

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**OPCIÓN I.- TESIS**

**TRABAJO PROFESIONAL**

“SIMULACIÓN DEL PROCESO DE HIDRÓLISIS ENZIMÁTICA  
A PARTIR DE BAGAZO DE SORGO DULCE PARA  
LA PRODUCCIÓN DE BIOETANOL DE SEGUNDA  
GENERACIÓN UTILIZANDO ASPEN HYSYS”.

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS  
EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

*Ing. Luis Antonio Velázquez Herrera*

DIRECTOR DE TESIS:

*Dra. Leticia López Zamora*

CODIRECTOR DE TESIS:

*Dr. Javier Gómez Rodríguez*





"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

FECHA: 24/08/2017  
DEPENDENCIA: POSGRADO  
ASUNTO: Autorización de Impresión  
OPCIÓN: I


**C. LUIS ANTONIO VELAZQUEZ HERRERA**  
CANDIDATO A GRADO DE MAESTRO EN:  
**CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA**

De acuerdo con el Reglamento de Titulación vigente de los Centros de Enseñanza Técnica Superior, dependiente de la Dirección General de Institutos Tecnológicos de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora le hizo respecto a su Trabajo Profesional titulado:

**"SIMULACION DEL PROCESO DE HIDROLISIS ENZIMATICA A PARTIR DE BAGAZO DE SORGO DULCE PARA LA PRODUCCION DE BIOETANOL DE SEGUNDA GENERACION UTILIZANDO ASPEN HYSYS".**

Comunico a Usted que este Departamento concede su autorización para que proceda a la impresión del mismo.

A T E N T A M E N T E

  
M.C. MA. ELENA GARCÍA REYES  
JEFE DE LA DIV. DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**C.A. TITULACIÓN**



**SECRETARIA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA  
INSTITUTO  
TECNOLÓGICO  
DE ORIZABA**

ggc





"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

FECHA : 21/08/2017

ASUNTO: Revisión de Trabajo Escrito

C. M.C. MA. ELENA GARCÍA REYES  
JEFE DE LA DIVISION DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACION.  
P R E S E N T E

Los que suscriben, miembros del jurado, han realizado la revisión de la Tesis del (la) C. :

LUIS ANTONIO VELAZQUEZ HERRERA

la cual lleva el título de:

"SIMULACION DEL PROCESO DE HIDROLISIS ENZIMATICA A PARTIR DE BAGAZO DE SORGO DULCE PARA LA PRODUCCION DE BIOETANOL DE SEGUNDA GENERACION UTILIZANDO ASPEN HYSYS".

Y concluyen que se acepta.

A T E N T A M E N T E

PRESIDENTE : DRA. LETICIA LOPEZ ZAMORA

SECRETARIO : DR. JAVIER GOMEZ RODRIGUEZ

VOCAL : DR. EUSEBIO BOLAÑOS REYNOSO

VOCAL SUP. : DR. ALEJANDRO ALVARADO LASSMAN

FIRMA  
FIRMA  
FIRMA  
FIRMA

EGRESADO(A) DE LA MAESTRIA EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

OPCION: I Tesis



## DEDICATORIAS

*A Dios, mi señor, por darme la vida y guiar mi camino de forma correcta para hacer posible este sueño, gracias por todo lo que me has dado, siempre estaré eternamente agradecido.*

*A mi madre Aídee Herrera por ser mi fortaleza y mi motivación en todos mis sueños, por enseñarme que todo lo que vale la pena tiene un alto precio, gracias te amo mamá.*

*A mi familia, Josefina Hernández, Guillermo Herrera (QEPD), Laura Keiko, Alejandra, Julio Herrera, Antonio Alfonso, Luis Ángel, Jessica y Walter Cárdenas, por estar acompañándome en los buenos y malos momentos, dándome el apoyo incondicional siempre en todo momento de esta etapa de mi vida, y sin restarle importancia a mi fiel compañero durante 9 años mi amigo Panther (QEPD) y mi actual compañera Kimba.*

*A mi padre Luis Alfonso Velázquez por haberme brindado siempre su apoyo en el trayecto de este proyecto de vida, así como, aconsejare siempre cuando más lo necesite.*

*A mi novia Kary por ser mi apoyo incondicional, pues siempre me apoyaste cuando más lo necesitaba a lo largo del camino y por enseñarme que todo se puede lograr de la mano de dios. Te amo.*

*A mi coasesor de tesis, Dr. Javier Gómez Rodríguez y a mis revisores Dr. Alejandro Alvarado Lassman, Dr. Eusebio Bolaños Reynoso por brindarme parte de su tiempo para revisar el presente trabajo. Y de forma especial a mi asesora de tesis Dra. Leticia López Zamora, con la que estoy muy agradecido por aceptarme en su equipo de trabajo e investigación, por enseñarme que los problemas hay que enfrentarlos siempre con la frente en alto y por evitar que abandonase mis sueños.*

*A mis compañeros del Instituto Tecnológico de Veracruz Gabriela (Gaby) y Dra. Sandra (Sandý), gracias por su amistad, apoyo en el laboratorio de bioingeniería y sobre todo por sus consejos que me hicieron mejorar como persona.*

*Como dedicatoria especial a la Dra. Ma. Guadalupe Aguilar por aceptarme en el laboratorio de bioingeniería y por compartir sus conocimientos durante mi estancia en el Instituto Tecnológico de Veracruz.*

*A CONACYT por el apoyo económico para el desarrollo del presente proyecto.*

## RECONOCIMIENTOS

Las presentaciones en congresos y publicaciones obtenidas de esta tesis se enlistan a continuación:

### PRESENTACIONES EN CONGRESOS

- 2017 Expositor Simulación del proceso de deslignificación del bagazo de sorgo dulce, empleando una interface Aspen Hysys – Visual Basic. Congreso Internacional de Investigación Academia Journals Tabasco 2017, 29 – 31 de Marzo, Instituto Tecnológico de Villahermosa, Villahermosa, México.
- 2017 Cartel Estudio cinético de la enzima comercial Cellic CTec3 empleando como sustratos bagazo de sorgo dulce y carboximetil celulosa (CMC). SIMPOSIO “Impacto de la biocatálisis en la química de alimentos, farmacéutica y ambiental”, 6 – 7 de Abril, Instituto Tecnológico de Veracruz, Veracruz, México
- 2017 Expositor Simulación del proceso de hidrólisis ácida del bagazo de sorgo dulce, utilizando una automatización Hysys – Visual Basic. XXXVIII Encuentro Nacional de la AMIDIQ, 9 – 12 de Mayo, Ixtapa Zihuatanejo, Gro. México

### PUBLICACIONES

Luis Antonio Velázquez Herrera, Leticia López Zamora, Javier Gómez Rodríguez. Simulación del proceso de deslignificación del bagazo de sorgo dulce, empleando una interface Aspen Hysys – Visual Basic. 29 – 31 de Marzo de 2017 Villahermosa Tabasco, Mexico. Memorias del Congreso Internacional de Investigación Academia Journals Tabasco 2017 ISSN 1946-5351

## RESUMEN

### **Simulación del proceso de hidrólisis enzimática a partir del bagazo de sorgo dulce para la producción de etanol de segunda generación utilizando Aspen Hysys**

**Elaborada por: Ing. Luis Antonio Velázquez Herrera**

**Dirigida por: Dra. Leticia López Zamora**

**Dr. Javier Gómez Rodríguez**

La demanda de biocombustibles a nivel mundial como el bioetanol de segunda generación a partir de residuos lignocelulósicos ha ido incrementándose paulatinamente como fuente de energía alternativa ante la crisis energética que presentan los combustibles fósiles en la actualidad. Los residuos lignocelulósicos como el bagazo de sorgo dulce, por su alto contenido de celulosa presentan un potencial elevado en la generación de azúcares fermentables utilizables en la generación de bioetanol de segunda generación. El empleo de simuladores de procesos comerciales, ha permitido realizar estudios de las etapas diversas etapas que conllevan la producción de azúcares fermentables (hidrólisis: ácida, alcalina y enzimática) con el objetivo de hallar condiciones óptimas sin necesidad de realizar experimentación. Para esta investigación se empleó una interface Aspen Hysys – Visual Basic 6.0, para programar los módulos de los pretratamientos ácido, alcalino y enzimático, dicha interfaz permitió utilizar los modelos termodinámicos de la base de datos de Hysys, así como facilitar la programación de modelos que predicen el comportamiento cada uno de los pretratamientos. Todas las etapas fueron validadas mediante datos experimentales obtenidos a nivel laboratorio y planta piloto con una diferencia entre el 4 y el 5.19 %, las condiciones de operación propuestas por el simulador para la etapa ácida fueron de una concentración de 1.5 %v/v de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, una RLS de 4:1 y un tiempo de operación de 40 min, dando como resultado una remoción de hemicelulosa del 87% generando en la fracción líquida una concentración de xilosa de 40.04 g/L aprovechable para producción de xilitol, el calor requerido para la etapa ácida es de 1754 kJ. La simulación del módulo alcalino propuso condiciones de operación de: concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 4.65% v/v, una RLS de 18:1 y un tiempo de operación de 27 h, alcanzando una remoción de lignina del 85.4% y generando una concentración de glucosa de 47.46 g/L. Finalmente, para el módulo enzimático se obtuvo una concentración de glucosa 133.28 g/L a condiciones de operación de carga enzimática (CE) de 8 % una RLS de 5:1 y un tiempo de residencia de 35 h, requiriendo una cantidad de calor de 16.47 kJ. Estas condiciones permitirán el escalamiento a nivel planta piloto para la producción de bioetanol de segunda generación.

## **ABSTRACT**

### **Simulation of the enzymatic hydrolysis process from sweet sorghum bagasse for the production of second generation ethanol using Aspen Hysys**

**By: Ing. Luis Antonio Velázquez Herrera**

**Advisor: Dra. Leticia López Zamora**

**Dr. Javier Gómez Rodríguez**

The demand for biofuels worldwide as second generation bioethanol from lignocellulosic waste has gradually increased as an alternative energy source to the energy crisis presented by fossil fuels today. Lignocellulosic residues such as sweet sorghum bagasse, due to their high cellulose content, present a high potential in the generation of fermentable sugars usable in the generation of second generation bioethanol. The use of commercial process simulators has made it possible to carry out studies of the various steps involved in the production of fermentable sugars (hydrolysis: acid, alkaline and enzymatic) in order to find optimal conditions without the need for experimentation. For this research the Aspen Hysys - Visual Basic 6.0 interface was used to program the modules of acid, alkaline, and enzymatic pretreatments, this interface allowed to use the thermodynamic models of the Hysys database, as well as to facilitate the programming of models that predict The behavior of pretreatments. All the stages were validated by experimental data obtained at laboratory and pilot plant with a difference between 4 and 5.19%, the operating conditions proposed by the simulator for the acid stage were of a concentration of 1.5% v / v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, An RLS of 4: 1 and an operating time of 40 min, resulting in a hemicellulose removal of 87%, generating in the liquid fraction a xylose concentration of 40.04 g / L usable for xylitol production, the heat required for the acid step is 1754 kJ. The simulation of the alkaline modulus proposed operating conditions of: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration of 4.65% v / v, an RLS of 18: 1 and an operating time of 27 h, reaching a lignin removal of 85.4% and generating a glucose concentration of 47.46 g / L. Finally, for the enzymatic module, a glucose concentration of 133.28 g / L was obtained at an enzymatic loading (EC) operating conditions of 8% RLS of 5: 1 and a residence time of 35 h, requiring a heat quantity of 16.47 KJ. These conditions will allow scaling at the pilot plant level for the production of second generation bioethanol.



## INDICE

Resumen	
Abstract	
	Pág
Lista de Figuras	iv
Lista de Tablas	vi
Nomenclatura	viii
Introducción	1
<b>CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	
1.1 Materiales lignocelulósicos	4
1.1.1 El sorgo dulce	5
1.2.1 Composición del sorgo dulce	5
1.2 Pretratamientos	6
1.2.1 Tratamiento físico	7
1.2.2 Tratamiento químico	7
1.2.2.1 Hidrólisis ácida	7
1.2.2.2 Hidrólisis alcalina	8
1.2.3 Hidrolisis enzimática	9
1.3 Enzimas	10
1.3.1 Cellic Ctec3	11
1.3.1.1 Beneficios de la Cellic Ctec3	12
1.3.2 Cellic Htec3	13
1.3.2.1 Beneficios de la Cellic Htec3	13
1.3.3 Modelos enzimáticos	14
1.3.3.1 Modelo de Michaelis – Menten	14

1.3.3.2	La ecuación de Michaelis – Menten	16
1.3.3.3	Modelo de Hill	18
1.3.3.4	Ecuación de Hill	19
1.3.3.5	Estado tenso y relajado en la ecuación de Hill	20
1.4	Simulación de procesos	20
1.4.1	Métodos de simulación	22
1.4.2	Aspen Plus y Aspen Hysys	23
1.4.2.1	Aspen Hysys	23
1.4.2.2	Modelos matemáticos de Aspen Hysys	24
1.4.2.3	Selección de modelos matemáticos	25
1.4.2.4	Ecuación de Van Laar	27
1.4.2.5	Ecuación de Margules	27
1.4.2.6	Ecuación de Wilson	27
1.4.2.7	Modelo NTRL	28
1.4.2.8	UNIQUAC (UNIversal QUASI Chemical)	29
1.4.3	Interconexión Aspen Hysys - Visual Basic 6.0	29
1.4.3.1	Automatización	29
1.4.3.2	Extensibilidad	31
1.4.4	Jerarquía de objetos en la programación de códigos en Visual Basic 6.0	32
1.5	Antecedentes	32
<b>CAPÍTULO II MATERIALES Y MÉTODOS</b>		
2.1	Obtención de datos experimentales y complementarios	38
2.2	Programación del módulo ácido	39
2.3	Validación del módulo de hidrólisis ácida	44
2.4	Simulación del módulo de hidrólisis ácida	44
2.5	Programación módulo alcalino	45

2.6 Validación del módulo de hidrólisis alcalina	47
2.7 Simulación del módulo de hidrólisis alcalina	48
2.8 Cinética enzimática con CMC y BSD	48
2.8.1 Cálculo de la velocidad máxima y la constante K aparente	50
2.9 Programación módulo enzimático	51
2.10 Validación del módulo de hidrólisis enzimática	53
2.11 Simulación del módulo de hidrólisis enzimática	53
<b>CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
3.1 Resultados de la validación de los módulos de simulación	56
3.1.1 Validación del módulo ácido	56
3.1.2 Validación del módulo alcalino	59
3.1.3 Obtención de parámetros cinéticos	61
3.1.3.1 Cinética enzimática con carboximetil celulosa (CMC)	62
3.1.3.2 Cinética enzimática con bagazo de sorgo dulce	64
3.1.4 Validación del módulo enzimático	67
3.2 Simulación a diferentes condiciones de operación	68
3.2.1 Simulación del módulo ácido	68
3.2.2 Simulación del módulo alcalino	70
3.2.3 Simulación del módulo enzimático	71
3.3 Balance de materia	73
3.4 Balance de energía	74
3.4.1 Balance de energía etapa ácida	75
3.4.2 Balance de energía etapa enzimática	77
Conclusiones y recomendaciones	80
Anexos	84
Referencias bibliográficas	

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA	Pág
1.1 Plantación de sorgo dulce	5
1.2 Ruptura de la estructura molecular después del pretratamiento (Nathan <i>et al.</i> , 2005)	9
1.3 Esquema de una reacción enzimática	10
1.4 Eficiencia de la enzima Cellic CTec 3	12
1.5 Relación entre concentración de sustrato y la velocidad de reacción	15
1.6 Representación gráfica del estado tenso y relajado	21
1.7 Sintaxis de los códigos Set Keyword	30
1.8 Código de enlace entre un caso de simulación de Hysys – Visual Basic	30
1.9 Códigos de enlace a propiedades termodinámicas	31
1.10 Orden jerárquico de objetos ActiveX	32
2.1 Metodología global para la simulación del proceso ácido, alcalino y enzimático	39
2.2 Diagrama de bloques módulo ácido	40
2.3 Selección paquete termodinámico	41
2.4 Código de enlace al caso de simulación	42
2.5 Códigos de vinculación de propiedades Aspen – Visual	43
2.6 Interfase Visual Basic	43
2.7 Diagrama de bloques módulo alcalino	45
2.8 Código de enlace de datos entre los módulos	46
2.9 Interfase módulo alcalino	47
2.10 Proceso de diálisis de la enzima Cellic CTec3	49
2.11 Espectrofotómetro medición de densidad óptica (DO)	49
2.12 Diagrama de bloques etapa enzimática	51
2.13 Código de enlace al módulo alcalino	52
2.14 Interfase módulo enzimático	53
3.1 Cinéticas de validación de la etapa ácida	58

3.2	Masa de hemicelulosa y RH con respecto al tiempo	58
3.3	Cinética de validación de generación de glucosa	60
3.4	Comportamiento cinético con CMC	63
3.5	Gráfica del modelo de Hill con CMC	64
3.6	Comportamiento cinético con BSD	65
3.7	Linealización de Hill para bagazo de sorgo dulce	66
3.8	Producción de glucosa vía enzimática	67
3.9	Cinética de generación de xilosa	69
3.10	Cinética de conversión de glucosa	71
3.11	Cinética de producción de glucosa vía enzimática	72

## LISTA DE TABLAS

TABLA		Pág.
1.1	Modelos para calcular el coeficiente de actividad (COMThermo, 2002)	26
1.2	Selección de modelos en base a su aplicación (COMThermo, 2002)	27
2.1	Compuestos intervinientes en el proceso	40
2.2	Componentes sólidos y sus propiedades (Wooley y Putsche.,1996)	41
2.3	Composición del material lignocelulósico (Viveros, 2015)	44
2.4	Condiciones de validación para el módulo ácido	44
2.5	Condiciones de simulación del proceso ácido	45
2.6	Condiciones de validación del módulo alcalino	47
2.7	Condiciones de simulación del proceso alcalino	48
2.8	Condiciones de validación del módulo enzimático	53
2.9	Condiciones de operación del proceso enzimático	54
3.1	Comparación resultados vs datos experimentales	56
3.2	Balance másico del proceso de validación	59
3.3	Validación de la etapa alcalina	59
3.4	Balance de materia, validación proceso alcalino	61
3.5	Resultados de la cinética enzimática con CMC	62
3.6	Resultados del modelo lineal de Hill con CMC	63
3.7	Resultados de la cinética con BSD	65
3.8	Resultados del modelo lineal de Hill con BSD	66
3.9	Validación de la etapa enzimática	67
3.10	Balance de materia, validación hidrólisis enzimática	68
3.11	Resultados a concentraciones mayores del 2% de ácido	70
3.12	Resultados del módulo enzimático a diferentes condiciones de operación	72
3.13	Simulación carga enzimática baja y RLS alta	73
3.14	Balance de materia etapas ácida y alcalina	73
3.15	Balance de materia etapa enzimática	74

3.16	Parámetros considerados en el balance de energía	75
3.17	Perdida de calor en el proceso de hidrolizado ácido	76
3.18	Balance energético para la hidrólisis ácida	77
3.19	Perdida de calor del proceso de hidrólisis enzimática considerando un aislante de fibra de vidrio	78
3.20	Balance de energía hidrólisis enzimática	78

## NOMENCLATURA

<b>Símbolo</b>		<b>Unidades</b>
CBH	Celobiohidrolasa	
$k_m$	Constante de Michaelis – Menten	g/L
$V_{max}$	Velocidad Máxima	U/mg
CA	Concentración de ácido	% v/v
RLS	Relación Líquido – Sólido	
CPH	Concentración de peróxido de hidrogeno	% v/v
$k_m$ aparente	Constante de Michaelis – Menten aparente	g/L
CMC	Carboximetilcelulosa	
DO	Densidad óptica	nm
CE	Carga Enzimática	% p/p
BSD	Bagazo de sorgo dulce	



## INTRODUCCIÓN

Debido al declive que presentan actualmente los combustibles fósiles y a consecuencia del incremento en los niveles de contaminación que estos liberan al medio ambiente, la producción de bioetanol de segunda generación como energía alternativa ha ido incrementándose a nivel mundial en la actualidad. Los residuos lignocelulósicos provenientes de industrias agroindustriales como el bagazo de sorgo dulce contienen en su estructura aproximadamente un 23 a 32 % de hemicelulosa, un 15 a 25 % de lignina y un 38 a 50% de celulosa (Sun y Chen, 2002). La celulosa puede desdoblarse en azúcares fermentables las cuales pueden aprovecharse para la producción de bioetanol vía hidrólisis enzimática.

Es por ello que se han diseñado plantas a escala piloto para estudiar el proceso del etanol de segunda generación, una de ellas es la situada en las instalaciones del Instituto Tecnológico de Veracruz en donde se analiza la viabilidad de usar como materia prima el bagazo de sorgo dulce. Sin embargo, debido a los altos costos de experimentación, se ve la necesidad de simular en Aspen Hysys el proceso de producción de azúcares fermentables (hidrólisis: ácida, alcalina y enzimática) mediante el desarrollo de una interface en Visual Basic 6.0 con el objetivo de programar sub módulos que no se encuentran dentro de la base de datos de Hysys.

Una gran ventaja de utilizar simuladores comerciales para el estudio de los procesos químicos es el ahorro económico en cuanto a experimentación a nivel laboratorio y a nivel planta piloto, obteniéndose valores cercanos a los experimentales con un margen de error aceptable, logrando de esta forma efectuar una optimización de las variables que influyen directamente en el proceso a través del simulador (Babu, 2004).

El objetivo de este trabajo es simular y validar en estado dinámico los datos experimentales obtenidos en la etapa de hidrólisis enzimática para el proceso de

producción de bioetanol a partir de sorgo dulce utilizando el Software Aspen Hysys, a fin de determinar los parámetros óptimos que permitan mejorar la obtención de etanol anhidro reduciendo gastos experimentales. Por otra parte para cumplir con el objetivo principal, se plantearon los siguientes objetivos específicos: simular, validar y hallar condiciones óptimas de operación que mejoren la remoción de hemicelulosa y la generación de xilosa en la etapa de pretratamiento ácido, así como también, simular, validar y hallar condiciones óptimas de operación de la etapa de deslignificación mediante el tratamiento alcalino del bagazo de sorgo dulce y finalmente, simular, validar y proponer condiciones óptimas de operación para la generación de azúcares fermentables (glucosa) vía hidrólisis enzimática.

Los alcances del presente trabajo consisten en establecer condiciones de operación que maximicen la producción de azúcares fermentables (glucosa) para generar bioetanol de segunda generación a nivel planta piloto utilizando una interface Aspen Hysys – Visual Basic, para que con estos datos obtenidos se pueda montar y operar la planta de bioetanol de segunda generación.

# **CAPÍTULO I**

## **FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

## CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 1.1 Materiales lignocelulósicos

Actualmente existe una tendencia hacia la búsqueda de materias primas que sean fuentes renovables de energía y con un alto potencial biotecnológico para la producción de etanol, debido a su alta composición de fibra, los materiales lignocelulósicos son idóneos para la generación de bioetanol a partir de la fracción celulósica (Viveros, 2015).

La biomasa lignocelulósica puede ser utilizada para producir bioetanol, siendo una gran alternativa que puede sustituir al petróleo crudo, contribuyendo a la reducción de la dependencia que tiene actualmente el mundo a los combustibles fósiles, he ahí donde se involucran dos procesos que intervienen en la conversión de estos materiales lignocelulósicos: La hidrólisis de la celulosa de biomasa lignocelulósica para producir azúcares fermentables y fermentación de azúcares a bioetanol (Sun y Cheng, 2002).

La biomasa lignocelulósica comprende una gran variedad de desechos forestales, de la agricultura y agroindustriales, los cuales son abundantes, renovables y son fuentes de energía de bajo costo económico. Entre los desechos lignocelulósicos existentes se mencionan algunos como, por ejemplo, el aserrín, bagazo de caña de azúcar, diversos pastos, hojas, cáscaras de cereales como arroz, maíz, trigo, olote y sorgo (Parveen *et al.*, 2009).

La lignocelulosa es el componente principal de las paredes celulares vegetales consiste principalmente en celulosa, hemicelulosa y lignina junto con pequeñas cantidades de pectina, proteínas, clorofila, grasas y cenizas. Se puede decir que la celulosa es una estructura polimérica que está rodeada por cadenas de hemicelulosa y lignina (Viveros, 2015).

### 1.1.1 El sorgo dulce

Dentro de los materiales lignocelulósicos que está alcanzando importancia a nivel mundial para la producción de etanol se encuentra el sorgo dulce, el cual se encuentra definido como un cultivo bio-energético promisorio por su gran producción de masa verde, mínimos requerimientos generales y su tolerancia a enfermedades, sequías e inundaciones (Bueno *et al.*, 2009).

El sorgo dulce es uno de los principales granos que se producen en nuestro país, llegando a suministrar al mercado de alimentos y proteínas de origen animal. El sorgo o zahína (*Sorghum spp*) es un género botánico, originario del este de África, perteneciente a la familia de las gramíneas del que existen unas 20 especies, se adapta muy bien al crecimiento en regiones áridas, o semiáridas cálidas, tolera el calor, la sal y las inundaciones. Se trata como una planta anual sin embargo esta al ser una hierba perenne se puede cosechar más de una vez al año en los trópicos, tiene una altura aproximada de 1 a 3 m en dependencia de la subespecie. Es el quinto cereal más importante del mundo y se cultiva en 99 países, en la Figura 1.1 se muestra la plantación de sorgo dulce (Chuck-Hernández *et al.*, 2011; Bueno *et al.*, 2009).



Figura1.1 Plantación de sorgo dulce

### 1.1.2 Composición del sorgo dulce

El sorgo dulce se encuentra compuesto principalmente por polímeros naturales como la celulosa y hemicelulosa, ambos polímeros están cubiertos por una capa de lignina

(parte leñosa presente en las plantas). La hemicelulosa y la celulosa pueden ser hidrolizados con la finalidad de obtener un sustrato que sea utilizado en la producción de bioetanol (Sipos *et al.*, 2011). Prasad *et al.*, (2007) dieron a conocer la composición del sorgo dulce, reportando que tiene 73% de humedad, 13 % de azúcares, 5% de celulosa, 4% de hemicelulosa, 3% de lignina y finalmente un 2% lo representan otros compuestos, por lo tanto, se dice que la celulosa, hemicelulosa y la lignina representan un 12% del peso total del tallo de la caña de sorgo.

## 1.2 Pretratamientos

El bagazo de sorgo dulce tiene en su estructura 26.62 % de hemicelulosa, 11.72% de lignina y 47.16% de celulosa, la hemicelulosa y la lignina son polímeros que actúan como una barrera de protección de la celulosa. Por lo tanto, para hidrolizar la celulosa vía enzimática y obtener azúcares fermentables (glucosa) es necesario someter al material lignocelulósico a un pretratamiento, con la finalidad de eliminar la hemicelulosa y la lignina dejando a la celulosa vulnerable a un ataque enzimático (Viveros, 2015).

El principal objetivo que tiene el pretratamiento es llevar a cabo una ruptura estructural de la lignina y de la celulosa cristalina que el bagazo de sorgo contiene. Romper la estructura de la lignina tiene como finalidad, el generar un acceso a ataques ácidos y enzimáticos que hidrolicen al sustrato. Alvira *et al.*, (2009) indicaron que se deben de tomar en cuenta una serie de factores para que los pretratamientos se lleven a cabo de manera eficiente, dichos factores se nombran a continuación:

- Los azúcares no deben ser degradados durante el proceso del pretratamiento
- Generación mínima de compuestos tóxicos y dañinos para el medio ambiente
- Es preferible que no se requiera una disminución del tamaño de la partícula debido a que conlleva altos costos por consumo de energía

- La operación pueda realizarse en reactores de costo moderado y tamaño razonable
- No producir residuos sólidos
- Obtener altas concentraciones de azúcares

El pretratamiento puede ser físico, químico o microbiológico, de igual forma es posible llevar a cabo una combinación de los pretratamientos antes mencionados con el objetivo de obtener un mejor rendimiento al momento de romper la estructura del material lignocelulósico

### **1.2.1 Tratamiento físico**

Los métodos de pretratamiento físico incluyen una trituración y extrusión (disminución del tamaño de la partícula), el principal objetivo del triturado es reducir el tamaño de la biomasa así mismo su cristalinidad incrementando la superficie específica y disminuyendo el grado de polimerización. El material lignocelulósico se pica, tritura o muele dependiendo el tamaño deseado, usualmente se utiliza un molino de bolas (Nathan *et al.*, 2005).

### **1.2.2 Tratamiento químico**

Dentro de los pretratamientos químicos que más se utilizan se encuentran el ácido y el alcalino, este tipo de pretratamientos han recibido mayor atención debido a que los pretratamientos físicos son ineficientes. El tratamiento químico permite un incremento en los rendimientos en la obtención de glucosa en un 90 % al finalizar la hidrólisis enzimática (Rabelo *et al.*, 2008).

#### **1.2.2.1 Hidrólisis ácida**

Este pretratamiento se lleva a cabo con ácido sulfúrico diluido, el cual es mezclado con la biomasa con el objetivo de volver soluble la hemicelulosa dejando expuesta a la celulosa a un ataque enzimático. La hemicelulosa es removida en cuanto la biomasa está en contacto con el ácido sulfúrico, la mezcla de ácido con la biomasa se puede

calentar indirectamente a través de las paredes de vasos o por inyección directa de vapor (Nathan, *et al.*, 2005).

El ácido diluido se considera como un pretratamiento viable para cualquier sustrato lignocelulósico como por ejemplo el rastrojo de maíz, trigo, cebada, bagazo de caña, cascarilla de arroz, bagazo de sorgo dulce entre otros residuos agroindustriales, para obtener una alta concentración de xilosa. La hidrólisis ácida se realiza a altas temperaturas minimizando los tiempos de residencia del material dentro del reactor (Alvira *et al.*, 2009).

