



# **INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

---

---

**Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica  
Unidad Azcapotzalco**

**Sección de Estudios de Posgrado e Investigación**

**“Producción de biomateriales y biocombustibles  
vía extrusión”**

---

---

**T E S I S  
PARA OBTENER EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS EN TERMOFLUIDOS**

**PRESENTA:**

**Ing. Ivan Olan Brito**

---

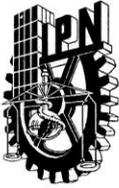
---

**DIRECTOR:**

**DR. RENÉ OSVALDO VARGAS AGUILAR**

**MÉXICO D. F. MAYO DEL 2011**





# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

## SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

### ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 13 horas del día 20 del mes de Mayo del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de SEPI-ESIME-UA para examinar la tesis titulada:

**Producción de biomateriales y biocombustibles vía extrusión.**

Presentada por el alumno:

Olan	Brito	Ivan
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)
Con registro:		
A	0	9
0	3	0
8		

aspirante de:

**Al Grado de Maestro en Ciencias en Termofluidos**

Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA

Director(a) de tesis

Dr. René Osvaldo Vargas Aguilar

Primer vocal

Dr. Eric Gustavo Bautista Godínez

Secretario

Dr. Lorenzo Alberto Martínez

Suástegui

Segundo vocal

Dr. Oscar Eladio Bautista Godínez

Presidente

José Carlos Arcos Hernández

Tercer vocal

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dr. Jaime Padheco





**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México, D.F. el día 23 del mes Mayo del año 2011, el que suscribe **Ivan Olan Brito**, alumno del programa de la **Maestría en Ciencias en Termofluidos**, con número de registro **A090308** y adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, ESIME Unidad Azcapotzalco, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección del **Dr. René Osvaldo Vargas Aguilar** y cede los derechos del trabajo titulado: **“Producción de biomateriales y biocombustibles vía extrusión”** al Instituto Politécnico Nacional para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas, o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo al siguiente correo: [iob\\_22@hotmail.com](mailto:iob_22@hotmail.com) o [reneosvargas@yahoo.com](mailto:reneosvargas@yahoo.com). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'I.O.B.', is written over a horizontal line.

**Ivan Olan Brito**

Instituto Politécnico Nacional

---

**Producción de biomateriales y  
biocombustibles vía extrusión**

---

Tesis

*que para obtener el grado de*

**MAESTRO EN CIENCIAS EN  
TERMOFLUIDOS**

*presenta*

**Ivan Olan Brito**

Tutor: Dr. René Osvaldo Vargas Aguilar

México D.F.

23 de mayo de 2011

## **Jurado**

Presidente \_\_\_\_: Dr. Oscar Eladio Bautista Godínez

Secretario \_\_\_\_: Dr. Eric Gustavo Bautista Godínez

1er. Vocal \_\_\_\_: Dr. René Osvaldo Vargas Aguilar

2do. Vocal \_\_\_\_: Dr. Lorenzo Alberto Martínez Suástegui

3er. Vocal \_\_\_\_: Dr. José Carlos Arcos Hernández

Suplente \_\_\_\_: Dr. Juan Pablo Escandón Colín



# Resumen

En el presente trabajo se desarrolla la simulación para el procesamiento de biomateriales y biocombustibles vía extrusión. Se considera el modelo del reactor ideal para el extrusor y se acoplan las ecuaciones cinéticas ya sea para el biomaterial o para el biocombustible. En el caso del biomaterial se toma como reactivo el ácido láctido para producir ácido poliláctico (PLA) y los pesos moleculares se calculan con el método de momentos. El modelo predice las principales variables a lo largo del extrusor como son consumo de iniciador, conversión de monómero, peso molecular promedio en peso y en número, índice de polidispersidad, viscosidad y presión.

Para el biocombustible se parte de glucosa proveniente de residuos lignocelulósicos para la producción de bioetanol. Se utiliza un esquema cinético sencillo acoplado a las ecuaciones de balance del extrusor. El modelo predice conversión, consumo del sustrato, producción de bioetanol, crecimiento celular, y presión a lo largo del extrusor.

# Abstract

In this work, numerical simulations of biomaterial and biofuel processing by extrusion are performed using the ideal reactor model for the extruder coupled to kinetic equations for the biomaterial or for the biofuel. In the case of the biomaterial, the reactive is lactic acid to produce polylactic acid (PLA) and the moment method is used to calculate the number and weight average molecular weights. Pressure, flow rate, and polymer properties along the extruder are calculated with the model. The biofuel model considers glucose from lignocellulosic residues to produce bioethanol. A simple kinetic scheme is used coupled with the balance equations of the extruder. The model predicts conversion, substrate consumption, ethanol production, cell growth and pressure along the extruder.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Descripción de la tesis . . . . .	2
1.2. Objetivos . . . . .	3
1.3. Hipótesis . . . . .	3
1.4. Justificación . . . . .	3
1.5. Antecedentes . . . . .	5
1.6. Originalidad . . . . .	6
<b>2. Extrusión</b>	<b>7</b>
2.1. Generalidades de Extrusión . . . . .	7
2.2. Extrusion Reactiva REX . . . . .	7
2.3. Características Generales de Extrusores . . . . .	9
2.3.1. Tipos de Extrusores . . . . .	10
2.3.2. Extrusores de doble husillo . . . . .	11
2.3.3. Modelo de aproximación al reactor ideal . . . . .	11
2.3.4. Flujos fuga en un extrusor de doble husillo contrarrotatorio . .	12
2.3.5. Ecuaciones de balance . . . . .	15
<b>3. Biomaterial</b>	<b>18</b>
3.1. Introducción . . . . .	18
3.1.1. Ácido poliláctico . . . . .	20
3.1.2. Monómero . . . . .	21
3.2. Cinética de la reacción . . . . .	22
3.3. Cinética de reacción del PLA . . . . .	23
3.3.1. Cálculo de la densidad y la viscosidad . . . . .	25
3.4. Resultados . . . . .	25
3.5. Comparación con experimentos . . . . .	26
3.6. Predicciones del modelo . . . . .	28
3.7. Velocidad de los husillos . . . . .	29
3.8. Predicciones para 700 CSTRs . . . . .	32
3.8.1. Efecto de la relación $Mo/I_o$ . . . . .	33
3.8.2. Efecto de las constantes cinéticas . . . . .	35

<b>4. Biocombustibles</b>	<b>37</b>
4.1. Biomasa . . . . .	37
4.1.1. Principales componentes de la Biomasa . . . . .	37
4.1.2. Materiales lignocelulósicos . . . . .	37
4.1.3. Biocombustibles . . . . .	38
4.1.4. Bioetanol . . . . .	39
4.1.5. Obtención de etanol a partir de biomasa lignocelulósica . . . . .	39
4.1.6. Pretratamiento . . . . .	39
4.1.7. Hidrólisis . . . . .	43
4.1.8. Fermentación . . . . .	45
4.2. Ecuaciones Cinéticas . . . . .	45
4.2.1. Crecimiento celular . . . . .	46
4.2.2. Consumo de sustrato . . . . .	46
4.2.3. Generación de productos . . . . .	47
4.3. Resultados . . . . .	48
4.4. Comparación del modelo . . . . .	48
4.5. Predicciones del modelo . . . . .	49
4.6. Efecto de la velocidad de giro . . . . .	50
4.6.1. Efecto del tamaño de la carga celular inicial . . . . .	51
4.6.2. Efecto de la concentración de sustrato . . . . .	53
4.6.3. Limitación por producto . . . . .	55
<b>5. Conclusiones</b>	<b>57</b>
<b>A. Cinética de Michaelis Menten</b>	<b>59</b>
<b>B. Glosario</b>	<b>61</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>62</b>

# Índice de figuras

1.1. Diversos usos de la biomasa lignocelulósica [30]. . . . .	1
1.2. Usos de extrusión [83]. . . . .	2
2.1. Partes principales de un extrusor. . . . .	8
2.2. Zonas de un extrusor. . . . .	9
2.3. Cámara en forma de "C". . . . .	12
2.4. Diagrama de bloques de las cámaras del extrusor de doble husillo contrarrotatorio. . . . .	12
2.5. Flujos fuga en un extrusor de doble husillo contrarrotatorio. . . . .	13
2.6. Constantes geométricas del extrusor. . . . .	14
2.7. Algoritmo de cálculo. . . . .	17
3.1. Estructura química del PLA y su monómero [42]. . . . .	20
3.2. Se muestra el peso molecular promedio en peso en función del tiempo de la polimerización, del PLA usando como catalizador hierro isobutirato, a 190°C. La polidispersidad experimental se indica entre paréntesis y la polidispersidad obtenida en el modelo se muestra debajo. Las líneas continuas son las soluciones obtenidas por el modelo. . . . .	27
3.3. Evolución del $M_w$ (izq.) e índice de polidispersidad IP (der.). . . . .	27
3.4. Efecto de las rpm en el $M_w$ y $M_n$ para Mo/Io=1330 (izq.) y 665 (der.).	29
3.5. Índice de Polidispersidad para diferentes relaciones de Mo/Io=1330 (izq.) y 665 (der.). . . . .	30
3.6. Efecto de las rpm en la conversión (superior) y el consumo de iniciador (inferior) para Mo/Io=1330 (izq.) y 665 (der.). . . . .	31
3.7. Efecto de las rpm en la presión (superior) y la viscosidad (inferior) para Mo/Io=1330(izq.) y 665 (der.). . . . .	32
3.8. $M_w$ para diferentes relaciones de Mo/Io=2000, 1330 y 665, comparado con los resultados Metha et. al. [48]. . . . .	33
3.9. Peso molecular $M_n$ e índice de polidispersidad para diferentes relaciones de Mo/Io=2000, 1330 y 665, a 10 rpm. . . . .	33
3.10. Efecto del Mo/Io en la conversión y el consumo de iniciador. . . . .	34
3.11. Efecto de Mo/Io en la viscosidad y la presión. . . . .	34

3.12. Efecto de las constantes cinéticas $k_i$ y $k_t$ en el $M_w$ . . . . .	36
3.13. Efecto de la constante cinética $k_p$ en el $M_w$ . . . . .	36
4.1. Proceso de fotosíntesis. . . . .	38
4.2. Esquema de la composición de la lignocelulosa [3]. . . . .	41
4.3. Rutas tecnológicas para la producción de bioetanol [47]. . . . .	45
4.4. Esquema general para la producción de bioetanol utilizado por Phillipidis et al. [59]. . . . .	48
4.5. Fermentación por lotes usando <i>S. Cerevisiae</i> como levadura, a la izquierda resultados obtenidos en esta tesis a la derecha los reportados por Neuman [12] . . . . .	49
4.6. Fermentación continua usando <i>S. Cerevisiae</i> para un extrusor de 200 CSTR. . . . .	50
4.7. Fermentación continua usando <i>S. Cerevisiae</i> en un extrusor con 1050 CSTR. . . . .	51
4.8. Efecto de las rpm en la producción de etanol y en la presión. . . . .	51
4.9. Influencia de la carga inicial de células en el crecimiento celular (izq.) y bioetanol (der.). . . . .	52
4.10. Influencia de la carga inicial de células en el crecimiento celular en el consumo de glucosa. . . . .	53
4.11. Influencia de la concentración de sustrato en el crecimiento celular y producción de etanol. . . . .	54
4.12. Influencia de la concentración de sustrato en el consumo de glucosa. . . . .	55
4.13. Influencia de $m$ en el crecimiento celular (izq.) y la producción de etanol (der.). . . . .	56
4.14. Influencia de $m$ . . . . .	56
A.1. Consumo de sustrato y formación de producto. . . . .	60

# Índice de tablas

2.1. Clasificación de extrusores [83]. . . . .	10
2.2. Extrusores doble husillo [83]. . . . .	11
3.1. Principales trabajos sobre procesamiento del PLA [48]. . . . .	19
3.2. Propiedades comparativas [89]. . . . .	21
3.3. Propiedades mecánicas del PGA y PLA <sup>a</sup> [22]. . . . .	21
3.4. Valores de los principales parámetros utilizados para las simulaciones	26
3.5. Peso molecular $M_w$ e índice de polidispersidad (IP) comparado con otros trabajos, para $M_o/I_o=665$ y $1330$ . . . . .	28
4.1. Simulación de procesos de obtención de bioetanol [15]. . . . .	40
4.2. Composición del bagazo de agave [33]. . . . .	41
4.3. Materias primas para la obtención de bioetanol [16]. . . . .	42
4.4. Métodos de pretratamiento de biomasa lignocelulósica [16]. . . . .	44
4.5. Valores de los principales parámetros utilizados para la simulación de producción de bioetanol. . . . .	48

# Capítulo 1

## Introducción

La principal fuente de material renovable en la naturaleza es la lignocelulosa, ya que es el biopolímero más abundante en la Tierra. Se considera que la biomasa comprende alrededor del 50 % de la biomasa del mundo [14], y su producción anual se estima en  $4 \times 10^9$  toneladas anuales, y se compone de lignina, hemicelulosa y celulosa [79]. La figura 1.1 nos muestra los usos potenciales de la biomasa lignocelulósica.

