido a que permite provechar todos los componentes que se encuentran presentes en la biomasa y de esta manera sacar mayores rendimientos. Lo cual muchos de los pretratamientos antes estudiados no lo hacen. Es por ello que se propone únicamente el pretratamiento de secado, visto que este proceso térmico necesita utilizar todos los componentes presentes en la biomasa para de esta manera sacar mayores rendimientos.

Durante la gasificación es importante aumentar la superficie activa del material de desecho, debilitar la superestructura del desecho sin comprometer o degradar ninguno de los componentes sin reducir la estabilidad térmica del material. Por ello, durante la gasificación es importante que la biomasa que se alimentará tenga un porcentaje de humedad inferior al 50% (Choudhury et al., 2015). En tal sentido, se propone un proceso de pretratamiento como el secado que permite reducir el tamaño de los poros y eliminar el contenido de agua para mejorar la combustión y el valor calórico global de la materia prima. Los métodos de secado van desde el secado al aire (condiciones atmosféricas), el secado directo al horno, el secado al horno por convección (asistido por ventilador) y el secado por congelación (sublimación al vacío). Esto significa que la temperatura requerida se reducirá dependiendo del nivel de humedad, donde el sacado al horno puede ocurrir entre 45 y 105°C (Faneite, 2010).

De modo que se determina dos procesos para la preparación de muestras:

- Triturado de las muestras con un trituradora o molino para una pulverización y reducción de los tamaños de partícula.
- Secado de la muestra, donde se eliminará la humedad en un horno rotatorio a una temperatura de 100°C durante el tiempo necesario para que la humedad final sea menor al 10% (Arteaga et al., 2016; Esteghlalian et al., 2001).

Para 100lb de materia prima que se ingresarán a la biorrefinería se propone utilizar un secador, comercialmente se encuentra como Nitrogen Nova Drier (ND100). O a su vez construir un horno rotario. De acuerdo con Cárdenas (2014) las dimensiones serán las siguientes, pues cumple con la capacidad necesaria y característica para una deshidratación efectiva.

Tabla 13.

Dimensionamiento para horno rotatorio

Temperatura de trabajo	100°C
Relación de L/D	8,04
Longitud del horno	5,72 m
Diámetro interno inicial	0,71 m
Tiempo de permanencia	240 min
Ángulo central	93,02°
Pendiente del horno	0,30°
Velocidad angular	1,24 rpm
Ladrillo refractario	Superduty (U33 ERCOS)
Espesor de capa refractaria	0,11 m
Número de ladrillos refractarios	450 ladrillos refractarios arco N°2 450 ladrillos refractarios de arco N°1
Tipo de acero de plancha metálica	Acero a-36
Espesor de placa acero	10 mm
Diámetro externo del horno	1,188 m
Tipo de acero de engranaje conectado	Acero 1035 estirado a 800°F
Tipos de engranaje	Rectos
Relación de transmisión	3
Diámetro del engranaje conectado al horno	1,295 m
Número de dientes del engranaje	102
Número de dientes del piñón	34
Diámetro del piñón	0,4318 m
Carga máxima del horno	200 Kg
Potencia para iniciar el movimiento del horno	54,37 hp
Potencia para mantener el movimiento	7,10 hp
Alimentación	50 kg/h
Tipo de combustible	Gas(mezcla butano, propano)
Consumo de combustible	0,09 kg de combustible/ kg de material

Nota: Obtenido de Diseño y simulación de un horno rotatorio para materiales lignocelulósicos

(p. 98) por Cárdenas, 2014.

CAPÍTULO V

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

- Al analizar bibliográficamente las tecnologías para la conversión de biomásas lignocelulósicas se determina que los procesos deben ser rentables y operables de modo que se minimicen tanto costos como entradas de energía al proceso.
- Los procesos químicos y termoquímicos son en la actualidad las tecnologías más estudiadas y presentan valores prometedores para aplicaciones a escala de laboratorio. Principalmente, los pretratamientos químicos, en especial los alcalinos y ácidos, tienen la posibilidad de remover eficazmente las hemicelulosas y ligninas a bajo precio. Los pretratamientos fisicoquímicos tienen la posibilidad de solubilizar hemicelulosa, alterar la composición de la lignocelulosa e incrementar todavía más el área específica accesible de los materiales lignocelulósicos a enzimas con poco efecto ambiental. Aun cuando ciertos procedimientos como la molienda, pretratamiento con líquidos iónicos, además tienen la posibilidad de mejorar de manera significativa la digestibilidad de los materiales lignocelulósicos, sus elevados precios operativos limitan severamente su aplicación comercial.
- El porcentaje de aumento de celulosa es uno de los parámetros más importantes para poder seleccionar y recomendar una tecnología de pretratamiento.
- Se determinó bibliográficamente que el mejor pretratamiento para modificar las fracciones de lignocelulosa presentes en el bagazo de caña de azúcar es el ácido-base, dado que, aumenta la proporción de celulosa y reduce una cantidad considerable de lignina.