Para la etapa de hidrolizado ácido se utiliza ácido sulfúrico diluido en concentraciones entre 0.5 y 1.5% con una temperatura de aproximadamente 160°C por un período de 33 min llegando a obtenerse altos rendimientos en la generación de xilosa y remoción de hemicelulosa.

#### **1.2.2.2 Hidrólisis alcalina**

Otro método químico que es comúnmente utilizado en el tratamiento de material lignocelulósico es la hidrólisis alcalina, este tipo de pretratamiento es llevado a cabo a bajas temperaturas, sin embargo, este puede realizarse a condiciones ambientales normales con la única desventaja que incrementa los tiempos de residencia dentro del reactor, los cuales oscilan alrededor de las 45 h.

El proceso alcalino en comparación con el ácido tiene la ventaja de causar menos degradación de azúcares fermentables y la sal caustica puede regenerarse o incluso el agua remanente con sal caustica puede usarse como aguas de lavado si en dado caso se realizan ambos pretratamientos (ácido – alcalino), además que este proceso hace que la estructura de la celulosa sea más densa y termodinámicamente más estable (Parveen *et al.*, 2009).



La hidrólisis alcalina consiste en rociar el bagazo de sorgo dulce con una solución de peróxido de hidrogeno (agente oxidante) a un pH de 11.5, el cual es regulado con una solución de hidróxido de sodio al 10 M, este tratamiento tiene como finalidad eliminar cerca del 50 % de lignina y el resto de hemicelulosa que el tratamiento ácido no eliminó, las cuales son solubilizadas dejando vulnerables a las moléculas de celulosa a un ataque enzimático.

El pretratamiento del bagazo de sorgo dulce con peróxido de hidrogeno aumenta la susceptibilidad de la celulosa para llevar a cabo la hidrólisis enzimática mejorando de esta manera los rendimientos de conversión de celulosa a glucosa.

En la Figura 1.2 se puede observar claramente la ruptura estructural que presenta el bagazo de sorgo dulce después de haberse llevado a cabo los pretratamientos descritos con anterioridad.

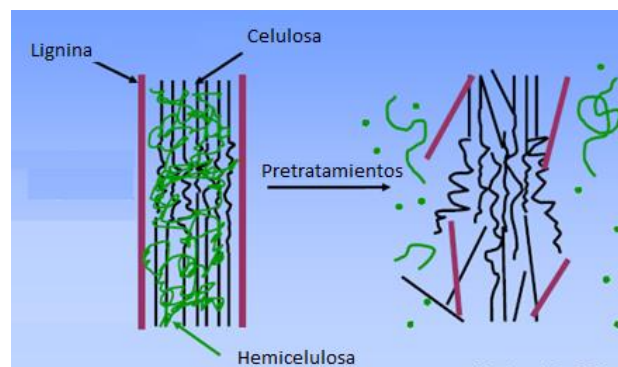


Figura 1.2 Ruptura de la estructura molecular después de los pretratamientos (Nathan *et al.*, 2005).

### 1.2.3 Hidrólisis enzimática

Se lleva a cabo mediante el uso de enzimas llamadas celulasas, los productos son azúcares reductores incluyendo glucosa. Los costos de utilidad de este proceso de hidrólisis son bajos comparados con la hidrólisis ácida debido a que se realiza a condiciones medias de pH (4.8) y temperatura (40 – 50 °C) y no produce problemas de corrosión al reactor en donde se efectúa la reacción (Sun y Cheng, 2002).

Amador (2009) obtuvo un rendimiento de glucosa máximo de 54.14% con una concentración de celulasa de 2 FPU/g. Así mismo, cabe mencionar que el uso de agentes surfactantes puede beneficiar a la conversión de glucosa sin embargo no es recomendable utilizarlos puesto que afecta a la fermentación de azúcares disminuyendo el rendimiento de alcohol generado.

### 1.3 Enzimas

Las enzimas, en los sistemas biológicos constituyen las bases de las complejas y variadas reacciones que caracterizan los fenómenos vitales y algunas de ellas catalizan la hidrólisis de los materiales, la cual se produce cuando el polímero tiene principalmente enlaces inestables y algún grado de hidrofilia. La principal característica de una reacción catalizada enzimáticamente es que ocurre en un lugar específico de la enzima es decir el sitio activo. La molécula fijada en el sitio activo y sobre la que actúa la enzima se denomina sustrato (reactivo), para formar un complejo intermediario para producir los productos y regenerar la enzima (Rangel *et al.*, 2008).

En la Figura 1.3 se explica el mecanismo de formación del complejo enzima – sustrato en donde se puede observar como el sustrato ataca al sitio activo de la enzima para posteriormente formar el complejo el cual a determinadas condiciones de temperatura y tiempo darán origen a los productos y la regeneración de la enzima.

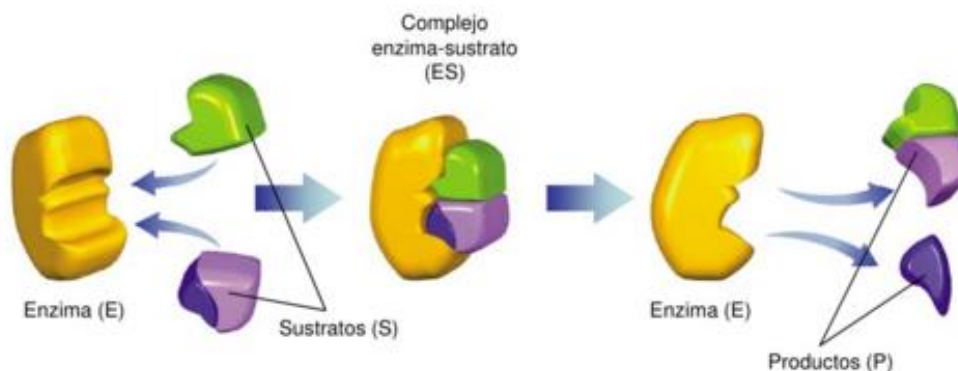


Figura1.3 Esquema de una reacción enzimática

Las celulasas por lo regular son una mezcla de algunas enzimas las cuales son: endogluconasas (endo-1,4-d-glucanohidrolasas) la cual ataca a la región cristalina de la fibra celulosa; otra enzima muy utilizada en los complejos enzimáticos es la exogluconasa o también llamada celobiohidrolasa (CBH, 1,4-D-glucan celobiohidrolasa), la cual se encarga de remover las unidades de celobiosa; por otra parte el complejo enzimático también cuenta con  $\beta$ -glucosidasa la cual hidroliza la celobiosa produciendo glucosa (Coughlan y Ljungdahl, 1988). Durante la hidrólisis enzimática, la celulosa es degradada por las celulasas a azúcares reductoras que pueden ser fermentadas por bacterias a etanol.

La concentración del sustrato es uno de los principales factores que afecta a la tasa del rendimiento inicial de la reacción de hidrólisis enzimática de la celulosa. Un aumento de la concentración de sustrato normalmente resulta en un aumento de la tasa normal de rendimiento y la reacción de hidrólisis (Cheung y Anderson, 1997). Sin embargo, alta concentración de sustrato puede causar la inhibición y disminuir substancialmente la tasa de hidrólisis enzimática. La inhibición va a depender de la tasa total del sustrato y la enzima (Sun y Cheng, 2002).

### 1.3.1 Cellic CTec3

La enzima Cellic CTec3 es un avanzado complejo enzimático de celulasas y hemicelulasas que ofrece la más alta conversión de costos en el mercado, de materias lignocelulósicas pre-tratadas a azúcares fermentables para la producción de etanol a partir de celulosa, el mejoramiento en la eficiencia de conversión que la enzima Cellic CTec3 ofrece, abre nuevas puertas para optimizar el pre-tratamiento, la hidrólisis y la fermentación en el proceso y asegurar de esta forma un bajo costo en la producción de etanol. Cellic Ctec3 contiene compuestos de celulasas altamente eficientes las cuales son reforzadas con actividades enzimáticas exclusivas de la compañía Novozymes, que incluyen los compuestos avanzados conocidos como GH61, este compuesto avanzado son  $\beta$ -glucosidasas mejoradas así como un nuevo conjunto de actividades hemicelulósicas que en conjunto mejoran la eficiencia de conversión de la

Cellic CTec3 (Novozymes CellicCTec3, 2012). En la Figura 1.4 se puede observar la eficiencia que muestra la enzima Cellic CTec3 con respecto a la Cellic CTec2 y Cellic CTec de la misma empresa Novozymes.

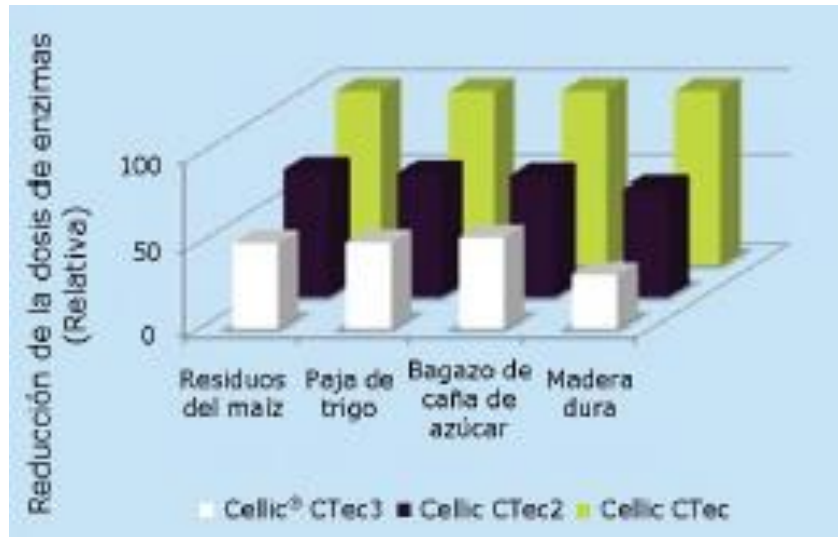


Figura1.4 Eficiencia de la enzima Cellic Ctec 3

### 1.3.1.1 Beneficios de la Cellic Ctec3

Usando este nuevo complejo enzimático es posible obtener los siguientes beneficios:

- Reducción importante del costo total de la producción de etanol
- Gran versatilidad para elegir sustrato y procesos
- Nuevas oportunidades para optimizar procesos de conversión incluyendo:
  - Aumento de la conversión de biomasa a azúcares
  - Reducción en la dosis de enzima requerida
  - Aumento en los sólidos totales
  - Reducción del tiempo de hidrólisis
  - Reducción en la intensidad del pre-tratamiento

Las plantas de producción de etanol se plantean el objetivo de encontrar un punto óptimo de operación a un bajo costo de producción de etanol, esto es el punto en

donde los parámetros (conversión de biomasa, dosis de la enzima, sólidos totales, tiempo de hidrólisis e intensidad del pre-tratamiento) convergen para asegurar el menor costo total.

El rango óptimo de desempeño de la enzima ocurre a temperaturas entre 50 y 55 °C y a pH entre 4.75 y 5.25, sin embargo, las condiciones óptimas varían de acuerdo al tipo de sustrato, pre-tratados y las condiciones del proceso (sólidos totales, tiempo de hidrólisis). Es de importancia mantener un control de pH y temperatura, dentro de los rangos óptimos en las etapas del proceso en donde se esté utilizando la Cellic Ctec3. Los sistemas enzimáticos pueden ser dañados irreversiblemente en caso de que las condiciones de proceso alcancen altas temperaturas o pH fuera del rango óptimo establecido (Novozymes Cellic Ctec3, 2012).

### **1.3.2 Cellic Htec3**

La enzima Cellic Htec3 es una enzima capaz de solubilizar eficazmente la hemicelulosa de una gran variedad de sustratos lignocelulósicos pre-tratados para la producción de azúcares fermentables. Esta enzima contiene una nueva mezcla eficiente de actividades xilanolíticas para convertir la hemicelulosa en corrientes de proceso líquidas convirtiendo la biomasa en suspensión. Cellic Htec3 ofrece una notable eficiencia de conversión en comparación con otras enzimas de naturaleza comercial (Novozymes Cellic HTec3, 2012).

#### **1.3.2.1 Beneficios de la Cellic Htec3**

Cellic Htec3 es un complejo hemicelulósico que contiene únicamente endo-xilanas y  $\beta$ -xilosidasa, las cuales dan un alto rendimiento en la conversión de hemicelulosa, este producto es altamente efectivo para hidrolizar corrientes líquidas ricas en xilano-oligómeros para obtener xilosa y para la conversión de la hemicelulosa soluble e insoluble en el pretratamiento de la biomasa (Novozymes Cellic HTec3, 2012).

Esta enzima puede ser combinada con la Cellic Ctec3 para obtener los siguientes beneficios en el proceso:

- Se incrementa la conversión total de biomasa a azúcares fermentables
- Mayor eficiencia en la conversión de xilano a xilosa
- Reduce significativamente la complejidad del proceso y el daño medioambiental
- Reduce el hecho de utilizar un pre-tratamiento más agresivo, minimizando el uso de otros compuestos químicos

### 1.3.3 Modelos enzimáticos

Existen diferentes modelos para explicar la relación observada entre la velocidad inicial y la concentración inicial de sustrato en reacciones enzimáticas. Estos modelos son muy útiles cuando se quiere predecir el comportamiento cinético de las diferentes especies de enzimas que existen. Sin embargo, es importante conocer que las enzimas no se adaptan a un sólo modelo cinético, en ocasiones si la enzima contiene en su estructura diferentes proteínas lo que podría requerir la postulación de un modelo en particular

#### 1.3.3.1 Modelo de Michaelis Menten

Para explicar el efecto de saturación debido a altas concentraciones de sustrato, Michaelis y Menten en 1913 propusieron que las enzimas participan en las reacciones de la misma manera que se muestra en la ecuación:



Donde E representa la enzima, S al sustrato, P a los productos y ES al complejo enzima – sustrato. En esta reacción de dos etapas, la enzima se combina rápidamente con el sustrato para formar el complejo, el cual puede disociarse de nuevo para dar sustrato inalterado y enzima, o pasar a la segunda etapa y formar los productos y liberar la enzima inalterada. El proceso inverso de la segunda etapa conduciría a la síntesis del complejo ES a partir de la enzima más los productos, pero este proceso

puede ignorarse generalmente a menos que se permita que se acumulen los productos (Lehninger y Cox, 2009).

La formación de un complejo enzimático enzima – sustrato como un intermediario en la reacción proporciona una explicación para el efecto de saturación al aumentar la concentración del sustrato, lo cual se muestra en la Figura 1.5, el punto de saturación se alcanza cuando la concentración del sustrato es lo suficientemente alta para asegurar que virtualmente toda la enzima sea convertida a ES. No se puede lograr un mayor aumento en la velocidad a menos que se añada más enzima (Lehninger y Cox, 2009).

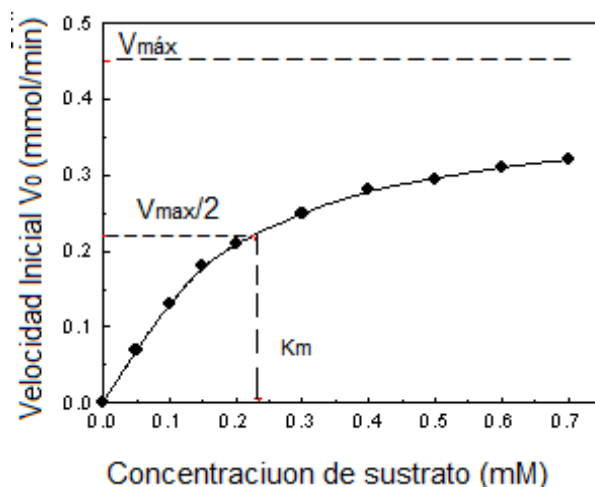


Figura 1.5 Relación entre la concentración del sustrato y la velocidad de reacción

La Ec. 1.1 mostrada con anterioridad también explica el efecto de la enzima sobre la energía de activación. En presencia de la enzima, la reacción en realidad sigue un camino diferente puesto que se forma el complejo enzima – sustrato, de esta manera la enzima mantiene a los sustratos en íntima proximidad a sus grupos catalíticos importantes. Esto permite que la energía de activación sea menor debido a que el complejo enzima – sustrato normalmente requiere menos energía para alcanzar un estado de transición que la necesaria para la formación de dicho estado en la reacción no enzimática (Izquierdo, 2012).

La existencia de un complejo enzima – sustrato también da una explicación del alto grado de especificidad mostrado por la mayoría de las enzimas. Puesto que el sustrato se combina con la enzima, su estructura debe ser complementaria a la de la enzima y esto solo puede suceder con limitado número de moléculas de sustrato.

### 1.3.3.2 La ecuación de Michaelis – Menten

Michaelis y Menten usaron la reacción de la Ec. 1.2 para obtener una ecuación general para la relación entre la velocidad de reacción y la concentración del sustrato. Su análisis fue estudiado después por Briggs y Haldane, quienes desarrollaron el modelo matemático básico de la cinética enzimática. En esta vista de la naturaleza fundamental de la ecuación de Michaelis Menten, vale la pena considerar brevemente la manera en que se obtuvo (Lehninger y Cox, 2009). A la Ec. 1.1 se le asignan constantes de velocidad como se indica en la Ec. 1.2.



Como ya se indicó, la formación de ES a partir de E más P puede ser ignorada generalmente, a menos que se acumulen los productos, de modo que, con esta salvedad, se puede decir que la velocidad inicial de formación del producto estará dada por la ecuación de velocidad que se muestra a continuación como la Ec.1.3.

$$V = K_3[ES] \quad (1.3)$$

En donde “V” es igual a la velocidad de formación del producto y [ES] es la concentración del complejo enzima – sustrato. Aunque ES no se puede medir directamente, resulta claro que la concentración total de la enzima (E), será igual a la suma de la concentración del complejo, (ES), más la concentración de la enzima libre. Esto puede expresarse mediante la Ec.1.4

$$[E] = [ES] + \text{Enzima libre} \quad (1.4)$$



A partir de esto resulta claro que la concentración de enzima libre es  $(E) - (ES)$ , si también se supone que la concentración total del sustrato  $(S)$  es mucho mayor que  $(E)$ , entonces se puede despreciar la cantidad de  $S$  que está presente en el complejo. Ahora dado que la formación de “ES” se da a partir de  $E$  más  $P$  la velocidad de formación de  $ES$  se puede calcular mediante la Ec. 1.5.

$$\text{Velocidad de formación de ES} = K_1([E] - [ES])[S] \quad (1.5)$$

Mientras que la velocidad de desdoblamiento está dada por la Ec. 1.6

$$\text{Velocidad de desdoblamiento de ES} = K_2[ES] + K_3[ES] \quad (1.6)$$

Cuando el proceso global mostrado en la Ec. 1.2 se encuentra en régimen permanente, la velocidad de formación del complejo será igual a su velocidad de desdoblamiento y esto puede representarse en una ecuación de régimen permanente representada por la Ec. 1.7

$$\frac{([E]-[ES])[S]}{[ES]} = \frac{K_2+K_3}{K_1} = k_m \quad (1.7)$$

En la que  $k_m$  es una nueva constante llamada constante de Michaelis - Menten, convirtiéndose en una constante de disociación del complejo enzima – sustrato. La velocidad de reacción alcanza un máximo cuando la concentración del sustrato es suficiente, de manera que todas las moléculas de la enzima se encuentren en la forma de complejo enzima – sustrato de esta forma se establece la Ec.1.8 que es una derivación de la Ec. 1.3 (Colarossi, 2008):

$$V = K_3[E] \quad (1.8)$$

Encontrándose una ecuación para la velocidad de reacción en términos de la velocidad máxima la cual se le conoce como la ecuación de Michaelis – Menten ilustrada como la Ec.1.9.

$$V = \frac{V_{max} [S]}{K_m + [S]} \quad (1.9)$$

### 1.3.3.3 Modelo de Hill

Algunas reacciones enzimáticas dan lugar a curvas sigmoideas, al ser representadas en una curva de saturación lo que puede indicar una unión cooperativa del sustrato al centro catalítico de la enzima correspondiente, esto quiere decir que al unirse una molécula de sustrato influye en la unión de las moléculas de sustrato posteriores. Este comportamiento es comúnmente encontrado en las enzimas multiméricas, las cuales presentan varias zonas de interacción con el sustrato (Ricard y Cornish - Bouden, 1987)

La unión de una molécula de sustrato a zonas de interacción altera de manera significativa la afinidad con el sustrato de las demás zonas de iteración, las enzimas que presentan este tipo de comportamiento se llaman alostéricas. Las enzimas alostéricas son enzimas que cambian su conformación al unirse a un efector, lo que conlleva un cambio aparente de su afinidad en relación a otro ligando ubicado en un sitio distinto de la molécula, es importante saber que esta “acción a distancia” de la unión de un ligando el cual logra afectar la unión de otro en un sitio es la esencia del concepto de alosterismo, cabe mencionar que las enzimas alostéricas no son necesariamente oligómeros como se pensaba anteriormente (Monod *et al.*, 1965). De hecho, en muchos sistemas estudiados han demostrado un comportamiento alosterico en enzimas de una sola subunidad (Gohara y Di Cera, 2011).

La cooperatividad positiva se presenta cuando la primera molécula de sustrato unida incrementa la afinidad del resto de las zonas de interacción, por el contrario, la cooperatividad negativa tiene lugar cuando la primera molécula de sustrato unida

reduce la afinidad de la enzima por nuevas moléculas de sustrato. La cooperatividad es un fenómeno bastante común y puede ser crucial en la regulación de la respuesta enzimática a cambios de concentración del sustrato, de esta manera la cooperatividad positiva hace que la enzima sea más sensible a la concentración del sustrato, por otro lado, la cooperatividad negativa hace que la enzima sea insensible a pequeños cambios (Gohara y Di Cera, 2011).

#### 1.3.3.4 Ecuación de Hill

La ecuación de Hill se consideró en un sistema para la unión de  $n$  moléculas de sustrato para una enzima en un paso, por lo tanto, se plantea la Ec. 1.10.



De la cual se deduce la ecuación 1.11

$$\frac{v}{V_{\max}} = \frac{[S]^n}{K_s + [S]^n} \quad (1.11)$$

Donde  $n$  es igual al número de sitios de unión al sustrato por molécula de enzima;  $K_s$  es la constante de disociación global; cabe mencionar que la constante de disociación global en la ecuación anterior no es igual a la concentración de producto que produce una concentración semimaxima. Por lo tanto, la Ec.1.11 puede reescribirse como se muestra en la Ec.1.12 (Aranda y Salgado 2008)

$$\frac{v}{V_{\max}} = \frac{[S]^n}{[S]_{0.5}^n + [S]^n} \quad (1.12)$$

En esta ecuación  $S_{0.5}$  define la concentración de sustrato que da una velocidad semimaxima, la cual corresponde a un punto de inflexión en la curva sigmoidea. La ecuación anterior recibe el nombre de ecuación de Hill, esta puede convertirse en una

recta útil para el cálculo de parámetros aplicando logaritmo a la Ec. 1.12, dando como resultado la Ec.1.13

$$\log\left(\frac{v}{V_{\max}-v}\right) = \log[S] - \log K_{\text{aparente}} \quad (1.13)$$

La Ec. 1.13 es aplicable a enzimas que presentan un comportamiento alostérico y por ende su gráfico es sigmoideo (Murray *et al.*, 2009)

### 1.3.3.5 Estado Tenso y Relajado en la ecuación de Hill

Las enzimas alostéricas presentan dos estados o conformaciones, el estado Tenso o “T” y el estado Relajado o “R”, cuando se encuentran las enzimas en estado relajado la enzima tiene una alta afinidad por el sustrato primario, por otra parte, cuando la enzima presenta una baja afinidad por el sustrato primario se presenta un estado Tenso, en la Figura 1.6 se puede observar claramente el comportamiento de una enzima alostérica que presenta tanto el estado tenso como el relajado, también se puede observar con claridad que para cada estado que presenta la enzima es posible obtener la  $K_m$  aparente o como se le conoce en la ecuación de Hill  $K_s$ , por lo tanto, se obtendrán  $K_s$  del estado tenso y del relajado, donde la pendiente derecha corresponde al estado Tenso, mientras que la pendiente del lado izquierdo representa al estado Relajado (Monod *et al.*, 1965).

## 1.4 Simulación de procesos

La simulación de procesos constituye una herramienta significativa para el diseño y la operación de plantas químicas ya que permite estimar, para distintos escenarios de estudio, el comportamiento del sistema simulado de manera rápida, sin costos ni riesgos. Sin embargo, un aspecto importante para que la simulación sea realmente útil, es que los resultados logrados sean lo más cercano posible a los valores reales del proceso (Gutiérrez *et al.*, 2008).

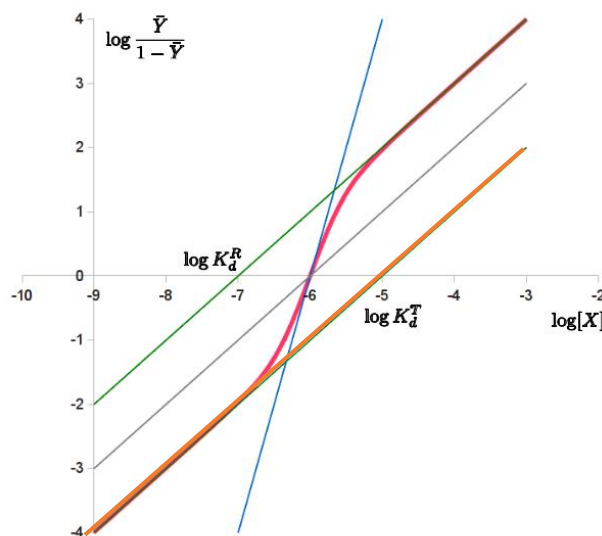


Figura1.6 Representación gráfica del estado tenso (pendiente color naranja) y relajado (pendiente color verde)

Un simulador de procesos es un programa de computador que estudia el comportamiento en estado estacionario de un proceso químico, mediante las temperaturas, presiones y velocidades de flujo, actualmente los programas de simulación se han extendido al estudio del comportamiento dinámico de los procesos, así como a los sistemas de control y su respuesta a las perturbaciones propias de una operación. Los simuladores de procesos permiten predecir el comportamiento de un proceso, analizar simultáneamente diferentes casos variando los valores de las diferentes variables de operación, de igual manera permiten optimizar las condiciones de operación de plantas existentes o nuevas (Babu, 2004).

Los simuladores de procesos se clasifican de acuerdo con la estrategia de simulación que utilizan para plantear el modelo matemático que representa el proceso por simular. La estrategia de simulación se refiere a la manera en la que se aborda el problema de resolución del modelo. Las subrutinas de un simulador de procesos son programas de computador que se alimentan inicialmente con vectores que contienen información correspondiente a las corrientes de alimento del proceso y algunos parámetros del mismo (Biegler *et al.*, 1999).

### 1.4.1 Métodos de Simulación

Las herramientas de simulación pueden clasificarse según diversos criterios, por ejemplo, según el tipo de procesos (batch o continuo), si involucra tiempo (estacionario o dinámico), si maneja variables estocásticas o determinísticas, variables cuantitativas o cualitativas, etc. A continuación, se muestra la clasificación de los distintos tipos de herramientas de simulación generalmente utilizados (Babu, 2004):

- a) **Simulación cualitativa:** tiene por objeto principalmente el estudio de las relaciones casuales y las tendencias temporales cualitativas de un sistema, como así también la propagación de perturbaciones a través de un proceso dado. Se llaman valores cualitativos de una variable, a diferencia del valor numérico, a su signo ya sea un valor absoluto o a un valor dado como referencia, en general se trabaja con valores como (+, -, 0).
- b) **Simulación cuantitativa:** es aquella que describe numéricamente el comportamiento de un proceso, a través de un modelo matemático el mismo. Para ello se procede a la resolución de balances de materia, energía y cantidad de movimiento junto a las ecuaciones de restricción que imponen aspectos funcionales y operacionales del sistema. Este tipo de simulación abarca la simulación en estado estacionario y la simulación dinámica.
- c) **Simulación en estado estacionario:** implica resolver los balances de un sistema no involucrando la variable temporal, por lo que el sistema de ecuaciones estudiará y reflejará en el modelo las variaciones de las variables de interés con las coordenadas espaciales, por lo tanto, tendrá que usarse un sistema de ecuaciones diferenciales a derivadas parciales según el número de coordenadas espaciales que se presenten en el modelo.
- d) **Simulación dinámica:** esta plantea los balances en función del tiempo ya sea para representar el comportamiento de equipos batch, o bien para analizar la evolución que se manifiesta en el traspaso de dos estados estacionarios para un equipo o para una planta completa, en este caso el modelo matemático, está

constituido por ecuaciones diferenciales ordinarias, cuya variable diferencial es el tiempo.

### **1.4.2 Aspen Plus y Aspen Hysys**

Son simuladores de procesos en estado estacionario que se utilizan para predecir el comportamiento de un proceso o una serie de operaciones unitarias, a través de las relaciones básicas existentes entre las mismas. Las relaciones y conexiones existentes en el proceso de determinan mediante balances de materia y energía, el equilibrio de fases, equilibrio químico y las velocidades de transformación química, de esta manera es posible simular el comportamiento de las plantas existentes con el fin de mejorar las especificaciones del diseño o aumentar la rentabilidad y eficiencia de operación de un proceso (Dimian, 2003).

Entre las principales utilidades que tienen son la generación de gráficos y tablas, realización de análisis de sensibilidad y casos de estudio, dimensionamiento y evaluación de equipos, ajuste de datos experimentales, análisis de propiedades de componentes puros y mezclas, estudio de mapas de curvas residuales, optimización de procesos, estimación y regresión de propiedades fisicoquímicas, análisis dinámico de procesos (Dimian, 2003).