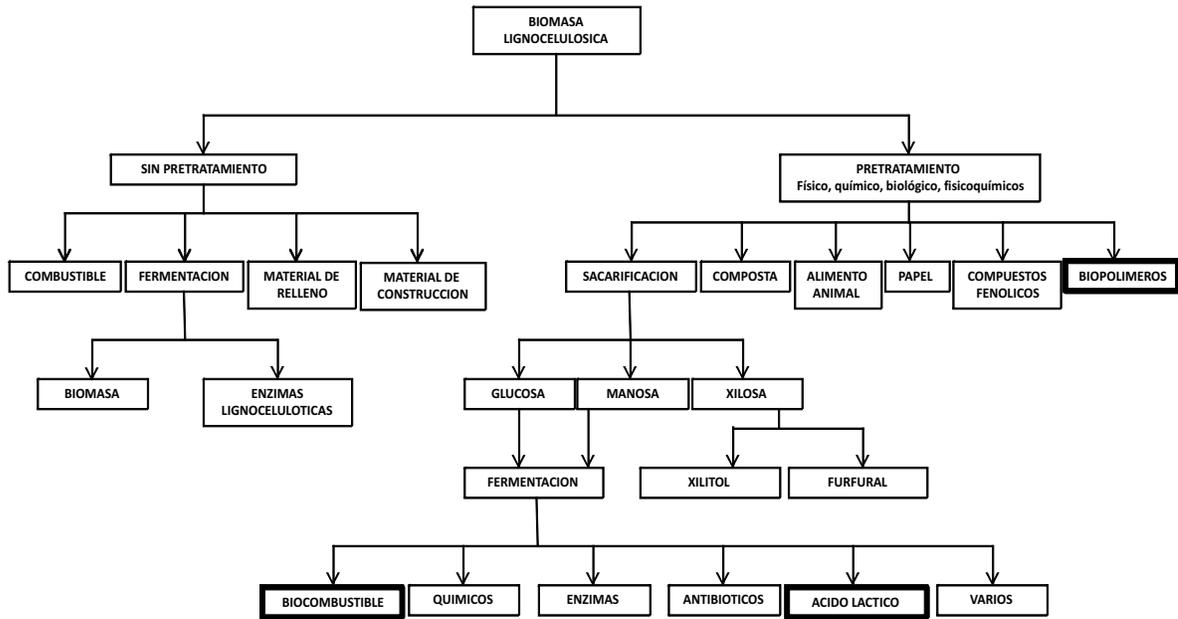


Figura 1.1: Diversos usos de la biomasa lignocelulósica [30].

En general, la mayor parte de estos residuos se dispone por incineración. Sin embargo, la biomasa residual es abundante y se ha demostrado que es factible convertirla en diferentes productos como **biocombustibles**, alimento animal, composta, químicos y **ácido láctico**, ver figura 1.1. Es evidente la importancia de la biomasa lignocelulósica como materia prima para diversos procesos biotecnológicos y obtener productos de mayor valor agregado.

El proceso de extrusión es usado ampliamente en la industria de los alimentos y de

los plásticos. Normalmente se utiliza en procesos con materiales de mediana y alta viscosidad, tales como la síntesis de polímeros, extrusión de metal, producción de recubrimientos en polvo, cereales, dulces, alimentos para mascotas y procesamiento de pasta de papel. El principio general de trabajo de un extrusor es sencillo: Un tornillo gira en un barril instalado alrededor del mismo, y el material se transporta a través de la acción de rotación del tornillo en la dirección de la salida del extrusor [84].

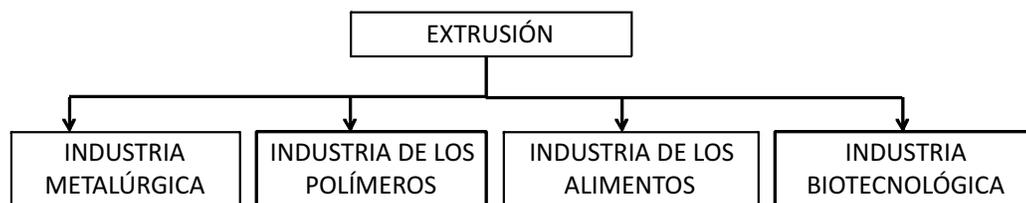


Figura 1.2: Usos de extrusión [83].

Las aplicaciones del extrusor mostradas en la figura 1.2 son las más comunes, y se incluye una propuesta nueva para usarlo en la industria biotecnológica. En general, podemos definir la extrusión reactiva, como la introducción de ciertas sustancias químicas que provocan, mediante reacciones químicas, la aparición de nuevos materiales o el mejoramiento de ciertas propiedades en el material modificado, tales como el incremento de la estabilidad térmica, mejores propiedades mecánicas, etc. El proceso de extrusión presenta una alta productividad, evita el uso de solventes para ciertos procesos gracias a la rapidez de giro de los husillos que incrementa el mezclado y la transferencia de calor aún a viscosidades elevadas, además de ser el más importante para la obtención de formas plásticas en grandes volúmenes de producción. Su operación es de las más sencillas, ya que una vez establecidas las condiciones de operación la producción es continua y se pueden hacer cambios de productos sin necesidad de hacer inversiones mayores [83].

En este trabajo se lleva a cabo la simulación de la polimerización del ácido láctido para producir ácido poliláctico (PLA), utilizando un modelo de flujo de un extrusor doble husillo contrarrotante y para el caso del biocombustible se parte de glucosa proveniente de residuos lignocelulósicos para la producción de bioetanol utilizando en este caso el extrusor como un biorreactor continuo de tanque perfectamente agitado (CSTR).

## 1.1. Descripción de la tesis

La tesis se divide en cinco capítulos. En el primero se incluyen la introducción, objetivo general, objetivos particulares, hipótesis, justificación, originalidad y antecedentes. Dentro del segundo capítulo se describe el proceso de extrusión, los conceptos básicos, los tipos de extrusores y el modelo de reactor ideal. El tercer capítulo se

enfoca en el biomaterial. Para este trabajo se considera al ácido poliláctico (PLA), se incluyen generalidades de los biomateriales, antecedentes de los principales trabajos de cinética de polimerización del ácido poliláctico, y las ecuaciones cinéticas seleccionadas para este trabajo. En este capítulo también se muestran los resultados obtenidos del acoplamiento de las ecuaciones cinéticas con el modelo del extrusor descrito en el capítulo dos y su respectivo análisis. En el cuarto capítulo, se trabaja de manera similar al capítulo tres pero enfocado a los biocombustibles, en específico a los obtenidos de biomasa lignocelulósica. Para este fin se incluye una cinética simple para la obtención de bioetanol a partir de glucosa, se describe el mecanismo y las ecuaciones cinéticas, así como los resultados y su análisis. Por último, las conclusiones de esta tesis se muestran en el capítulo cinco.

## 1.2. Objetivos

### **Objetivo General:**

Desarrollar la simulación para el procesamiento de biomateriales y biocombustibles en un extrusor.

### **Objetivos específicos:**

- Utilizar el modelo del reactor ideal para un extrusor de doble husillo contrarrotante.
- Buscar en la literatura un modelo cinético para producción de ácido poliláctico y acoplarlo a las ecuaciones de gobierno del extrusor.
- Utilizar la técnica de momentos para calcular los pesos moleculares promedio en peso y en número para el biomaterial.
- Buscar en la literatura un modelo cinético para producción de bioetanol y acoplarlo a las ecuaciones de gobierno del extrusor.

## 1.3. Hipótesis

El uso de la simulación, proporcionara una descripción del proceso de extrusión para el procesamiento del PLA y la producción de bioetanol. Se obtendrá información de la influencia de los principales parámetros en el proceso, y con esto una herramienta para la selección de las mejores condiciones de operación

## 1.4. Justificación

En un mundo que se a vuelto muy sensible a la necesidad de proteger nuestro medio ambiente, la habilidad de crear productos de forma sustentable es una propuesta

atractiva.

Actualmente, se desarrollan un gran número de trabajos de investigación encaminados a disminuir las cantidades de residuos plásticos y a fabricar productos menos agresivos con el medio ambiente. La producción mundial de plásticos de consumo de alto volumen sigue estando dominada por los polímeros derivados del petróleo, los cuales representan una amenaza potencial para muchos ecosistemas, considerando que con la misma velocidad con que los plásticos se demandan también se desechan y de manera totalmente opuesta se degradan. Esto nos motiva a buscar nuevos materiales que sean capaces de degradarse en un menor tiempo. Además, los gases de efecto invernadero tienen un efecto negativo en el cambio climático, y una alternativa para ello es la biotecnología industrial [54]. Diversos factores han hecho atractivo el uso de materiales que no sean derivados del petróleo:

1. Economía del petróleo, en términos de precios, disponibilidad y estabilidad.
2. Las preocupaciones ambientales y económicas asociadas con la eliminación de residuos.
3. La conciencia ambiental y conservación.
4. Autosuficiencia y seguridad energética nacional.

Como respuesta a estos factores, se han potenciado avances significativos tanto en la investigación y desarrollo industrial de los procesos biotecnológicos, como en la producción de materiales biodegradables que no ataquen el medio ambiente, tales como los biomateriales y los biocombustibles.

En la actualidad, algunos materiales biodegradables ya se encuentran en el mercado y su uso en distintas áreas de la ingeniería ha sido muy exitosa debido al corto tiempo de degradación y por lo tanto un alto volumen de eliminación [66]. El ácido poliláctico (PLA) es un biomaterial biodegradable que puede estar en contacto con los tejidos vivos por largos periodos sin causar efectos adversos en el organismo. Es altamente versátil, y se puede obtener a partir de recursos renovables al 100% como son el maíz, la remolacha, el trigo y otros productos ricos en almidón y de residuos lignocelulósicos. Debido a sus características mejores o equivalentes a los productos derivados del petróleo, hace que sea eficaz para una gran variedad de usos [25, 48]. Además pueden ser una alternativa perfectamente viable en otros ámbitos como agricultura y embalaje, donde existen problemas de reciclado y recolección, lo cual disminuiría ampliamente la contaminación causada por los residuos plásticos. La producción de biocombustibles está respaldada principalmente porque su producción puede lograrse por países no productores de petróleo [54]. El bioetanol ha mostrado ser un ejemplo de la conversión costo-efectiva usando procesos biotecnológicos, y su uso puede cubrir las necesidades energéticas actuales y futuras.

Obtener bioetanol de biomasa lignocelulósica puede ser conveniente, ya que más del 50% de la biomasa se compone de lignocelulosa [16]. Sin embargo es más costoso debido a que su proceso de obtención es más complicado. El bioetanol representa el 5% del volumen de producción total de productos químicos [54]. Evaluaciones realizadas por el Laboratorio de Sistemas de Energía (LASEN por sus siglas en inglés) [27], comprobaron que con una mezcla de 5% de etanol en la gasolina hay un ahorro neto de las emisiones de gases de efecto invernadero entre un 1.5 kg usando materias primas agrícolas y de 2.5 kg con residuos lignocelulósicos de CO<sub>2</sub> por cada litro de etanol incorporado en la gasolina. La asociación de combustibles renovables anticipan que gran parte de los combustibles renovables serán de bioetanol [54]. El principal problema para la producción del PLA y del bioetanol a gran escala es su viabilidad económica, ya que el impacto económico en el producto terminal no se compara con los obtenidos de derivados fósiles. Por tal motivo, nos encontramos con la tarea de buscar reducir los costos para poder competir. El emplear un extrusor como un reactor puede ser una opción, ya que la extrusión reactiva REX además de los beneficios económicos y ambientales que proporciona, permite efectuar diferentes reacciones químicas, modificar mezclas de sustancias inmiscibles, cambiar la estructura, e incluso sintetizar nuevos materiales.

## 1.5. Antecedentes

Al aplicar un proceso a nivel industrial, es necesario antes realizar los experimentos en laboratorio o simular los procesos de producción para evaluar su desempeño, sus costos de operación y el capital que puede generar. Obtener esta información nos permite elegir el mejor proceso para reducción de costos. La calidad de la información dependerá del modelo usado para el caso de la simulación.

Muchos trabajos se han dedicado al estudio cinético del PLA, la gran mayoría en forma experimental. En el Capítulo tres referente a los biomateriales se encuentra la tabla 3.1 que muestra los principales trabajos relacionados con PLA.

Para el caso de los biocombustibles, en el Capítulo cuatro se muestra la tabla 4.1 donde se describen los principales modelos desarrollados para la producción de bioetanol.

La simulación confirma ser una herramienta poderosa para evaluar las diferentes alternativas del proceso. El modelado y la simulación implican grandes ahorros durante la experimentación en las plantas piloto, teniendo en cuenta que estas pruebas confirman las hipótesis formuladas en las etapas del diseño del proceso [15].

## 1.6. Originalidad

Como se menciono con anterioridad, la biomasa tiene muchas aplicaciones de relevancia y de gran importancia ambiental. El uso del proceso de extrusión para la producción de biomateriales y biocombustibles es relativamente nuevo.

A partir de la revisión bibliográfica se encontró una referencia directa en el caso del procesamiento de PLA en un extrusor de doble husillo corrotante desarrollado por Jacobsen et al. [35], la cual será utilizada en el análisis de resultados de manera cualitativa, ya que éste es uno de los primeros trabajos que se enfocan en el procesamiento de biomateriales vía extrusión.

Para la producción de bioetanol se han realizado experimentos y simulaciones de procesos fermentativos para producir bioetanol a partir de diversas materias primas en diferentes reactores, pero en ningún caso utilizando a un extrusor como bioreactor. El uso de extrusores se han empezado a utilizar en procesos biotecnológicos como es el caso del proceso de delignificación para producción de hidrógeno hecho experimentalmente por Vrije [75]. En este trabajo, se propone utilizar al extrusor como bioreactor para la producción de bioetanol a partir de un modelo cinético simple.

Para ambos modelos, este trabajo servirá de base para entender las complicaciones involucradas en el proceso y poder proponer mejores condiciones de operación.