- Acorde con la investigación ejecutada para pretratar el racimo vacío de fruta de palma africana, la tecnología de conversión aplicable es la de utilizar peróxido de hidrogeno en medio alcalino.
- Después de una búsqueda bibliográfica se propone realizar un pretratamiento alcalino tanto a los raquis de banano como a la cáscara de cacao puesto que tiene mejores resultados en comparación con otras tecnologías estudiadas.
- De las tecnologías de pretratamiento investigadas, ninguna de ellas transforma en su totalidad las fracciones de celulosa, hemicelulosa y lignina.
- Al estudiar bibliográficamente tres diferentes pretratamientos a cada desecho agroindustrial con más afluencia en la provincia de Cotopaxi se determina que el pretratamiento alcalino proporciona mejores resultados en cuanto a la alteración de la estructura lignocelulósica. Los resultados al comparar el porcentaje de lignificación, aumento de celulosa y la reducción de hemicelulosas favorecieron a este método para tratar bagazo de caña de azúcar, racimo vacío de fruta de palma africana, raquis de banano y la cáscara de cacao. El pretratamiento básico es factible para experimentarlo en escala de laboratorio.
- Para el estudio de la biorrefinación de biomasa lignocelulósica a químicos y biocombustibles, a partir de los desechos agroindustriales de la provincia de Cotopaxi en base a una revisión bibliográfica se propone la transformación termoquímica o rutas de procesamiento térmico avanzadas, como es la gasificación. Por ello, se determina que el método para pretratar la biomasa lignocelulósica es el del secado.

5.2 Recomendaciones

- Se recomienda realizar la experimentación de los pretratamientos estudiados interactuando con las condiciones de temperatura, tiempo de reacción, concentraciones de reactivos.
- Es recomendable realizar un estudio aún más detallado enfocándose únicamente a un solo desecho agroindustrial con la finalidad de encontrar la mejor tecnología de conversión lignocelulósica.
- Se recomienda realizar una investigación bibliográfica en la que se tome en cuenta la adsorción de tinte en muestras sólidas tratadas y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier para analizar las características y grupos funcionales que se manifiestan al aplicar un pretratamiento a biomásas lignocelulósicas.

Bibliografía

- Agbor, V. B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., & Levin, D. B. (2011). Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. In *Biotechnology Advances*.
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.05.005>
- Álvarez, J., Larrea, F., Pinos, M., Benálcazar, J., Oña, D., Andino, C., Viteri, D., & León, M. (2020). Chemical Pretreatments on Residual Cocoa Pod Shell Biomass for Bioethanol Production. *Revista Bionatura*, 6, 1490–1500.
- An, Y. X., Zong, M. H., Wu, H., & Li, N. (2015). Pretreatment of lignocellulosic biomass with renewable cholinium ionic liquids: Biomass fractionation, enzymatic digestion and ionic liquid reuse. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.064>
- Anita, S. H., Fitria, Solihat, N. N., Sari, F. P., Risanto, L., Fatriasari, W., & Hermiati, E. (2020). Optimization of Microwave-Assisted Oxalic Acid Pretreatment of Oil Palm Empty Fruit Bunch for Production of Fermentable Sugars. *Waste and Biomass Valorization*.
<https://doi.org/10.1007/s12649-018-00566-w>
- Arismendy, A. M., Villa Restrepo, A. F., Alcaraz Zapata, W., Chamorro, E. R., & Area, M. C. (2019). Optimización de la hidrólisis enzimática de la cascarilla de arroz. *Revista de Ciencia y Tecnología*. <https://doi.org/10.36995/j.recyt.2019.32.010>
- Arteaga, L., Segura, C., & Karel, D. (2016). Procesos de torrefacción para valorización de residuos lignocelulósicos. Análisis de posibles tecnologías de aplicación en Sudamérica. *Revista de Química Teórica y Aplicada*, 73, 60–68.
- Bajpai, P. (2016). *Background and General Introduction*. 1–5. https://doi.org/10.1007/978-981-10-0687-6_1
- Brienzo, M., Abud, Y., Ferreira, S., Corrales, R. C. N. R., Ferreira-Leitão, V. S., de Souza, W., & Sant'Anna, C. (2016). Characterization of anatomy, lignin distribution, and response to