#### **1.4.2.1 Aspen Hysys**

Es un simulador de procesos de fuerte aplicación a nivel industrial, principalmente en las fases de diseño conceptual, control, optimización, y monitoreo de procesos, las aplicaciones más importantes de Aspen Hysys corresponden a la industria del crudo, procesamiento de gas, refinería y algunas industrias de separación de gases del aire. La principal ventaja de este software es que todas las aplicaciones se conjuntan en una sola plataforma para analizar modelos en estado estable y modelos en estado dinámico, de esta forma es posible integrar las fases del comportamiento dinámico y el control del mismo y así evaluar de manera inmediata los efectos que tienen las decisiones en el diseño detallado sobre la dinámica y control del proceso (Babu, 2004).

### 1.4.2.2 Modelos Matemáticos de Aspen Hysys

Cualquier simulación de un proceso requiere disponer del valor de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de las mezclas de compuestos que circulan, o han de circular, entre los distintos equipos de la planta, en todas las condiciones de composición, presión y temperatura que puedan llegarse a verificar en la operación de la misma. Esto, obviamente, es prácticamente imposible y debe hacer uso de técnicas de predicción que permitan estimar esos valores (Kriete y Eils., 2006).

La adecuada selección de estas técnicas será crucial para un cálculo preciso de los equipos y corrientes de la planta simulada. Esto es, no basta con que el simulador cuente con los mejores algoritmos de cálculo, los más rápidos y estables. Si se ha realizado una elección incorrecta del método de predicción de propiedades los resultados que se obtienen en la simulación tendrán poco o nada que ver con la realidad (Babu, 2004).

El modelo de simulación de un proceso químico consiste en un conjunto de ecuaciones que caracterizan el comportamiento de las operaciones unitarias que lo componen. Estas ecuaciones contienen una gran cantidad de términos relacionados con las propiedades físicas y termodinámicas de las sustancias y/o mezclas que constituyen las corrientes del proceso. Por lo tanto, es indispensable incluir dentro del módulo de simulación un conjunto de ecuaciones para el cálculo de estas propiedades a partir de otras variables más simples como la temperatura, presión, composición, y ciertos parámetros empíricos para cada componente (Dimian, 2003). Las propiedades a las que se hace referencia son:

- Relaciones de equilibrio ( $K_i$ , equilibrio líquido – vapor,  $K_{DI}$ , equilibrio líquido – líquido y equilibrio sólido – líquido)
- Entalpía molar
- Entropía molar



- Volumen molar
- Propiedades de transporte: viscosidad, conductividad térmica entre otros

El avance paralelo de la informática, cálculo numérico, simuladores de procesos, fisicoquímica y termodinámica teórica dieron a la luz numerosos métodos para la estimación de las propiedades mencionadas. La utilidad de estos métodos radica en su capacidad de estimar las propiedades a partir de una expresión funcional, con pocos parámetros experimentales, con un error aceptable. Son fácilmente implementables en PCs y, disponiendo de una buena base de datos de parámetros, permiten generalizar su utilización a todas las sustancias de interés, ya sean puras o mezclas multicomponentes.

#### 1.4.2.3 Selección de modelos matemáticos

Una reelaboración de las recomendaciones realizadas por G.J. Suppes del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Missouri-Columbia para la selección de la metodología de cálculo del equilibrio líquido vapor (ELV) o líquido líquido (ELL) se muestra a continuación (COMThermo, 2002):

- 1) Cuando la temperatura reducida de la mezcla, calculada como  $T_r = T / \sum z_i T_{Ci}$ , es mayor que 0.75 y no se prevén fases líquidas inmiscibles, se debe usar una ecuación de estado como SRK o PR, privilegiando aquellas que cuentan con datos experimentales en la base de datos del simulador. De acuerdo a Hyprotech, PR es preferible a SRK, aunque existen opiniones en contrario.
- 2) Cuando  $T_r$  es menor que 0.75 se debe usar un modelo de solución para la fase líquida y una ecuación de estado para el vapor
- 3) Cuando sólo se prevé una única fase líquida, las mejores elecciones para las alternativas de modelos de solución son
  - a. NRTL para mezclas orgánicas con presencia de agua

- b. Wilson para el resto, aunque algunas fuentes (VirtualMaterials Group) recomiendan la ecuación de Margules para mezclas de hidrocarburos aromáticos.
- 4) En aquellas situaciones donde pueda producirse ELL debe usarse NRTL, siempre suponiendo que se cuenta con coeficientes de interacción o se los puede estimar.
  - 5) Cuando no se puede disponer de coeficientes de interacción (experimentales o estimados) para usar con Wilson o NRTL, se debe utilizar el modelo de solución UNIQUAC con la predicción de los coeficientes de interacción binaria mediante UNIFAC
  - 6) Algunas fuentes (Sheppard) recomiendan la realización de gráficas  $xy$ ,  $T_{xy}$  ó  $P_{xy}$  para cada par de compuestos presentes en la mezcla y observar si en los mismos aparecen “comportamientos” extraños (picos o quiebres agudos, segmentos planos, etc.). Si nada de ello ocurre, la metodología elegida para predecir el equilibrio es adecuada.

La Tabla 1.1, resume el modelo de coeficientes de actividad recomendado para distintos tipos de mezclas por la empresa VirtualMaterials, proveedora de paquetes de propiedades para su uso en simulación.

Tabla 1.1 Modelos para calcular el coeficiente de actividad (COMThermo, 2002)

<b>Tipo de mezcla</b>	<b>Modelo recomendable</b>
Compuestos orgánicos con presencia de agua	NRTL
Alcoholes o en mezclas con fenoles	Wilson
Alcoholes, cetonas y éteres	Margules
Hidrocarburos C4 – C18	Wilson
Hidrocarburos aromáticos	Margules

La Tabla 1.2 se refiere a la aplicabilidad de métodos de coeficientes de actividad en distintos sistemas, así como la posibilidad de extender la información disponible a condiciones distintas de las originales.

Tabla1.2 Selección de modelos en base a su aplicación (COMThermo, 2002)

Aplicación	Margules	Van Laar	Wilson	NRTL	UNIQUAC
Mezclas binarias	A	A	A	A	A
Mezclas multicomponentes	AL	AL	A	A	A
Sistemas azeotrópicos	A	A	A	A	A
Equilibrio líquido-líquido	A	A	NA	A	A
Sistemas diluidos	?	?	A	A	A
Sistemas autoasociativos	?	?	A	A	A
Polímeros	NA	NA	NA	NA	A
Extrapolación	?	?	B	B	B

A= Aplicable AL= Aplicable limitado NA= No Aplicable B= Bueno ? =Cuestionable

#### 1.4.2.4 Ecuación de Van Laar

Es de naturaleza empírica y puede usarse en sistemas que presentan desviaciones positivas o negativas de la Ley de Raoult. Sin embargo, no puede predecir máximos o mínimos en los coeficientes de actividad y, por lo tanto, generalmente realiza estimaciones pobres en sistemas con hidrocarburos halogenados y alcoholes.

Además, tiene tendencia a predecir dos fases líquidas cuando, en realidad, no existen, aunque puede representar el comportamiento de mezclas con miscibilidad limitada, así como tres fases de equilibrio (Scenna *et al.*, 1999).

#### 1.4.2.5 Ecuación de Margules

Puede usarse para modelar el equilibrio líquido vapor y el líquido-líquido. La ecuación no tiene fundamentos teóricos, pero es útil para estimaciones rápidas e interpolación de datos. Existe una versión de cuatro parámetros que extiende su aplicación a mezclas multicomponentes (Scenna *et al.*, 1999).

#### 1.4.2.6 Ecuación de Wilson

Aunque esta ecuación es más compleja y requiere más tiempo para los cálculos que las ecuaciones de Margules y de Van Laar, puede representar satisfactoriamente casi

todas las soluciones líquidas no ideales, con mezclas de compuestos polares y no polares, excepto electrolitos y soluciones que presentan una limitada miscibilidad (ELL o ELLV) Provee una excelente predicción del equilibrio ternario usando parámetros obtenidos por regresión de datos binarios (Scenna *et al.*, 1999).

#### **1.4.2.7 Modelo NRTL**

El modelo elimina las limitaciones de Wilson para predecir el equilibrio líquido - líquido, aunque tiene tendencia a establecer falsas separaciones de fases. Es capaz de representar el comportamiento de los equilibrios LV, LL y LLV. En general es más preciso que Wilson y superior a otros modelos en sistemas agua/compuestos orgánicos. La extensión a mezclas multicomponentes es directa.

Ofrece poca ventaja sobre la ecuación de Wilson para sistemas que son completamente miscibles. Es consistente termodinámicamente y puede aplicarse a sistemas ternarios y de orden superior usando parámetros obtenidos por regresión de datos de equilibrio binario.

Tiene una precisión comparable a la ecuación de Wilson para el ELV. Combina las ventajas de las ecuaciones de Wilson y Van Laar y, como esta última, no es extremadamente intensiva en tiempo de cálculo. A diferencia de Van Laar, puede usarse en sistemas diluídos y en mezclas de hidrocarburos y alcoholes, aunque, para estas últimas, no resulta tan satisfactoria como la ecuación de Wilson.

Permite modelar sistemas donde existe un amplio rango de puntos de ebullición o composición entre componentes, o donde se requiere resolver simultáneamente equilibrios LV y LL (Scenna *et al.*, 1999).

#### **1.4.2.8 UNQUAC (UNiversal QUASI-Chemical)**

El modelo fue desarrollado después del NRTL, tiene las mismas características básicas, pero requiere un menor volumen de datos de parámetros de interacción que NRTL. Es capaz de predecir el equilibrio LV, LL y LLV. Se ha usado con éxito para predecir el equilibrio de sistemas altamente no ideales, por ejemplo, aquellos que contienen moléculas de diferentes tamaños y formas, como los polímeros. Puede aplicarse a mezclas que contienen agua, hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, alcoholes, nitrilos, aminas, ésteres, cetonas y aldehidos. Los parámetros experimentales encontrados exhiben una escasa dependencia con la temperatura, lo cual favorece la extrapolación del método (Henley y Seader, 1988, Scenna *et al.*, 1999).

#### **1.4.3 Interconexión Aspen Hysys Visual Basic 6.0**

Aspen Hysys permite la creación de códigos que permite la interconexión entre programas como Visual Basic 6.0, C++, Fortran y actualmente Matlab, con la finalidad de crear sub-módulos extras, obteniendo un manejo más eficiente de la información (Yuqiang *et al.*, 2008). Aspen Hysys presenta dos opciones para crear sub-módulos: Automatización y extensibilidad, las cuales están basadas en el Modelo de Objetos Componentes de Microsoft (COM por sus siglas en inglés).

##### **1.4.3.1 Automatización**

La automatización permite a los programadores exponer objetos dentro de un programa externo, con la finalidad de crear nuevas aplicaciones que Hysys en su base de datos no dispone como tal. Esta aplicación evolucionó a partir de la aplicación llamada unión e incluir objetos (OLE por sus siglas en inglés), permitiendo enlazar objetos como una hoja de cálculo con un cuadro de texto al software Visual Basic 6.0, gracias a un código escrito en lenguaje Visual es posible enviar y recibir información desde Aspen Hysys al panel principal de Visual Basic 6.0. (AspenTech, 2005)

AspenTech ha creado códigos especializados con la finalidad de enlazar ambos programas, facilitando la creación de aplicaciones que facilitan llevar a cabo la simulación de procesos. Existen códigos llamados “Set Keyword” los cuales hacen la interconexión usando palabras clave, a continuación, en la Figura 1.7 se muestra un ejemplo de sintaxis del código “Set Keyword”.

**Example: Set**

```
Dim hyStream As ProcessStream  
Set hyStream = hyCase.Flowsheet.MaterialStreams.Item(0)
```

Figura 1.7 Sintaxis de los códigos Set Keyword

Como es posible observar como paso previo se debe definir la variable hyStream como una corriente de proceso en Visual Basic 6.0, con la finalidad de que este conecte con todo el set de corrientes de materiales de Aspen Hysys (AspenTech, 2005).

Por otra parte, existen códigos de enlace a casos de simulación creados en Aspen Hysys y códigos para crear aplicaciones usando la paquetería con la que cuenta el simulador de procesos, evitando de esta manera escribir un código más complejo para el programador en la Figura 1.8 se muestran los códigos de enlace a Visual Basic 6.0.

**Example 1: Starting a HYSYS case through Automation**

```
Dim hyCase As Object  
Set hyCase = GetObject("c:\samples\c-2.hsc", "HYSYS.SimulationCase")
```

Figura 1.8 Código de enlace entre un caso de simulación de Hysys – Visual Basic

Para obtener acceso a las propiedades termodinámicas (presión, volumen, masa, fracciones de cada componente, temperatura, entalpia, entre otras) que Hysys calcula en base a sus modelos termodinámicos, el simulador brinda códigos para mostrar en la interface de Visual Basic dichas propiedades. En la Figura 1.9 se presentan los códigos de enlace de propiedades termodinámicas (AspenTech, 2005).

Como es posible observarse en la Figura 1.9, es necesario declarar la variable TempVal, pues de esta manera el software de programación conectara con Hysys para extraer el valor de la temperatura reportada en la simulación.

**Example 1: Accessing HYSYS object properties**

```
Dim hyCase As SimulationCase
Dim TempVal As Double
Set hyCase = GetObject("c:\c-2.hsc", "HYSYS.SimulationCase")
TempVal = hyCase.Flowsheet.MaterialStreams.Item(0).TemperatureValue
MsgBox TempVal
```

Figura 1.9 Códigos de enlace a propiedades termodinámicas.

### 1.4.3.2 Extensibilidad

La arquitectura de Aspen Hysys permite crear de igual forma nuevas unidades de operación, cinética de reacciones y propiedades de paquetes de fluidos, entre otras aplicaciones que pueden ser creadas, una extensión de Hysys típicamente está compuesta de dos distintos componentes; un servidor ActiveX DLL y un archivo de extensión definido, el servidor ActiveX contiene el código para programar extensiones las cuales pueden ser creadas en lenguaje de programación Visual Basic o C++ (AspenTech, 2005).

El usar la herramienta de extensibilidad creada por AspenTech brinda grandes ventajas pues es posible crear módulos con los que Aspen Hysys no cuenta en su estructura. Hernandez y Mejia (2009) desarrollaron una herramienta para efectuar la simulación de reactores batch en Aspen Hysys, debido a que el software de simulación no contiene un reactor batch en su interface y puesto a sus grandes ventajas en cuestión de paquetería termodinámica se hizo la programación de una extensión en Visual Basic 6.0

#### 1.4.4 Jerarquía de objetos en la programación de códigos en Visual Basic 6.0

Los Objetos que presenta el servidor ActiveX de Aspen Hysys llevan un orden Jerárquico en el código de Visual Basic 6.0, es importante escribir el código de programación conforme al orden de enlace de los elementos, en la Figura 1.10, se presenta un esquema en donde se ilustra el orden jerárquico a seguir al momento de llevar a cabo una programación (Yunquiang *et al.*, 2008).

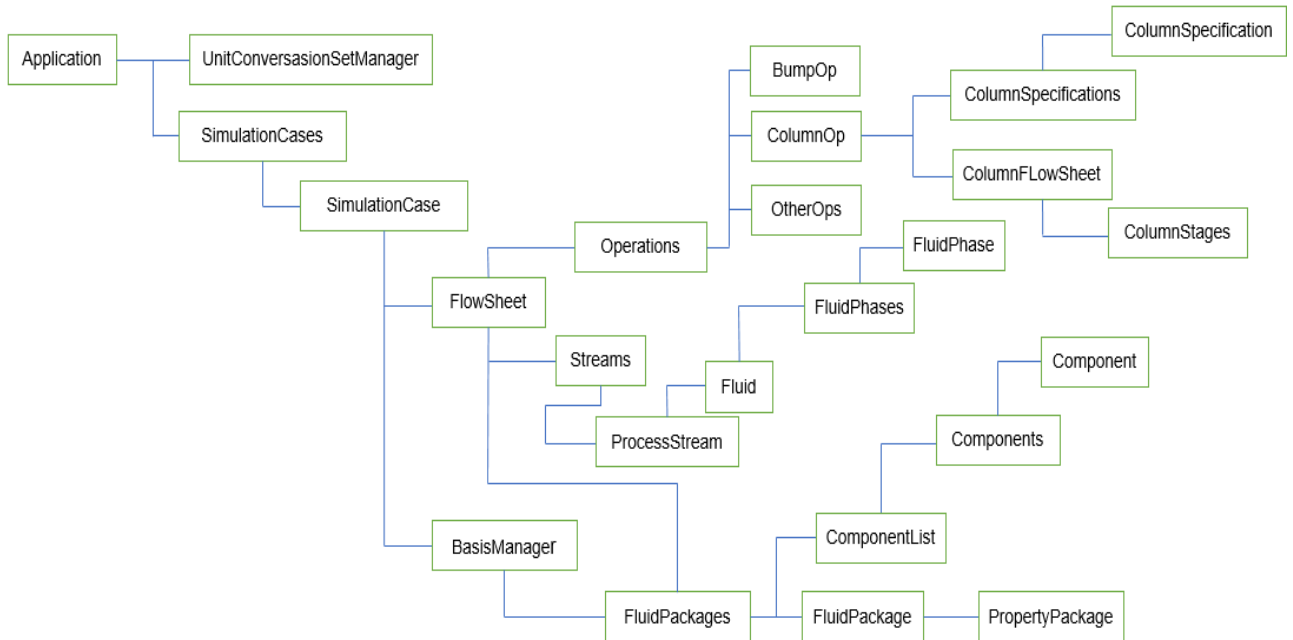


Figura 1.10 Orden Jerárquico de objetos ActiveX

#### 1.5 Antecedentes

Cardona (2005), realizó la simulación de los procesos de obtención de etanol a partir de la caña de azúcar y maíz, en este proyecto se llevó a cabo la simulación utilizando el software ASPEN PLUS versión 11.1 empleando el modelo termodinámico NRTL y para el comportamiento de la fase de vapor el Hayden-O' Conell. Una vez realizada la simulación se registraron los siguientes resultados: para una producción de 537.722 L/d la materia prima requerida, calculada con base en un rendimiento promedio de 75 L/ton de caña fue de 292.62 ton/h, en tanto que se emplearon 50.63 ton/h de maíz para un rendimiento de 442 L/ton, igualmente se observó que las composiciones obtenidas coinciden con los datos reales del proceso, las humedades que se presentan



son: bagazo 50% de humedad, cachaza 75% de humedad, al igual que un contenido de fibra de un 46% presente en el bagazo.

Kumar y Nouredini (2009), desarrollaron un modelo para simular el proceso de obtención de biocombustible a partir de la destilación de rastrojo de maíz, se desarrolló un modelo para simular el funcionamiento de un gasificador a escala laboratorio con la finalidad de predecir el caudal y composición del producto, para ello se utilizó el software Aspen Plus, el balance de masa, balance de energía y la minimización de la energía libre de Gibbs durante la gasificación fueron útiles para determinar la composición gaseosa del producto. Un modelo para el gasificador fue desarrollado en Aspen Plus (versión 2007), en este modelo el gasificador y el ciclón separador fueron representados por los bloques: DECOMP, C-SEP y G-REACTOR, el resultado de esta investigación fue la creación de un modelo en Aspen que permite simular la gasificación de la biomasa para producir biocombustible a partir de rastrojo de maíz, en donde se demuestra que la temperatura de la cama de gasificación es un factor que puede predecir el rendimiento del flujo de gas.

Quiroga *et al.* (2010), propusieron algunas condiciones de diseño para la hidrólisis enzimática en una serie de reactores continuos tanque agitado (CSTR'S) con alimentación distribuida del sustrato. Un modelo cinético previamente ajustado y validado fue usado junto con los modelos de macrofluido y microfluido para describir el sistema de reacción. En este trabajo se encontró que la alimentación distribuida del sustrato permitió aumentar la concentración del sustrato superando los problemas de viscosidad y mezclado que se presentan en reacciones con concentraciones iniciales de sustrato mayores a 8-10% w/w. Utilizaron cuatro estrategias de alimentación distribuida de sustrato, las cuales fueron modeladas, simuladas y comparadas en términos de conversión de celulosa y concentración de glucosa con la operación convencional donde el sustrato es alimentado solo en el primer reactor, las concentraciones de sustrato acumuladas a lo largo de la serie fueron calculadas asumiendo que la densidad promedio del material en el primer reactor es 1 y que la

masa que se le adicionó al segundo o al tercer reactor es equivalente a la agregada en el primero. Finalmente, después de la cinética se obtuvieron perfiles de conversión de celulosa con una carga enzimática de 3% se alcanzan conversiones de celulosa mayor, usando un número menor de reactores CSTR'S.

Jara *et al.* (2011), realizaron una simulación dinámica de una columna de destilación en régimen batch, utilizando el software Aspen batch distillation V7.1, los resultados sirvieron para establecer un protocolo de operación que permitió obtener una alta pureza de bioetanol y mejorar el proceso, los datos para la simulación fueron obtenidos de corridas experimentales, para el cálculo de las propiedades se utilizó el modelo termodinámico NRTL, los resultados muestran que se puede llegar a un estado pseudoestacionario a tiempo mayor de los 100 min, de acuerdo a la simulación se logra una pureza del 74% de alcohol.

Gómez *et al.* (2012) desarrolló la simulación para el proceso de fraccionamiento del bagazo, dentro del concepto de biorrefinería, en el simulador Aspen Plus 11.1 buscando un acercamiento al proceso a escala real. Los datos del caso base fueron adquiridos de trabajos previos a escala laboratorio, en donde de igual manera se realiza un estudio de sensibilidad del flujo de los productos de interés con respecto a cambios de temperatura y presión en la separación posterior a la reacción.

Murrieta (2012), realizó la simulación dinámica de un proceso híbrido para la obtención de etanol anhidro, en donde se construyó un módulo híbrido destilación-pervaporación en la paquetería Aspentech utilizando el software Aspen plus para simular la columna de destilación con el módulo DSTWU, el método riguroso RADFRAC y el módulo de pervaporación en estado estacionario llamado PERVAP. En el trabajo fue necesario utilizar Aspen Dynamic para simular de forma dinámica la columna de destilación RADFRAC, así como Aspen Custom Modeler para simular el módulo de pervaporación. El módulo de destilación se comparó con datos de una planta piloto y una planta industrial, mientras que el de pervaporación se comparó contra los de la

empresa Sulzer Chemtech. Finalmente, la simulación dinámica del proceso híbrido por Aspen Dynamics de los componentes agua – etanol dió como resultado un destilado de 15.31 Kmol/h de etanol con una concentración del 99%, a una temperatura de 76°C con una presión en el permeado de 0.7 Bar.

De Souza *et al.* (2013), realizaron una simulación de la hidrólisis ácida de la cáscara de banana con ácido diluido para la producción de etanol, el proceso fue simulado con el software ASPEN HYSYS versión 7.3, empleando las siguientes etapas: mezclado, calentamiento, hidrólisis ácida con ácidos diluidos, enfriamiento, neutralización y separación de sólidos. De simulaciones realizadas en bagazo de caña de azúcar se sugirió el método UNIQUAC puesto que es el más apropiado, debido a que la caña de azúcar y la cáscara de plátano tienen propiedades semejantes. La simulación de la hidrólisis fue llevada a cabo con tres tipos de residuos (pulpa, cáscara y pseudotallo) y se consideró la conversión de celulosa de un 36 %, las condiciones de operación fueron de 120 °C y ácido sulfúrico diluido al 2 % así como una presión de 1.96 atm en donde finalmente se obtuvieron los siguientes resultados: consumo de energía de 300.6 kJ/h en la pulpa, 309.1 kJ/h en la hidrólisis de la cáscara y 310.4 kJ para el pseudotallo, de igual manera De Sousa encontró que el pseudotallo fue el más eficiente productor de glucosa 0.87 g/h .

Archambault (2014), realizó la simulación del rendimiento de un reactor configurado para el pretratamiento de bagazo de caña con agua caliente e hidrolisis enzimática, en este estudio se desarrolló un modelo cinético y de transferencia de masa, para predecir la solubilización y degradación de la hemicelulosa en bagazo de caña en un sistema batch y en un reactor configurado, utilizando el modelo desarrollado para investigar los perfiles de hemicelulosa y fibras solidas reactivas. Se desarrollaron cinco tipos de modelos cinéticos donde se realizó un ajuste de los datos experimentales en el software Berkerley Madonna, así mismo se efectuó la comparación entre los cinco modelos, dando como resultado, una degradación de celulosa de aproximadamente el 1 – 5 % en batch que con un reactor configurado tipo plug flow.

Capdevila *et al.* (2015), realizaron una simulación del proceso fermentativo para la obtención de bioetanol a partir de residuos de arroz, la simulación se llevó a cabo en el software Aspen Hysys. Estudios de sensibilidad desarrollados sobre el modelo permitieron obtener niveles para las variables seleccionadas de 1:2, 89 relación biomasa; agua, 50 ton/h caudal de biomasa y 30 ° C temperatura de entrada del separador que conducen a maximizar el rendimiento del bioetanol, de 8.81 ton/h con una pureza de 65.51% p/p equivalentes a un caudal de biomasa de 50 ton/h

## **CAPÍTULO II**

### **MATERIALES Y MÉTODOS**

## CAPITULO II MATERIALES Y METODOS

La simulación del proceso de hidrólisis ácida, alcalina y enzimática permitirá dar un amplio conocimiento de los parámetros que influyen en la conversión de bagazo, haciendo el proceso más eficiente y minimizando los costos en experimentación, para ello se empleó la aplicación del software de simulación Aspen Hysys (Aspen permite crear sub módulos desde las opciones de automatización y extensibilidad), y el software de programación Visual Basic 6.0, con los cuales se realizó una interface que permite simular adecuadamente las etapas del proceso de obtención de glucosa fermentable para la producción de etanol de segunda generación las cuales son: Hidrólisis ácida, alcalina y enzimática.

La realización de las simulaciones conlleva a una disminución de costos en experimentación, puesto que es posible variar los parámetros en el software sin necesidad de gastar reactivos, material de laboratorio, energía y mano de obra.

En la Figura 2.1 se representa el diagrama de bloques de la metodología que se utilizó para este trabajo de investigación, con el cual se explica paso a paso el procedimiento que se efectuó a lo largo de la simulación.

### 2.1 Obtención de datos experimentales y complementarios

Los datos experimentales fueron obtenidos de trabajos previos desarrollados por Guarneros (2017), Viveros (2015), Viveros *et al.* (2013), Nochebuena (2013) y Domínguez (2013). Así mismo, algunos datos fueron obtenidos del manual “*Development of and Aspen Plus physical property database for biofuels components*”, (Wooley y Putsche, 1996), por otra parte, se recaudaron datos de la enzima Cellic Ctec3 de la empresa Novozymes consultando la ficha técnica del producto.

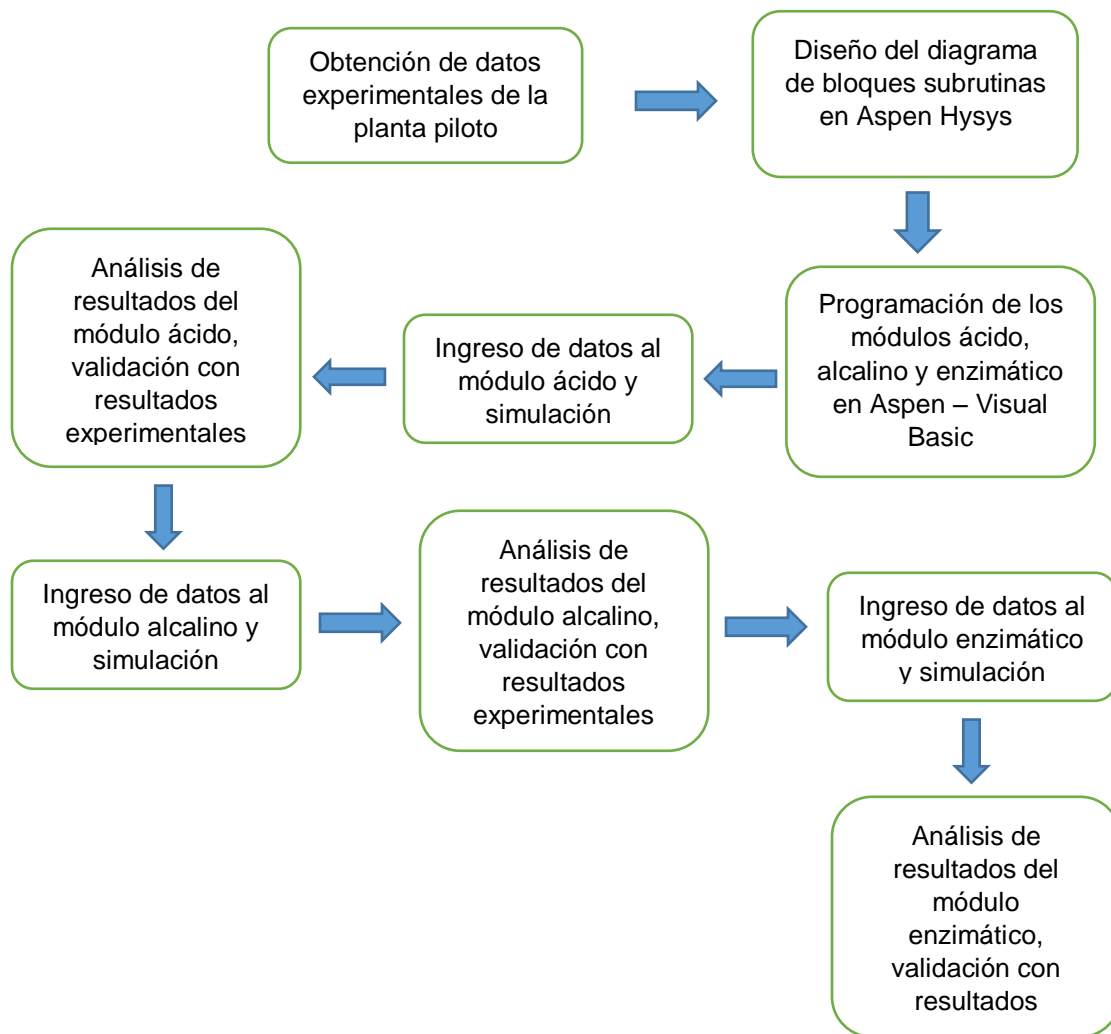


Figura 2.1 Metodología global para la simulación del proceso ácido, alcalino y enzimático

## 2.2 Programación del módulo ácido

Para realizar la simulación del módulo ácido, se programó una automatización con la finalidad de extraer los datos simulados en Aspen Hysys y realizar ajustes en base a los modelos obtenidos en trabajos anteriores.