# Capítulo 2

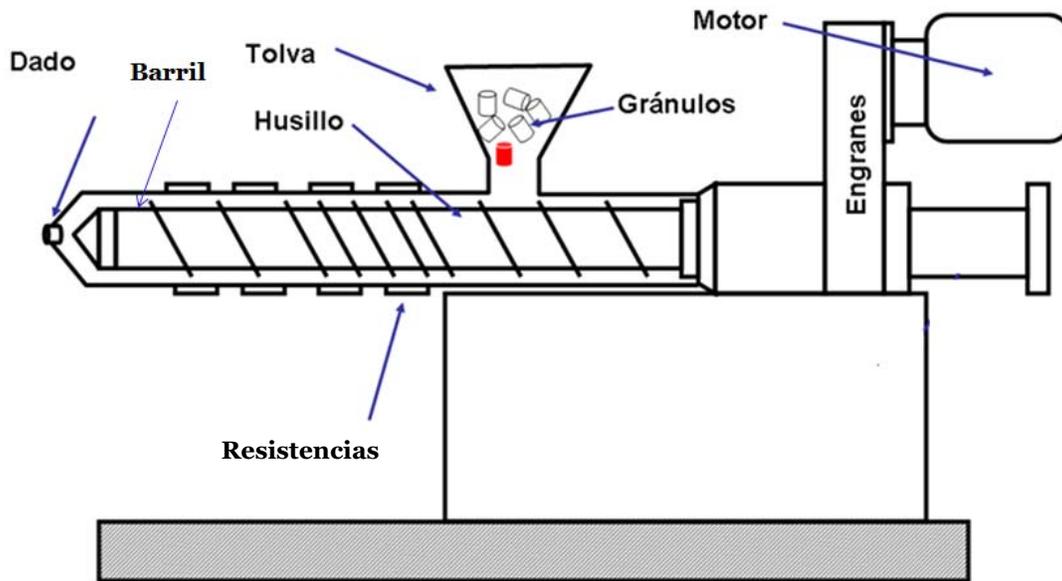
## Extrusión

### 2.1. Generalidades de Extrusión

La palabra extrusión proviene del latín, *extrudere*, expulsar [87]. Es un proceso continuo en el que el material es fundido por la acción de la temperatura y la fricción; el material es transportado a través de la acción de rotación del o los tornillos hacia la salida del extrusor y es forzada a pasar por un dado que le proporciona una forma definida. Finalmente se enfría para evitar deformaciones permanentes, dependiendo del proceso que se lleve a cabo. El proceso de extrusión tiene una aplicación amplia en la industria de los alimentos y de los plásticos. En general, la extrusión encuentra su uso en el proceso con los materiales de mediana y alta viscosidad, tales como la síntesis de polímeros, la producción de recubrimientos en polvo, el procesamiento de pasta de papel, cereales, dulces y alimentos para mascotas. También tiene otras aplicaciones como lo es la extrusión del metal [84]. Su operación es de las más sencillas, ya que una vez que se establecen las condiciones de operación la producción es continua. Independientemente del tipo de extrusión que se quiera analizar, todos guardan similitud hasta llegar a la boquilla del extrusor. Básicamente, una línea de extrusión consta de un eje metálico central con alabes helicoidales llamado *husillo* o *tornillo*, instalado dentro de un cilindro metálico con una camisa de resistencias eléctricas. En un extremo del cilindro se encuentra un orificio de entrada de material donde se instala una tolva de alimentación. En ese mismo extremo se encuentra el sistema de accionamiento del husillo, compuesto por un motor y un sistema de reducción de velocidad. En la parte del tornillo se ubica la salida del material extrudido y el dado.

### 2.2. Extrusion Reactiva REX

En general, podemos definir la extrusión reactiva como la introducción de ciertas sustancias químicas que provocan, mediante reacciones químicas, la aparición o mejoramiento de ciertas propiedades en el material modificado, tales como el incre-

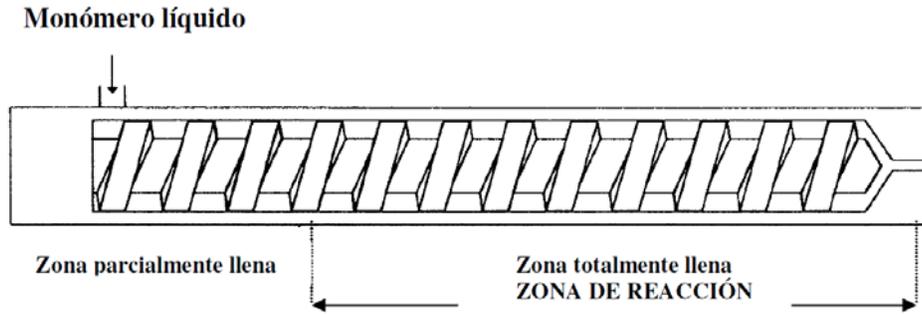


**Figura 2.1: Partes principales de un extrusor.**

mento de la estabilidad térmica, mejores propiedades mecánicas, de adhesividad, y ópticas. También para procesar, modificar materiales y obtener nuevos productos. Adicionalment podemos agregar un nuevo uso como un *biorreactor* para involucrar procesos químicos con organismos [88]. La rapidez de giro de los husillos incrementa el mezclado y la transferencia de calor aún a viscosidades elevadas, lo cual evita el uso de solventes. Por lo tanto, algunas de las ventajas de utilizar un extrusor como un reactor son las siguientes:

- No utilizar solventes en el proceso o sólo en una pequeña cantidad.
- El proceso es continuo.
- El extrusor tiene un bombeo estable para medios altamente viscosos.
- La superficie de intercambio de calor es relativamente grande, en comparación con otros reactores.
- El extrusor tiene distribuciones de tiempo de residencia cerradas.
- El mezclado se puede ajustar a los requerimientos del proceso.
- La devolatilización del producto de reacción se elimina.

Sin embargo, también hay restricciones o desventajas en el uso de extrusores cuando son usados como reactores y en el tipo de extrusores que pueden ser utilizados. Como



**Figura 2.2: Zonas de un extrusor.**

el extrusor es un reactor con un flujo volumétrico relativamente grande, el tiempo de residencia promedio necesario se debe ajustar según los requerimientos de la cinética de reacción del proceso que se esté llevando a cabo. Además, hay una limitación en el número de reacciones que se pueden llevar a cabo en un extrusor por el calor de reacción y la viscosidad que puede o no alcanzar dependiendo del proceso. Las reacciones de polimerización que se han llevado a cabo en un extrusor generalmente son: polimerización en masa, injercción o reacciones de funcionalización, copolimerización entre cadenas, acoplamiento o reacciones de ramificación y reacciones de degradación [36].

### 2.3. Características Generales de Extrusores

En un proceso de polimerización en donde el material que inicia alimentando al extrusor es líquido, se pueden distinguir dos zonas dentro del extrusor:

- Una zona parcialmente llena.
- La zona de bombeo o zona totalmente llena.

En la zona parcialmente llena el material es calentado a la temperatura a la cual inicia la reacción. Este punto inicial está determinado por la temperatura del barril, el flujo de alimentación y la velocidad de giro del husillo (rpm). Dependiendo de los valores de estos parámetros, la reacción puede iniciar en la zona parcialmente llena o en la de bombeo. En la zona de bombeo la presión se genera como resultado de la resistencia al flujo que opone el dado. La relación entre el gasto y la presión en el dado es la siguiente:

$$Q = \frac{1}{k} \frac{P}{\eta} \quad (2.3.1)$$

donde  $k$  es la resistencia del dado y  $\eta$  es la viscosidad dinámica del material. La presión del dado causa que una parte de material fluya en retroceso dentro del extrusor.

### 2.3.1. Tipos de Extrusores

Clasificación de extrusores		
Extrusores de Husillos	Extrusores mono husillo	Alimentación fundida o plastificada Una etapa o multi-etapas Plástico vs extrusión de hule
	Extrusores multi husillo	Extrusores de doble husillo Impulsado por bombeo Extrusores multi husillos >2)
Extrusores de disco o tambor	Extrusores de arrastre viscoso	Extrusor de disco espiral Extrusores de tambor Extrusor de paquete de discos
	Extrusores de fundido elástico	Extrusor de husillo corto Extrusor husillo/disco
	Extrusores reciprocantes	Extrusores de alimentación fundida Extrusor plastificante
	Extrusores de husillo recíprocante	Unidad plastificante en máquinas de bombeo Extrusores de mezclado

Tabla 2.1: Clasificación de extrusores [83].

Existe una gran variedad de extrusores, dentro de los cuales su principal diferencia es su modo de operación. En la tabla 2.1 se muestra una clasificación de extrusores. Los extrusores de la tabla 2.1 vienen en diferentes formas y cada uno con sus propias ventajas. Normalmente, basándonos en los costos, un extrusor de tornillo simple es siempre la primera opción. El interés de este trabajo está basado en extrusores de doble husillo, los cuales consisten de dos husillos paralelos rotando en una figura de ocho en la sección del barril. Dependiendo del contacto entre los husillos se clasifican en conjugados, y no conjugados. De acuerdo a la dirección de giro de los husillos, si rotan en la misma dirección son corrotatorios, mientras que si giran en direcciones opuestas son contrarrotatorios. Para la extrusión reactiva REX, los extrusores de doble husillo son a menudo la opción preferida [84], debido a la acción de autolimpieza y a que el transporte de material es en gran medida independiente de la viscosidad del material. Por supuesto que esto es una gran ventaja para un sistema reactivo, ya que la viscosidad aumenta exponencialmente a lo largo del tornillo. Por otra parte, la alta rapidez de corte promedio permite tener una masa de reacción bien mezclada. Por otra parte, este tipo de extrusor sería una buena opción para el pretratamiento de la biomasa lignocelulósica, en especial para materiales con mayor dureza como el caso del bagazo de agave, y allí mismo llevar a cabo posteriormente el proceso de fermentación. El trabajo realizado por Vrije [75] usando un extrusor de doble husillo para el pretratamiento de *miscantus* para la producción de hidrógeno,

arrojo excelentes resultados, con valores altos de delignificación que fueron obtenidos por la combinación de un proceso de extrusión con hidróxido de sodio.

### 2.3.2. Extrusores de doble husillo

	Conjugados
Corrotatorios	No conjugados
Extrusores de Doble Husillo	Conjugados
Contrarrotatorios	No conjugados

Tabla 2.2: Extrusores doble husillo [83].

El extrusor usado para este estudio es un extrusor Leistritz de doble husillo contrarrotatorio con autolimpieza totalmente conjugado. El diámetro de los husillos es de 34 mm y longitud del barril de 1.2 m, por lo que se tiene una relación  $L/D = 35$ . Es importante señalar que el extrusor utilizado en este trabajo ha sido usado anteriormente en otros trabajos [36, 73, 45]. El modelo del reactor ideal, considera cámaras en forma de C, dentro de las cuales el material es transportado hacia el dado por desplazamiento positivo. La rapidez de desplazamiento volumétrico máximo o gasto teórico,  $Q_{teo}$ , es igual al número de cámaras en forma de C transportadas por unidad de tiempo, multiplicado por el volumen de una cámara.

$$Q_{teo} = 2NV_c \quad (2.3.2)$$

donde  $N$  es la rapidez de giro de los husillos, y  $V_c$  es el volumen de una cámara. Debido a los pequeños claros mecánicos, las cámaras no están perfectamente llenas, es decir, hay flujos fuga y estos causan interacciones entre las cámaras. Por lo tanto el flujo volumétrico esta dado por la siguiente ecuación:

$$Q = Q_{teo} - Q_{ff} \quad (2.3.3)$$

donde  $Q_{ff}$  es la suma de todos los flujos fuga que se discuten más adelante.

### 2.3.3. Modelo de aproximación al reactor ideal

Este modelo de aproximación al reactor ideal considera cámaras en forma de "C" como reactores de tanque agitados continuos (CSTR) y los flujos fuga como entradas y salidas a los CTSR, respectivamente. La característica más importante de esta

aproximación es la capacidad de predecir el flujo y el efecto de los parámetros de operación en las propiedades del material y de la reacción a lo largo del extrusor.

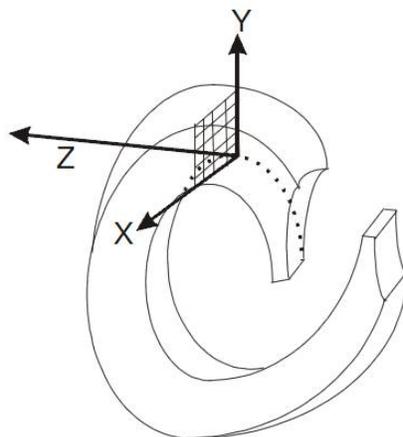


Figura 2.3: Cámara en forma de "C".

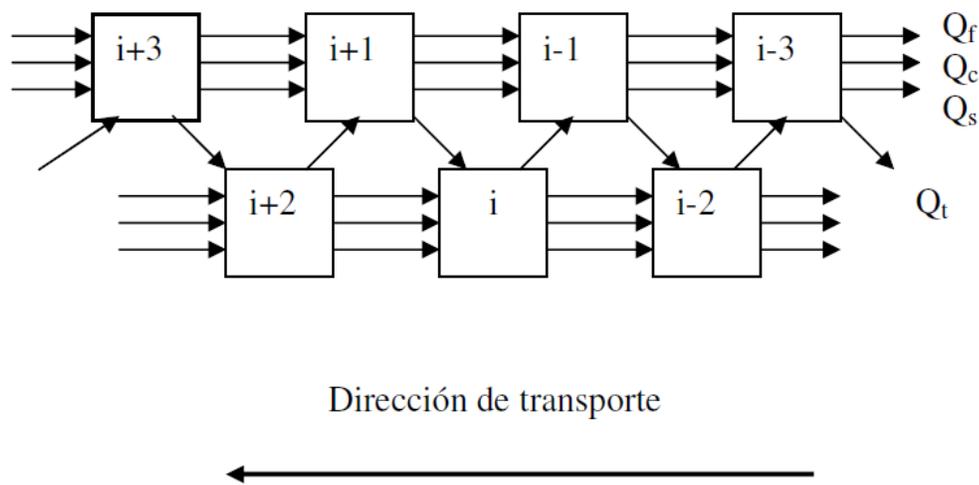


Figura 2.4: Diagrama de bloques de las cámaras del extrusor de doble husillo contrarrotatorio.