- pretreatments of sugarcane culm node and internode. *Industrial Crops and Products*.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.01.039>
- Bussemaker, M. J., Xu, F., & Zhang, D. (2013). Manipulation of ultrasonic effects on lignocellulose by varying the frequency, particle size, loading and stirring. *Bioresource Technology*, *148*, 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.106>
- Cárdenas, A. (2014). *Diseño y simulación de un horno rotatorio para materiales celulósicos*. 106–120. <http://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/7966/4/CD-5667.pdf>
- Cerda Gutiérrez, H. (1993). Los elementos de la investigación como reconocerlos, diseñarlos y construirlos. *Editorial El Buho*.
- Chandra, R. P., Chu, Q. L., Hu, J., Zhong, N., Lin, M., Lee, J. S., & Saddler, J. (2016). The influence of lignin on steam pretreatment and mechanical pulping of poplar to achieve high sugar recovery and ease of enzymatic hydrolysis. *Bioresource Technology*, *199*, 135–141.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.019>
- Chang, V. S., Nagwani, M., Kim, C. H., & Holtzapple, M. T. (2001). Oxidative lime pretreatment of high-lignin biomass: Poplar wood and newspaper. *Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology*, *94*(1), 1–28.
<https://doi.org/10.1385/abab:94:1:01>
- Chen, H., Liu, J., Chang, X., Chen, D., Xue, Y., Liu, P., Lin, H., & Han, S. (2017). A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals. In *Fuel Processing Technology* (Vol. 160). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.12.007>
- Chen, Y., Wu, C., Fan, X., Zhao, X., Zhao, X., Shen, T., Wei, D., & Wang, W. (2020). Engineering of *Trichoderma reesei* for enhanced degradation of lignocellulosic biomass by truncation of the cellulase activator ACE3. *Biotechnology for Biofuels*, *13*(1).
<https://doi.org/10.1186/s13068-020-01701-3>

- Choudhury, H. A., Chakma, S., & Moholkar, V. S. (2015). Biomass Gasification Integrated Fischer-Tropsch Synthesis: Perspectives, Opportunities and Challenges. In *Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63289-0.00014-4>
- Cortes, W. (2014). Tratamientos Aplicables a Materiales Lignocelulósicos para la Obtención de Etanol y Productos Químicos Applicable to Treatment Materials for Obtaining Lignocellulosic Ethanol and Chemicals. *Revista de Tecnología*.
- Crocker, M., & Andrews, R. (2010). The rationale for biofuels. *RSC Energy and Environment Series, 2010(1)*, 1–25.
- Da Silva, A. S. A., Espinheira, R. P., Teixeira, R. S. S., De Souza, M. F., Ferreira-Leitão, V., & Bon, E. P. S. (2020). Constraints and advances in high-solids enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass: A critical review. In *Biotechnology for Biofuels* (Vol. 13, Issue 1). <https://doi.org/10.1186/s13068-020-01697-w>
- Dahunsi, S. O. (2019). Mechanical pretreatment of lignocelluloses for enhanced biogas production: Methane yield prediction from biomass structural components. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.006>
- Dahunsi, S. O., Adesulu-Dahunsi, A. T., & Izebere, J. O. (2019). Cleaner energy through liquefaction of Cocoa (*Theobroma cacao*) pod husk: Pretreatment and process optimization. *Journal of Cleaner Production*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.112>
- Dheeran, P., & Reddy, L. (2018). *Biorefining of Lignocelluloses: An Opportunity for Sustainable Biofuel Production*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-67678-4_1
- Duarte, C. L., Ribeiro, M. A., Oikawa, H., Mori, M. N., Napolitano, C. M., & Galvão, C. A. (2012). Electron beam combined with hydrothermal treatment for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse. *Radiation Physics and Chemistry, 81(8)*, 1008–1011.