En la etapa ácida fue seleccionado el bloque “conversion reactor”, considerando que la reacción (Ec. 2.1) que se lleva dentro del reactor la hemicelulosa se convierte en

xilosa (Camacho *et al.*, 2014). En la Figura 2.2 se presenta el diagrama de bloques del módulo ácido.

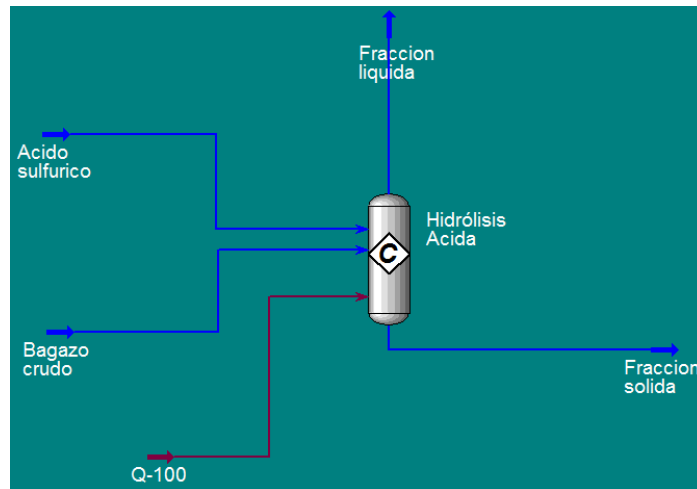
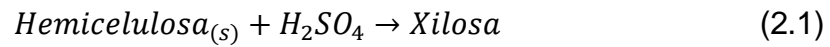


Figura 2.2 Diagrama de bloques modulo ácido

Se crearon los compuestos (hemicelulosa, lignina, celulosa y xilosa) en Aspen Hysys, utilizando los datos del manual Wooley y Putsche (1996), reportados en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Compuestos intervinientes en el proceso

Nombre componente	Formula	Nombre en base de datos	Formula en base de datos	Estado normal
Celulosa	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	Cellulos	C6H10O5	Solido
Lignina	C <sub>7.3</sub> H <sub>13.9</sub> O <sub>1.3</sub>	Lignin	CXHXOX	Solido
Hemicelulosa	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	Hemicellulos	INDEFINIDA	Solido
Glucosa	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	Glucose	C6H12O6	Liquido
Celulasa	CH <sub>1.57</sub> N <sub>0.29</sub> O <sub>0.31</sub> S <sub>0.007</sub>	Cellulas	CHXNXOXSX-2	Solido

Las propiedades de los componentes sólidos (Tabla 2.2) fueron ingresadas a Aspen Hysys desde la opción "Quick Create a Solid Component".



Tabla 2.2. Componentes sólidos y sus propiedades, Wooley y Putsche (1996)

Propiedad	Celulosa	Lignina	Celulasa	Unidades
Peso molecular	162.1436	122.493	22.8398	-
Calor de formación del sólido	-976362000	-1592659000	-74944000	J/kmol
Volumen molar del sólido	0.106	0.0817	0.0152	m <sup>3</sup> /kmol
Capacidad calorífica del sólido	-11704	31431.7	35533	J/kmol

Se seleccionó el modelo termodinámico UNIQUAC (Universal Quasi Chemical) en la pestaña Fluid Packages, debido a su afinidad que tiene a diferentes compuestos químicos, líquidos, gases y sólidos. En este caso siendo aplicable para polímeros. En la Figura 2.3 se muestra la pestaña Fluid Packages desde donde se introduce el modelo matemático.

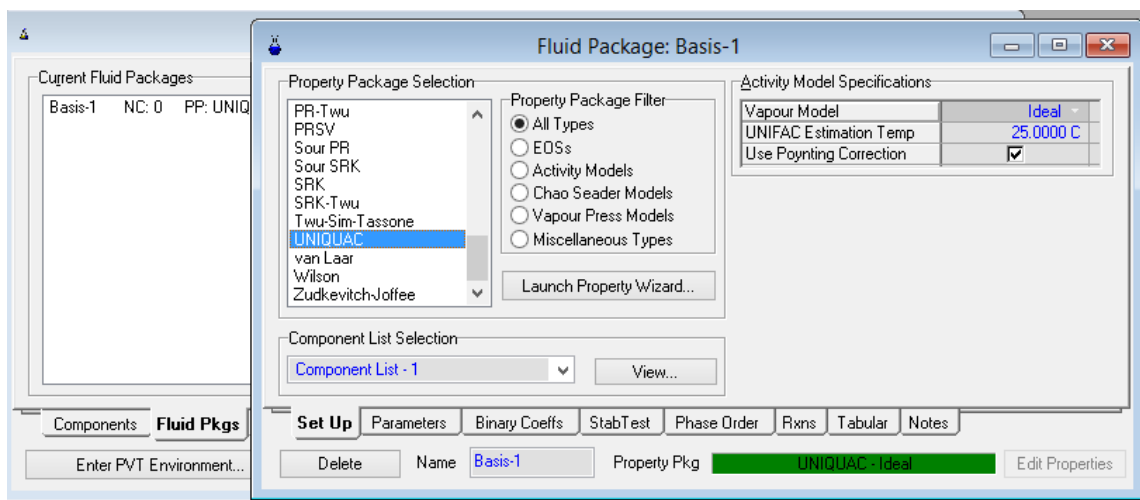


Figura 2.3 Selección del paquete termodinámico

Se procedió a realizar la programación en Visual Basic 6.0 de la automatización para enlazar el modelo termodinámico UNIQUAC y el polinomio de segundo orden (Ec. 2.2) obtenido por Viveros (2015).

$$Xilosa\left(\frac{g}{L}\right) = 24.2620 + 48385 * CA + 0.9611 * t - 14.3904 * RLS - 7.5783 CA^2 - 0.00347 * t^2 + 1.2726 * RLS^2 - 0.345 * CA * t - 2.41 * CA * RLS + 0.00175 * t * RLS \quad (2.2)$$

Donde CA es la concentración de ácido sulfúrico, RLS es la relación líquido sólido y t es el tiempo de residencia dentro del reactor. De igual forma se programó la ecuación para calcular el porcentaje de remoción de hemicelulosa (Ec. 2.3), así mismo, se tomó en cuenta que 1 g de hemicelulosa produce 0.7 g de xilosa relación reportada por Rodríguez (2014).

$$\%RHemicelulosa = \left[ \frac{\%Hemicelulosa_{inicial} - \%Hemicelulosa_{final}}{\%Hemicelulosa_{inicial}} \right] * 100 \quad (2.3)$$

El código para enlazar Aspen Hysys con Visual Basic fue extraído del manual de AspenTech 2005, parte del código de enlace se muestra en la Figura 2.4.

```
Option Explicit
Dim hyCase As SimulationCase

Private Sub Form_Load()
Set hyCase = GetObject("E:\TESISH.hsc", "HYSYS.SimulationCase")
'Enlaza un caso de Aspen Hysys con Visual Basic en modo Automatizacion
End Sub
```

Figura 2.4. Código de enlace al caso de simulación

Se realizó la programación de códigos que facilitan la extracción de datos como presión, temperatura, masas de los compuestos entrantes, fracciones másicas, entre otras propiedades, en la Figura 2.5 se presenta el código general para mostrar en pantalla Visual Basic las propiedades que se encuentran en Aspen Hysys ver código completo en el anexo A.4.

```

Option Explicit
Dim hyCase As SimulationCase
Dim hyFlowsheet As Object
Dim hyStreamT1 As Object 'Temperatura de entrada corriente solida
Dim hyStreamP1 As Object 'Presion de entrada corriente solida
Dim hyStreamMasaT As Object 'Masa total de entrada al sistema
Dim hyFlowsheet1 As Flowsheet 'obtiene las composiciones de la corriente bagazo crudo
Dim hyStreamComponent As ProcessStream
Dim hyComponents As Components
Dim hyCompFrac As Variant
Dim hyCompMass As Variant

Private Sub Command1_Click()
'CODIGO DE PROGRAMACION CORRIENTE BAGAZO CRUDO
Set hyFlowsheet = hyCase.Flowsheet
Set hyStreamT1 = hyFlowsheet.MaterialStreams.Item("Bagazo crudo")
Text1(0) = hyStreamT1.TemperatureValue

Set hyStreamP1 = hyFlowsheet.MaterialStreams.Item("Bagazo crudo")
Text1(1) = hyStreamP1.PressureValue

Set hyStreamMasaT = hyFlowsheet.MaterialStreams.Item("Bagazo crudo")
Text1(2) = hyStreamMasaT.MassFlowValue * 3600 'Masa que entra al sistema en un reactor
'composiciones de la corriente bagazo crudo
Set hyFlowsheet1 = hyCase.Flowsheet
Set hyComponents = hyCase.BasisManager.FluidPackages.Item(0).Components
Set hyStreamComponent = hyFlowsheet1.MaterialStreams(1)
    
```

Figura 2.5 Códigos de vinculación de propiedades Aspen – Visual

La interface resultante después de hacer la programación en Visual Basic es la mostrada en la Figura 2.6, en donde se puede apreciar las corrientes de entrada y de salida del material lignocelulósico, así como el porcentaje de hemicelulosa que se remueve durante el proceso y la cantidad de xilosa que se genera a través del tiempo de operación.

Figura 2.6 Interface Visual Basic

### 2.3 Validación del módulo de hidrólisis ácida

A partir de los datos obtenidos por Viveros (2015), Viveros *et al.*, (2013) y Nochebuena (2013) se realizó la validación del simulador, la composición del bagazo entrante al proceso de hidrolizado ácido se muestra en la Tabla 2.3

Tabla 2.3. Composición del material lignocelulósico (Viveros, 2015)

Componente	Porcentaje %
Celulosa	38.53
Hemicelulosa	27.83
Lignina	5.53
Otros	28.12

Por otra parte, las condiciones de operación de validación se presentan en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Condiciones de validación para el módulo ácido.

Autor	Tiempo (min)	Concentración de $H_2SO_4$ (% v/v)	RLS
Viveros (2015)	33	1.5	5:1
Viveros <i>et al</i> (2013)	36	1.375	4:1
Nochebuena (2013)	40	2	6:1

### 2.4 Simulación del módulo de hidrólisis ácida

Una vez validado el módulo ácido, se realizaron diversas simulaciones con el objetivo de hallar las mejores condiciones de operación que incrementen la concentración de xilosa removiendo la mayor cantidad de hemicelulosa posible. En la Tabla 2.5 se muestran las condiciones para llevar a cabo la simulación del proceso ácido.

Tabla 2.5 Condiciones de simulación del proceso ácido

Concentración de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% v/v)	RLS	Tiempo (min)
1	4:1 – 6:1	33 – 40
1.375	4:1 – 6:1	33 – 40
1.5	4:1 – 6:1	33 – 40
2	4:1 – 6:1	33 – 40
3	4:1 – 6:1	33 – 40

## 2.5 Programación del módulo alcalino

La programación del módulo alcalino es muy similar al del módulo ácido, por lo tanto, se utilizaron los mismos códigos ilustrados en las Figuras 2.4 y 2.5, se creó el diagrama de bloques en Aspen Hysys, usando un bloque de “*Conversion Reactor*” puesto que en esta etapa se solubiliza la lignina y una mínima parte de hemicelulosa aun presente en el material lignocelulósico.

En la Figura 2.7 se muestra el diagrama de bloques del proceso alcalino, en este caso las condiciones de operación de presión y temperatura se mantienen a condiciones estándares de 25 °C y 1 atm de presión, seleccionándose de igual manera el modelo termodinámico UNIQUAC puesto que la lignina es un polímero.

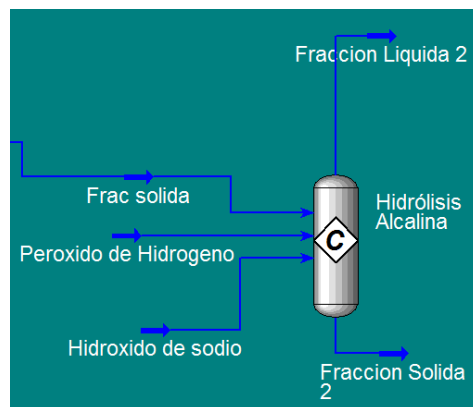


Figura 2.7 Diagrama de bloques modulo alcalino

Se programó un código de enlace con el objetivo de extraer los datos de la corriente “Fracción sólida” del módulo ácido, puesto que esta corriente presenta una reducción de hemicelulosa de aproximadamente el 73.91 % y está lista para ser pretratada alcalinamente, en la Figura 2.8 se muestra el código de enlace para extraer los datos de la hidrólisis ácida, ver código anexo A.5.

```
'Extraccion de resultados del modulo ácido

Form3.Text6 = Form1.Text1(20).Text
Form3.Text1(3) = Form1.Text1(25).Text
Form3.Text1(4) = Form1.Text1(26).Text
Form3.Text1(5) = Form1.Text1(27).Text
Form3.Text1(6) = Form1.Text1(28).Text
Form3.Text1(7) = Form1.Text1(29).Text
Form3.Text1(8) = Form1.Text1(30).Text
Form3.Text1(9) = Form1.Text1(33).Text
Form3.Text1(10) = Form1.Text1(34).Text
Form3.Text4 = Form1.Text1(22).Text 'Masa de acido
Form3.Text5 = Form1.Text1(24).Text 'Masa de agua
```

Figura 2.8 Código de enlace de datos entre módulos

Posteriormente, se programó un polinomio de segundo orden (Ec. 2.4), reportado por Viveros (2015), con el cual se calcula la concentración de glucosa generada cuando se varia la RLS, el tiempo (t) y la concentración de peróxido de hidrogeno (CPH):

$$\begin{aligned}
 \text{Glucosa} \left( \frac{g}{l} \right) = & -229.6074 + 74.1636 * CPH + 3.2199 * t + 6.7157 * RLS - 8.9236 * \\
 & CPH^2 - 0.0505 * t^2 - 0.1105 * RLS^2 + 0.3082 * CPH * t + 0.0344 * CPH * RLS - \\
 & 0.1062 * t * RLS
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Se realizó también la programación del porcentaje de remoción de lignina el cual está en función de la ecuación (Ec. 2.5), Finalmente la interface resultante se ilustra en la Figura 2.9.

$$\%RLignina = \left[ \frac{\%Lignina_{inicial} - \%Lignina_{final}}{\%Lignina_{inicial}} \right] * 100 \quad (2.5)$$



Figura 2.9 Interface módulo alcalino

## 2.6 Validación del módulo de hidrólisis alcalina

La validación del proceso alcalino se realizó empleando las condiciones de operación propuestas por: Nochebuena (2013), Viveros (2015) y Guarneros (2017) durante el proceso de deslignificación, ver Tabla 2.6.

Tabla 2.6 Condiciones de validación del módulo alcalino

Autor	Tiempo (h)	Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%v/v)	RLS
Guarneros (2017)	45	4	16:1
Viveros (2015)	27.04	4.65	18.11:1
Nochebuena (2013)	26.8	4.7	17.1:1

## 2.7 Simulación del módulo de hidrólisis alcalina

Una vez validado el módulo alcalino, con el objetivo de obtener las mejores condiciones de operación para la deslignificación del bagazo de sorgo, se realizaron diferentes simulaciones. Para ello se modificaron los parámetros de RLS, tiempo y una concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como se muestra en la Tabla 2.7

Tabla 2.7 Condiciones de simulación del proceso alcalino

Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (% v/v)	RLS	Tiempo (h)
3	16:1 – 18:1	25 – 31
4	16:1 – 18:1	25 – 31
4.65	16:1 – 18:1	25 – 31
4.7	16:1 – 18:1	25 – 31
5	16:1 – 18:1	25 – 31
6	16:1 – 18:1	25 – 31

## 2.8 Cinética enzimática con CMC y BSD

La enzima Cellic Ctec3 es un complejo enzimático que presenta un alto contenido de proteínas y azúcares reductores, reaccionando de forma instantánea al contacto con el sustrato, lo que dificulta realizar la cinética con la enzima pura.

Para determinar la constante aparente de la enzima Cellic Ctec3, se prepararon 50 mL de carboximetil celulosa (CMC) a una concentración de 14 g/L

Posteriormente, se procedió a dializar aproximadamente 3 mL de enzima con una solución amortiguadora de acetato de sodio 20 mM, en la Figura 2.10 se observa el proceso de diálisis (Anexo A.1) al cual es sometida la enzima.





Figura 2.10 Proceso de diálisis de la enzima Cellic CTec 3

Una vez dializada la enzima, se calculó la velocidad de saturación a diferentes concentraciones de sustrato (CMC), desde 0, 1, 2, 3, 4.5, 5.5, 6, 7.5 y 9.3 g/L, la cinética para cada concentración tuvo una duración de 1 min, realizando muestreo cada 20 s en tubos eppendorf analizando la cantidad de glucosa generada mediante el método DNS (Anexo A.2) en el espectrofotómetro marca Thermo Spectronic modelo Genesys 20 mostrado en la Figura 2.11.

Los experimentos de igual forma se efectuaron con bagazo de sorgo dulce deslignificado, el cual al no ser un sustrato puro y uniforme como la CMC, tuvo que ser tamizado con el objetivo de estandarizar el tamaño de la partícula empleándose un tamiz con una malla de 3 a 3.5 mm. Las concentraciones de celulosa empleados fueron 0, 1, 2, 3, 4.5, 5.5, 6, 7.5 y 9.3 g/L.



Figura 2.11 Espectrofotómetro medición de densidad óptica (DO)

Se efectuaron las cinéticas para determinar  $K_{\text{aparente}}$  las cuales tuvieron una duración de 30 min tomando muestra en tubos eppendorf cada 5 min, midiendo D.O. y determinando la concentración de glucosa generada.

Al finalizar las cinéticas con CMC y con bagazo de sorgo dulce se tabuló y graficó la concentración del sustrato g/L contra la velocidad en  $\text{mM s}^{-1}$  y se obtuvo la constante  $K_{\text{aparente}}$  mediante el modelo de Hill y la velocidad máxima.

### 2.8.1 Cálculo de la velocidad máxima y la constante K aparente.

Para calcular la  $V_{\text{max}}$  primeramente, se convirtió la velocidad obtenida en cada cinética en DO ( $\lambda \text{ min}^{-1}$ ) a unidades de velocidad específica, esto se realiza puesto que no se cuenta con el peso molecular exacto del sustrato (en este caso CMC y BSD). Para obtener la velocidad específica, se empleó la Ec. 2.5

$$V_{\text{específica}} = \frac{m_1}{m_2} * \frac{1}{\text{PM}} * 1000 \frac{\mu\text{Mol}}{\text{mMol}} * \text{Dil} \quad (2.5)$$

En donde  $m_1$  es la pendiente resultante (velocidad en  $\text{mMol s}^{-1}$ ) de la curva de las cinéticas a diferentes concentraciones de sustrato,  $m_2$  es la pendiente de la curva de calibración, PM es el peso molecular del producto en este caso glucosa y Dil es el número de diluciones realizadas a la enzima, el análisis dimensional se muestra en el Anexo A.3.

Se graficaron los datos de concentración de sustrato [S] contra la velocidad específica, donde se encontró un comportamiento alostérico, por ello para calcular  $K_{\text{aparente}}$  se emplea el modelo matemático de Hill con la finalidad de linealizar los datos de velocidad obtenidos a diferentes concentraciones de sustrato. El modelo de Hill (Ec 2.6) es aplicable cuando la enzima no se adapta a un comportamiento de Michaelis – Menten.

$$\log\left(\frac{v}{V_{\text{max}}-v}\right) = \log[S] - \log K_{\text{aparente}} \quad (2.6)$$

En donde  $V_{max}$  es la velocidad máxima,  $v$  es la velocidad a diferentes concentraciones de sustrato y  $[S]$  es la concentración del sustrato y  $K_{aparente}$  es la constante cinética de equilibrio.

Linealizando los datos mediante el modelo de Hill se calcula  $K_{aparente}$  aplicando el antilogaritmo cuando la recta intercepta en el eje “x”,  $K_{aparente}$  presenta unidades de sustrato (g/L).

## 2.9 Programación del módulo enzimático

Con base en los códigos de programación propuestos por el manual de AspenTech (2005) los cuales se ilustran en las Figuras 2.4 y 2.5 se realizó la construcción de la interface del módulo enzimático y el enlace con Aspen Hysys, para lograrlo primeramente se creó el diagrama de bloques utilizando un reactor de conversión, ubicado en el simulador como “conversion reactor”, aplicándose el modelo termodinámico UNIQUAC puesto que en esta etapa del proceso la celulosa (biopolímero) es convertida en glucosa mediante el uso de enzimas celulasas.

En la Figura 2.12 se muestra el diagrama de bloques del proceso enzimático, en donde por la corriente “Fracción sólida 2” se traspasan los materiales pretratados en la etapa alcalina, la cual contiene aproximadamente el 80 % de celulosa, por la corriente “enzima y buffer” se alimenta la enzima Cellic Ctec3 de Novozymes.

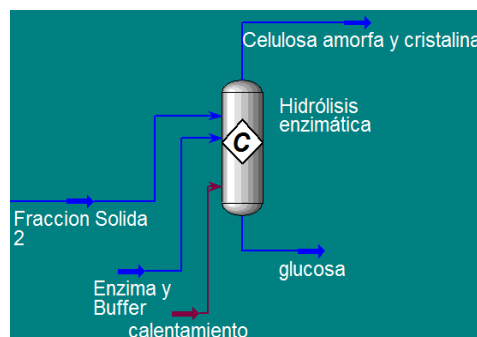


Figura 2.12 Diagrama de bloques etapa enzimática

Las condiciones de operación del sistema de presión y temperatura son de 50 °C (temperatura a la cual opera la enzima sin desactivarse) y 1 atm, así mismo se creó el código de enlace para extraer los resultados del pretratamiento alcalino, el código se muestra en la Figura 2.13 ver código completo anexo A.6.

```
'Extracción de resultados del módulo alcalino
Form2.Text3(1) = Form3.Text1(20).Text
Form2.Text1(4) = Form3.Text1(26).Text
Form2.Text1(6) = Form3.Text1(28).Text
Form2.Text1(8) = Form3.Text1(30).Text
Form2.Text1(10) = Form3.Text1(32).Text

'masas de agua y de peroxido
Form2.Text4 = Form3.Text1(22).Text 'masa peroxido
Form2.Text5 = Form3.Text1(24).Text 'masa agua
```

Figura 2.13 Código de enlace al módulo alcalino

Usando las condiciones y el modelo polinómico de segundo orden modificado (Ec 2.7) propuesto por Guarneros *et al.*, (2016) se realizó la programación para simular de forma robusta el proceso de obtención de glucosa en la etapa enzimática.

$$G_{(g/L)} = 342.9438 - 31.0926 * CE - 3.669799 * t - 58.09553 * RLS + 3.38151 * CE^2 + 1.55012 \times 10^{-2} * t^2 + 3.777174 * RLS^2 + 0.28875 * CE * t - 0.345 * CE * RLS + 1.069601 * t * RLS - 5.47309 \times 10^{-3} * CE * t^2 - 7.935873 \times 10^{-2} * t * RLS^2 \quad (2.7)$$

Dónde: CE es la carga enzimática (% p/p), t es el tiempo de operación dentro del reactor enzimático (h) y RLS es la relación líquido – sólido del buffer de acetato de sodio concentración 0.1 M, estos son parámetros que intervienen sustancialmente en la producción de glucosa vía enzimática. En la Figura 2.14 se muestra la interfase del módulo enzimático.

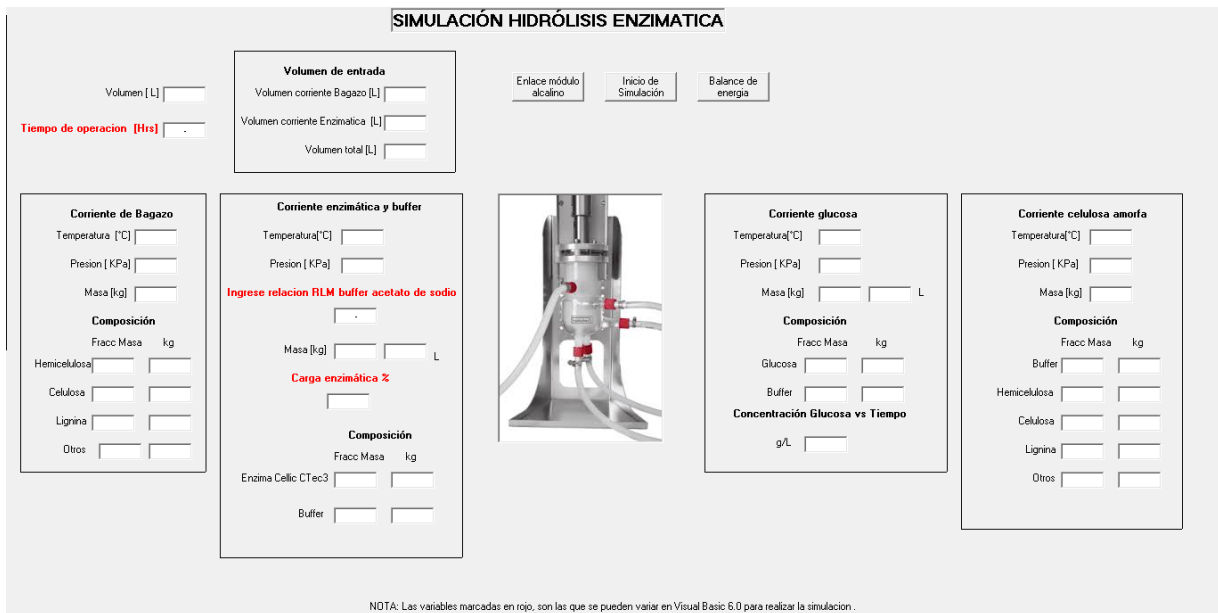


Figura 2.14 Interfase módulo enzimático

## 2.10 Validación del módulo de hidrólisis enzimática

La validación del módulo de simulación enzimático se llevó a cabo con base en los parámetros propuestos por Guarneros *et al.* (2016) y Dagnino *et al.* (2010). En la Tabla 2.8 se presentan las condiciones empleadas.

Tabla 2.8 Condiciones de validación del módulo enzimático

Autor	Tiempo (h)	Carga enzimática (% p/p)	RLS
Guarneros <i>et al.</i> , (2016)	51	5	5:1
Dagnino <i>et al.</i> , (2010)	48	4	5:1

## 2.11 Simulación del módulo de hidrólisis enzimática

Se realizó la simulación del módulo enzimático a diferentes condiciones de operación con el objetivo de hallar las mejores condiciones que maximicen el desdoble de

celulosa, favoreciendo de esta manera la producción de glucosa en el proceso, para lograr esto, se plantearon las condiciones de operación que se muestran en la Tabla 2.9.

Tabla 2.9 Condiciones de operación del proceso enzimático

<b>Carga Enzimática (% p/p)</b>	<b>RLS</b>	<b>Tiempo (h)</b>
4	5:1 – 9:1	24 – 72
5	5:1 – 9:1	24 – 72
6	5:1 – 9:1	24 – 72
7	5:1 – 9:1	24 – 72
8	5:1 – 9:1	24 – 72

## **CAPÍTULO III**

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la presente sección se realizará la discusión de resultados, los cuales abarcan la simulación y validación de las tres etapas necesarias para la obtención de azúcares fermentables: hidrólisis ácida, alcalina y enzimática. También, se presentan las simulaciones de los tres procesos para obtener las mejores condiciones teóricas de cada una de ellas.

#### 3.1 Resultados de la validación de los módulos de simulación

A continuación, se muestran los resultados de la validación de cada una de las etapas del proceso de obtención de azúcares fermentables (glucosa) para la producción de etanol de segunda generación.

##### 3.1.1 Validación del módulo ácido

En la Tabla 3.1 se muestran los resultados de la validación, obtenidos de las simulaciones 1, 2 y 3 contra los datos experimentales obtenidos a nivel laboratorio y planta piloto ubicada en el Instituto Tecnológico de Veracruz considerados en la sección 2.3.

Tabla 3.1 Comparación de resultados vs datos experimentales

<b>Autor</b>	<b>Remoción de hemicelulosa (%)</b>	<b>Xilosa (g/L)</b>	<b>Error</b>
<b>Viveros (2015)</b>	82.76	32.15	0.0035
<b>Simulación 1</b>	84.28	32.155	
<b>Viveros et al (2013)</b>	84.5	38.7036	0.0582
<b>Simulación 2</b>	84	38.786	
<b>Nochebuena (2013)</b>	87	21.01	3.645
<b>Simulación 3</b>	80.50	26.166	



Se puede observar que el simulador reproduce con un error menor al 4% los resultados obtenidos. Las simulaciones 1 y 2 presentan una variación del 0.0035 y 0.0582 % respectivamente, sin embargo, en la simulación 3 se observa un incremento de la concentración de xilosa de un 1.24 % más que lo obtenido por Nochebuena (2013), esto puede deberse a diversos factores tales como: 1) la materia prima empleada fue bagazo de caña, la cual tiene una composición lignocelulósica no superior al 10 % de acuerdo a lo reportado por Dawson y Boopathy (2008) y Guarneros *et al.* (2016), por lo tanto son comparables entre si 2) la cantidad de materia prima empleada fue menor en un 99% lo que afecta la producción de xilosa, finalmente 3) la exposición prolongada de la materia prima a los vapores de ácido sulfúrico a altas temperaturas ocasiona la degradación de azúcares reductores.