### 2.3.4. Flujos fuga en un extrusor de doble husillo contrarrotatorio

Janssen [36] desarrolló las ecuaciones de los flujos fuga en términos de las dimensiones físicas del extrusor, así como las condiciones de operación. Para el extrusor, la propiedad más importante no newtoniana es la rapidez de corte, en donde la viscosidad aparente decrece cuando aumenta la rapidez de corte. La rapidez de corte puede

variar considerablemente con los flujos fuga debido al movimiento de las paredes y los flujos de presión.

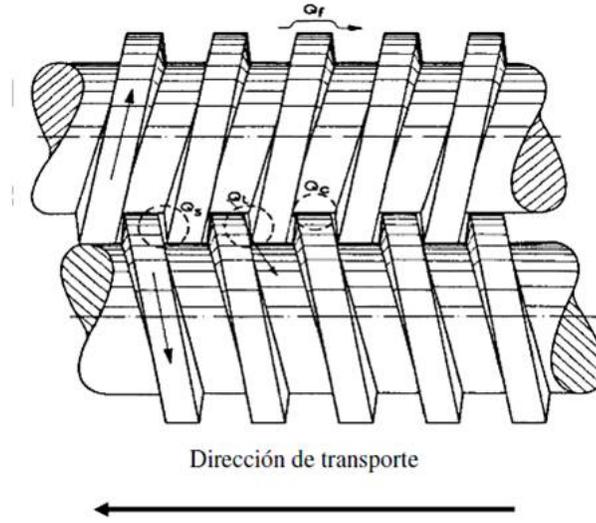


Figura 2.5: Flujos fuga en un extrusor de doble husillo contrarrotatorio.

A continuación hacemos una descripción de los flujos fuga:

Flujo de fileta "Flight" ( $Q_f$ ) es un flujo sobre las filetas de los husillos, producidos por los flujos de presión y de arrastre.

$$Q_f^i = (2\pi - \alpha)R_e \left\{ \frac{NB\delta}{2} + \frac{\delta^3(p^i - p^{i-2})}{12B\eta^i} \right\} \quad (2.3.4)$$

Flujo fuga "calender" ( $Q_c$ ) es el flujo entre la parte superior de una fileta y el canal del otro husillo y es una combinación de los flujos de arrastre y de presión.

$$Q_c^i = \frac{4}{3}(B - B_e) \left\{ N\pi(2R_e - H)\sigma + \frac{\sigma^3(p^i - p^{i-2})}{6\pi\eta^i[(2R - H)\frac{\sigma}{2}]^{0,5}} \right\} \quad (2.3.5)$$

Flujo fuga lateral "Side" ( $Q_s$ ) es el flujo entre el borde de entrada al engranaje de una fileta y el borde de salida de la otra fileta. Esté es una combinación de los flujos de arrastre y de presión.

$$Q_s^i = \pi N(2R_e - H)(H - \sigma)(\epsilon + \sigma \tan \psi) + (p^i - p^{i-2}) * \frac{(H - \sigma)(\epsilon + \tan \psi)^3 \cos^2 \psi}{12\eta^i} * \left\{ 1 - 0,63 \frac{(\epsilon + \sigma \tan \psi) \cos^2 \psi}{H - \sigma} + 0,052 \left[ \frac{(\epsilon + \sigma \tan \psi) \cos^2 \psi}{H - \sigma} \right]^5 \right\} \quad (2.3.6)$$

Flujo fuga "Tetrahedron" ( $Q_t$ ) es el flujo de presión manejado a través de un hueco creado por las paredes de las filetas, ya que no son perpendiculares al fondo del canal del husillo.

$$Q_t^i = 0,0054 \frac{(p^i - p^{i-1})}{\eta^i} \left( \frac{H}{R_e} \right) \left\{ \psi + 2 \left( \frac{\epsilon + \sigma \tan \psi}{H} \right)^2 \right\} R_e^3 (p^i - p^{i-1}) \quad (2.3.7)$$

Para las ecuaciones anteriores, las constantes geométricas se muestran en la figura 2.6.

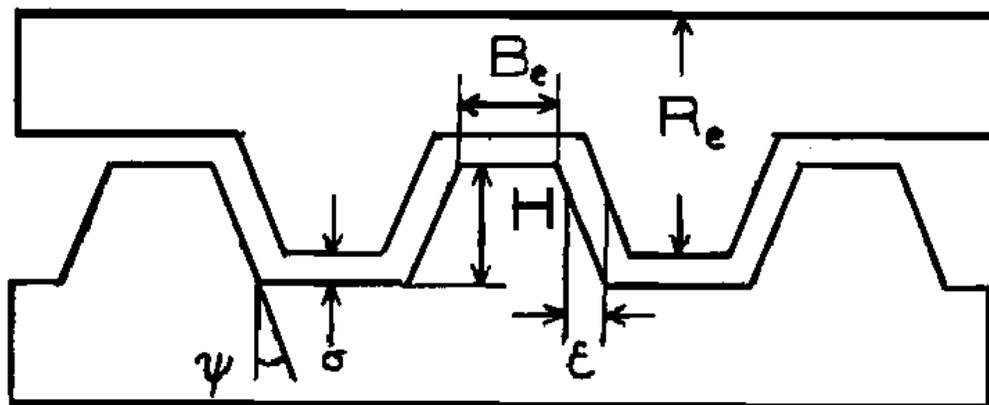


Figura 2.6: Constantes geométricas del extrusor.

Las ecuaciones de flujo conectan a los CSTR. Las suposiciones necesarias para describir las condiciones dentro de los CSTR, así como las vecindades de los mismos, son las siguientes:

- Cámaras en forma de "C" homogéneas.
- Todas las cámaras están perfectamente llenas.
- Configuración uniforme en el extrusor.
- Temperatura de las paredes uniforme.

Las ecuaciones de balance para la aproximación del reactor ideal de la  $i$ -ésima cámara se muestran a continuación.

### 2.3.5. Ecuaciones de balance

- Ecuaciones de flujo

$$Q_3^i = Q_f^i + Q_c^i + Q_s^i \quad (2.3.8)$$

$$Q_{entrada}^i = Q_{delantero}^{i-1} = Q_{mecanico}^{i-1} - Q_{fugas}^{i-1} = 2NV^{i-1} - Q_t^{i-1} - Q_3^{i-1} \quad (2.3.9)$$

$$Q_{salida}^i = Q_{delantero}^i + Q_3^i = 2NV^i - Q_t^i \quad (2.3.10)$$

- Ecuación de balance de masa

$$\frac{d(V^i \rho^i)}{dt} = Q_{entrada}^i \rho^{i+1} + Q_3^{i+1} \rho^{i+1} - Q_{salida}^i \rho^i \quad (2.3.11)$$

- Ecuación de balance de masa por componente

$$\frac{d(V^i x^i)}{dt} = Q_{entrada}^i x^{i-1} + Q_3^{i+1} x^{i+1} - Q_{salida}^i x^i + V^i vel_{gen,x}^i \quad (2.3.12)$$

donde  $x$  ( $\text{mol } L^{-1}$ ) es cualquier componente.

En la ecuación 2.3.12 se incluyen todas las ecuaciones de la cinética del biomaterial y del bioetanol que se van a simular, y que fueron discutidas en el Capítulo 3 de biomateriales y en el Capítulo 4 de combustible.

Las ecuaciones para las cámaras al final del husillo del extrusor son similares a la ecuación de un flujo fuga estándar. Para estas cámaras se hicieron las siguientes suposiciones:

$$Q_t^1 = 0 \quad (2.3.13)$$

$$Q_3^2 = Q_3^3 \quad (2.3.14)$$

$$Q_3^{n+1} = Q_3^n \quad (2.3.15)$$

Todas las ecuaciones de los flujos fuga 2.3.4-2.3.7, y la ecuación 2.3.8 están escritas en términos de los flujos manejados de arrastre y de presión. Se pueden escribir ecuaciones simplificadas en términos de la velocidad del husillo, "N", la viscosidad,  $\eta^i$ , y las presiones  $\mathbf{p}^i$ ,  $\mathbf{p}^{i-1}$  y  $\mathbf{p}^{i-2}$ , junto con tres constantes **Q3A**, **Q3B**, y **QTB** que relacionan la geometría del extrusor. Los superíndices  $i$ ,  $i-1$  e  $i-2$  denotan la  $i$ ésima,

iésima - 1, e iésima - 2 cámara, respectivamente. Aquí **Q3A** es una constante que combina todos los términos de los flujos por arrastre de las filetas, calender y los flujos fuga laterales. **Q3B** es una constante, que combina todos los términos de flujo de presión manejados de la fileta calender, y flujos fuga laterales. **QTB** es una constante, la cual combina todos los términos de flujo de presión manejados de los flujos fuga del tetraedro. Las ecuaciones escritas en términos de estas constantes son:

$$Q_3^i = (Q3A)N + \frac{Q3B(p^i - p^{i-2})}{\eta^i} \quad (2.3.16)$$

$$Q_t^i = \frac{QTB(p^i - p^{i-1})}{\eta^i} \quad (2.3.17)$$

La ecuación 2.3.11, se puede reescribir, esta nueva ecuación es:

- Velocidad de flujo másico

$$= Q_{entrada}^{i+1} \rho^i - Q_3^{i+1} \rho^{i+1} \quad (2.3.18)$$

$$= (2NV^i - Q_t^i - Q_3^i) \rho^i - Q_3^{i+1} \rho^{i+1} \quad (2.3.19)$$

Las ecuaciones 2.3.16 y 2.3.17 se sustituyen en la ecuación 2.3.19. Si la velocidad del husillo, las viscosidades, la presión de alimentación, y las constantes del extrusor son conocidas, todas las ecuaciones de balance de velocidad de flujo másico generan una matriz de banda de ancho cuatro, dando por resultado la presión en todos los CSTR. Conociendo el perfil de presiones, se pueden conocer los flujos fuga, los cuales se utilizan en la ecuación de balance por componente para resolver las propiedades del material. Para sistemas de flujo reactivo la viscosidad está cambiando a lo largo del extrusor, así que la presión y las ecuaciones de balance de flujo se tienen que resolver simultáneamente con la ecuación de balance de masa por componente 2.3.12. Para incorporar el cambio de viscosidad con respecto al avance de la reacción dentro de las ecuaciones de flujo (ecs. 2.3.16-2.3.19), se utiliza la ecuación de Mark-Houwink [35] que se describe en el Capítulo tres del biomaterial, la cual relaciona el cambio de la viscosidad en función del peso molecular. Para el biocombustible se considera la viscosidad constante con el valor más alto del medio de cultivo reportado en la literatura [43].

Para entender mejor la secuencia de cálculo se presenta en la figura 2.7 el algoritmo de cálculo utilizado en este trabajo, enfocado a la producción de PLA. Para el caso del biocombustible, se omite obviamente el cálculo de los pesos moleculares y se obtienen los valores para consumo de sustrato, crecimiento celular y producción de bioetanol.

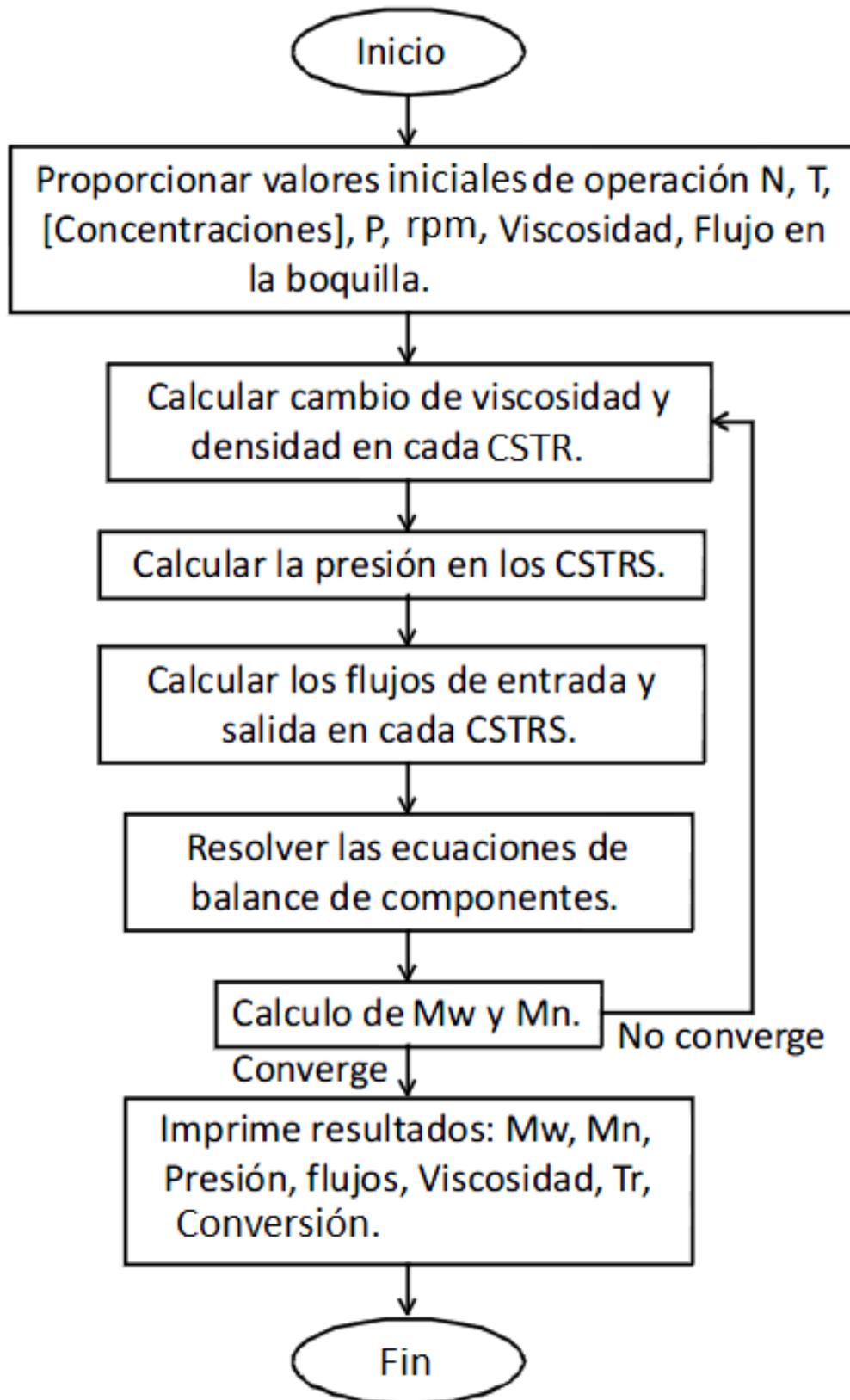


Figura 2.7: Algoritmo de cálculo.