<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.11.008>

Elumalai, S., Agarwal, B., Runge, T. M., & Sangwan, R. S. (2018). *Advances in Transformation of Lignocellulosic Biomass to Carbohydrate-Derived Fuel Precursors*. 87–116.

https://doi.org/10.1007/978-3-319-67678-4_4

Esteghlalian, A. R., Bilodeau, M., Mansfield, S. D., & Saddler, J. N. (2001). Do enzymatic hydrolyzability and Simons' stain reflect the changes in the accessibility of lignocellulosic substrates to cellulase enzymes? *Biotechnology Progress*.

<https://doi.org/10.1021/bp0101177>

Faneite, A. (2010). Drying Kinetics of Lignocellulosic Materials Untreated and Treated with Pressurisation and Depressurisation. *ResearchGate*.

Furukawa, Y. (2013). Polymer chemistry. *Science in the Twentieth Century*, 547–563.

<https://doi.org/10.4324/9781315079097-35>

Galbe, M., & Zacchi, G. (2007). *Pretreatment of Lignocellulosic Materials for Efficient Bioethanol Production*. July, 41–65.

Gallezot, P. (2007). Catalytic routes from renewables to fine chemicals. *Catalysis Today*.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.11.019>

García-Cubero, M. T., González-Benito, G., Indacochea, I., Coca, M., & Bolado, S. (2009). Effect of ozonolysis pretreatment on enzymatic digestibility of wheat and rye straw. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.012>

George, A., Brandt, A., Tran, K., Zahari, S. M. S. N. S., Klein-Marcuschamer, D., Sun, N., Sathitsuksanoh, N., Shi, J., Stavila, V., Parthasarathi, R., Singh, S., Holmes, B. M., Welton, T., Simmons, B. A., & Hallett, J. P. (2015). Design of low-cost ionic liquids for lignocellulosic biomass pretreatment. *Green Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/c4gc01208a>

González González, S. A. (2010). Sacarificación enzimática de la vaina de arveja fresca (pisum

- sativum L.) variedad sabanera para obtención de azúcares reductores. *Publicaciones e Investigación*, 4(1). <https://doi.org/10.22490/25394088.579>
- Gouveia, E. R., Nascimento, R. T. do, Souto-Maior, A. M., & Rocha, G. J. de M. (2009). Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. *Química Nova*. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422009000600026>
- Guilherme, A. A., Dantas, P. V. F., Santos, E. S., Fernandes, F. A. N., & Macedo, G. R. (2015). Evaluation of composition, characterization and enzymatic hydrolysis of pretreated sugar cane bagasse. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150321s00003146>
- Guo, F., Fang, Z., Xu, C. C., & Smith, R. L. (2012). Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels. In *Progress in Energy and Combustion Science*. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.04.001>
- Han, Y. W., Catalano, E. A., & Ciegler, A. (1983). Chemical and Physical Properties of Sugarcane Bagasse Irradiated with 7 Rays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/jf00115a009>
- Hendriks, A. T. W. M., & Zeeman, G. (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 100(1), 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.027>
- Ibrahim, M. M., El-Zawawy, W. K., Abdel-Fattah, Y. R., Soliman, N. A., & Agblevor, F. A. (2011). Comparison of alkaline pulping with steam explosion for glucose production from rice straw. *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.046>
- Idrees, M., Adnan, A., Bokhari, S. A., & Qureshi, F. A. (2014). Production of fermentable sugars by combined chemo-enzymatic hydrolysis of cellulosic material for bioethanol production. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1590/0104->