En la Figura 3.1 se muestran las cinéticas de cada simulación, donde, RH se refiere a la remoción de hemicelulosa. En la simulación 1, se obtuvo una RH1 de 84.28%, representando un 4.35 % mayor que la reportada por Viveros (2015). En la simulación 2 se alcanza una RH2 de aproximadamente un 84% a los 36 min, logrando una concentración de xilosa de 38.78 g/L, 0.2124 % más que la obtenida experimentalmente por Viveros *et al.* (2013). En la simulación 3 la RH3 fue de 80.54 %, menor en un 8.02 % a la reportada por Nochebuena (2013) la cual fue de 87 %, sin embargo, la concentración de xilosa es menor que la obtenida en la simulación 3, esto se presenta debido a que la hemicelulosa sufre una conversión a furfural y ácido acético en proporciones mínimas, pero que afectan la conversión total a xilosa de manera significativa.

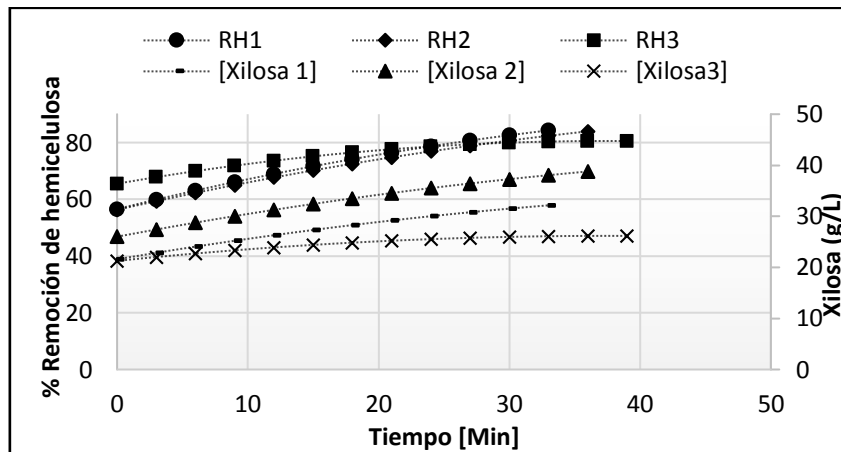


Figura 3.1 Cinéticas de validación de la etapa ácida

En la Figura 3.2 se muestra el comportamiento de la disminución de la masa de hemicelulosa (MH) y la remoción de hemicelulosa (%) con respecto al tiempo en dónde se observa la disminución de la masa de hemicelulosa con respecto al tiempo, es evidente que la mayor remoción se efectúa en la simulación 1, con una masa final de hemicelulosa en la corriente sólida de 43.72 g, 2.08% menor en comparación con la simulación 2 en la cual se obtuvo una masa final de 44.65 g, por otra parte, la masa final de la simulación 1 fue notablemente superior en un 23.81 % a la simulación 3 en donde se obtiene una masa final de 54.13 g de hemicelulosa.

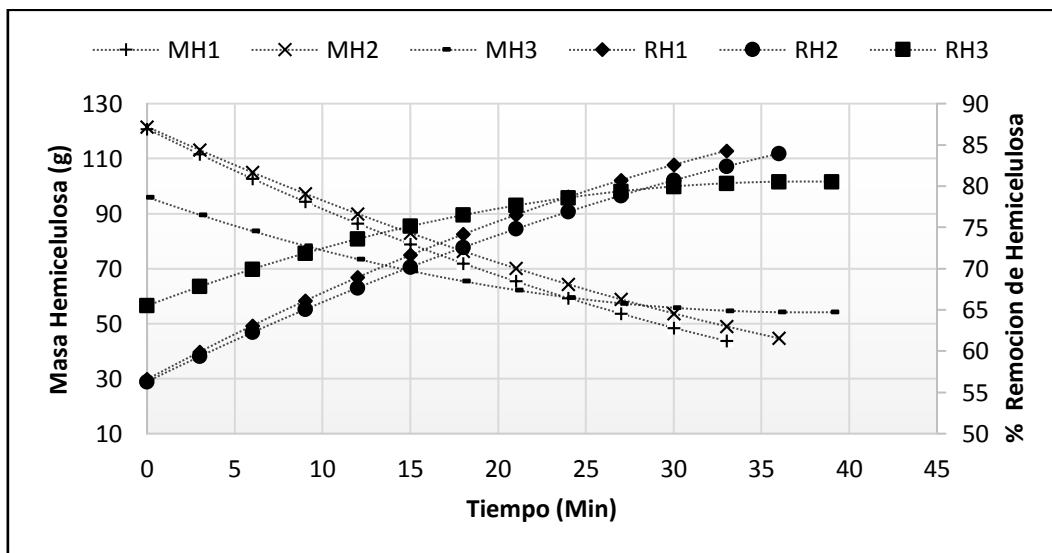


Figura 3.2 Masa de hemicelulosa y RH con respecto al tiempo

En la Tabla 3.2 se muestra el balance másico de cada simulación de validación en donde se puede observar la composición lignocelulósica final después del tratamiento ácido, en la simulación se obtiene un porcentaje de hemicelulosa menor en un 1.93% en relación al porcentaje de hemicelulosa obtenido en la simulación 2, así mismo el porcentaje de hemicelulosa es notablemente inferior en un 22.18% en relación al de la simulación 3 en donde se obtiene una composición de hemicelulosa final de 6.94 %.

Tabla 3.2 Balance másico del proceso de validación hidrólisis ácida

	<b>Hemicelulosa (%)</b>	<b>Celulosa (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Otros (%)</b>	<b>Masa total (g)</b>
BSD Inicial	27.83	38.53	5.53	28.12	1,000
Simulación 1	5.68	50.06	7.19	36.54	769.38
Simulación 2	5.79	50	7.18	36.49	770.32
Simulación 3	6.94	49.39	7.09	36.05	779.80

### 3.1.2 Validación del módulo alcalino

En la Tabla 3.3 se reportan los resultados de validación obtenidos de las simulaciones 1, 2 y 3 contra datos experimentales presentados en la sección 2.6

Tabla 3.3 Validación de la etapa alcalina

<b>Autor</b>	<b>Remoción de Lignina (%)</b>	<b>Glucosa (g/L)</b>	<b>Error</b>
<b>Guarneros (2017)</b>	88	52.33	2.2132
<b>Simulación 1</b>	86.5	49.2	
<b>Viveros (2015)</b>	85	47.4693	0.00091
<b>Simulación 2</b>	86.35	47.468	
<b>Nochebuena (2013)</b>	62	40.25	5.006
<b>Simulación 3</b>	77.88	47.33	

El simulador reproduce los resultados obtenidos con una variación menor al 5.1 %. Los resultados obtenidos en las simulaciones 1 y 2 representan una variación del 2.21 y 0.00091 %, sin embargo, en la simulación 3 se observa que existe un incremento del 17.59 % con respecto a lo obtenido por Nochebuena (2013), esto puede deberse a la exposición de la materia prima al peróxido de hidrogeno por periodos prolongados puede degradar el material lignocelulósico influyendo en la generación de glucosa de forma sustancial.

En la Figura 3.3 se presentan las cinéticas de cada simulación en donde RL es el porcentaje de remoción de lignina. En la simulación 1 se obtuvo una RL de 86.5% representando un 1.70 % inferior a lo obtenido experimentalmente por Guarneros (2017). En la simulación 2 se logra una RL2 de aproximadamente 86.35% a las 27 h de operación logrando una concentración de glucosa de 47.468 g/L siendo inferior en un 0.04% a la obtenida por Viveros (2015), en la simulación 3 se obtuvo una RL3 del 77.88 % representando un 17.59 % superior a la obtenida por Nochebuena (2013).

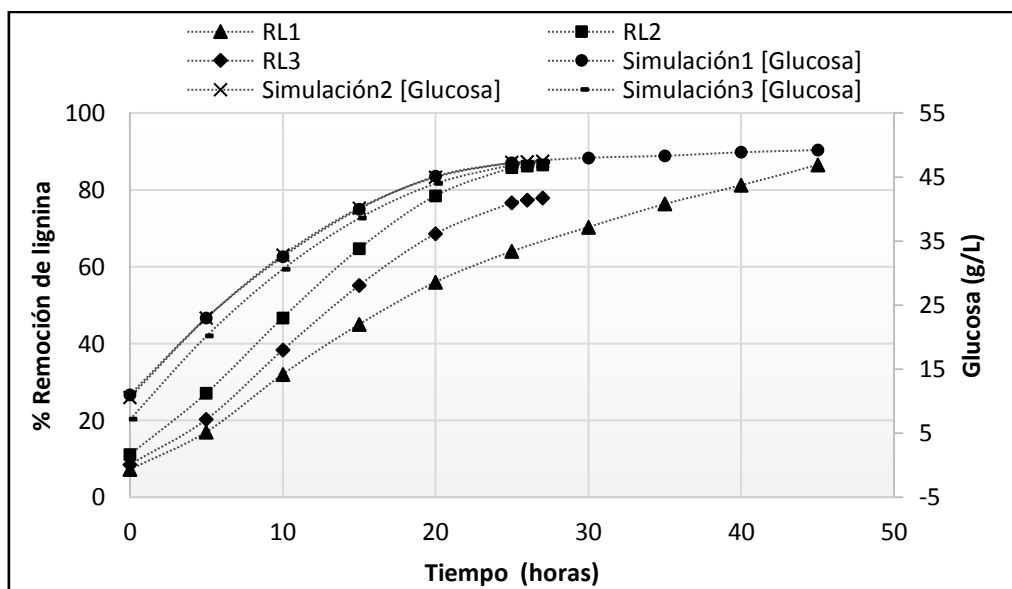


Figura 3.3. Cinética de validación de generación de glucosa

En la Tabla 3.4 se muestra el balance de materia correspondiente a la validación del módulo alcalino.

Tabla 3.4 Balance de materia validación proceso alcalino

	<b>Hemicelulosa (%)</b>	<b>Celulosa (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Otros (%)</b>	<b>Masa total (g)</b>
BSD pretratado	4.86	50.50	7.25	36.85	769.73
Simulación 1	8.8	90	0.20	1	420.15
Simulación 2	8.59	89.25	0.35	1.80	431.59
Simulación 3	8.2	85.23	1.07	5.48	451.91

En la simulación 1 se obtuvo una mayor remoción de masa de lignina con una masa final de 420.15 g, reduciéndose un 45.41% en comparación con la masa inicial, alcanzándose una remoción del 2.65% más alta con respecto a los resultados obtenidos en la simulación 2.

Sin embargo, aunque los parámetros establecidos por Guarneros (2017) logran remover la mayor cantidad de lignina, el tiempo de operación es prolongado, y no existe una gran diferencia en relación a los parámetros propuestos por Viveros (2015) con los cuales se remueve un 2.65 % menos, pero en un tiempo de 27 h a comparación de las 45 h propuestas por Guarneros (2017).

### 3.1.3 Obtención de parámetros cinéticos de la enzima Cellic CTEC3

Los parámetros cinéticos  $V_{max}$  y  $K_{aparente}$  de la enzima Cellic CTec3 de Novozymes se obtuvieron realizando cinéticas con carboximetil celulosa (CMC) y bagazo de sorgo dulce como sustrato. Estos datos cinéticos sirven para modelar y simular de manera robusta el proceso de generación de glucosa a partir de hidrólisis enzimática.

### 3.1.3.1 Cinética enzimática con carboximetil celulosa (CMC)

El resultado promedio de las cinéticas con CMC se presentan en la Tabla 3.5 en donde se puede observar que al aumentar la concentración de celulosa se incrementa la velocidad inicial siendo esta una reacción de primer orden, hasta un punto donde la velocidad se mantiene constante volviéndose una reacción de orden cero obteniendo la velocidad máxima ( $V_{max}$ ), esto se debe a la saturación de sustrato que la enzima ya no puede desdoblar.

Tabla 3.5 Resultados de la cinética enzimática con CMC

<b>Celulosa (g/L)</b>	<b>Velocidad promedio (DO.λ min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Velocidad específica (U mg<sup>-1</sup>)</b>
<b>0</b>	0	0
<b>1</b>	0.00025	31.63
<b>2</b>	0.00065	82.24
<b>3</b>	0.0013	164.49
<b>4.5</b>	0.00255	322.65
<b>5.5</b>	0.0032	404.89
<b>6</b>	0.00335	423.87
<b>7.5</b>	0.0035	442.85
<b>9.3</b>	0.00355	449.18

En la Figura 3.4 se muestra el comportamiento cinético de la enzima Cellic Ctec3, en donde se aprecia un comportamiento alostérico, es decir, la enzima no se adapta al modelo de Michaelis – Menten, esto se debe a la influencia que tienen algunas moléculas de sustrato en la unión de moléculas posteriores, presentando numerosas zonas de interacción con el sustrato, por lo tanto, para calcular  $K_{aparente}$  se utiliza el modelo de linealización de Hill descrito en la sección 2.8.1.

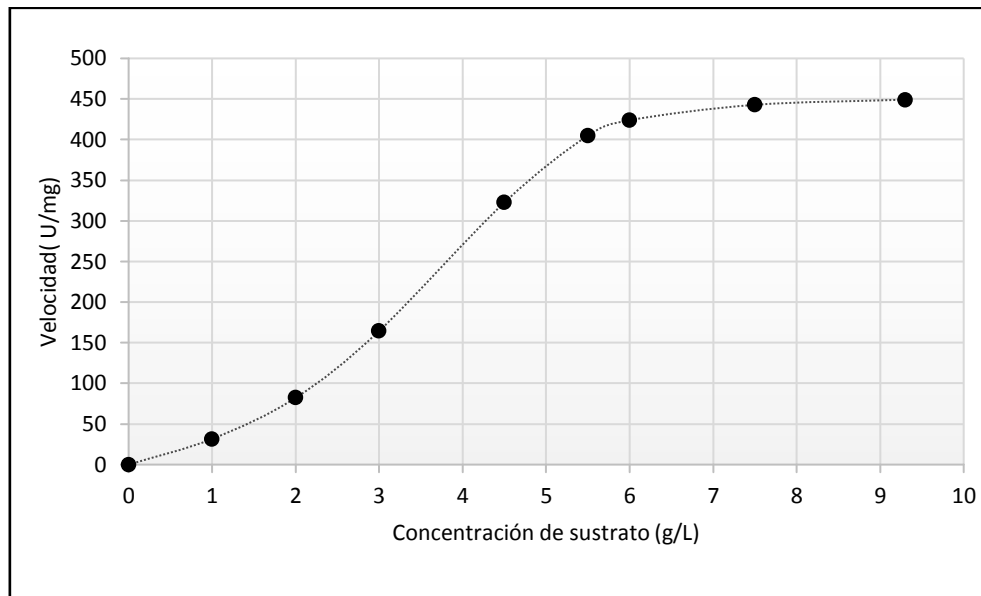


Figura 3.4 Comportamiento cinético con CMC

En la Tabla 3.6 se muestran los resultados de la linealización de Hill en donde se aplica la ecuación 2.5

Tabla 3.6 Resultados del modelo lineal de Hill con CMC

<b>Log(s)</b>	<b>Log(v/V<sub>max</sub>-v)</b>
-	-
0	-1.1205
0.3010	-0.6494
0.4771	-0.2382
0.6532	0.4065
0.7403	0.9610
0.7781	1.2240

En la Figura 3.5 se muestran la gráfica de la linealización de Hill, en donde aplicando el antilogaritmo en la intersección con el eje "x" marcado con la recta se obtiene  $K_{aparente}$ .

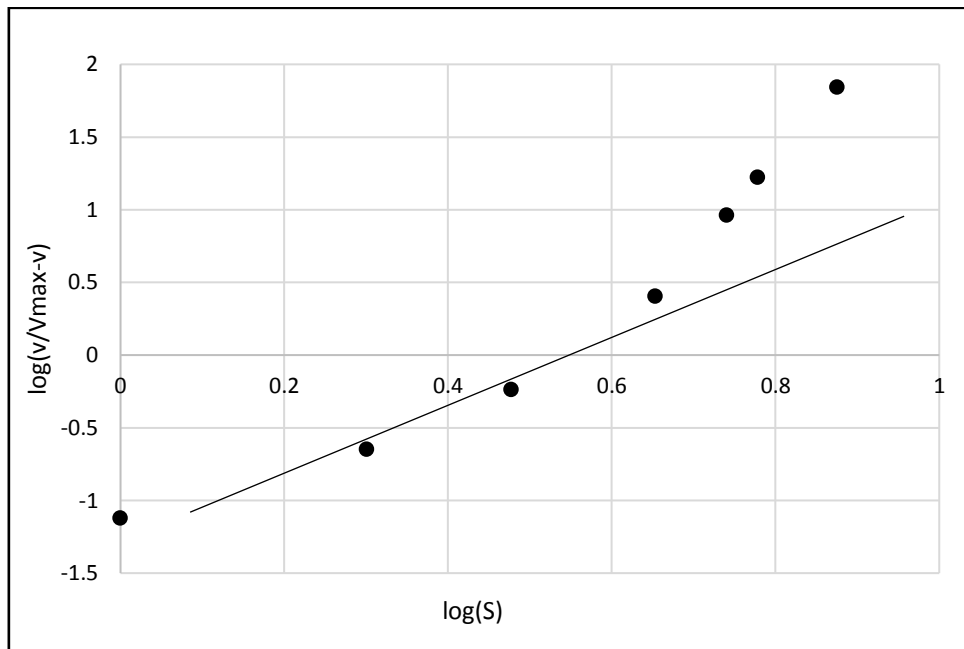


Figura 3.5 Gráfica del modelo de Hill con CMC

Por lo tanto, el valor de  $K_{\text{aparente}}$  obtenido es:

$$K_{\text{aparente}} = 10^{0.57} = 3.71 \text{g/L}$$

### 3.1.3.2 Cinética enzimática con bagazo de sorgo dulce

Las enzimas en general, presentan cambios en sus parámetros cinéticos en relación al cambio de sustrato, es por eso, que se realizó la cinética enzimática con BSD como sustrato siguiendo la metodología descrita en la sección 2.8, en la Tabla 3.7 se muestran los resultados de velocidad inicial con bagazo de sorgo dulce como sustrato. Al igual que con la CMC se observa un incremento de la velocidad inicial, pues al principio la reacción que se presenta es de primer orden, hasta volverse una reacción de orden cero manteniendo una velocidad constante.



Tabla 3.7. Resultados de la cinética con BSD

Glucosa (g/L)	Velocidad promedio (DO.λ min <sup>-1</sup> )	Velocidad específica (U mg <sup>-1</sup> )
0	0	0
1	0.0012	0.4458
2	0.00175	0.6501
3	0.0026	0.9659
4.5	0.0046	1.7090
5.5	0.00685	2.5449
6	0.008	2.9722
7.5	0.0114	4.2354
9.3	0.0136	5.0527

En la Figura 3.6 se puede observar un comportamiento alostérico al igual que la cinética con CMC, por lo tanto la enzima Cellic Ctec3 no se adapta al modelo de Michaelis – Menten.

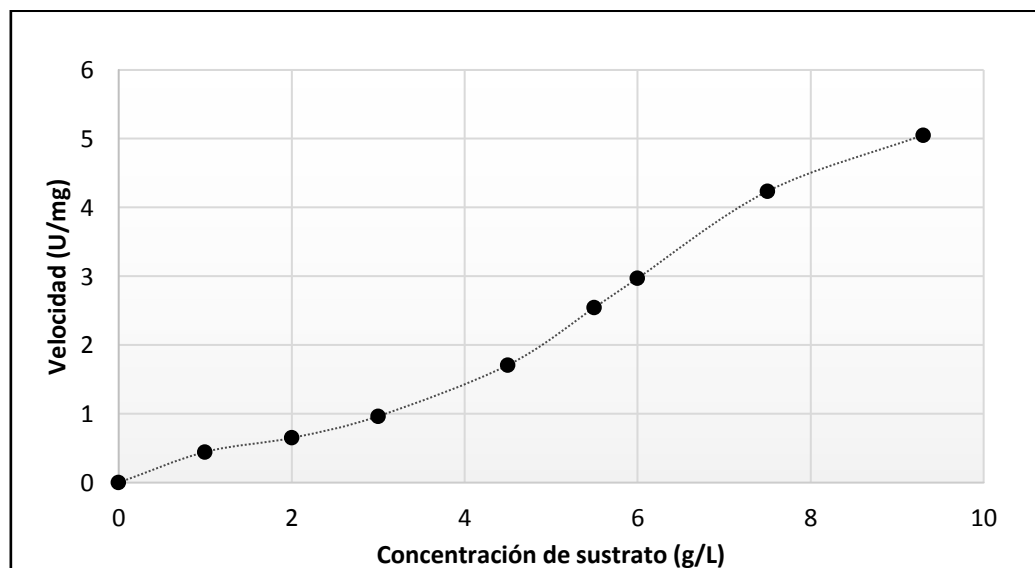


Figura 3.6 Comportamiento cinético con BSD

En la Tabla 3.8 se reportan los resultados al aplicar la ecuación de Hill (Ec. 2.6)

Tabla 3.8 Resultados del modelo lineal de Hill con BSD

Log(s)	Log(v/V <sub>max</sub> -v)
-	-
0	-1.0142
0.3010	-0.8306
0.4771	-0.6264
0.6532	-0.2914
0.7403	0.0063
0.7781	0.1549
0.8750	0.7144
0.9684	-

En la Figura 3.7 se muestra el gráfico del modelo lineal de Hill en dónde se calcula  $K_{\text{aparente}}$  aplicando el antilogaritmo en la intersección con el eje "x" marcado con la recta.

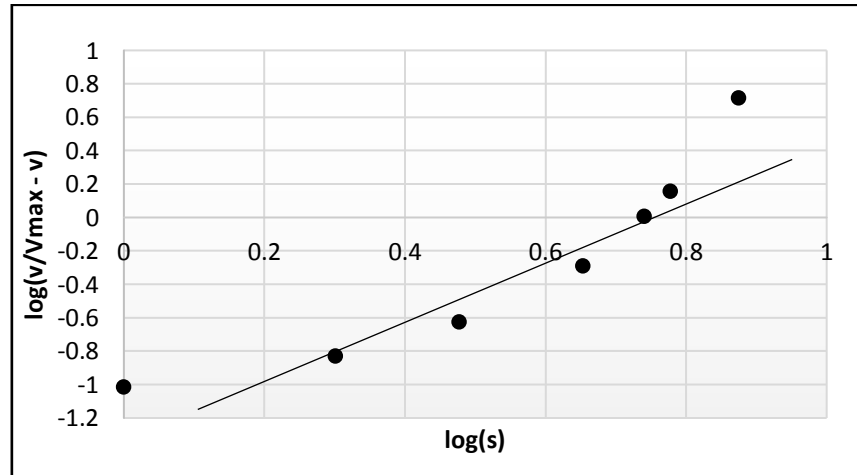


Figura 3.7 Linealización de Hill para bagazo de sorgo dulce

Por lo tanto, el valor de  $K_{\text{aparente}}$  es:

$$K_{\text{aparente}} = 10^{0.75} = 5.62\text{g/L}$$

### 3.1.4 Validación del módulo enzimático

En la Tabla 3.9 se presentan los resultados de validación, obtenidos de las simulaciones 1 y 2 contra datos experimentales considerados en la sección 2.10.

Tabla 3.9 Validación de la etapa enzimática

Autor	Glucosa (g/L)	Error
Guarneros <i>et al.</i> , (2016)	97.07	3.91
Simulación 1	91.53	
Dagnino <i>et al.</i> , (2010)	100.12	5.19
Simulación 3	92.78	

El simulador reproduce los resultados con una variación de aproximadamente un 5.19%, en la simulación 1 reproduce un error del 3.91% obteniéndose una concentración de glucosa inferior a la reportada por Guarneros *et al.*, (2016) en un 6.05%, en la simulación 2 produce una concentración de glucosa inferior a la reportada por Dagnino *et al.*, (2010) en un 7.91%. En la Figura 3.8 se muestran las gráficas de producción de glucosa a condiciones propuestas por Guarneros *et al.*, (2016) y Dagnino *et al.*, (2010).

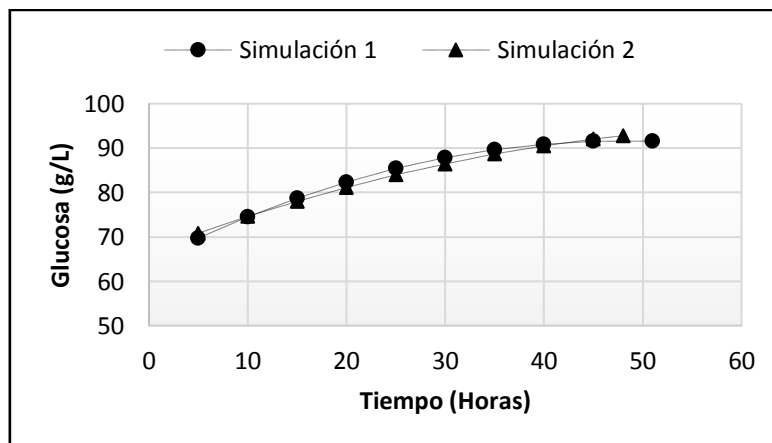


Figura 3.8 Producción de glucosa vía enzimática

En donde se puede observar que en un tiempo de 48 horas se genera mayor concentración de glucosa a condiciones de operación de RLS 5:1 y una carga enzimática de 4%

En la Tabla 3.10 se presenta el balance de materia de la validación del módulo enzimático considerando las condiciones de operación propuestas por Dagnino *et al.*, (2010), observándose que se obtienen 159.18 g de glucosa.

Tabla. 3.10 Balance de materia, validación hidrólisis enzimática

Corriente bagazo pretratado		Alimentación enzimática		Corriente de glucosa		Celulosa amorfa y cristalina (desechos)	
Componente	%	Componente	%	Componente	%	Componente	%
Hemicelulosa	8.55	Cellic CTec3	0.8103	Glucosa	6.25	Buffer	47.27
Celulosa	88.85	Buffer	99.18	Buffer	93.74	Hemicelulosa	6.60
Lignina	0.42					Celulosa	44.11
Otros	2.16					Lignina	0.329
						Otros	1.67
Masa Total (g)	433		2674		2547		561

### 3.2 Simulación a diferentes condiciones de operación

Se realizaron simulaciones a diferentes condiciones de operación con el objetivo de establecer las mejores condiciones que favorezcan la generación de azúcares fermentables para la producción de bioetanol de segunda generación.

#### 3.2.1 Simulación del módulo ácido

Los resultados fueron analizados con la finalidad de hallar condiciones de operación que favorezcan a la remoción de hemicelulosa y a la generación de xilosa en la fracción líquida, por lo que, de las 120 simulaciones realizadas, sólo se presentan las 4 mejores. Los resultados de las 116 simulaciones restantes se encuentran en el Anexo B.1.

La mayor concentración de Xilosa se obtuvo en la simulación 59, siendo superior en un 3.45 % más que lo reportado por Viveros *et al.* (2013), y 24.54 % superior a lo reportado por Viveros (2015) sin embargo fue 15.12 % menor a la reportada por Guarneros (2017).

En la Figura 3.9 se muestra el grafico cinético de las simulaciones 11, 35, 59 y 81. Se puede observar que en la simulación 59 se obtiene la mayor concentración de xilosa así como también la mayor remoción de hemicelulosa, siendo mayor la concentración de xilosa en un 3.42% y la remoción de hemicelulosa mayor en 2.56% en comparación a la remoción reportada por Viveros *et al.* (2013) por lo tanto, se proponen las siguientes condiciones de operación: concentración de  $H_2SO_4$  de 1.5% v/v, una RLS de 4:1 y un tiempo de operación de 40 min, para lograr una concentración aproximada de xilosa de 40.02 g/L y una remoción de hemicelulosa cercana del 87%.

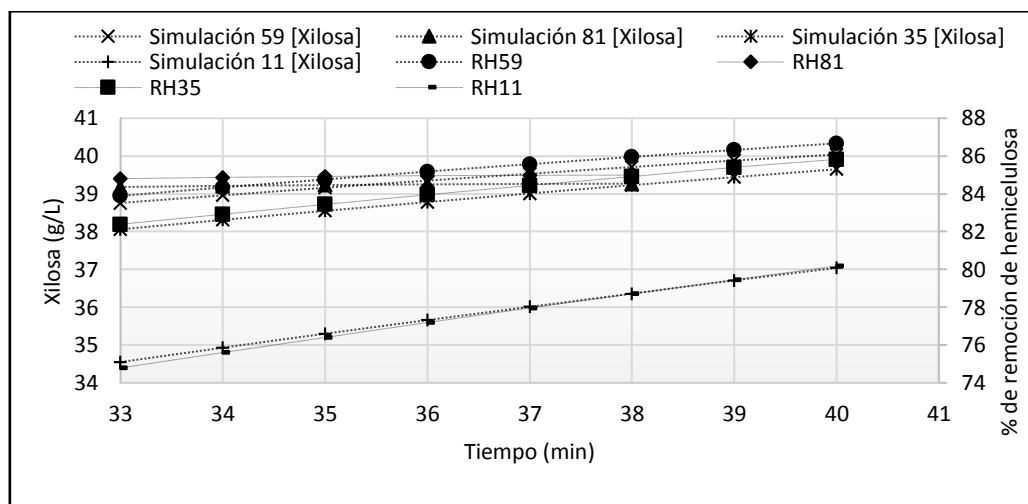


Figura 3.9 Cinética de generación de xilosa

Por otra parte, también se pudo observar que a concentraciones de  $H_2SO_4$  superiores a 2 % no existe una buena generación de xilosa por lo que conlleva a una remoción de hemicelulosa baja, esto se comprueba en las simulaciones 100, 108 y 116 en donde claramente se observa que a los 33 min de operación del reactor sólo se generan

28.64, 18.42 y 10.43 g/L de xilosa, respectivamente. Si se aumenta el tiempo de residencia (superior a 33 min) se observa una disminución de la concentración de xilosa, esto se debe a la degradación del material lignocelulosico al someterse a altas temperaturas durante un tiempo prolongado. Como es posible observarse en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11 Resultados a concentraciones mayores del 2 % de ácido

Simulación	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% v/v)	RLS	Tiempo (min)	Remoción de Hemicelulosa (%)	Xilosa (g/L)
100	3	4:1	33	62	28.64
108	3	5:1	33	48.30	18.42
116	3	6:1	33	32.11	10.43
100	3	4:1	40	56.94	26.30
108	3	5:1	40	42.13	16.07
116	3	6:1	40	25.81	8.38

### 3.2.2 Simulación del módulo alcalino

Los resultados se analizaron con el objetivo de hallar las mejores condiciones de operación que favorezcan la remoción de lignina y aumenten el rendimiento de producción de glucosa en la fracción líquida, por lo tanto, de las 108 simulaciones realizadas sólo se presentan los resultados correspondientes a las 3 mejores. Los resultados de los 105 restantes se presentan en el Anexo B.2

En la Figura 3.10 se presenta el gráfico de las cinéticas de las simulaciones 63, 84 y 106. La mayor concentración de glucosa fue de 47.46 g/L la cual se obtiene en la simulación 63 a las 28 h de operación ligeramente inferior en un 0.01959% a lo reportado por Viveros (2015) la cual fue de 47.4693 g/L. La simulación 63 presentó una RL de 85.40 % representando un 0.47 % superior a la remoción reportada por Viveros (2015). Aunque las condiciones de operación propuestas por Guarneros (2017) producen un 10.26 % más de glucosa el tiempo de operación es mayor en un

88%, por lo tanto, es un procedimiento que no es rentable debido al incremento del tiempo de residencia.