# Capítulo 3

## Biomaterial

### 3.1. Introducción

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros. La reacción por la cual se sintetiza un polímero a partir de sus monómeros se denomina polimerización. Los procesos de polimerización más comunes son por pasos o en cadena.

La basura generada por las actividades humanas hasta mediados del siglo XX consistía principalmente en desechos biodegradables o reciclables. La problemática generada por el uso indiscriminado de polímeros sintéticos y su persistencia en el ambiente ha estimulado la investigación para desarrollar nuevos materiales y métodos de producción que permitan generar polímeros que presenten las mismas propiedades que ofrecen los materiales fósiles, pero que ofrezcan periodos de degradación más cortos. Actualmente se han desarrollado cuatro tipos de polímeros degradables: Los fotodegradables, los semibiodegradables, los biodegradables sintéticos y los polímeros completamente biodegradables, entre los que se encuentran materiales como: el **ácido poliláctico**, los poliésteres alifáticos, los polisacáridos y copolímeros derivados de ellos, y los polihidroxicanoatos (PHA), son capaces de biodegradarse en condiciones ambientales. El ácido poliláctico es un biomaterial biodegradable, derivado del ácido láctico. Es un material altamente versátil, que se hace a partir de recursos renovables al 100 %, como lo son el maíz, la remolacha, el trigo, y otros productos ricos en almidón, además de residuos lignocelulósicos como se muestra en la figura 1.1. Este ácido tiene muchas características equivalentes e incluso mejores que muchos polímeros derivados del petróleo, lo que lo hace que sea eficaz para una gran variedad de usos, en la industria textil, médica, y sobre todo del empaquetamiento [25, 48]. La ASTM D-5488-944 define la biodegradabilidad como la capacidad de un material de descomponerse en dióxido de carbono, metano, agua y componentes orgánicos o biomasa, en el cual el mecanismo predominante es la acción enzimática de microorganismos y puede medirse por ensayos estándares en un periodo específico de tiempo [26].

Autor	Descripción del proceso	Comentarios	Referencia
Dubois et al. 1991.	Usaron Aluminio de catalizador, tolueno como solvente con una temperatura de 70-100°C, en un tiempo de reacción aproximado de 100 horas.	Mn < 90,000.	[20]
Stevels et.al., 1995.	El catalizador usado fue itrio, y los solventes propanol, butanol y etanol, a una temperatura de 22°C, con un tiempo de reacción de 2-5 minutos.	Los Mn son menores a 25,000.	[71]
AbdelFattah et. al., 1996.	El catalizador usado fue estaño, sin solvente, a una temperatura de reacción de 130°C, y un tiempo de reacción de 72 hrs.	Los pesos moleculares son menores a 36,000.	[1]
Schwach 1996.	Lactato de Zn fue el catalizador, no se utilizó solvente, a una temperatura de 140°C en un tiempo de reacción de 96 horas.	Alcanzaron un Mn=212,000.	[74]
Hyon et.al., 1997.	El catalizador usado fue octoato de estaño, sin usar ningún solvente a una temperatura de 130°C y un tiempo de reacción de 72 horas.	Alcanzan un Mw que varia entre 20,000-680,000.	[31]
Kricheldorf et.al., 1998.	Mg, Al, Zn fueron los catalizadores empleados, con cloruro de metileno como solvente a 100°C.	No incluyen el tiempo de reacción, obtienen un DP <sub>n</sub> < 400.	[40]
Jacobsen, 2000.	<b>Es el único que usa un extrusor como reactor, octoato de estaño y trifenilfosfina como catalizadores, sin usar ningún solvente, con un tiempo de reacción de 7 min., y una temperatura de 180-185°C.</b>	<b>Realiza el proceso en una sola etapa, para un tiempo de reacción muy corto.</b>	[35]
Korhonen et.al., 2001.	Octoato de estaño usaron como catalizador, y alcohol como solvente, para una temperatura de reacción de 200°C aproximadamente y un tiempo de reacción de 60-75 min.	El Mw obtenido es aproximadamente de 350,000.	[39]
Moller, 2001.	Usaron sulfonato trifluorometano de estaño como catalizador, y etanol como solvente, a una temperatura de 40-65°C, y con un tiempo de reacción de 50-100 hrs.	Obtuvieron un DP <sub>n</sub> =15-30.	[49]
Save et.al., 2002.	Lantano isopropóxido fue el catalizador empleado, cloruro de metileno/tolueno se usaron como solventes, a una temperatura de 21°C y un tiempo de reacción de 30 min.	El Mn alcanzado varía entre 5300-21,900.	[72]
Rafier et.al., 2003.	Componentes de titanio y octoato de estaño fueron los catalizadores y tolueno como solvente, con una temperatura de 180-235°C, en un tiempo de 180 min.	El Mn obtenido varia entre 40,000-100,000	[61]
Mehta et.al., 2005.	Isobutirato de Hierro fue el catalizador usado, no mencionan el solvente, con una temperatura de 190°C, en un tiempo de 180 min.	El Mw obtenido es de 170,000.	[48]

Tabla 3.1: Principales trabajos sobre procesamiento del PLA [48].

### 3.1.1. Ácido poliláctico

El PLA fue descubierto en 1932 por Carothers (DuPont), quien logró producir un polímero de bajo peso molecular calentando el ácido láctico al vacío. La incapacidad en ese momento de obtener un polímero de alto peso molecular motivó la suspensión de nuevos estudios. Más tarde, se consiguió sintetizar un PLA de alto peso molecular utilizando una polimerización por apertura de anillo de lactida. La tabla 3.1, muestra los trabajos realizados del proceso de obtención del PLA. De acuerdo a la Sociedad Europea para biomateriales [86], la biodegradación es un proceso en el cual agentes biológicos (enzimas o microorganismos) juegan un papel dominante en el proceso de degradación. A diferencia de otros polímeros biodegradables, la degradación del PLA es causada por la división hidrolítica de la cadena principal, con poca o cero evidencia de participación de enzimas. Sin embargo, el PLA es comúnmente denominado como polímero biodegradable que puede ser obtenido con diferentes propiedades, ya que posee dos carbonos quirales, lo que provoca que exista en 4 formas diferentes. El PLA es un polímero con peso molecular que va de unos pocos miles a millones de moléculas unidas, por esto es fácil fabricar con este material laminas, fibras y telas. Es usado en envolturas de dulces, lentes ópticos, envoltura y etiquetas, marcapasos, plasmas, prótesis para fijaciones ortopédicas, bolsas de suero, fármacos encapsulados, suturas, grapas y material odontológico. El ácido poliláctico, finalmente está presentándose como una alternativa de productos como PET, HIPS, PVC.

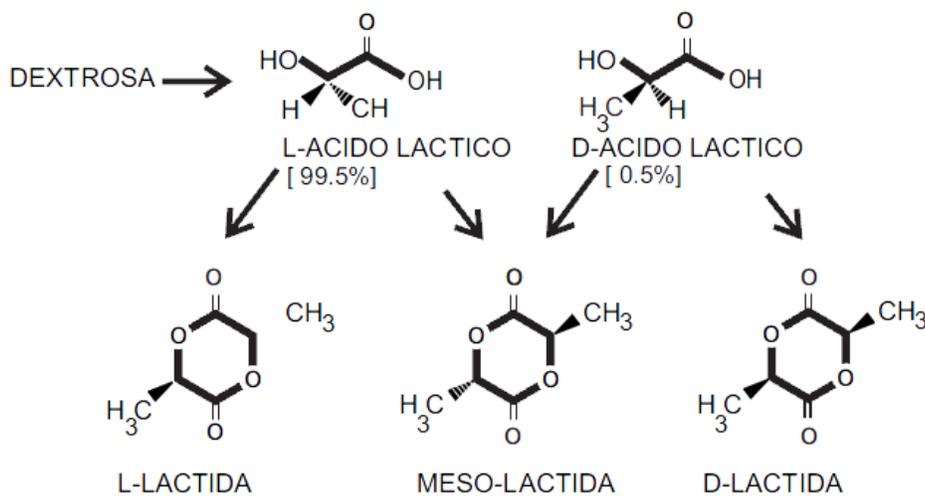


Figura 3.1: Estructura química del PLA y su monómero [42].

Una comparación de las propiedades mecánicas del PLA con otros polímeros se muestran en las tablas 3.2 y 3.3 [89, 22]. Recientemente, los desarrollos en la capacidad de fabricación de monómeros provenientes de recursos naturales económicos como el almidón o residuos lignocelulósicos dan lugar a que la industria de los materiales biodegradables sea una excelente opción.

	PLA	PP	PET	Nylon	Celofán
Densidad g/cm <sup>3</sup>	1.25	0.9	1.4	1.2	1.45
R. a la tracción psi	15,950	27,550 <sup>a</sup>	29,725 <sup>a</sup>	39,250 <sup>a</sup>	13,050 <sup>a</sup>
Mod. Elasticidad psi	478,500	348,000	551,000 <sup>a</sup>	36,250	13,050 <sup>a</sup>
Elongación ultima %	160	110 <sup>a</sup>	140 <sup>a</sup>	125 <sup>a</sup>	23 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> La media de un rango de valores

Tabla 3.2: Propiedades comparativas [89].

Polímero	Transición vitrea (°C)	Temperatura de fusión (°C)	Resistencia a la tracción (Mpa).
PGA (Mw: 50,000)	35	210	n/a
PLA			
L-PLA (Mw:50,000)	54	170	28
L-PLA (Mw: 100,000)	58	159	50
L-PLA (Mw: 300,000)	59	178	48
D,L-PLA (Mw:20,000)	59	-	n/a
D,L-PLA (Mw:107,000)	51	-	29
D,L-PLA (Mw:550,000)	53	-	35

<sup>a</sup>Base de datos publicada por Engleberg y Kohn.

n/a= No disponible.

(-)= No disponible

Tabla 3.3: Propiedades mecánicas del PGA y PLA<sup>a</sup> [22].

### 3.1.2. Monómero

Una importante característica del ácido láctico es que existe en dos formas ópticamente activas, (ver figura 3.1). El ácido láctico derivado de la fermentación tiene como componentes 99.5 % de isómero tipo L- y 5 % tipo D-. Polímeros con altos niveles de isómeros L- pueden ser usados para producir productos de estructura cristalina, mientras que al aumentar las concentraciones de isómero D- resultará en una estructura amorfa. El grado de cristalinidad depende de muchos factores, tales como el peso molecular, entre otros. La elección del iniciador, la concentración del catalizador, la relación monómero iniciador, el tiempo y la temperatura de polimerización afectan significativamente las propiedades del polímero. Parámetros tales como el peso molecular, el grado de cristalinidad y el contenido de monómeros residuales, afectan las propiedades mecánicas y físicas, así como los rangos de temperatura en los que puede ser utilizado el PLA y sus copolímeros [85, 21].

El PLA es un material altamente versátil, que se hace a partir de recursos renovables al 100 %, como lo son el maíz, la remolacha, el trigo y otros productos ricos en almidón, además de residuos lignocelulósicos. Este ácido tiene muchas características equivalentes e incluso mejores que muchos polímeros derivados del petróleo [25, 48].

## 3.2. Cinética de la reacción

Muchos trabajos se han dedicado al estudio cinético del PLA. La naturaleza del proceso del crecimiento de cadena en polimerizaciones por apertura de anillo tiene una semejanza con la polimerización en cadena, ya que únicamente el monómero se adiciona al crecimiento de la cadena en la etapa de propagación. Especies más grandes que el monómero no reaccionan con las cadenas en crecimiento. Sin embargo, las polimerizaciones por apertura de anillo pueden tener características tanto de polimerización vía radicales libres como polimerizaciones por etapas. El mecanismo general de la polimerización en cadena consiste en tres pasos: la iniciación, la propagación y la terminación.

### **Iniciación:**

Consiste en dos reacciones, donde la primera es la producción de radicales libres a través de la disociación del catalizador:



donde  $k_d$  es la constante de rapidez de disociación catalítica, I es el iniciador y  $R^\bullet$  el radical. La segunda reacción de la iniciación es la adición del radical a la primer molécula de monómero que produce la primer cadena con radical  $M_1^\bullet$ .