6632.20140312s00002415

- Jönsson, L. J., & Martín, C. (2016). Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. In *Bioresource Technology* (Vol. 199).
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.009>
- Karimi, K., Emtiazi, G., & Taherzadeh, M. J. (2006). Ethanol production from dilute-acid pretreated rice straw by simultaneous saccharification and fermentation with *Mucor indicus*, *Rhizopus oryzae*, and *Saccharomyces cerevisiae*. *Enzyme and Microbial Technology*, 40(1), 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.10.046>
- Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., & Stroeve, P. (2009). Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. In *Industrial and Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/ie801542g>
- Kumar, R., & Wyman, C. E. (2009). Effects of cellulase and xylanase enzymes on the deconstruction of solids from pretreatment of poplar by leading technologies. *Biotechnology Progress*. <https://doi.org/10.1002/btpr.102>
- Lalak, J., Kasprzycka, A., Murat, A., & Tys, J. (2014). Obróbka wstępna biomasy bogatej w lignocelulozę w celu zwiększenia wydajności fermentacji metanowej (artykuł przeglądowy). *Acta Agrophysica*.
- Luo, M., Tian, D., Shen, F., Hu, J., Zhang, Y., Yang, G., Zeng, Y., Deng, S., & Hu, Y. (2019). A comparative investigation of H₂O₂-involved pretreatments on lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Biomass Conversion and Biorefinery*.
<https://doi.org/10.1007/s13399-018-0364-0>
- Martín, C., Galbe, M., Nilvebrant, N. O., & Jönsson, L. J. (2002). Comparison of the fermentability of enzymatic hydrolyzates of sugarcane bagasse pretreated by steam explosion using different impregnating agents. *Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme*

Engineering and Biotechnology. <https://doi.org/10.1385/ABAB:98-100:1-9:699>

Maurya, D. P., Singla, A., & Negi, S. (2015). An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol. In *3 Biotech*.

<https://doi.org/10.1007/s13205-015-0279-4>

McMurry, J. (2012). *Organic Chemistry, 8th Edition*. Belmont, CA : Brooks Cole/Cengage Learning, 2012.

Medina, J. D. C., Woiciechowski, A., Filho, A. Z., Nigam, P. S., Ramos, L. P., & Soccol, C. R. (2016).

Steam explosion pretreatment of oil palm empty fruit bunches (EFB) using autocatalytic hydrolysis: A biorefinery approach. *Bioresource Technology*.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.126>

Meng, X., Foston, M., Leisen, J., DeMartini, J., Wyman, C. E., & Ragauskas, A. J. (2013).

Determination of porosity of lignocellulosic biomass before and after pretreatment by using Simons' stain and NMR techniques. *Bioresource Technology*.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.091>

Monte, J. R., Brienzo, M., & Milagres, A. M. F. (2011). Utilization of pineapple stem juice to enhance enzyme-hydrolytic efficiency for sugarcane bagasse after an optimized pretreatment with alkaline peroxide. *Applied Energy*.

<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.08.009>

Moretti, M. M. de S., Bocchini-Martins, D. A., Nunes, C. da C. C., Villena, M. A., Perrone, O. M.,

Silva, R. da, Boscolo, M., & Gomes, E. (2014). Pretreatment of sugarcane bagasse with microwaves irradiation and its effects on the structure and on enzymatic hydrolysis.

Applied Energy, 122, 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.020>

Mosier, N., Hendrickson, R., Ho, N., Sedlak, M., & Ladisch, M. R. (2005). Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover. *Bioresource Technology*.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.01.013>

Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y. Y., Holtzapple, M., & Ladisch, M. (2005).

Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass.

Bioresource Technology. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.025>

Mussatto, S. I., & Dragone, G. M. (2016). Biomass Pretreatment, Biorefineries, and Potential

Products for a Bioeconomy Development. In *Biomass Fractionation Technologies for a*

Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery (pp. 1–22). Elsevier Inc.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802323-5.00001-3>

Niño-Rojas, V. M. (2011). Metodología de la investigación. In *Botanica Marina*.

Nomanbhay, S. M., Hussain, R., & Palanisamy, K. (2013). Microwave-Assisted Alkaline

Pretreatment and Microwave Assisted Enzymatic Saccharification of Oil Palm Empty Fruit

Bunch Fiber for Enhanced Fermentable Sugar Yield. *Journal of Sustainable Bioenergy*

Systems, 03(01), 7–17. <https://doi.org/10.4236/jsbs.2013.31002>

Pan, X., Xie, D., Gilkes, N., Gregg, D. J., & Saddler, J. N. (2005). Strategies to enhance the

enzymatic hydrolysis of pretreated softwood with high residual lignin content. *Applied*

Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology.