Con base en las simulaciones realizadas se proponen las siguientes condiciones de operación: concentración de peróxido de hidrógeno de 4.65% en una relación líquido – sólido de 18:1 y con un tiempo de residencia de 28 h.

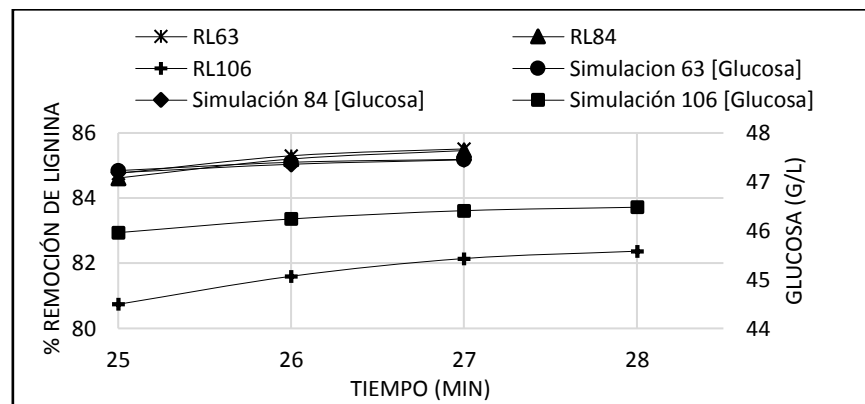


Figura 3.10 Cinética de conversión de glucosa

### 3.2.3 Simulación del módulo enzimático

A continuación, se muestran los resultados de la simulación a diferentes condiciones de operación con la finalidad de obtener la mayor concentración de glucosa por vía enzimática, es por ello que se realizó la simulación a las condiciones planteadas en la sección 2.11.

En la Tabla 3.12 se muestran los resultados de las simulaciones que dan un mejor rendimiento de glucosa, siendo las simulaciones 112, 145, 150, y 158 las que mejor rendimiento dan de un total de 178 simulaciones, las otras 173 simulaciones se muestran en el Anexo B.3.

Tabla 3.12 Resultados del módulo enzimático a diferentes condiciones de operación

Simulación	CE %	RLS	Tiempo (h)	Glucosa (g/L)
112	7	5:1	40	112.0012
145	8	5:1	35	133.2829
150	8	5:1	51	126.4374
158	8	7:1	40	109.8289

La simulación 145 generó una concentración de glucosa de 133.28 g/L, superando en un 37.30% el valor obtenido por Guarneros *et al.* (2016), sin embargo, fue necesario considerar una carga enzimática mayor en un 40% que la utilizada por Guarneros *et al.*, (2016) y 75% superior a la planteada por Dagnino *et al.* (2010), por lo tanto, se concluye que al aumentar la carga enzimática se eleva la producción de glucosa.

En la Figura 3.11 se muestra la cinética de producción de glucosa de las simulaciones 112,145, 150 y 158, en donde se observa que al utilizar una carga enzimática de 8 % la concentración de glucosa se incrementa en un menor tiempo, pues esta se genera a las 35 h de operación, como se muestra en la simulación 145.

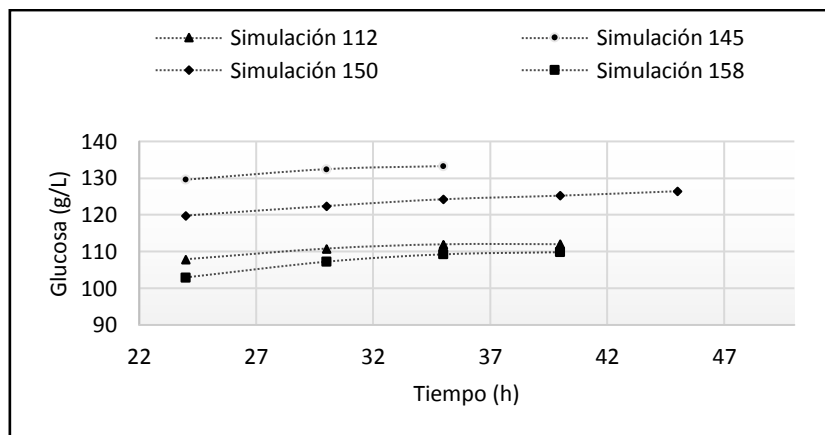


Figura 3.11 Cinética de producción de glucosa vía enzimática



Las simulaciones arrojaron que utilizando relaciones líquido – sólido de buffer de acetato de sodio superiores a 7:1, y con una baja carga enzimática no beneficia la producción de glucosa, puesto que se observa un decremento de ésta como se observa en la Tabla 3.13, por lo tanto, es recomendable reducir la RLS en un 50%.

Tabla 3.13 Simulación con carga enzimática baja y RLS alta

<b>Simulación</b>	<b>CE (%)</b>	<b>RLS</b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>Glucosa (g/L)</b>
33	4	9:1	55	56.24085
64	5	9:1	40	54.11589
104	6	9:1	51	56.43082

### 3.3 Balance de materia

Los balances de materia se presentan a continuación en la Tabla 3.14 en donde se observa el incremento paulatino del porcentaje de celulosa, después de las etapas, ácida y alcalina.

Tabla 3.14 Balances de materia etapas ácida y alcalino

<b>Componentes</b>	<b>Bagazo crudo</b>	<b>Hidrólisis ácida</b>	<b>Hidrólisis alcalina</b>
Hemicelulosa (%)	27.83	4.86	7.97
Celulosa (%)	38.53	50.50	82.81
Lignina (%)	5.53	7.25	0.4
Otros (%)	28.12	36.86	2.06
Masa (g)	1000	762.73	464.86

Al final del pretratamiento ácido se logra una composición de hemicelulosa del 4.86 %, menor al reportado por Domínguez (2013) quien obtuvo 7 % de hemicelulosa, pero mayor a la obtenida por Viveros (2015) pues se reporta una composición final del 4 %

de hemicelulosa, de igual manera fue mayor a la reportada por Guarneros (2017) la cual fue de 4.2 %. La masa inicial decrece en un 31 % al término de la etapa ácida.

Al finalizar la etapa alcalina la masa del bagazo de sorgo dulce pretratado con ácido sulfúrico se reduce en un 39.05 %, con un porcentaje de lignina inferior en un 92.72 % a lo obtenido por Viveros (2015) e inferior a lo reportado por Nochebuena (2013) en un 96 % y es inferior en un 90% a lo reportado por Guarneros (2017).

Finalmente, en la Tabla 3.15 se muestra el balance de materia de la etapa enzimática, generándose 263.08 g de glucosa equivalente a 133 g/L, superior a lo obtenido por De Souza *et al.* (2013) en un 99 % sin embargo, la diferencia notoria se debe a la cantidad de cascarilla de plátano que se hidrolizó y a la composición lignocelulósica que esta presenta siendo diferente al bagazo de sorgo dulce.

Tabla 3.15 Balance de materia etapa enzimática

Corriente bagazo pretratado		Alimentación enzimática		Corriente de glucosa		Celulosa amorfa y cristalina (desechos)	
Componente	%	Componente	%	Componente	%	Componente	%
Hemicelulosa	8.55	Cellic CTec3	1.34	Glucosa	8.12	Buffer	61.83
Celulosa	88.85	Buffer	98.96	Buffer	91.88	Hemicelulosa	6.91
Lignina	0.42					Celulosa	29.16
Otros	2.16					Lignina	0.344
						Otros	1.75
Masa Total (g)	433		3350		3240		543

### 3.4 Balances de energía

La energía requerida para generar azúcares fermentables a partir de bagazo de sorgo dulce para la producción de bioetanol de segunda generación, fue calculada en las

etapas del proceso la hidrólisis ácida e hidrólisis enzimática, cuyo objetivo fue conocer la cantidad de vapor que deberá suministrar la caldera al proceso, evaluado para fines de construcción y escalamiento.

### 3.4.1 Balance de energía etapa ácida

El balance de energía de la etapa ácida se realizó considerando un tanque de acero inoxidable (aleación 18% Cr, 8% Ni) y se comparó contra uno de acero al carbón (0.5 % C) ambos con una capacidad de 7 L, aislado con 5 mm de lana mineral, por otra parte, también se consideró aislarlo con fibra de vidrio, con el objetivo de diseñar un tanque que genere una menor pérdida energética. En la Tabla 3.16 se muestran las especificaciones que se consideraron.

Tabla 3.16 Parámetros considerados en el balance de energía

Longitud del tanque (m)	0.37
Radio interno $r_1$ (m)	0.078
Espesor del material E1 (m)	0.003
Espesor del aislante E2 (m)	0.005
$K_{\text{acero inoxidable}}$ (W/m K)	16.3
$K_{\text{acero al carbón}}$ (W/m K)	54
$K_{\text{aislante lana}}$ (W/m K)	0.038
$K_{\text{aislante fibra de vidrio}}$ (W/m K)	0.035
$\Delta\hat{H}$ (kcal/kg)	526.2
Temperatura en la Ciudad de Veracruz $T_3$ (°C) (Hong Kong Observatory, 2013)	14.5 – 39.5
$R_{\text{acero inoxidable}}$ (K/kJ)	$2.76 \times 10^{-4}$
$R_{\text{acero al carbón}}$ (K/kJ)	$8.35 \times 10^{-5}$
$R_{\text{lana mineral}}$ (K/kJ)	0.1883
$R_{\text{fibra de vidrio}}$ (K/kg)	0.2044

En la Tabla 3.17 se observa la comparativa entre la pérdida de calor que se libera al medio ambiente. La mayor pérdida de calor a una temperatura mínima y máxima externa de 14.5 - 39.5 °C se da en el tanque de acero al carbón con lana mineral como aislante térmico, siendo la pérdida superior en un 8.40% en comparación del tanque de acero inoxidable aislado con fibra de vidrio, por lo tanto, se considera utilizar un tanque de acero inoxidable (aleación 18 % Cr, 8% Ni) con un aislante de fibra de vidrio.

Tabla 3.17 Pérdida de calor en el proceso de hidrolizado ácido

Material del tanque	Acero inoxidable		Acero al carbón	
	Lana mineral	Fibra de vidrio	Lana mineral	Fibra de vidrio
Pérdida de calor (kJ) a 39.5 °C	-432.091	-398.024	-432.534	-398.4
Pérdida de calor (kJ) a 14.5 °C	-564.63	-520.118	-565.21	-520.60

El balance energético del proceso ácido se realizó considerando una masa total de 5.04 kg de bagazo de sorgo dulce y ácido sulfúrico al 1.5 %, por lo tanto, en la Tabla 3.18 se muestra la cantidad de calor necesario para que elevar la temperatura de 25°C a 121 °C. así como la cantidad de vapor (kg) que se debe suministrar al proceso considerando la temperatura máxima reportada en la Ciudad de Veracruz por Hong Kong Observatory, la cual es de 39.5°C. Donde Q es el calor requerido por el proceso (kJ),  $\Delta\hat{H}$  es el calor latente de vaporización (kJ/kg), -Q son las pérdidas de calor al medio ambiente (kJ) y QT es el calor total (kJ).

Tabla 3.18 Balance energético para la hidrólisis ácida

Material del tanque	Material aislante	Q (kJ) =	$\Delta\hat{H}$ (kJ/kg) *	Vapor (kg)	- Q (kJ) =	QT (kJ)	kg vapor/kg de materia
Acero Inoxidable	Lana mineral	1754.202	2202.14	0.992	432.091	1754.202	0.1968
	Fibra de vidrio	1754.202	2202.14	0.9773	398.024	1754.202	0.1938
Acero al carbón	Lana mineral	1754.202	2202.14	0.993	432.534	1754.202	0.1970
	Fibra de vidrio	1754.202	2202.14	0.9775	398.4	1754.202	0.1939

El calor necesario calculado por el simulador para la etapa ácida es superior en un 56.16 % a lo reportado por Rodrigues (2007) el cual fue de 769 kJ y superior en un 77.99% a lo obtenido por De Souza *et al.* (2013), siendo el calor requerido de 386 kJ, esto se debe a la diferencia estructural existente entre la materia prima que se hidroliza, puesto que Rodrigues (2007) utilizó 500 g de bagazo de caña y De Souza *et al.*, (2013) utiliza 6.66 g de cascarilla de plátano.

### 3.4.2 Balance de energía etapa enzimática

En la etapa enzimática se busca mantener una temperatura de 50°C puesto que es a la cual la enzima Cellic Ctec3 presenta el mejor rendimiento, por lo tanto, se calculó la cantidad de calor necesario que se debe suministrar al reactor enzimático, considerando un reactor de acero inoxidable con un material aislante de fibra de vidrio y un reactor de acero al carbón con aislante de fibra de vidrio. Por lo cual, se tomaron en cuenta los parámetros descritos en la sección anterior localizados en la Tabla 3.15. En la Tabla 3.19 se muestran los resultados de la pérdida de calor emitida a la atmosfera.

Tabla 3.19 Perdida de calor del proceso de hidrólisis enzimática considerando un aislante de fibra de vidrio

Material del tanque	Acero inoxidable	Acero al carbón
Pérdida de calor (kJ) a 39.5 °C	-51.07	-51.32
Pérdida de calor (kJ) a 14.5 °C <sub>v</sub>	-173.37	-173.53

Se observa que no existe una diferencia significativa en pérdida de calor entre ambos tanques, la pérdida de calor que se registra entre un tanque de acero inoxidable (aleación 18 % Cr, 8 % Ni) difiere en un 0.12 %.

En la Tabla 3.19 se presenta el balance de energía de la etapa enzimática, considerando una masa entrante al proceso de 3.78 kg (celulosa, enzima y solución buffer de acetato de sodio), donde Q es el calor requerido por el proceso (kJ),  $\Delta\hat{H}$  es el calor latente de vaporización (kJ/kg), -Q son las pérdidas de calor al medio ambiente (kJ) y QT es el calor total (kJ).

Tabla3.20 Balance de energía hidrólisis enzimática

Material del tanque	Material aislante	Q (kJ) =	$\Delta\hat{H}$ (kJ/kg) *	Vapor (kg)	- Q (kJ) =	QT (kJ)	kg vapor/kg de materia
Acero inoxidable	Fibra de vidrio	16.47	2202.2	0.0307	51.07	16.47	0.0081
Acero al carbón	Fibra de vidrio	16.47	2202.2	0.03079	51.32	16.47	0.0081

Se observa que no hay variación entre el suministro de vapor al reactor, esto se debe a que la diferencia entre la temperatura de entrada de la materia prima  $T_1$  (25 °C) y la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción  $T_2$  (50°C) es de 25 °C, por lo que no es necesario suministrar grandes cantidades de vapor al sistema.

## **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- El simulador comercial de procesos Aspen Hysys permite simular de forma robusta las etapas de hidrólisis ácida, alcalina y enzimática del proceso de producción de bioetanol a partir de sorgo dulce a diferentes niveles de operación.
- El desarrollo de una interface Aspen Hysys – Visual Basic 6.0 permitió llevar a cabo la simulación de reactores en modo batch, los cuales no se encuentran dentro de la base de datos del simulador Hysys.
- Visual Basic 6.0 a través de códigos pre programados permitió incluir modelos polinomiales de segundo orden, con los cuales se logró estudiar de forma adecuada el comportamiento de las diferentes etapas incluyendo parámetros tales como: relación líquido – sólido (RLS), tiempo de residencia y la concentración de ácido sulfúrico, peróxido de hidrogeno y carga enzimática.
- La validación del simulador de la etapa ácida reproduce los datos con una variación inferior del 4%, comparándolos contra valores experimentales (nivel laboratorio y planta piloto), por lo que se garantiza su reproducibilidad. Así mismo el módulo alcalino reproduce los datos con una variación de aproximadamente el 5%, comparados con datos experimentales (nivel laboratorio y planta piloto), garantizando los resultados y finalmente el módulo enzimático reproduce una variación de aproximadamente 5.19%, en comparación contra datos experimentales a nivel planta piloto.
- Después de 120 simulaciones realizadas, los parámetros de operación propuestos son de RLS 4:1, una concentración de ácido sulfúrico de 1.5% y un tiempo de operación de 40 min produciendo 40.04 g/L de xilosa superior a lo



obtenido por Viveros (2015) en un 3.45% y una remoción de hemicelulosa de aproximadamente 87%.

- A partir de las simulaciones realizadas del módulo alcalino se proponen las siguientes condiciones de operación: RLS de 18:1, con una concentración de peróxido de hidrogeno del 4.65% y un tiempo de operación de 28 h, logrando una concentración de glucosa de 47.46g/L y una remoción de lignina de 85.40%.
- A partir de la simulación del módulo enzimático se considera emplear una RLS de 5:1 con una carga enzimática del 8% y un tiempo de operación de 35 horas generando una concentración de glucosa de 133.28 g/L superior a la reportada por Guarneros *et al.* (2016) en un 37.30%.
- Exponer el material lignocelulósico a altas temperaturas por un tiempo prolongado afecta la generación de xilosa en el pretratamiento ácido, esto se debe a la degradación de azúcares fermentables y a la incineración del material agroindustrial en cuestión.
- La enzima Cellic Ctec3 presentó una mayor afinidad a la carbometilcelulosa, esto se ve reflejado a que su  $K_{aparente}$  es de 3.71 g/L inferior a la obtenida con BSD la cual fue de 5.62 g/L, entre menor sea la constante existe una mejor afinidad con el sustrato.
- Utilizar una RLS superior a 7:1 y a bajas cargas enzimáticas no beneficia la producción de glucosa.
- El calor requerido para la etapa ácida es de 1754.20 kJ para elevar la temperatura de la materia prima a 121 °C, el vapor suministrado por la caldera es de 0.9773 kg equivalentes a 0.1938 kg de vapor por cada kg de materia prima entrante a la etapa ácida.

- Se considera un tanque de acero inoxidable (aleación 18 % Cr, 8 % Ni) con un aislante térmico de fibra de vidrio, resultando una pérdida energética al medio ambiente de 398.024 kJ.
- El calor requerido para la etapa enzimática con el objetivo de alcanzar la temperatura de operación de 50 °C es de 16.47 kJ, por lo tanto, la cantidad de vapor que debe ser suministrada es de 0.0307 kg equivalentes a 0.0081 kg de vapor por cada kg de materia hidrolizada enzimáticamente.

### RECOMENDACIONES

- Probar las condiciones de operación establecidas a partir de los resultados obtenidos de los simuladores de las etapas ácida alcalina y enzimática a nivel laboratorio y a nivel planta piloto, con el objetivo de verificar que a partir de estas condiciones se obtienen mayores rendimientos de azúcares fermentables para la producción de bioetanol de segunda generación.
- Generar modelos en donde se pueda estudiar de manera rigurosa como afectan al proceso los parámetros de agitación, temperatura, pH, entre otros, con la finalidad de lograr una simulación con mayor robustez.
- Crear el módulo de simulación de la etapa de fermentación y destilación con el objetivo de observar cómo se comporta la planta piloto de producción de bioetanol a partir de sorgo dulce en todas sus etapas desde que el bagazo es pre tratado hasta la obtención de bioetanol.

# **ANEXOS**

## ANEXOS

### A.1 Diálisis enzimática

La diálisis es el proceso de separar las moléculas de una solución por la diferencia en sus índices de difusión o presión osmótica a través de una membrana semipermeable.

#### Equipos

1. Bolsa de diálisis semipermeable
2. Vaso de precipitados de 500 mL
3. Pinzas para diálisis
4. Agitador magnético

#### Reactivos

4 litros de solución buffer de acetato de sodio 20 mM ajustando el pH a 5 con ácido acético glacial.

#### Procedimiento

1. Preparar solución buffer de acetato de sodio 20 mM.
2. Lavar la bolsa de diálisis con agua destilada por lo menos 2 veces.
3. Colocar 2 mL de enzima en la membrana porosa.
4. Sujetar la bolsa de diálisis de ambos extremos con las pinzas.
5. Llenar el vaso de precipitados con solución buffer cubriendo la bolsa de diálisis.
6. Colocar a agitación magnética durante 10 minutos.
7. Cambiar la solución buffer y repetir agitación magnética durante 10 minutos.
8. Repetir paso 7 cuatro veces.
9. Finalmente guardar en congelador en tubo Falcon.

## A.2 Determinación de azúcares reductores liberados DNS.

### Preparación de DNS

Adicionar 1 g de ácido dinitrosalícilico (DNS) y 30 g de tartrato de sodio y potasio a 15 mL de hidróxido de sodio al 10 % w/v. Adicionar 50 mL de agua destilada, calentar para disolver, enfriar y aforar a 100 mL con agua destilada.

### Procedimiento

1. A 0.1 mL de sobrenadante se le agrega 0.1 mL de DNS y se mezcla en un agitador "vortex".
2. Colocar en baño maría a ebullición durante 5 minutos.
3. Enfriar en baño de hielo.
4. A cada tubo agregar 1 mL de agua destilada para completar 1.2 mL
5. Tomar 1 mL de cada eppendorf y colocar en celdas para medición en espectrofotómetro.
6. Leer espectrofotómetro a 540 nm contra el blanco.

**Nota:** Para el blanco se utiliza agua destilada, a la cual se le aplica el mismo tratamiento que a las muestras.

Para determinar las cantidades de glucosa se elabora una curva de calibración con cantidades de glucosa desde 0.1 hasta 1 g/L

### A.3 Análisis dimensional Velocidad específica

Con base en las unidades de cada término que interviene en la ecuación 2.5 se presenta el siguiente análisis dimensional:

$$V_{\text{especifica}} = \frac{m_1}{m_2} * \frac{1}{\text{PM}} * 1000 \frac{\mu\text{Mol}}{\text{mMol}} * \text{Dil}$$

$$m_1 = \frac{\text{DO } \lambda}{\text{min}} \quad m_2 = \frac{\text{DO } \lambda}{\text{mg/ml}} \quad \text{Proteína} = \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$$

Sustituyendo:

$$V_{\text{especifica}} = \frac{\frac{\text{DO } \lambda}{\text{min}}}{\frac{\text{DO } \lambda}{\text{mg/ml}}} * \frac{\text{mMol}}{\text{mg}} * \frac{\mu\text{Mol}}{\text{mMol}} * \text{Dil}$$

Resolviendo:

$$V_{\text{especifica}} = \frac{\text{DO } \lambda \frac{\text{mg/ml}}{\text{min}}}{\text{DO } \lambda \frac{\text{mg/ml}}{\text{min}}} = \frac{\text{mg/ml}}{\text{min}}$$

$$V_{\text{especifica}} = \frac{\text{mg/ml}}{\text{min}} * \frac{\text{mMol}}{\text{mg}} * \frac{\mu\text{Mol}}{\text{mMol}} = \frac{\text{U}}{\text{ml}}$$

Dividiendo entre la cantidad de proteína de la enzima se obtienen unidades de velocidad específica.

$$V_{\text{especifica}} = \frac{\text{U/ml}}{\text{mg/ml}} = \frac{\text{U}}{\text{mg}}$$

---

### A.3 Código de programación del módulo ácido

Option Explicit

Dim hyCase As SimulationCase

Dim hyFlowSheet As Object

Dim hyStreamT1 As Object 'Temperatura de entrada corriente solida

Dim hyStreamP1 As Object 'Presion de entrada corriente solida

Dim hyStreamMasaT As Object 'Masa total de entrada al sistema

Dim hyFlowsheet1 As Flowsheet 'obtiene las composiciones del corriente bagazo crudo

Dim hyStreamComponent As ProcessStream

Dim hyComponents As Components

Dim hyCompFrac As Variant

Dim hyCompMass As Variant

Dim hyStreamT2 As Object 'Temperatura de entrada Acido

Dim hyStreamP2 As Object 'Presion de entrada Acido

Dim hyStreamMasadeAcido 'Masa de entrada de acido

Dim hyFlowSheet2 As Flowsheet

Dim hyStreamComponent2 As ProcessStream

Dim hyComponents2 As Components

Dim hyCompFrac2 As Variant

Dim hyCompMass2 As Variant

Dim hyStreamT3 As Object 'Temperatura salida fraccion solida

Dim hyStreamP3 As Object 'Presion salida fraccion solida

Dim hyFlowsheet3 As Flowsheet

Dim hyStreamComponent3 As ProcessStream

Dim hyComponents3 As Components

Dim hyCompFrac3 As Variant

Dim hyCompMass3 As Variant

Dim hyStreamMasaFraccionSolida As Object

'CORRIENTE DE SALIDA FRACCION LIQUIDA

Dim hyStreamT4 As Object

Dim hyStreamP4 As Object

Dim hyStreamMasaFraccionLiquida As Object

Dim hyFlowsheet4 As Flowsheet

Dim hyStreamComponent4 As ProcessStream

Dim hyComponents4 As Components

Dim hyCompFrac4 As Variant

Dim hyCompMass4 As Variant

Dim VolTotal As Single

Dim Area As Single

Dim Altura As Single

Dim Diametro As Single

Const Pi As Single = 3.141592654

Dim Volumen As Single

'Programacion corriente acida

Dim ConcenAcid As Single

Dim RLS As Single

Dim VolAcido As Single

Dim MasaT1 As Single

Dim FAc As Single

Dim FAg As Single

Const DenAcid As Single = 1.851 'kg/L

Const DenAgua As Single = 0.998 'kg/L

Dim DenTotal As Single

Dim MasaT2 As Single

Dim MAc As Single

Dim MAg As Single

Dim hyVolumenBagazoCrudo As Object

Dim VolSulfurico As Single

Dim VolTotal1 As Single

Dim Time As Single

Dim XiloConc As Single

Dim VFL As Single

Dim MX4 As Single

Const MC4 As Single = 0

Const MH4 As Single = 0

Const MO4 As Single = 0

Const ML4 As Single = 0



```
Const FC4 As Single = 0
Const FH4 As Single = 0
Const FO4 As Single = 0
Const FL4 As Single = 0
Const MX3 As Single = 0
Const FX3 As Single = 0
Dim MC3 As Single
Dim ML3 As Single
Dim MO3 As Single
Dim MRemHemi As Single
Dim MasalInicialHemi As Single
Dim MCS As Single
Dim MCS1 As Single
Dim FAc3 As Single
Dim MAc3 As Single
Dim MAg3 As Single
Dim FAg3 As Single
Dim FH3 As Single
Dim FC3 As Single
Dim FL3 As Single
Dim FO3 As Single
Dim MCL1 As Single
Dim MAc4 As Single
Dim MAg4 As Single
Dim FAc4 As Single
Dim FAg4 As Single
Dim FX4 As Single
Dim PorcenRemHemiF As Single
Dim PorcenRemHemi As Single
Private Sub Command1_Click() 'carga los datos de la simulacion
Volumen = Val(Text2(2))
'CODIGO DE PROGRAMACION CORRIENTE BAGAZO CRUDO
Set hyFlowSheet = hyCase.Flowsheet
Set hyStreamT1 = hyFlowSheet.MaterialStreams.Item("Bagazo crudo")
```

---

```
Text1(0) = hyStreamT1.TemperatureValue
Set hyStreamP1 = hyFlowSheet.MaterialStreams.Item("Bagazo crudo")
Text1(1) = hyStreamP1.PressureValue
Set hyStreamMasaT = hyFlowSheet.MaterialStreams.Item("Bagazo crudo")
Text1(2) = hyStreamMasaT.MassFlowValue * 3600 'Masa que entra al sistema en un reactor batch
'composiciones de la corriente bagazo crudo
Set hyFlowsheet1 = hyCase.Flowsheet
Set hyComponents = hyCase.BasisManager.FluidPackages.Item(0).Components
Set hyStreamComponent = hyFlowsheet1.MaterialStreams(1)
hyCompFrac = hyStreamComponent.ComponentMassFractionValue
Text1(3) = hyCompFrac(2)
Text1(5) = hyCompFrac(3)
Text1(7) = hyCompFrac(5)
Text1(9) = hyCompFrac(6)
'masa de cada componente que ingresa por la corriente Bagazo Crudo
hyCompMass = hyStreamComponent.ComponentMassFlowValue
Text1(4) = hyCompMass(2) * 3600
Text1(6) = hyCompMass(3) * 3600
Text1(8) = hyCompMass(5) * 3600
Text1(10) = hyCompMass(6) * 3600
'CODIGO DE PROGRAMACION CORRIENTE ACIDO SULFURICO
Set hyStreamT2 = hyFlowSheet.MaterialStreams.Item("Acido sulfurico")
Text1(11) = hyStreamT2.TemperatureValue
Set hyStreamP2 = hyFlowSheet.MaterialStreams.Item("Acido sulfurico")
Text1(12) = hyStreamP2.PressureValue
ConcenAcid = Val(Text2(6))
RLS = Val(Text2(7))
MasaT1 = Val(Text1(2))
VolAcido = MasaT1 * RLS
Text1(52) = VolAcido
FAc = ConcenAcid / 100
FAg = 1 - FAc
Text1(13) = FAc
Text1(14) = FAg
```