### **Propagación:**

La propagación consiste en el crecimiento de  $M_1^\bullet$  por sucesivas adiciones de moléculas de monómeros. Al adicionarse se crea un nuevo radical que es idéntico al anterior pero que ya no es una unidad de monómero sino una cadena.



En términos generales:



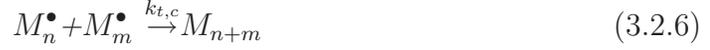
La propagación en la polimerización en cadena sucede rápidamente. En un punto, la propagación se detiene y termina el crecimiento.

### **Terminación:**

La etapa de terminación ocurre por la aniquilación del radical y puede suceder en tres diferentes maneras.

- **Terminación por combinación:**

Cuando dos radicales activos de dos cadenas distintas y en crecimiento se combinan para formar una molécula larga de polímeros.



- **Terminación por desproporción:**

Entre dos cadenas distintas o iguales, puede producirse un proceso de desproporción obteniéndose al final dos cadenas distintas [52].



- **Terminación por transferencia al monómero:**

Esta se lleva cuando una cadena activa transfiere su radical a una molécula de monómero, ella deja de crecer y la molécula de monómero inicia su crecimiento.



### 3.3. Cinética de reacción del PLA

Basándose en el esquema cinético general visto anteriormente, se ha propuesto el siguiente esquema cinético para la polimerización del PLA tomando en cuenta la terminación por transferencia al monómero [48]:

**Iniciación:**



**Propagación:**



**Terminación por transferencia al monómero.**



donde  $[P_j]$  es la concentración del polímero con longitud de cadena  $j$ , y  $[M]$  es la concentración del monómero. En la ecuación 3.3.3, tenemos que  $P_1$  es el monómero activado mientras que  $D_j$  es el polímero desactivado de un número de unidades  $j$  y que no participa en ninguna reacción.

Basándonos en el esquema cinético anterior de las ecuaciones 3.3.1-3.3.3 podemos escribir las ecuaciones de balance de especies:

$$\frac{d[M]}{dt} = -[M] \left\{ k_i[I] + k_p \sum_{j=1}^{\infty} [P_j] + k_{t,M} \sum_{j=1}^{\infty} [P_j] \right\}, \quad (3.3.4)$$

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_i[I][M] \quad (3.3.5)$$

$$\frac{d[P_j]}{dt} = k_i[I][M] + [M] \left\{ k_p \sum_{j=2}^{\infty} [P_{j-1}] - k_p \sum_{j=0}^{\infty} [P_j] - k_{t,M} \sum_{j=0}^{\infty} [P_j] \right\}, j > 1 \quad (3.3.6)$$

$$\frac{d[D_j]}{dt} = k_{t,M}[M] \sum_{j=1}^{\infty} [P_j], j \geq 1 \quad (3.3.7)$$

El peso molecular promedio en número,  $M_n$ , y el peso molecular promedio en peso  $M_w$  se calculan con la técnica de momentos:

$$M_n = m \frac{\sum_{j=1}^n j([P_j] + [M_j])}{\sum_{j=1}^n j([P_j] + [M_j])} \quad (3.3.8)$$

$$M_w = m \frac{\sum_{j=1}^n j^2([P_j] + [M_j])}{\sum_{j=1}^n j([P_j] + [M_j])} \quad (3.3.9)$$

donde  $m$  es el peso molecular de la unidad que se repite.  
Con condiciones iniciales,  $t=0$ .

$$[M_j] = 0. \quad (3.3.10)$$

y

$$[P_j] = 0, j \geq 1 \quad (3.3.11)$$

$$[M] = [M_0] \quad (3.3.12)$$

$$[I] = [I_0] \quad (3.3.13)$$

donde  $[I_0]$  y  $[M_0]$  son las concentraciones molares iniciales del iniciador y el monómero, respectivamente.

Aplicando la técnica de los momentos, el sistema de ecuaciones es ahora:

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_i[I][M] \quad (3.3.14)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -[M] \{k_i[I] + k_p \lambda_0 + k_{t,M} \lambda_0\} \quad (3.3.15)$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = k_i[I][M] - k_t[M]\lambda_0 \quad (3.3.16)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = k_i[I][M] + k_p[M]\lambda_0 - k_t[M]\lambda_1 \quad (3.3.17)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_i[I][M] + k_p[M]\lambda_0 + 2k_p[M]\lambda_1 - k_t[M]\lambda_2 \quad (3.3.18)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_t M \lambda_0 \quad (3.3.19)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_t M \lambda_1 \quad (3.3.20)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_t M \lambda_2 \quad (3.3.21)$$

### 3.3.1. Cálculo de la densidad y la viscosidad

Fang y Hanna [24] estudiaron las propiedades reológicas del ácido poliláctico amorfo y semicristalino a 150°C y 170°C, a diferentes rapidezces de deformación. El PLA fundido fue caracterizado como un fluido no newtoniano del tipo pseudoplástico.

$$\rho = \frac{1,1452}{1 + 0,0074(T_f - 150)} \quad (3.3.22)$$

Para el cálculo de la viscosidad, Jacobsen et.al., [35] usaron la relación de Mark-Houwink que relaciona directamente la viscosidad con el peso molecular:

$$\eta = K * M_w^a$$

donde

$\eta$  = viscosidad dinámica (Pa-s)

$M_w$  = Peso molecular (g/mol)

$K$  y  $a$  son parámetros conocidos como constantes de Mark Houwink, y sus valores para el PLA son  $1.05 \cdot 10^{-3}$  y 0.563, respectivamente.

## 3.4. Resultados

Todos los resultados obtenidos de las simulaciones para esta tesis se realizaron en una laptop HP Pavilion dv4-1414 con 3GB RAM a 800MHz, y con el lenguaje de programación Fortran. El extrusor que se utilizó para el desarrollo del modelo del reactor ideal tiene las siguientes características: extrusor Leistritz de doble husillo contrarrotatorio, con autolimpieza, totalmente conjugado. El diámetro de los husillos es de 34 mm, longitud del barril de 1.2 m, por lo que se tiene una relación L/D = 35. Los valores de las principales variables se presentan en la tabla 3.4.

Parámetro	Valor	Referencia
Vol. Cámara	1.609 cm <sup>3</sup>	Janssen [42].
CSTR	200 para la primera fase	Janssen [42].
Flujo másico	9 - 18 g/min	Janssen [42].
Temp. De reacción	190 °C	Mehta et. al. [48].
Viscosidad	Ec. De Mark-Houwink	Jacobsen et. al. [35]
Densidad	0.883642 g/cm <sup>3</sup>	Fang y Hanna [24].
Peso molecular	90.08 g/mol	Mehta et. al. [48].
Mo/Io	650 y 1330	Mehta et. al. [48].

Tabla 3.4: Valores de los principales parámetros utilizados para las simulaciones

### 3.5. Comparación con experimentos

Como primera etapa se comparan los resultados cinéticos con los reportados por Metha et.al., [48], quienes utilizan el mismo esquema cinético y resuelven el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas con el método de Euler con el lenguaje de programación Pascal. En su simulación consideran el valor de  $n=5000$  para las especies en crecimiento, además de comparar con resultados experimentales de peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) e índice de polidispersidad (IP). Para evitar utilizar la misma técnica numérica que Metha et.al. [48], la cual es muy costosa numéricamente, se utiliza el método de momentos para el cálculo de los pesos moleculares promedio en peso y número. Los resultados de las simulaciones obtenidos por Metha et.al. [48], fueron validados con los experimentos realizados por Stolt y Sondergard [69], los cuales se muestran en la figura 3.2. En esta figura, los autores reportan el valor para el  $M_w$  e IP para dos diferentes relaciones de monómero/inicador, (Mo/Io), de 650 y 1330, los resultados obtenidos de  $M_w$  y IP en este trabajo, fueron obtenidos empleando el mismo esquema cinético y para las dos relaciones de Mo/Io utilizadas por Metha et.al. [48], pero estos fueron calculados con la técnica de momentos se como se muestran en la figura 3.3.

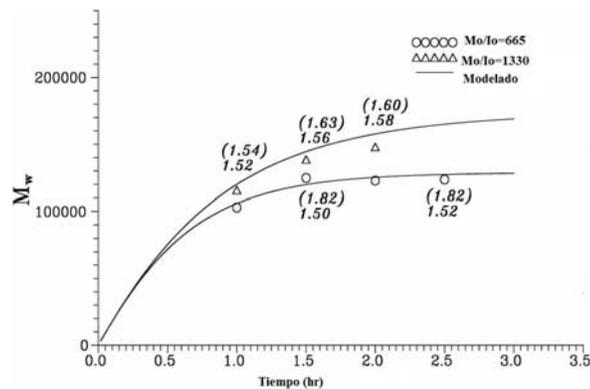


Figura 3.2: Se muestra el peso molecular promedio en peso en función del tiempo de la polimerización, del PLA usando como catalizador hierro isobutirato, a 190°C. La polidispersidad experimental se indica entre paréntesis y la polidispersidad obtenida en el modelo se muestra debajo. Las líneas continuas son las soluciones obtenidas por el modelo.

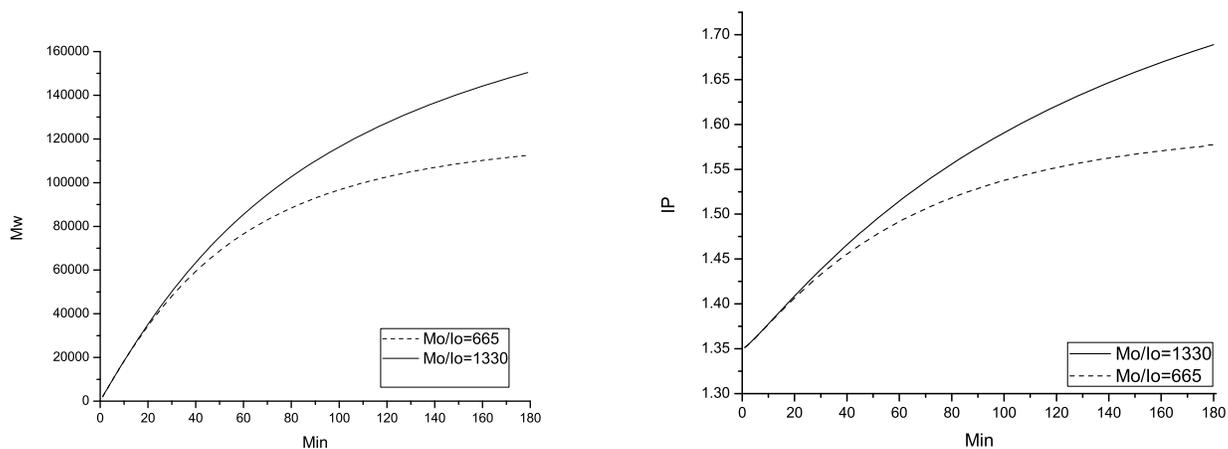


Figura 3.3: Evolución del  $M_w$  (izq.) e índice de polidispersidad IP (der.).

<b>Mo/Io=665</b>						
Tiempo (min)	Stolt [69]		Metha [48]		Tesis	
	Mw	Ip	Mw	Ip	Mw	Ip
60	103,000	2.81	105,000	-	75,000	1.5
90	124,800	1.82	120,000	1.5	93,000	1.52
120	122,800	1.95	125,000	-	104,000	1.57
150	123,600	2.02	128,000	1.52	112,000	1.58
<b>Mo/Io=1330</b>						
Tiempo (min)	Stolt [69]		Metha [48]		Tesis	
	Mw	Ip	Mw	Ip	Mw	Ip
60	115,800	1.54	120,000	1.52	87,000	1.53
90	138,600	1.63	145,000	1.56	110,000	1.58
120	148,000	1.6	158,000	1.58	130,000	1.62
150	136,300	2.01	166,000	-	140,000	1.67

Tabla 3.5: Peso molecular  $M_w$  e índice de polidispersidad (IP) comparado con otros trabajos, para Mo/Io=665 y 1330.

En la tabla 3.5 se muestran los valores de los pesos moleculares experimentales reportados por Stolt y Sondergard [69] para diferentes tiempos de reacción junto con las simulaciones hechas por Metha et.al. [48] y las realizadas en este trabajo. Los resultados de esta simulación son muy cercanos a los experimentales cuando se utiliza una relación de Mo/Io= 1330, ya que para Mo/Io= 665 hay una diferencia de un 25 % para los primeros valores y disminuye hasta un 9 % para mayores tiempos de reacción. Stolt y Sondergard [69] discuten detalles experimentales para la caracterización de los pesos moleculares, así como la eficiencia de los catalizadores y las reacciones secundarias que pueden afectar la evolución del peso molecular.

Jacobsen et al. [35], desarrollaron un proceso continuo de una sola etapa utilizando la tecnología de extrusión reactiva. Lograron obtener pesos moleculares por arriba de 50000 en tiempos aproximados de 7-9 minutos usando octoato de estaño como catalizador. Los autores demostraron que la adición de una cantidad equimolar de una base de Lewis, en particular trifenilfosfina con octoato de estaño, mejora significativamente la rapidez de polimerización. También analizaron la influencia de los parámetros del proceso sobre las propiedades del polímero final. Sin embargo, omiten la cinética de su síntesis de polimerización, por lo cual no se puede hacer un comparativo directo de su trabajo con éste. Además utilizaron un extrusor corrotatorio y otro catalizador. Sin embargo, se puede comparar de manera cualitativa ambos trabajos.