<https://doi.org/10.1385/ABAB:124:1-3:1069>

Pandiyan, K., Singh, A., Singh, S., Saxena, A. K., & Nain, L. (2019). Technological interventions for

utilization of crop residues and weedy biomass for second generation bio-ethanol

production. In *Renewable Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.049>

Park, Y. C., & Kim, J. S. (2012). Comparison of various alkaline pretreatment methods of

lignocellulosic biomass. *Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.08.010>

Putro, J. N., Soetaredjo, F. E., Lin, S. Y., Ju, Y. H., & Ismadji, S. (2016). Pretreatment and

conversion of lignocellulose biomass into valuable chemicals. In *RSC Advances* (Vol. 6, Issue

- 52). <https://doi.org/10.1039/c6ra09851g>
- Qiao, H., Cui, J., Ouyang, S., Shi, J., & Ouyang, J. (2019). Comparison of dilute organic acid pretreatment and a comprehensive exploration of citric acid pretreatment on corn cob. *Journal of Renewable Materials*. <https://doi.org/10.32604/jrm.2019.07735>
- Quintana, G. C., Arroyave, M. S., & Suárez, D. E. (2008). Obtención de pulpa a partir de los residuos de palma africana pretratados con Steam Explosion. *V Congreso Iberoamericano de Investigación En Celulosa y Papel*.
- Ragauskas, A. J., Beckham, G. T., Biddy, M. J., Chandra, R., Chen, F., Davis, M. F., Davison, B. H., Dixon, R. A., Gilna, P., Keller, M., Langan, P., Naskar, A. K., Saddler, J. N., Tschaplinski, T. J., Tuskan, G. A., & Wyman, C. E. (2014). Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery. In *Science*. <https://doi.org/10.1126/science.1246843>
- Rastogi, M., & Shrivastava, S. (2017). Recent advances in second generation bioethanol production: An insight to pretreatment, saccharification and fermentation processes. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.225>
- Reales, J. G., Castaño, H. I., & Zapata, J. E. (2016). Evaluación de Tres Métodos de Pretratamiento Químico sobre la Deslignificación de Tallos de Yuca. *Informacion Tecnologica*. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642016000300003>
- Rezania, S., Alizadeh, H., Park, J., Md Din, M. F., Darajeh, N., Ebrahimi, S. S., Saha, B. B., & Kamyab, H. (2019). Effect of various pretreatment methods on sugar and ethanol production from cellulosic water hyacinth. *BioResources*. <https://doi.org/10.15376/biores.14.1.592-606>
- Riera, M. A., Maldonado, S., & Palma, R. R. (2018). Agro-Industrial Residues Generated in Ecuador for the Elaboration of Bioplastics. *Revista Ingeniería Industrial, ISSN-e 0717-9103, Vol. 17, N° 3, 2018, Págs. 227-247*.

- Roy, R., Rahman, M. S., & Raynie, D. E. (2020). Recent advances of greener pretreatment technologies of lignocellulose. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 3. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.100035>
- Sasmal, S., & Mohanty, K. (2018). *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass Toward Biofuel Production*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-67678-4_9
- Schilling, J. S., Tewalt, J. P., & Duncan, S. M. (2009). Synergy between pretreatment lignocellulose modifications and saccharification efficiency in two brown rot fungal systems. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 84(3), 465–475. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-1979-7>
- Shimizu, F. L., Monteiro, P. Q., Ghiraldi, P. H. C., Melati, R. B., Pagnocca, F. C., Souza, W. de, Sant'Anna, C., & Brienzo, M. (2018). Acid, alkali and peroxide pretreatments increase the cellulose accessibility and glucose yield of banana pseudostem. *Industrial Crops and Products*. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.024>
- Sindhu, R., Binod, P., & Pandey, A. (2016). Biological pretreatment of lignocellulosic biomass - An overview. In *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.030>
- Singh, D. P., & Trivedi, R. K. (2013). Acid and alkaline pretreatment of lignocellulosic biomass to produce ethanol as biofuel. *International Journal of ChemTech Research*.
- Singh, R., Shukla, A., Tiwari, S., & Srivastava, M. (2014). A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.051>
- Solihat, N. N., Acter, T., Kim, D., Plante, A. F., & Kim, S. (2019). Analyzing Solid-Phase Natural Organic Matter Using Laser Desorption Ionization Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b04032>
- Solihat, N. N., Sari, F. P., Risanto, L., Anita, S. H., Fitria, Fatriasari, W., & Hermiati, E. (2017).