---

```
DenTotal = (FAc * DenAcid) + (FAg * DenAgua)
MasaT2 = DenTotal * VolAcido
Text1(17) = MasaT2
MAc = (FAc * MasaT2) / 1
Text1(15) = MAc
MAg = (FAg * MasaT2) / 1
Text1(16) = MAg
Set hyVolumenBagazoCrudo = hyFlowSheet.MaterialStreams.Item("Bagazo crudo")
Text2(3) = (hyVolumenBagazoCrudo.IdealLiquidVolumeFlowValue * 3600) * 1000
VolSulfurico = VolAcido
Text2(4) = VolAcido
VolTotal = VolAcido + ((hyVolumenBagazoCrudo.IdealLiquidVolumeFlowValue * 3600) * 1000)
Text2(5) = VolTotal
If VolTotal > Volumen Then
MsgBox ("El volumen de materiales excede la capacidad del reactor")
End If
End Sub
Private Sub Command2_Click() 'Enlaza al modulo alcalino
Form3.Show
End Sub
Private Sub Command3_Click() 'Iniciar simulacion
End If
If VolTotal < Volumen Then
'Corriente fraccion solida
'CODIGO DE PROGRAMACION CORRIENTE FRACCION SOLIDA
Set hyStreamT3 = hyFlowSheet.MaterialStreams.Item("Fraccion solida")
Text1(18) = hyStreamT3.TemperatureValue
Set hyStreamP3 = hyFlowSheet.MaterialStreams.Item("Fraccion solida")
Text1(19) = hyStreamP3.PressureValue
Set hyStreamMasaFraccionSolida = hyFlowSheet.MaterialStreams.Item("Fraccion Solida")
Text1(20) = hyStreamMasaFraccionSolida.MassFlowValue * 3600
'Corriente fraccion liquida
Set hyStreamT4 = hyFlowSheet.MaterialStreams.Item("Fraccion liquida")
Text1(35) = hyStreamT4.TemperatureValue
```

---

```
Set hyStreamP4 = hyFlowSheet.MaterialStreams.Item("Fraccion liquida")
Text1(36) = hyStreamP4.PressureValue
'Programacion polinomio de Paola Viveros
Time = Val(Text2(8))
XiloConc = 24.262 + 48.385 * ConcenAcid + 0.9611 * Time - 14.3904 * RLS - 7.5783 * (ConcenAcid ^ 2) - 0.00347
* (Time ^ 2) + 1.2729 * (RLS ^ 2) - 0.345 * (ConcenAcid * Time) - 2.41 * (ConcenAcid * RLS) - 0.00175 * (Time *
RLS)
Text3(0) = XiloConc
VFL = VolTotal * (0.89)
Text1(53) = VFL
MX4 = (XiloConc * VFL) / 1000
Text1(40) = MX4
Text1(47) = FH4
Text1(46) = MH4
Text1(45) = FC4
Text1(44) = MC4
Text1(43) = FL4
Text1(42) = ML4
Text1(39) = FO4
Text1(38) = MO4
MC3 = Val(Text1(6))
Text1(28) = MC3
ML3 = Val(Text1(8))
Text1(30) = ML3
MO3 = Val(Text1(10))
Text1(34) = MO3
Text1(31) = MX3
Text1(32) = FX3
MasalIncialHemi = Val(Text1(4))
MRemHemi = MasalIncialHemi - (MX4 / 0.7)
Text1(26) = MRemHemi
MCS = Val(Text1(20))
MCS1 = MCS + MRemHemi
Text1(20) = MCS1
Set hyStreamMasaFraccionSolida = hyFlowSheet.MaterialStreams.Item("Fraccion Solida")
```

---

```
Set hyFlowsheet3 = hyCase.Flowsheet
Set hyComponents3 = hyCase.BasisManager.FluidPackages.Item(0).Components
Set hyStreamComponent3 = hyFlowsheet3.MaterialStreams(3)
hyCompMass3 = hyStreamComponent3.ComponentMassFlowValue
Text1(22) = hyCompMass3(1) * 3600
Text1(24) = hyCompMass3(0) * 3600 + (hyCompMass3(4) * 3600)
MAc3 = Val(Text1(22))
MAg3 = Val(Text1(24))
FAc3 = ((MAc3 * 100) / MCS1) / 100
FAg3 = ((MAg3 * 100) / MCS1) / 100
FH3 = ((MRemHemi * 100) / MCS1) / 100
FC3 = ((MC3 * 100) / MCS1) / 100
FL3 = ((ML3 * 100) / MCS1) / 100
FO3 = ((MO3 * 100) / MCS1) / 100
Text1(21) = FAc3
Text1(23) = FAg3
Text1(25) = FH3
Text1(27) = FC3
Text1(29) = FL3
Text1(33) = FO3
MCL1 = (MasaT1 + MasaT2) - MCS1
Text1(37) = MCL1
MAc4 = MAc - MAc3
Text1(50) = Abs(MAc4)
MAg4 = MAg - MAg3
Text1(48) = MAg4
FAc4 = ((MAc4 * 100) / MCL1) / 100
FAg4 = ((MAg4 * 100) / MCL1) / 100
FX4 = ((MX4 * 100) / MCL1) / 100
Text1(51) = Abs(FAc4)
Text1(49) = FAg4
Text1(41) = FX4
'Porcentaje de remocion de hemicelulosa
PorcenRemHemi = (MasalInicialHemi - MRemHemi)
```

```
PorcenRemHemiF = (((PorcenRemHemi * 100) / (MasalInicialHemi * 100))) * 100
Text3(1) = PorcenRemHemiF
End If
End Sub
Private Sub Command4_Click() 'Enlace al balance energetico módulo ácido
Form5.Show
End Sub
Private Sub Form_Load()
Set hyCase = GetObject("E:\TESISH.hsc", "HYSYS.SimulationCase")
'Enlaza un caso de Aspen Hysys con Visual Basic en modo Automatizacion
MsgBox ("Ingrese volumen")
End Sub
```

---

## A.6 Código de programación del módulo alcalino

Option Explicit

'Variables de enlace Aspen Hysys

Dim hyCase2 As SimulationCase

Dim hyFlowSheet2 As Object

Dim hyStreamT4 As Object

Dim hyStreamP4 As Object

Dim hyStreamT5 As Object

Dim hyStreamP5 As Object

Dim hyStreamT6 As Object

Dim hyStreamP6 As Object

Dim hyStreamP7 As Object

Dim hyStreamT7 As Object

'Variables extras

Dim MAcido As Single

Dim MAgua As Single

Dim MInicial As Single

Dim MInicial2 As Single

Dim FH2 As Single

Dim FC2 As Single

Dim FL2 As Single

Dim FO2 As Single

'Variables de volumen

Dim VolTotal As Single

Dim Volumen As Single

'Variables del polinomio

Dim RLS As Single

Dim Tiempo As Integer

Dim CPH As Single

Dim VPH As Single

Dim MI As Single

Const DenPH As Single = 1450 'kg/m3

Const DenA As Single = 980 'kg/m3

Dim DenT As Single 'Densidad total

Dim MasaPH As Single  
Dim FracPH As Single  
Dim FracAgua As Single  
Dim MasaPHI As Single  
Dim MasaA As Single  
Const Denhemi As Single = 1.8 'Kg/L  
Const DenCelu As Single = 1.5 'Kg/L  
Const DenLign As Single = 1.04 'Kg/L  
Const DenOtros As Single = 1.3 'Kg/L  
Dim MH1 As Single  
Dim MC1 As Single  
Dim ML1 As Single  
Dim MO1 As Single  
Dim volCFS As Single 'Vol corriente fraccion solida  
Dim VolCPH As Single 'Volumen de la corriente peroxido de hidrogeno  
Dim VolTo As Single 'volumen total de entrada al reactor  
Dim MEntrante As Single 'Masa total entrante al proceso  
Dim VCFL As Single  
Dim ConcenGlucosa As Single  
Dim MasaG As Single  
Dim MH2 As Single  
Dim MC2 As Single  
Dim MLO As Single 'Masa lignina + otros  
Dim MLO1 As Single  
Dim PorLig As Single  
Dim PorOtr As Single  
Dim MLOT As Single 'Masa lignina+ otros total  
Dim ML2 As Single  
Dim MO2 As Single  
Const MHCF As Single = 0 'Massa de Hemicelulosa corriente Final  
Const MCCF As Single = 0 'Masas de Celulosa corriente final  
Const FHCF As Single = 0 'Fraccion de hemicelulosa corriente final  
Const FCCF As Single = 0 'Fraccion de Celulosa corriente final  
Dim MPHCS As Single 'Masa de peroxido de hidrogeno Corriente solida



```
Dim MACS As Single 'Masa de agua corriente solida
Dim MasaCFS As Single 'masa corriente fraccion solida
Dim FH02 As Single
Dim FC02 As Single
Dim FPH As Single
Dim FA As Single
Dim FO02 As Single
Dim FL02 As Single
Const CFLFL As Single = 0
Const CFLFO As Single = 0
Const CFLML As Single = 0
Const CFLMO As Single = 0
Dim MCFL As Single 'Masa corriente fraccion liquida
Dim MCFLPH As Single
Dim MCFLA As Single
Dim FCFLPH As Single
Dim FCFLA As Single
Dim FCFLG As Single
'Variables para el caculo de volumenes totales de entrada al tanque
Dim VolPH As Single 'volumen total de la corriente de peroxido
Dim Porcl As Single
Dim PorcF As Single
Dim PorcenRemLignF As Single
Dim VolFS As Single 'Volumen total de la corriente de bagazo
Private Sub Command1_Click() 'enlaza datos del modulo ácido al modulo alcalino
Volumen = Val(Text2(2))
'Corriente Fraccion solida
Set hyFlowSheet2 = hyCase2.Flowsheet
Set hyStreamT4 = hyFlowSheet2.MaterialStreams.Item("Frac solida")
Text1(0) = hyStreamT4.TemperatureValue
Set hyFlowSheet2 = hyCase2.Flowsheet
Set hyStreamP4 = hyFlowSheet2.MaterialStreams.Item("Frac solida")
Text1(1) = hyStreamP4.PressureValue
'Extraccion de resultados del modulo ácido
```

---

```
Form3.Text6 = Form1.Text1(20).Text
Form3.Text1(3) = Form1.Text1(25).Text
Form3.Text1(4) = Form1.Text1(26).Text
Form3.Text1(5) = Form1.Text1(27).Text
Form3.Text1(6) = Form1.Text1(28).Text
Form3.Text1(7) = Form1.Text1(29).Text
Form3.Text1(8) = Form1.Text1(30).Text
Form3.Text1(9) = Form1.Text1(33).Text
Form3.Text1(10) = Form1.Text1(34).Text
Form3.Text4 = Form1.Text1(22).Text 'Masa de acido
Form3.Text5 = Form1.Text1(24).Text 'Masa de agua
MAcido = Val(Text4)
MAgua = Val(Text5)
MInicial = Val(Text6)
MInicial2 = MInicial - (MAcido + MAgua)
Text1(2) = MInicial2
' Datos de la corriente de peroxido.
RLS = Val(Text2(7))
CPH = Val(Text2(6))
MI = Val(Text1(2))
VPH = RLS * MI
Text1(52) = VPH
FracPH = CPH / 100
FracAgua = 1 - FracPH
Text1(14) = FracAgua
Text1(13) = FracPH
DenT = (FracPH * (DenPH) + FracAgua * (DenA)) / 1000
MasaPH = VPH * DenT
Text1(17) = MasaPH
MasaPHI = MasaPH * (FracPH)
MasaA = MasaPH * (FracAgua)
Text1(15) = MasaPHI
Text1(16) = MasaA
MH1 = Val(Text1(4))
```

---

```
MC1 = Val(Text1(6))
ML1 = Val(Text1(8))
MO1 = Val(Text1(10))
FH2 = ((MH1 * 100) / MInicial2) / 100
Text1(3) = FH2
FC2 = ((MC1 * 100) / MInicial2) / 100
Text1(5) = FC2
FL2 = ((ML1 * 100) / MInicial2) / 100
Text1(7) = FL2
FO2 = ((MO1 * 100) / MInicial2) / 100
Text1(9) = FO2
volCFS = (MH1 / Denhemi) + (MC1 / DenCelu) + (ML1 / DenLign) + (MO1 / DenOtros)
Text2(3) = volCFS
VolCPH = VPH
Text2(4) = VolCPH
VolTo = VolCPH + volCFS
Text2(5) = VolTo
Set hyFlowSheet2 = hyCase2.Flowsheet
Set hyStreamT5 = hyFlowSheet2.MaterialStreams.Item("Peroxido de Hidrogeno")
Text1(11) = hyStreamT5.TemperatureValue
Set hyFlowSheet2 = hyCase2.Flowsheet
Set hyStreamP5 = hyFlowSheet2.MaterialStreams.Item("Peroxido de Hidrogeno")
Text1(12) = hyStreamP5.PressureValue
'Restriccion del volumen del reactor
If VolTo > Volumen Then
MsgBox ("El volumen de materiales excede la capacidad del reactor")
End If
End Sub
Private Sub Command2_Click() 'Arranque de la simulacion
If VolTo < Volumen Then
'Corriente fraccion solida
Set hyFlowSheet2 = hyCase2.Flowsheet
Set hyStreamT6 = hyFlowSheet2.MaterialStreams.Item("Fraccion Solida 2")
Text1(18) = hyStreamT6.TemperatureValue
```

---

```

Set hyFlowSheet2 = hyCase2.Flowsheet
Set hyStreamP6 = hyFlowSheet2.MaterialStreams.Item("Fraccion Solida 2")
Text1(19) = hyStreamP6.PressureValue
'Corriente fraccion liquida
Set hyFlowSheet2 = hyCase2.Flowsheet
Set hyStreamT7 = hyFlowSheet2.MaterialStreams.Item("Fraccion Liquida 2")
Text1(35) = hyStreamT7.TemperatureValue
Set hyFlowSheet2 = hyCase2.Flowsheet
Set hyStreamP7 = hyFlowSheet2.MaterialStreams.Item("Fraccion Liquida 2")
Text1(36) = hyStreamP7.PressureValue
MEntrante = MInicial2 + MasaPH
VCFL = VoITo * (0.96)
Text1(53) = VCFL
'Programacion del polinomio
Tiempo = Val(Text2(8))
ConcenGlucosa = -229.6074 + 74.1636 * (CPH) + 3.2199 * (Tiempo) + 6.7157 * (RLS) - 8.9236 * (CPH ^ 2) -
0.0505 * (Tiempo ^ 2) - 0.1105 * (RLS ^ 2) + 0.3082 * (CPH * Tiempo) + 0.0344 * (CPH * RLS) - 0.1062 * (Tiempo
* RLS)
Text3(0) = ConcenGlucosa
MasaG = (ConcenGlucosa * VCFL) / 1000
Text1(40) = MasaG
MH2 = MH1
MC2 = MC1
Text1(26) = MH2
Text1(28) = MC2
MLO = ML1 + MO1
PorLig = (ML1 * 100) / MLO
PorOtr = (MO1 * 100) / MLO
MLO1 = MasaG / 2
MLOT = MLO - MLO1
ML2 = (PorLig * MLOT) / 100
MO2 = (PorOtr * MLOT) / 100
Text1(30) = ML2
Text1(32) = MO2
'Corriente de salida Fraccion Liquida

```

---

Text1(46) = MHCF  
Text1(44) = MCCF  
Text1(47) = FHCF  
Text1(45) = FCCF  
MPHCS =  $(0.8 * \text{MasaPHI}) / 100$   
MACS =  $(0.2 * \text{MasaA}) / 100$   
Text1(22) = MPHCS  
Text1(24) = MACS  
MasaCFS = MPHCS + MACS + MO2 + ML2 + MC2 + MH2  
Text1(20) = MasaCFS  
FH02 =  $((\text{MH2} * 100) / \text{MasaCFS}) / 100$   
FC02 =  $((\text{MC2} * 100) / \text{MasaCFS}) / 100$   
FPH =  $((\text{MPHCS} * 100) / \text{MasaCFS}) / 100$   
FA =  $((\text{MACS} * 100) / \text{MasaCFS}) / 100$   
FO02 =  $((\text{MO2} * 100) / \text{MasaCFS}) / 100$   
FL02 =  $((\text{ML2} * 100) / \text{MasaCFS}) / 100$   
Text1(25) = FH02  
Text1(27) = FC02  
Text1(21) = FPH  
Text1(23) = FA  
Text1(29) = FL02  
Text1(33) = FO02  
Text1(43) = CFLFL  
Text1(39) = CFLFO  
Text1(42) = CFLML  
Text1(38) = CFLMO  
MCFL =  $(\text{MasaPH} + \text{MInicial2}) - \text{MasaCFS}$   
Text1(37) = MCFL  
MCFLPH =  $\text{MasaPHI} - \text{MPHCS}$   
MCFLA =  $\text{MasaA} - \text{MACS}$   
Text1(50) = MCFLPH  
Text1(48) = MCFLA  
FCFLPH =  $((\text{MCFLPH} * 100) / \text{MCFL}) / 100$   
Text1(51) = FCFLPH

---

```
FCFLA = ((MCFLA * 100) / MCFL) / 100
Text1(49) = FCFLA
FCFLG = ((MasaG * 100) / MCFL) / 100
Text1(41) = FCFLG
'Porcentaje de remocion de lignina
If Tiempo = 0 Then
PorcenRemLignF = 0
Else
Porcl = Val(Text1(7))
PorcF = Val(Text1(29))
PorcenRemLignF = (((Porcl * 100) - (PorcF * 100)) / (Porcl * 100)) * 100
Text3(1) = PorcenRemLignF - 9
End If
End If
End Sub
Private Sub Command4_Click()
Form2.Show 'enlaza al módulo enzimático
End Sub
Private Sub Form_Load()
Set hyCase2 = GetObject("E:\TESISHAL.hsc", "HYSYS.SimulationCase")
MsgBox ("Ingrese volumen del reactor")
End Sub
```

---

## A.7 Código de programación módulo enzimático

Option Explicit

Dim Masainicial As Single

Dim MasaAgua As Single

Dim MasaP As Single

Dim Masal As Single

Dim hyCase3 As SimulationCase

'fracciones iniciales

Dim FraccHemi As Single

Dim MasaHemi As Single

Dim FraccCelu As Single

Dim MasaCelu As Single

Dim FraccLign As Single

Dim MasaLign As Single

Dim FraccOtros As Single

Dim MasaOtros As Single

'Parametros de Aspen hysys

Dim hyFlowsheet3 As Object

Dim hyStreamT1 As Object

Dim hyStreamP1 As Object

Dim hyStreamT2 As Object

Dim hyStreamP2 As Object

Dim hyStreamT3 As Object

Dim hyStreamP3 As Object

Dim hyStreamT4 As Object

Dim hyStreamP4 As Object

Dim Vol As Single

Dim RLS As Single

Dim CargaE As Single 'Carga enzimatica

Dim VolCE As Single 'Volumen corriente enzimatica

Dim VolAc As Single 'Volumen de acetato de sodio

Dim VolE As Single 'Volumen de enzima

Const DenEn As Single = 1.2

Const DenHem As Single = 1.8  
Const DenCelu As Single = 1.5  
Const DenLign As Single = 1.04  
Const DenOtros As Single = 1.3  
Const DenAcNa As Single = 1.53  
Dim VolEntrada As Single  
Dim VolT As Single  
Dim MasaAcNa As Single  
Dim MasaEnzima As Single  
Dim masat As Single  
Dim Fraccbuffer As Single  
Dim FraccEn As Single  
'Programacion polinomio  
Dim CGlucosa As Single  
Dim Time As Single  
Dim ResiHemi As Single  
Dim ResiLign As Single  
Dim ResiOtros As Single  
Dim VolCG As Single  
Dim MasaGlucosa As Single  
Dim Masabuffer2 As Single  
Dim MasaT2 As Single  
Dim FraccGlucosa As Single  
Dim Fraccbuffer2 As Single  
Dim MasaT4 As Single  
Dim Masabuffer4 As Single  
Dim MasaCelu4 As Single  
Dim Fraccbuffer4 As Single  
Dim FraccHemi4 As Single  
Dim FraccCelu4 As Single  
Dim FraccLign4 As Single  
Dim FraccOtros4 As Single  
Dim Q As Single  
Dim m As Single



---

```
Dim Cp As Single
Const BiomassCp As Single = 1.54
Const CpAcetato As Single = 4.031
Dim T1 As Single
Dim T2 As Single
Dim Qreq As Single
Dim Vap As Single
Const Entalpia As Single = 2200
Private Sub Command1_Click() 'boton enlace al modulo alcalino
Vol = Val(Text2(2)) 'en litros
'Extracción de resultados del módulo alcalino
Form2.Text3(1) = Form3.Text1(20).Text
Form2.Text1(4) = Form3.Text1(26).Text
Form2.Text1(6) = Form3.Text1(28).Text
Form2.Text1(8) = Form3.Text1(30).Text
Form2.Text1(10) = Form3.Text1(32).Text
'masas de agua y de peroxido
Form2.Text4 = Form3.Text1(22).Text 'masa peroxido
Form2.Text5 = Form3.Text1(24).Text 'masa agua
'Calculo de masa total de entrada a Hidrólisis enzimática
Masainicial = Val(Text3(1))
MasaP = Val(Text4)
MasaAgua = Val(Text5)
Masal = Masainicial - (MasaP + MasaAgua)
Text1(2) = Masal
'Calculo de fracciones masicas de los componentes entrantes
MasaHemi = Val(Text1(4))
FraccHemi = ((MasaHemi * 100) / Masal) / 100
Text1(3) = FraccHemi
MasaCelu = Val(Text1(6))
FraccCelu = ((MasaCelu * 100) / Masal) / 100
Text1(5) = FraccCelu
MasaLign = Val(Text1(8))
FraccLign = ((MasaLign * 100) / Masal) / 100
```

```

Text1(7) = FraccLign
MasaOtros = Val(Text1(10))
FraccOtros = ((MasaOtros * 100) / Masal) / 100
Text1(9) = FraccOtros
' parametros Aspen Hysys
Set hyFlowsheet3 = hyCase3.Flowsheet
Set hyStreamT1 = hyFlowsheet3.MaterialStreams.Item("Fraccion Solida 2")
Text1(0) = hyStreamT1.TemperatureValue
Set hyFlowsheet3 = hyCase3.Flowsheet
Set hyStreamP1 = hyFlowsheet3.MaterialStreams.Item("Fraccion Solida 2")
Text1(1) = hyStreamP1.PressureValue
'Corriente enzimatica
Set hyFlowsheet3 = hyCase3.Flowsheet
Set hyStreamT2 = hyFlowsheet3.MaterialStreams.Item("Enzima y Buffer")
Text1(11) = hyStreamT2.TemperatureValue
Set hyFlowsheet3 = hyCase3.Flowsheet
Set hyStreamP2 = hyFlowsheet3.MaterialStreams.Item("Enzima y Buffer")
Text1(12) = hyStreamP2.PressureValue
RLS = Val(Text2(7))
CargaE = Val(Text1(18))
VolAc = Masal * RLS
VolE = (((Masal * 1000) * (CargaE / 100)) / DenEn) / 1000
VolCE = VolAc + VolE
Text2(4) = VolCE
Text1(52) = VolCE
VolEntrada = (MasaHemi / DenHem) + (MasaCelu / DenCelu) + (MasaLign / DenLign) + (MasaOtros / DenOtros)
Text2(3) = VolEntrada
VolT = VolEntrada + VolCE
Text2(5) = VolT
MasaAcNa = VolAc * DenAcNa
Text1(20) = MasaAcNa
MasaEnzima = VolE * DenEn
Text1(15) = MasaEnzima
masat = MasaEnzima + MasaAcNa

```

```
Text1(17) = masat
FraccEn = ((MasaEnzima * 100) / masat) / 100
Fraccbuffer = ((MasaAcNa * 100) / masat) / 100
Text1(13) = FraccEn
Text1(19) = Fraccbuffer
If VolT > Vol Then
MsgBox ("El volumen de materiales excede la capacidad del reactor")
End If
End Sub
Private Sub Command2_Click()
If VolT < Vol Then
Time = Val(Text2(8))
CGlucosa = 342.9438 - 31.0926 * (CargaE) - 3.669799 * (Time) - 58.69552 * (RLS) + 3.38151 * (CargaE ^ 2) +
0.01550121 * (Time ^ 2) + 3.777174 * (RLS ^ 2) + 0.28875 * (CargaE * Time) - 0.345 * (CargaE * RLS) + 1.069661
* (Time * RLS) - 0.00547309 * (CargaE * Time ^ 2) - 0.07935873 * (Time * RLS ^ 2)
'Parametros obtenidos de Visual Basic
Set hyFlowsheet3 = hyCase3.Flowsheet
Set hyStreamT3 = hyFlowsheet3.MaterialStreams.Item("Glucosa")
Text1(21) = hyStreamT3.TemperatureValue
Set hyFlowsheet3 = hyCase3.Flowsheet
Set hyStreamP3 = hyFlowsheet3.MaterialStreams.Item("Glucosa")
Text1(22) = hyStreamP3.PressureValue
Set hyFlowsheet3 = hyCase3.Flowsheet
Set hyStreamT4 = hyFlowsheet3.MaterialStreams.Item("Celulosa amorfa y cristalina")
Text1(37) = hyStreamT4.TemperatureValue
Set hyFlowsheet3 = hyCase3.Flowsheet
Set hyStreamP4 = hyFlowsheet3.MaterialStreams.Item("Celulosa amorfa y cristalina")
Text1(38) = hyStreamP4.PressureValue
Text3(0) = CGlucosa
ResiHemi = MasaHemi
Text1(44) = MasaHemi
ResiLign = MasaLign
Text1(49) = ResiLign
ResiOtros = MasaOtros
Text1(36) = ResiOtros
```

---

```
VoICG = 0.9 * VoICE
c(0) = VoICG
MasaGlucosa = (CGlucosa * (VoICG)) / 1000
Text1(29) = MasaGlucosa
Masabuffer2 = 0.9 * MasaAcNa
Text1(31) = Masabuffer2
MasaT2 = Masabuffer2 + MasaGlucosa
c(23) = MasaT2
FraccGlucosa = ((MasaGlucosa * 100) / MasaT2) / 100
Text1(28) = FraccGlucosa
Fraccbuffer2 = ((Masabuffer2 * 100) / MasaT2) / 100
Text1(30) = Fraccbuffer2
'Balance de materiales para calcular flujo de la corriente final
MasaT4 = (MasaI + masat) - MasaT2
Text1(39) = MasaT4
Masabuffer4 = MasaAcNa - Masabuffer2
Text1(43) = Masabuffer4
MasaCelu4 = MasaT4 - (Masabuffer4 + ResiHemi + ResiLign + ResiOtros)
Text1(47) = MasaCelu4
'calculo de fracciones
Fraccbuffer4 = ((Masabuffer4 * 100) / MasaT4) / 100
Text1(42) = Fraccbuffer4
FraccHemi4 = ((MasaHemi * 100) / MasaT4) / 100
Text1(45) = FraccHemi4
FraccCelu4 = ((MasaCelu4 * 100) / MasaT4) / 100
Text1(46) = FraccCelu4
FraccLign4 = ((ResiLign * 100) / MasaT4) / 100
Text1(48) = FraccLign4
FraccOtros = ((ResiOtros * 100) / MasaT4) / 100
Text1(50) = FraccOtros
End If
End Sub
Private Sub Command3_Click()
'Balance de energía
```

Form8.Show

End Sub

Private Sub Form\_Load()

MsgBox ("Ingrese RLS buffer, tiempo y volumen")

Set hyCase3 = GetObject("E:\TESISHENZ.hsc", "HYSYS.SimulationCase")

End Sub

## B.1 Simulación módulo ácido

Simulación	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% v/v)	RLS	Tiempo (min)	Remoción Hemicelulosa	Xilosa (g/L)
4	1	4:1	33	74.79	34.55
5	1	4:1	34	75.60	34.93
6	1	4:1	35	76.40	35.30
7	1	4:1	36	77.19	35.66
8	1	4:1	37	77.96	36.01
9	1	4:1	38	78.71	36.36
10	1	4:1	39	79.45	36.71
11	1	4:1	40	80.18	37.04
12	1	5:1	33	76.42	29.15
13	1	5:1	34	77.40	29.52
14	1	5:1	35	78.36	29.89
15	1	5:1	36	79.31	30.25
16	1	5:1	37	80.24	30.61
17	1	5:1	38	81.15	30.95
18	1	5:1	39	82.04	31.29
19	1	5:1	40	82.91	31.63
20	1	6:1	33	80.94	26.29
21	1	6:1	34	82.09	26.66
22	1	6:1	35	83.22	27.03
23	1	6:1	36	84.32	27.39
24	1	6:1	37	85.41	27.74
25	1	6:1	38	86.47	28.09
26	1	6:1	39	87.51	28.43
27	1	6:1	40	88.53	28.76