### 3.6. Predicciones del modelo

Una vez comparado el esquema cinético con experimentos, se acoplan las ecuaciones cinéticas al modelo del extrusor. Como primera etapa se trabaja con las dos mismas relaciones de Mo/Io, para 200 CSRTs a una temperatura de 190°C y se analizará el efecto de las principales variables del proceso.

### 3.7. Velocidad de los husillos

Los resultados para los pesos moleculares promedio en peso  $M_w$  y en número  $M_n$  para las relaciones de Mo/Io de 665 y 1330, se muestran en las figura 3.4.

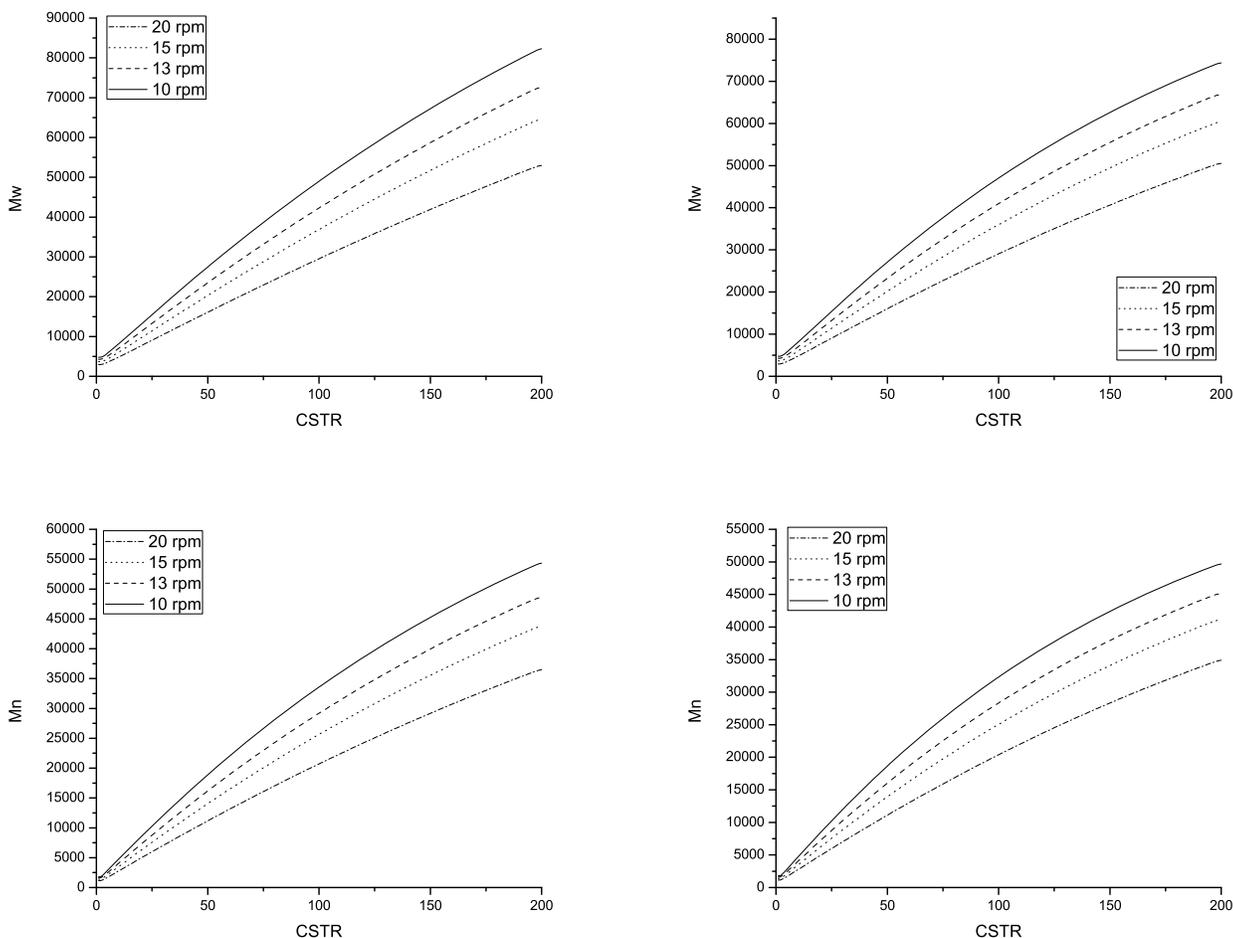


Figura 3.4: Efecto de las rpm en el  $M_w$  y  $M_n$  para Mo/Io=1330 (izq.) y 665 (der.).

En las figura 3.4 se puede observar que los pesos moleculares promedio  $M_w$  y  $M_n$  aumentan cuando se disminuyen las revoluciones por minuto. Este comportamiento era el esperado, debido a que a menores revoluciones por minuto el tiempo de residencia es mayor. No se aprecia ningún efecto significativo al cambiar la relación de Mo/Io, pero si vemos nuevamente la figura 3.3, notamos que en la primera etapa de la reacción las curvas correspondientes a los dos valores de Mo/Io son prácticamente iguales y se separan conforme avanza la reacción.

En la figura 3.5 se muestra el efecto de las rpm en el índice de polidispersidad (IP), que es la relación de  $M_w/M_n$ , el cual indica que tan cerrada es la distribución de los pesos moleculares. Como se puede observar en la figura 3.5, únicamente se

consideran los resultados para 10 y 15 rpm, ya que es donde más avance tiene la reacción. En los primeros CSTRs tiene un valor superior a 2, pero conforme avanza a lo largo del extrusor se aproxima a un valor de 1.6 para ambas relaciones de  $M_o/I_o$ . Cabe mencionar que este valor es muy cercano al experimental reportado por Stolt y Sondergard [69].

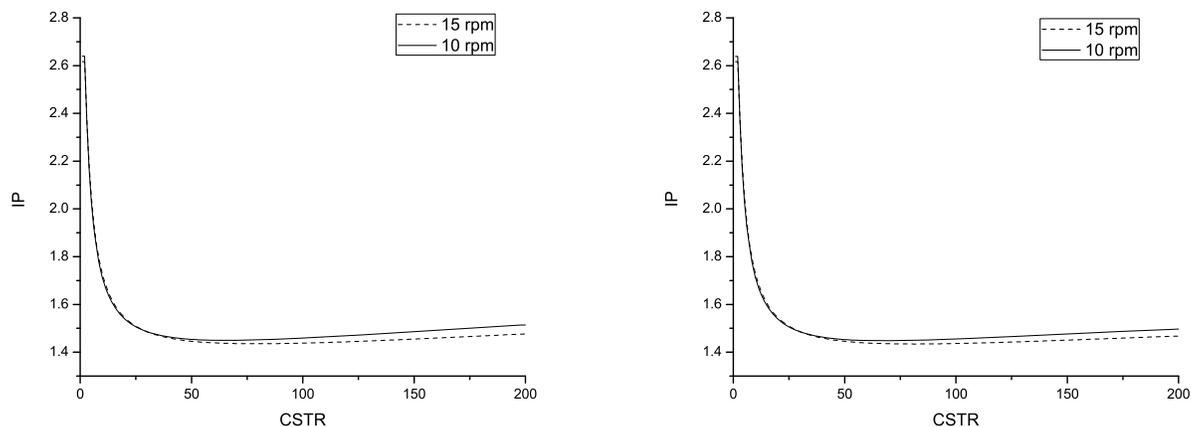


Figura 3.5: Índice de Polidispersidad para diferentes relaciones de  $M_o/I_o=1330$  (izq.) y 665 (der.).

El efecto de las rpm en la conversión y el consumo de iniciador se muestran en la figura 3.6. Al igual que en los casos anteriores, al disminuir la velocidad de giro de los husillos se tiene un mayor tiempo de residencia, hay una mayor conversión, y el iniciador se consume más rápido. El efecto de las rpm en la presión y la viscosidad se muestran en la figura 3.7. Como se puede ver, a mayores rpm se tiene una mayor presión. Esto se debe que aumenta el flujo volumétrico generando una mayor presión a lo largo del extrusor. En el caso de la viscosidad, a mayores revoluciones disminuye la viscosidad. Como se utiliza la ecuación de Mark-Houwink (la cual está en función del peso molecular), éste disminuye al aumentar las rpm. Por otro lado, Fang y Hanna [24] reportan que el PLA tiene un comportamiento pseudoplástico, lo cual también se puede observar en la figura 3.7. Como no se cuenta con datos experimentales para este sistema reactivo, nos basamos en el efecto neto que reportan Jacobsen et al. [35], y en la teoría. En el caso de Jacobsen et al. [35], como ya se mencionó en las secciones previas, los autores utilizaron extrusión reactiva para el procesamiento de PLA en un extrusor corrotarorio y octoato de estaño como catalizador con una abase de Lewis. Todos los resultados concuerdan cualitativamente con los reportados por Jacobsen et al. [35].

De acuerdo a la cinética utilizada en este trabajo, el tiempo necesario para tener una alta conversión y altos pesos moleculares es de aproximadamente 120 minutos, tomando como referencia la figura 3.2. Cabe mencionar que después de este periodo,

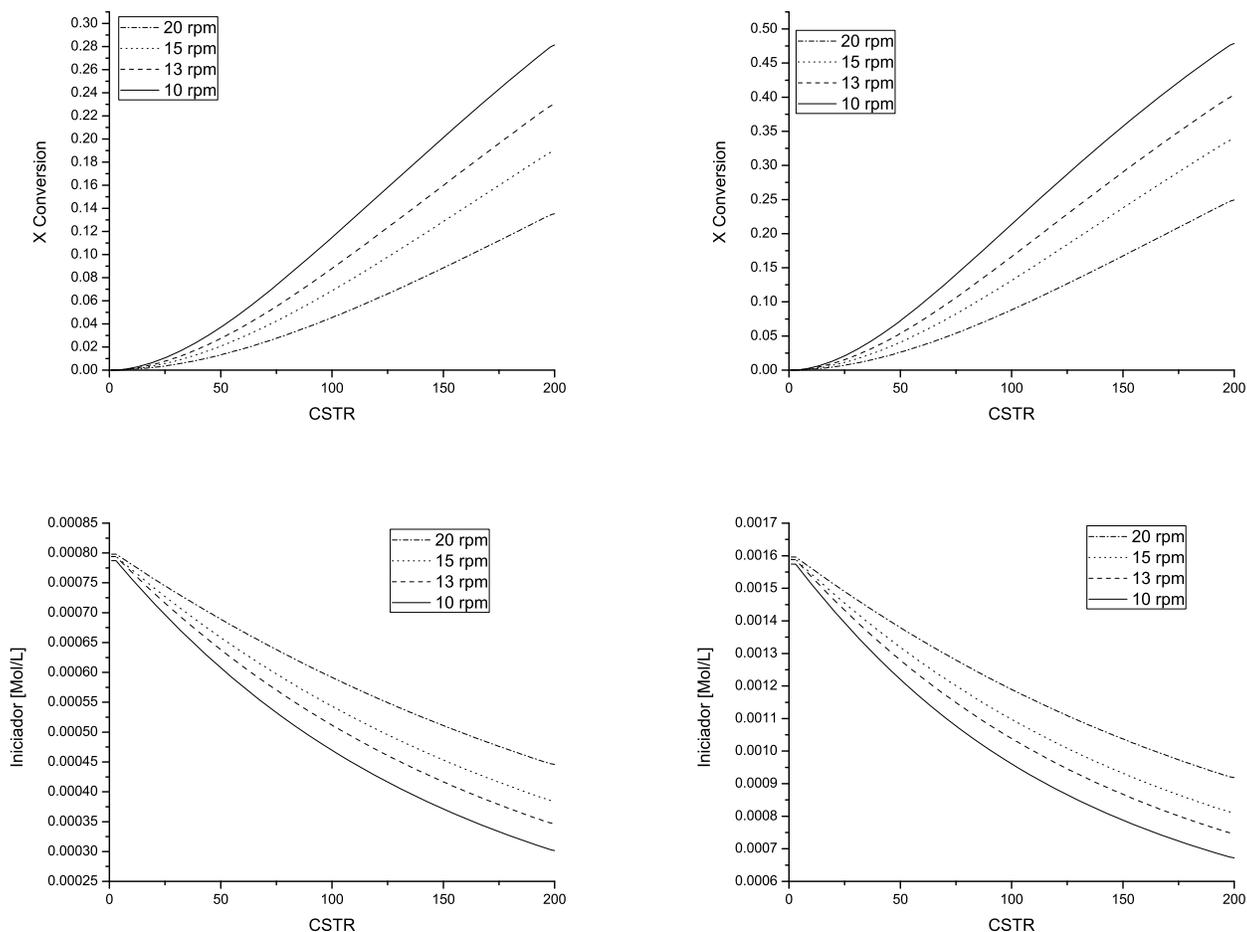


Figura 3.6: Efecto de las rpm en la conversión (superior) y el consumo de iniciador (inferior) para  $Mo/I_o=1330$  (izq.) y  $665$  (der.).

los cambios son mínimos. Para este trabajo se toma como referencia nuevamente la figura 3.2, donde reportan la evolución del  $M_w$  para un intervalo de tres horas. Para poder cubrir este tiempo en el extrusor se necesita trabajar con 700 CSTRs o cámaras, lo que significa tener un equipo con recirculación para cubrir las necesidades del proceso o tener más de un equipo. Es importante mencionar que el proceso de extrusión reactiva es relativamente rápido, por lo que se necesita una cinética de reacción rápida. Para este caso, el problema es que no se encontraron datos de constantes cinéticas en función de la temperatura o para otros catalizadores como el octoacto de estaño utilizado por Jacobsen et al. [35].