Disruption of oil palm empty fruit bunches by microwave-assisted oxalic acid pretreatment. *Journal of Mathematical and Fundamental Sciences*.

<https://doi.org/10.5614/j.math.fund.sci.2017.49.3.3>

Souza, O., Federizzi, M., Coelho, B., Wagner, T. M., & Wisbeck, E. (2010). Biodegradação de resíduos lignocelulósicos gerados na bananicultura e sua valorização para a produção de biogás. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*.

<https://doi.org/10.1590/s1415-43662010000400014>

Stocker, T. (2013). IPCC Summary for Policymakers in Climate Change 2013: The Physical Science Basis. In *Climate Change Lecture Series*.

Sun, F. F., Wang, L., Hong, J., Ren, J., Du, F., Hu, J., Zhang, Z., & Zhou, B. (2015). The impact of glycerol organosolv pretreatment on the chemistry and enzymatic hydrolyzability of wheat straw. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.051>

Sun, S., Sun, S., Cao, X., & Sun, R. (2016). The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials. *Bioresource Technology*, *199*, 49–58.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.061>

Talebna, F., Karakashev, D., & Angelidaki, I. (2010). Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. *Bioresource Technology*, *101*(13), 4744–4753. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.080>

Tareen, A. K., Punsuvon, V., & Parakulsuksatid, P. (2020). Investigation of alkaline hydrogen peroxide pretreatment to enhance enzymatic hydrolysis and phenolic compounds of oil palm trunk. *3 Biotech*. <https://doi.org/10.1007/s13205-020-02169-6>

von Sivers, M., & Zacchi, G. (1995). A techno-economical comparison of three processes for the production of ethanol from pine. *Bioresource Technology*. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(94\)00094-H](https://doi.org/10.1016/0960-8524(94)00094-H)

- Wiafe-Kwagyan, M., & Kortej, K. (2014). Evaluating the effect of gamma radiation on eight different agro-lignocellulose waste materials for the production of oyster mushrooms (*Pleurotus eous* (Berk.)Sacc.strain P-31). *Hrvatski Časopis Za Prehrambenu Tehnologiju, Biotehnologiju i Nutricionizam*, 9(3–4), 83–90.
- Xu, F. (2010). Structure, ultrastructure, and chemical composition. In *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels* (1st ed.). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53234-3.00002-X>
- Xu, F., Sun, J., Konda, N. V. S. N. M., Shi, J., Dutta, T., Scown, C. D., Simmons, B. A., & Singh, S. (2016). Transforming biomass conversion with ionic liquids: Process intensification and the development of a high-gravity, one-pot process for the production of cellulosic ethanol. *Energy and Environmental Science*. <https://doi.org/10.1039/c5ee02940f>
- Xu, J., Cheng, J. J., Sharma-Shivappa, R. R., & Burns, J. C. (2010). Sodium hydroxide pretreatment of switchgrass for ethanol production. *Energy and Fuels*. <https://doi.org/10.1021/ef9014718>
- Yang, B., & Wyman, C. E. (2008). Pretreatment: The key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. In *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. <https://doi.org/10.1002/bbb.49>
- Yelle, D. J., Ralph, J., Lu, F., & Hammel, K. E. (2008). Evidence for cleavage of lignin by a brown rot basidiomycete. *Environmental Microbiology*. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2008.01605.x>
- Yu, G., Yano, S., Inoue, H., Inoue, S., Endo, T., & Sawayama, S. (2010). Pretreatment of rice straw by a hot-compressed water process for enzymatic hydrolysis. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. <https://doi.org/10.1007/s12010-008-8420-z>
- Zambrano, T. (2021). *Determinación de la disponibilidad de biomasa y análisis de la composición química de la misma, a partir de los principales desechos agroindustriales existentes en la*

provincia de Cotopaxi.

Zhang, H., Huang, S., Wei, W., Zhang, J., & Xie, J. (2019). Investigation of alkaline hydrogen peroxide pretreatment and Tween 80 to enhance enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. *Biotechnology for Biofuels*. <https://doi.org/10.1186/s13068-019-1454-3>

Zhang, J., Ma, X., Yu, J., Zhang, X., & Tan, T. (2011). The effects of four different pretreatments on enzymatic hydrolysis of sweet sorghum bagasse. *Bioresource Technology*, *102*(6), 4585–4589. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.093>