<b>Simulación</b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (% v/v)</b>	<b>RLS</b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>Remoción Hemicelulosa</b>	<b>Xilosa (g/L)</b>
28	1.375	4:1	33	82.39	38.06
29	1.375	4:1	34	82.92	38.31
30	1.375	4:1	35	83.44	38.55
31	1.375	4:1	36	83.95	38.78
32	1.375	4:1	37	84.44	39.01
33	1.375	4:1	38	84.91	39.23
34	1.375	4:1	39	39.65	39.44
35	1.375	4:1	40	85.82	39.65
36	1.375	5:1	33	83.25	31.75
37	1.375	5:1	34	83.89	32.00
38	1.375	5:1	35	84.52	32.24
39	1.375	5:1	36	85.12	32.47
40	1.375	5:1	37	85.71	32.70
41	1.375	5:1	38	86.28	32.91
42	1.375	5:1	39	86.84	33.12
43	1.375	5:1	40	87.37	33.33
44	1.375	6:1	33	86.18	27.99
45	1.375	6:1	34	86.93	28.24
46	1.375	6:1	35	87.66	28.48
47	1.375	6:1	36	88.37	28.71
48	1.375	6:1	37	89.06	28.93
49	1.375	6:1	38	89.72	29.14
50	1.375	6:1	39	90.37	29.35
51	1.375	6:1	40	90.99	29.56

<b>Simulación</b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (% v/v)</b>	<b>RLS</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Remoción Hemicelulosa</b>	<b>Xilosa (g/L)</b>
52	1.5	4:1	33	83.89	38.76
53	1.5	4:1	34	84.34	38.96
54	1.5	4:1	35	84.76	39.16
55	1.5	4:1	36	85.18	39.35
56	1.5	4:1	37	85.57	39.53
57	1.5	4:1	38	85.95	39.71
58	1.5	4:1	39	86.32	39.88
59	1.5	4:1	40	86.67	40.04
60	1.5	5:1	33	84.28	32.15
61	1.5	5:1	34	84.82	32.35
62	1.5	5:1	35	85.33	32.55
63	1.5	5:1	36	85.82	32.74
64	1.5	5:1	37	86.30	32.92
65	1.5	5:1	38	86.76	33.09
66	1.5	5:1	39	87.19	33.26
67	1.5	5:1	40	87.62	33.42
68	1.5	6:1	33	86.47	28.09
69	1.5	6:1	34	87.09	28.29
70	1.5	6:1	35	87.69	28.48
71	1.5	6:1	36	88.26	28.67
72	1.5	6:1	37	88.82	28.85
73	1.5	6:1	38	89.35	29.02
74	1.5	6:1	39	89.86	29.19
75	1.5	6:1	40	90.35	29.35



Simulación	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% v/v)	RLS	Tiempo (min)	Remoción Hemicelulosa	Xilosa (g/L)
76	2	4:1	33	84.80	39.18
77	2	4:1	34	84.87	39.21
78	2	4:1	35	84.92	39.23
79	2	4:1	36	84.96	39.25
80	2	4:1	37	84.98	39.26
81	2	4:1	38	84.99	39.268
82	2	4:1	39	-	-
83	2	4:1	40	-	-
84	2	5:1	33	82.22	31.36
85	2	5:1	34	82.30	31.39
86	2	5:1	35	82.36	31.42
87	2	5:1	36	82.40	31.43
88	2	5:1	37	82.43	31.44
89	2	5:1	38	82.436	31.447
90	2	5:1	39	-	-
91	2	5:1	40	-	-
92	2	6:1	33	80.34	26.10
93	2	6:1	34	80.43	26.12
94	2	6:1	35	80.49	26.15
95	2	6:1	36	80.54	26.16
96	2	6:1	37	80.56	26.17
97	2	6:1	38	80.56	26.17
98	2	6:1	39	80.54	26.16
99	2	6:1	40	-	-

Simulación	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% v/v)	RLS	Tiempo (min)	Remoción Hemicelulosa	Xilosa (g/L)
100	3	4:1	33	62.00	28.64
101	3	4:1	34	61.330	28.335
102	3	4:1	35	60.63	28.01
103	3	4:1	36	-	-
104	3	4:1	37	-	-
105	3	4:1	38	-	-
106	3	4:1	39	-	-
107	3	4:1	40	-	-
108	3	5:1	33	48.30	18.42
109	3	5:1	34	47.47	18.11
110	3	5:1	35	-	-
111	3	5:1	36	-	-
112	3	5:1	37	-	-
113	3	5:1	38	-	-
114	3	5:1	39	-	-
115	3	5:1	40	-	-
116	3	6:1	33	33.0	10.75
117	3	6:1	34	32.11	10.43
118	3	6:1	35	-	-
119	3	6:1	36	-	-
120	3	6:1	37	-	-
121	3	6:1	38	-	-
122	3	6:1	39	-	-
123	3	6:1	40	-	-

## B.2 Simulación módulo alcalino

Simulación	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (% v/v)	RLS	Tiempo (h)	Remoción Lignina	Glucosa (g/L)
4	3	16:1	25	21.89	22.9554
5	3	16:1	26	-	-
6	3	16:1	27	-	-
7	3	16:1	28	-	-
8	3	16:1	29	-	-
9	3	16:1	30	-	-
10	3	16:1	31	-	-
11	3	17:1	25	25.19	23.47
12	3	17:1	26	24.80	23.23
13	3	17:1	27	-	-
14	3	17:1	28	-	-
15	3	17:1	29	-	-
16	3	17:1	30	-	-
17	3	17:1	31	-	-
18	3	18:1	25	28.09	23.76
19	3	18:1	26	27.48	23.42
20	3	18:1	27	-	-
21	3	18:1	28	-	-
22	3	18:1	29	-	-
23	3	18:1	30	-	-
24	3	18:1	31	-	-
25	4	16:1	25	59.00	42.90
26	4	16:1	26	59.41	43.08
27	4	16:1	27	59.58	43.16

Simulación	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (% v/v)	RLS	Tiempo (h)	Remoción Lignina	Glucosa (g/L)
28	4	16:1	28	59.53	43.14
29	4	16:1	29	-	-
30	4	16:1	30	-	-
31	4	16:1	31	-	-
32	4	17:1	25	66.53	43.46
33	4	17:1	26	66.72	43.53
34	4	17:1	27	66.64	43.50
35	4	17:1	28	-	-
36	4	17:1	29	-	-
37	4	17:1	30	-	-
38	4	17:1	31	-	-
39	4	18:1	25	74.13	43.79
40	4	18:1	26	74.03	43.75
41	4	18:1	27	-	-
42	4	18:1	28	-	-
43	4	18:1	29	-	-
44	4	18:1	30	-	-
45	4	18:1	31	-	-
46	4.65	16:1	25	67.08	46.30
47	4.65	16:1	26	68.02	46.68
48	4.65	16:1	27	68.71	46.96
49	4.65	16:1	28	69.162	47.14
50	4.65	16:1	29	69.35	47.21
51	4.65	16:1	30	69.28	47.190

<b>Simulación</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (% v/v)</b>	<b>RLS</b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>Remoción Lignina</b>	<b>Glucosa (g/L)</b>
52	4.65	16:1	31	-	-
53	4.65	17:1	25	75.83	46.88
54	4.65	17:1	26	76.60	47.15
55	4.65	17:1	27	77.09	47.32
56	4.65	17:1	28	77.29	47.39
57	4.65	17:1	29	77.20	47.36
58	4.65	17:1	30	-	-
59	4.65	17:1	31	-	-
60	4.65	18:1	25	84.76	47.23
61	4.65	18:1	26	85.30	47.40
62	4.65	18:1	27	85.51	47.46
63	4.65	18:1	28	85.40	47.43
64	4.65	18:1	29	-	-
65	4.65	18:1	30	-	-
66	4.65	18:1	31	-	-
67	4.7	16:1	25	66.96	46.2
68	4.7	16:1	26	67.94	46.65
69	4.7	16:1	27	68.67	46.94
70	4.7	16:1	28	69.15	47.13
71	4.7	16:1	29	69.38	47.22
72	4.7	16:1	30	-	-
73	4.7	16:1	31	-	-
74	4.7	17:1	25	75.69	46.83
75	4.7	17:1	26	76.51	47.12

Simulación	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (% v/v)	RLS	Tiempo (h)	Remoción Lignina	Glucosa (g/L)
76	4.7	17:1	27	77.04	47.30
77	4.7	17:1	28	77.29	47.39
78	4.7	17:1	29	77.24	47.37
79	4.7	17:1	30	-	-
80	4.7	17:1	31	-	-
81	4.7	18:1	25	84.617	47.188
82	4.7	18:1	26	85.20	47.36
83	4.7	18:1	27	85.46	47.45
84	4.7	18:1	28	85.39	47.42
85	4.7	18:1	29	-	-
86	4.7	18:1	30	-	-
87	4.7	18:1	31	-	-
88	5	16:1	25	63.96	45.01
89	5	16:1	26	65.135	45.50
90	5	16:1	27	66.07	45.88
91	5	16:1	28	66.76	46.17
92	5	16:1	29	67.21	46.35
93	5	16:1	30	67.42	46.43
94	5	16:1	31	67.37	46.41
95	5	17:1	25	72.27	45.60
96	5	17:1	26	73.32	45.98
97	5	17:1	27	74.09	46.26
98	5	17:1	28	74.59	46.43
99	5	17:1	29	74.81	46.51

---

---

<b>Simulación</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (% v/v)</b>	<b>RLS</b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>Remoción Lignina</b>	<b>Glucosa (g/L)</b>
100	5	17:1	30	74.74	46.49
101	5	17:1	31	74.39	46.36
102	5	18:1	25	80.74	45.96
103	5	18:1	26	81.60	46.24
104	5	18:1	27	82.145	46.41
105	5	18:1	28	82.37	46.48
106	5	18:1	29	82.28	46.45
107	5	18:1	30	-	-
108	5	18:1	31	-	-

## B.3 Simulación módulo enzimático

Simulación	CE (%)	RLS	Tiempo (h)	Glucosa (g/L)	Masa Glucosa (g)
1	4	5:1	24	83.43691	164.78
2	4	5:1	30	86.46341	170.76
3	4	5:1	35	88.63397	175.05
4	4	5:1	40	90.48498	178.70
5	4	5:1	45	92.01643	181.73
6	4	5:1	48	92.78191	183.24
7	4	5:1	50	93.22832	184.12
8	4	5:1	51	93.43236	184.52
9	4	5:1	55	94.12066	185.88
10	4	5:1	60	94.69344	187.019
11	4	5:1	65	94.94666	187.51
12	4	5:1	72	94.76431	187.15
13	4	7:1	24	59.57115	117.65
14	4	7:1	30	64.00592	126.41
15	4	7:1	35	67.35004	133.016
16	4	7:1	40	70.37462	138.98
17	4	7:1	45	73.07963	144.33
18	4	7:1	48	74.54925	147.23
19	4	7:1	50	75.46508	149.04
20	4	7:1	51	75.90382	149.91
21	4	7:1	55	77.53098	153.12
22	4	7:1	60	79.27732	156.57
23	4	7:1	65	80.7041	159.39
24	4	7:1	72	82.16474	162.27



<b>Simulación</b>	<b>CE (%)</b>	<b>RLS</b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>Glucosa (g/L)</b>	<b>Masa Glucosa (g)</b>
25	4	9:1	24	50.6859	100.104
26	4	9:1	30	52.71973	104.12
27	4	9:1	35	54.06306	106.77
28	4	9:1	40	55.08685	108.79
29	4	9:1	45	55.79107	110.18
30	4	9:1	48	56.06022	110.71
31	4	9:1	50	56.17574	110.94
32	4	9:1	51	56.21433	111.023
33	4	9:1	55	56.24085	111.07
34	4	9:1	60	55.9864	110.57
35	4	9:1	65	55.4124	109.43
36	4	9:1	72	54.07194	106.79
37	5	5:1	24	84.83041	167.54
38	5	5:1	30	87.81612	173.43
39	5	5:1	35	89.65168	177.06
40	5	5:1	40	90.89403	179.51
41	5	5:1	45	91.54316	180.79
42	5	5:1	48	91.6479	180.90
43	5	5:1	50	91.59909	180.78
44	5	5:1	51	91.53909	179.84
45	5	5:1	55	91.0618	177.61
46	5	5:1	60	89.9313	174.21
47	5	5:1	65	88.20759	169.63
48	5	5:1	72	84.7978	167.47

<b>Simulación</b>	<b>CE (%)</b>	<b>RLS</b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>Glucosa (g/L)</b>	<b>Masa Glucosa (g)</b>
49	5	7:1	24	60.27464	119.04
50	5	7:1	30	64.66862	127.72
51	5	7:1	35	67.67775	133.66
52	5	7:1	40	70.09366	138.43
53	5	7:1	45	71.91636	142.03
54	5	7:1	48	72.72523	143.63
55	5	7:1	50	73.14585	144.46
56	5	7:1	51	73.32056	144.8
57	5	7:1	55	73.78212	145.71
58	5	7:1	60	73.82519	145.80
59	5	7:1	65	73.27504	144.71
60	5	7:1	72	71.50823	141.22
61	5	9:1	24	50.69939	100.13
62	5	9:1	30	52.69243	104.06
63	5	9:1	35	53.70077	106.05
64	5	9:1	40	54.11589	106.87
65	5	9:1	45	53.93781	106.52
66	5	9:1	48	53.54621	105.75
67	5	9:1	50	53.16651	105.03
68	5	9:1	51	52.94106	104.55
69	5	9:1	55	51.80199	102.30
70	5	9:1	60	49.84427	98.44
71	5	9:1	65	47.29333	93.40
72	5	9:1	72	42.72543	84.38

<b>Simulación</b>	<b>CE (%)</b>	<b>RLS</b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>Glucosa (g/L)</b>	<b>Masa Glucosa (g)</b>
73	6	5:1	24	92.98692	183.64
74	6	5:1	30	95.93185	189.46
75	6	5:1	35	97.4324	192.42
76	6	5:1	40	98.06609	193.68
77	6	5:1	45	97.83292	193.22
78	6	5:1	48	97.27692	192.12
79	6	5:1	50	96.73287	191.04
80	6	5:1	51	96.40884	190.40
81	6	5:1	55	94.76596	187.16
82	6	5:1	60	91.93219	181.56
83	6	5:1	65	88.23154	174.25
84	6	5:1	72	81.59431	161.14
85	6	7:1	24	67.74115	133.78
86	6	7:1	30	72.09435	142.38
87	6	7:1	35	74.76848	147.66
88	6	7:1	40	76.57573	151.23
89	6	7:1	45	77.51611	153.09
90	6	7:1	48	77.66425	153.38
91	6	7:1	50	77.58963	153.23
92	6	7:1	51	77.50031	153.08
93	6	7:1	55	76.79629	151.67
94	6	7:1	60	75.13607	148.39
95	6	7:1	65	72.60899	143.40
96	6	7:1	72	67.61475	133.53

<b>Simulación</b>	<b>CE (%)</b>	<b>RLS</b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>Glucosa (g/L)</b>	<b>Masa Glucosa (g)</b>
97	6	9:1	24	57.4759	113.51
98	6	9:1	30	59.42816	117.37
99	6	9:1	35	60.10149	118.70
100	6	9:1	40	59.90796	118.31
101	6	9:1	45	58.84756	116.22
102	6	9:1	48	57.79522	114.14
103	6	9:1	50	56.92029	112.41
104	6	9:1	51	56.43082	111.45
105	6	9:1	55	54.12616	106.89
106	6	9:1	60	50.46516	99.66
107	6	9:1	65	45.93729	90.72
108	6	9:1	72	38.14194	75.33
109	7	5:1	24	107.9064	213.115
110	7	5:1	30	110.8106	218.85
111	7	5:1	35	111.9762	221.15
112	7	5:1	40	112.0012	221.20
113	7	5:1	45	110.8857	218.99
114	7	5:1	48	109.6689	216.59
115	7	5:1	50	108.6297	214.54
116	7	5:1	51	108.0416	213.38
117	7	5:1	55	105.2331	207.83
118	7	5:1	60	100.6961	198.87
119	7	5:1	65	95.01852	187.66
120	7	5:1	72	85.15384	168.17

<b>Simulación</b>	<b>CE (%)</b>	<b>RLS</b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>Glucosa (g/L)</b>	<b>Masa Glucosa (g)</b>
121	7	7:1	24	81.97068	161.89
122	7	7:1	30	86.2831	170.40
123	7	7:1	35	88.62222	175.02
124	7	7:1	40	89.82082	177.39
125	7	7:1	45	89.87888	177.51
126	7	7:1	48	89.36628	176.49
127	7	7:1	50	88.79644	175.37
128	7	7:1	51	88.44308	174.67
129	7	7:1	55	86.57347	170.98
130	7	7:1	60	83.20998	164.33
131	7	7:1	65	78.70596	155.44
132	7	7:1	72	70.48428	139.20
133	7	9:1	24	71.01543	140.25
134	7	9:1	30	72.92691	144.03
135	7	9:1	35	73.26524	144.69
136	7	9:1	40	72.46304	143.11
137	7	9:1	45	70.52033	139.27
138	7	9:1	48	68.80725	135.89
139	7	9:1	50	67.4371	133.18
140	7	9:1	51	66.68359	131.70
141	7	9:1	55	63.21334	124.84
142	7	9:1	60	57.84906	114.25
143	7	9:1	65	51.34426	101.40
144	7	9:1	72	40.32147	79.63

<b>Simulación</b>	<b>CE (%)</b>	<b>RLS</b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>Glucosa (g/L)</b>	<b>Masa Glucosa (g)</b>
143	8	5:1	24	129.589	255.93
144	8	5:1	30	132.4524	261.59
145	8	5:1	35	133.2829	263.23
146	8	5:1	40	132.6993	262.081
147	8	5:1	45	130.7015	258.13
148	8	5:1	48	128.824	254.42
149	8	5:1	50	127.2895	251.39
150	8	5:1	51	126.4374	249.71
151	8	5:1	55	122.4633	241.86
152	8	5:1	60	116.223	229.54
153	8	5:1	65	108.5685	214.42
154	8	5:1	72	95.47639	188.56
155	8	7:1	24	102.9632	203.35
156	8	7:1	30	107.2349	211.78
157	8	7:1	35	109.239	215.74
158	8	7:1	40	109.8289	216.91
159	8	7:1	45	109.0047	215.28
160	8	7:1	48	107.8313	212.96
161	8	7:1	50	106.7663	210.86
162	8	7:1	51	106.1489	209.64
163	8	7:1	55	103.1137	203.64
164	8	7:1	60	98.04691	193.64
165	8	7:1	65	91.56596	180.54
166	8	7:1	72	80.11683	158.23

---

---

<b>Simulación</b>	<b>CE (%)</b>	<b>RLS</b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>Glucosa (g/L)</b>	<b>Masa Glucosa (g)</b>
167	8	9:1	24	91.31798	180.35
168	8	9:1	30	93.18868	184.04
169	8	9:1	35	93.192	184.05
170	8	9:1	40	91.78115	181.26
171	8	9:1	45	88.95612	175.68
172	8	9:1	48	86.58231	171.0
173	8	9:1	50	84.71692	167.31
174	8	9:1	51	83.69938	165.30
175	8	9:1	55	79.06355	156.15
176	8	9:1	60	71.99599	142.19
177	8	9:1	65	63.51426	125.44
178	8	9:1	72	49.26403	97.29

## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alvira, p., Tomas – Pejó, E., Ballesteros, M. and Negr, M.J. 2009. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresource Technology*, **101**:4851-4861.
- Amador, J.L. 2009. Evaluación del efecto del tamaño de partícula, tiempo de pretratamiento y concentración de hidróxido de sodio en la hidrólisis enzimática del bagazo de caña de azúcar. Proyecto de graduación para optar por el grado de Licenciatura en Ingeniería Química. Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Costa Rica, San José. Costa Rica.
- Aranda J.S., Salgado E. 2008. Modelación de catálisis enzimática alostéricas. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. **7** (1): 21-27
- Archambault V. 2014. Simulated performance of reactor configurations for hot water pretreatment of surcane of bagasse. *ChemSusChem Full Papers*, 1-8.
- AspenTech 2005. Aspen Hysys 2004.2 Customization Guide
- Babu, B.V. 2004. Process Plant Simulation. Chap 13 India: Oxford.
- Biegler L.T., Grossmann I.E., Westerberg A. W. 1999. Systematic Methods of Chemical Process Design Chap 8, United States of America: Prentice Hall.
- Bueno G., Cordovés M., Delgado G. 2009. Sorgo Dulce: sus potencialidades productivas. *Revista ICIDCA Sobre los derivados de la caña de azúcar*. **43** (3) (2009).
- Camacho, Y., Figueroa J.E., Lunelli H.B., Maciel R., Maciel M.R.W 2014. Simulation of ethanol production via fermentation of the synthesis gas using Aspen Plus. *Chemical Engineering Transaction*, **37**
- Cardona C. 2005. Simulación de los procesos de producción de etanol a partir de azúcar de caña y maíz, *Revista Scientia et Technica*, **11**(28).
- Capdevilla V., Viatsheslav K., Pagano C. 2015. Simulación del proceso fermentativo para la obtención de bioetanol a partir de residuos de arroz. *Avances en ciencias e ingeniería*, **6**(2): 11-21.

- Colarossi A.C. 2008. Enzimas. Departamento de bioquímica, biología molecular y farmacología. Curso.
- COMThermo – References Guide Hyprotech 2002
- Coughlan, M.P., Ljungdahl, L.G. 1988. Comparative biochemistry of fungal and bacterial cellulolytic enzyme system. In: Aubert, J.- P. Beguin, P., Millet, J. (Eds.) Rev. Biochemistry and genetics of cellulose degradation, 11 – 30.
- Cheung, S.W., Anderson B.C. 1997. Laboratory investigation of ethanol production from municipal primary wastewater. Bioresour Technol. **59**(1): 81 – 86.
- Chuck – Hernández E, Perez – Carrillo E, Heredia – Olea S, Serna – Saldívar. 2011. Sorgo como un cultivo multifacético para la producción de bioetanol en México: Tecnologías, avances y áreas de oportunidad. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa México. ISSN 1665-2738. Revista Mexicana de Ingeniería Química. **10** (3): 529-549.
- Dagnino P. E., Roggero L. F. S., Morales W. G., Chamorro R. E., Felissia F. E., Area M. C., Romano S. D. 2010. Hidrólisis enzimática de cascarilla de arroz pretratada con ácido diluido para evaluar la eficacia de la etapa de pretratamiento. II Jornada de Investigación en Ingeniería del NEA y países limítrofes **1**(1): 16 - 21.
- Dawson L., Boophaty R. 2008. Cellulosic ethanol production from sugarcane bagasse without enzymatic saccharification. BioResources **3**(2): 452 - 460
- De Souza P.K., Sellin N., Souza O. Marangoni C. 2013. Simulation of dilute Acid Hydrolysis of banana waste for Ethanol Production: Comparison between the Use of fruits, peel and pseudostem. Chemical Engineering transaction. **32**(1): 1141-1146.
- Dimian A. C. 2003. Chemical Design and simulation of chemical processes. (1st ed.) Chap 3. Amsterdam, the Netherlands Elsevier.

- Domínguez G.C.X. 2013. Optimización del pretratamiento (ácido/alcalino) y determinación de la influencia del tween 80 en la hidrólisis enzimática del olote. Tesis de maestría Instituto Tecnológico de Orizaba.
- Gohara, D.W., Di Cera, E. 2011. Allostery in trypsin-like proteases suggests new therapeutic strategies. "Trends Biotechnol"
- Gómez C.O., Machado O., Gonzales E.E., Morales Z. M 2012. Simulación de la etapa de hidrólisis ácida del proceso de fraccionamiento del bagazo utilizando el programa Aspen Plus 11.1., Centro azúcar **39**(2): 23-30
- Guarneros F.J., López Z.L., Aguilar U.M.G. 2016. Optimización del proceso de hidrólisis enzimática a partir de sorgo dulce pre tratado. Revista de Investigación y Desarrollo **2**(6): 75 – 81
- Guarneros F.J. 2017. Optimización de la hidrólisis enzimática a partir de bagazo de sorgo dulce a nivel planta piloto usando enzimas comerciales. Tesis de maestría. Instituto Tecnológico de Orizaba.
- Gutiérrez J.P., Benítez L., Ruiz L., Edrmann E., Tarifa E. 2008 Simulación del proceso de endulzamiento de gas natural con aminas. Análisis del uso de diferentes simuladores, XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Química., 1-12.
- Hernández E.J., Mejía L. 2009. Elaboración de una herramienta para la simulación de reactores batch en Aspen Hysys. Tesis de Licenciatura. Universidad Industrial de Santander Facultad de Físicoquímicas e Ingeniería Química de Bucaramangara.
- Henley and Seader (1988) Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química. Editorial Reverte SA.
- Izquierdo J. A. 2012 Cinética enzimática, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Curso.
- Jara E., Collado E., De la Cruz M. 2011. Simulación dinámica de una columna de destilación de bioetanol en régimen batch. Rev. Tecnia, **21**(1): 39-45.

- Kumar A., Nouredini H. 2009. Simulation of corn storver and distiller's grains gasification with Aspen Plus. Rev. American society of agricultural and biological engineers, **52**(6): 1989-1995.
- Kriete, A. and Eils, R. 2006 Computational system biology, Editorial ELSEVIER
- Lehninger D., Cox, M. 2009. Principios de bioquímica, Quinta edición.
- Licencia con número 77096 de Aspen One Versión 8.8.2 para universidades, vigencia 20 de junio del 2016 – 20 de junio 2017, Instituto Tecnológico de Orizaba.
- Monod J., Wyman J., Changeux J.P. 1965. On the nature, allosteric transition: A plausible model. J. Molecular Biology **12**(1965): 88-118
- Murrieta M. 2012. Simulación dinámica de un proceso híbrido para la obtención de etanol anhidro. Tesis de Maestría. Instituto Tecnológico de Orizaba.
- Murray R. K., Bender D. A., Botham K. M., Kennelly P. J., Rodwell V. W., Weil P. A., 2009. Bioquímica Ilustrada 28<sup>a</sup> Edicion, Editorial McGraw Hill Lange, Capitulo 8: 62 – 74.
- Nathan M, Wyman C, Dale B, Elander R, Lee Y, Holtzapple M and Ladisch M. 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomas. Bioresource Technology. **96**(6):673-686.
- Nochebuena M.L.E. 2013. Estudio del tratamiento oxidativo y del tween 80 sobre la hidrólisis enzimática del bagazo de caña de azúcar. Tesis de maestría. Instituto Tecnológico de Orizaba.
- Novozymes Cellic CTec3 2012. Ficha técnica enzima Cellic CTec3
- Novozymes Cellic HTec3 2012. Ficha técnica enzima Cellic HTec3
- Parveen, K. Berrett, D. Delwiche M. and Stroeve P. 2009. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. Department of chemical engineering and materials science, food science and technology. And biological and agricultural. Ind Eng Chem Res **48**(8): 3713 – 3729.

- Prasad, S., A., Jain, N and Joshi, H.C. 2007. Ethanol production from sweet sorghum syrup for utilization as automotive fuel in India. *Energy fuels* **21**(4):2415-2420.
- Quiroga A., Costa A. C., Maciel R. 2010. Modelamiento y simulación de una serie de CSTR's con alimentación distribuida para la hidrólisis enzimática de bagazo de caña. *Rev. Ion*, **23**(1): 13-19.
- Rabelo, S., Maciel, R y Costa, A. 2008. A comparison between lime and alkaline hydrogen peroxide pretreatments of sugarcane bagasse for ethanol production, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **144**(1):87.
- Rangel N. A., De Alva H., Romero J. 2008. Estudio cinético de la hidrólisis enzimática de materiales compuestos de poliuretano poroso/hidroxiapatita. *Revista iberoamericana de polímeros* **9**(1), 25-35.
- Ricard J, Cornish-Bowden A 1987. Co-operative and allosteric enzymes: 20 years on. *Eur J Biochem.* 1987 Jul 15; **166**(2):255-72. PMID 3301336
- Rodrigues F.A. 2007. Evaluation of acid hydrolysis technology of sugarcane. Dissertation (UNICAMP), Campinas/ SP – Brazil (In Portuguese).
- Rodríguez M.R. 2014. Estudio del proceso fermentativo para la obtención de etanol a partir de bagazo de caña empleando *Zymomonas Mobilis* y *Pichia Stipitis* NNRL-Y7124. Tesis de maestría. Instituto Tecnológico de Orizaba.
- Scenna N.J., Aguirre P. A, Benz S. J., Chiotti O. J., Espinosa H. J., Ferrero M. B., Montagna J. M., Mussati M. C., Perez G. A., Rodríguez J., Salomone H. E., Santa Cruz A. S. M., Tarifa E. E., Vega J. 1999. Modelado, simulación y optimización de procesos químicos, Editorial SCENNA: 245 - 301
- Sipos, B., Szilagyi, M., Sebestyén, Z., Perazzini R., Dienes, D., Jakab, E., Crestini, C., Réczey, K. 2011. Mechanism of the positive effect of poly (ethylene glycol) addition in enzymatic hydrolysis of steam pretreated lignocelluloses. *Comptes Rendus Biologies* **334**:812-823.
- Sun Y., Cheng J., 2002 Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Revista Bioresource Technology*, **83**(2002), 1-11.

- Viveros R.I.P., López Z. L., Partida S.G., Aguilar U.M.G. 2013 Optimización del tratamiento ácido de bagazo de sorgo dulce empleando un diseño de experimentos. Rev. Coloquio de Investigación Multidisciplinaria **1(1)**: 88 – 94.
- Viveros, R.I.P. 2015. Optimización de la hidrólisis ácida y mejoramiento del proceso fermentativo del bagazo de sorgo dulce empleando levadura *pichia stipitis* para la producción de bioetanol. Tesis de maestría. Instituto Tecnológico de Orizaba
- Yuqiang D., Wenwei L., Shaomin W., Dapeng H., 2008, HYSYS Automation and its application on evaluation of plate heat exchanger, Scientific Research **1(3)**: 55-57.
- Wooley, R. and Putsche, V.1996 Development of an Aspen Plus physical property database for biofuels components. Editorial NREL.