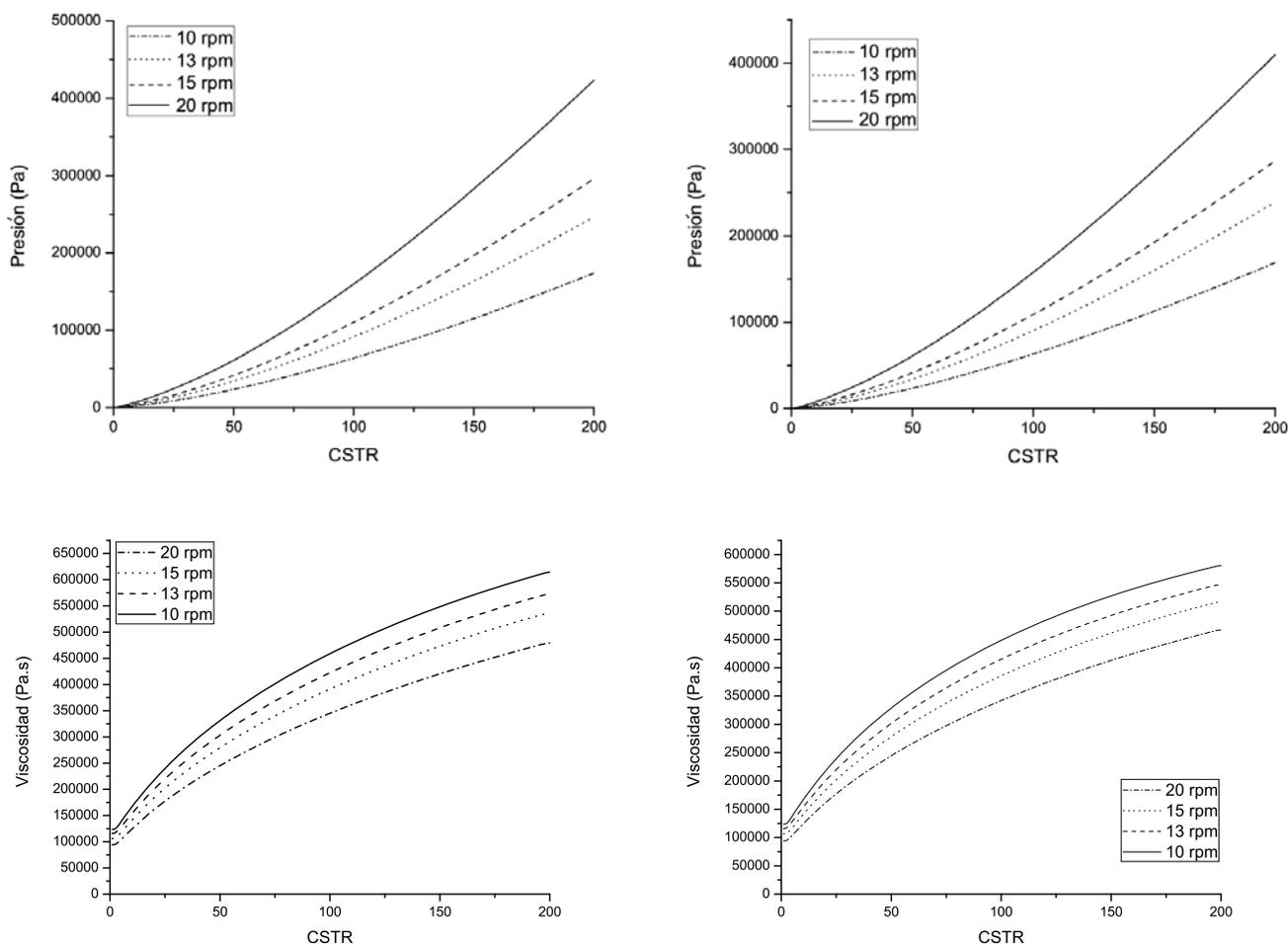


Figura 3.7: Efecto de las rpm en la presión (superior) y la viscosidad (inferior) para  $M_o/I_o=1330$ (izq.) y 665 (der.).

### 3.8. Predicciones para 700 CSTRs

De acuerdo al esquema cinético y al tiempo de reacción necesario para obtener mayores conversiones y pesos moleculares se necesitaron 700 CSTRs. Este número se calculó con el volumen total del extrusor entre el flujo, que es un estimado del tiempo de residencia global en el extrusor. Primero comparamos nuevamente los resultados de la evolución del  $M_w$  para 700 CSTRs con los reportados por Metha et.al. [48], incluyendo otro valor de  $M_o/I_o= 2000$  mostrados en la figura 3.8. Como se observa, se alcanzan altos pesos moleculares y para el caso de  $M_o/I_o= 665$ , éste llega a un valor constante, por lo que el proceso se podría detener aproximadamente en la mitad del tiempo. En los otros dos casos todavía hay un incremento de  $M_w$ .

Los resultados para la evolución del  $M_n$  y del IP se muestran en la figura 3.9, en donde también se ve el incremento del  $M_n$  a lo largo del extrusor, destacando que a mayores relaciones de  $M_o/I_o$  se obtienen mayores pesos moleculares  $M_w$  y  $M_n$ .

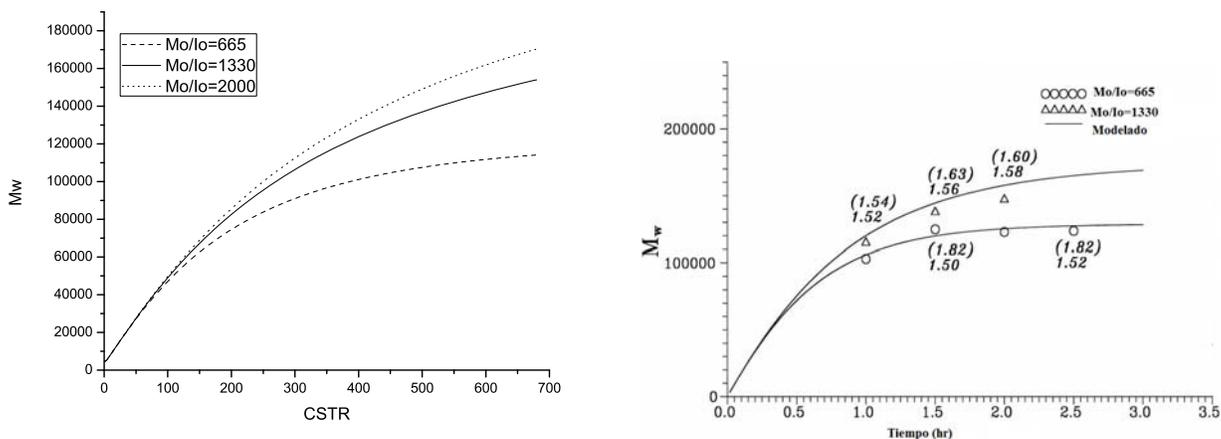


Figura 3.8:  $M_w$  para diferentes relaciones de  $M_o/I_o=2000$ , 1330 y 665, comparado con los resultados Metha et. al. [48].

Respecto al índice de polidispersidad también hay un aumento, lo que significa que se están generando mayor  $M_w$  pero la curva de la distribución de pesos moleculares se hace más ancha.

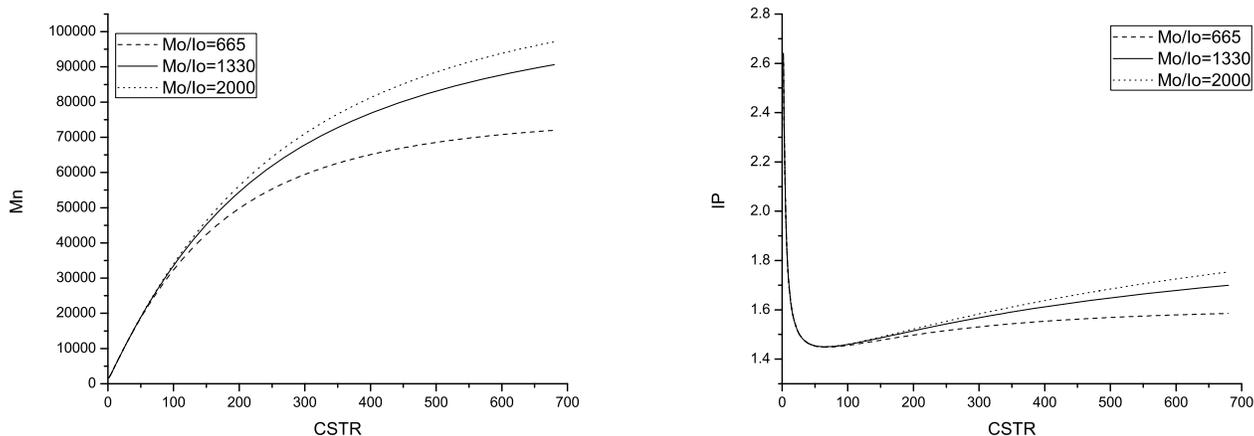


Figura 3.9: Peso molecular  $M_n$  e índice de polidispersidad para diferentes relaciones de  $M_o/I_o=2000$ , 1330 y 665, a 10 rpm.

### 3.8.1. Efecto de la relación $M_o/I_o$

En esta sección se analiza el efecto de la relación  $M_o/I_o$  en la conversión, el consumo de iniciador, viscosidad y presión. Como se muestra en la figura 3.10, a mayores relaciones de  $M_o/I_o$  se obtienen menores conversiones, el consumo de iniciador también es lento y esto ayuda a que en la etapa de propagación se obtengan mayores  $M_w$ .

Esto es importante, ya que si se busca aumentar el  $M_w$  en este proceso una variable que influye decisivamente es la relación de Mo/Io, además de que investigadores se enfoquen en el desarrollo de mejores catalizadores.

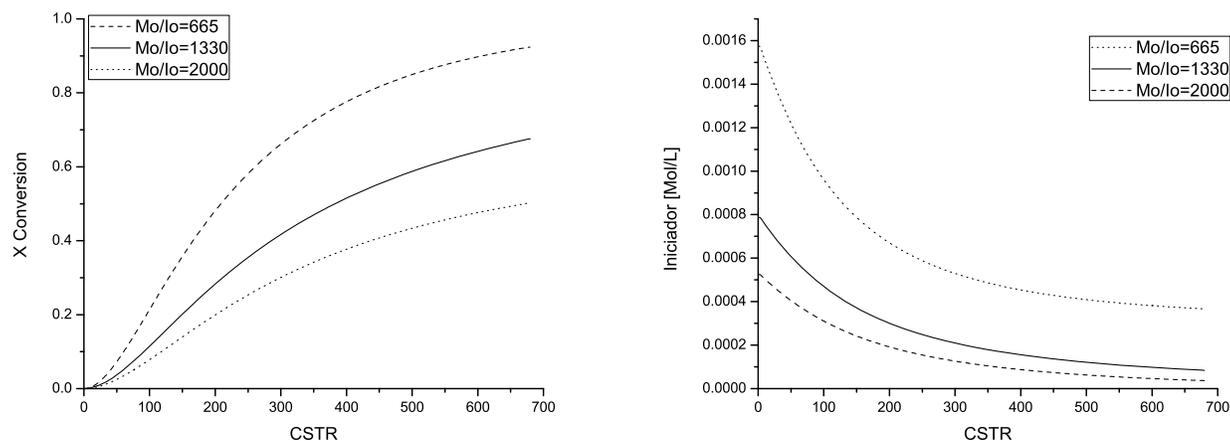


Figura 3.10: Efecto del Mo/Io en la conversión y el consumo de iniciador.

La influencia de Mo/Io en el cambio de la viscosidad y de la presión a lo largo del extrusor se muestra en la figura 3.11. Como era de esperarse, al aumentar la relación Mo/Io se tiene conversión y un incremento en los pesos moleculares. También hay un incremento en la viscosidad, ya que es una relación directa del peso molecular y se genera también una mayor presión.

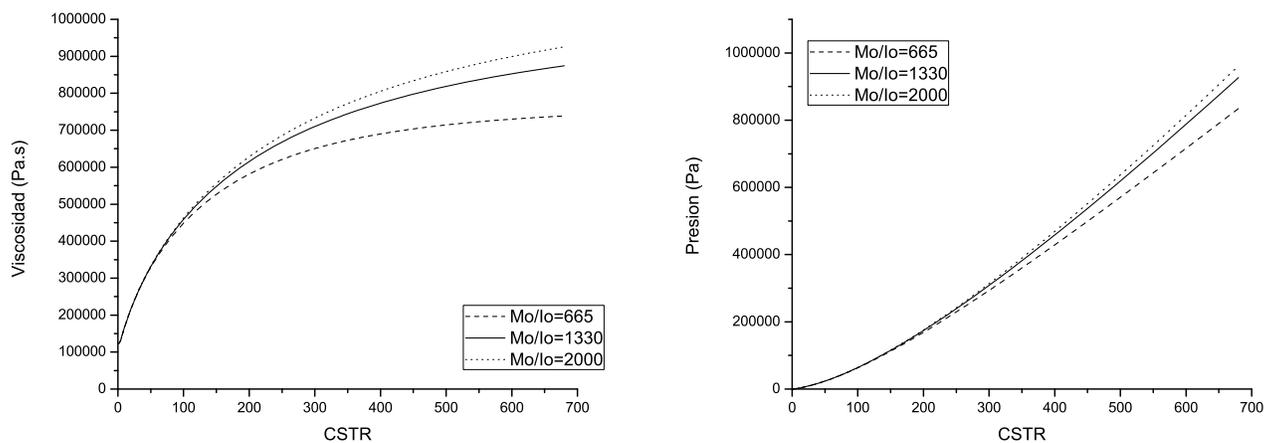


Figura 3.11: Efecto de Mo/Io en la viscosidad y la presión.

### 3.8.2. Efecto de las constantes cinéticas

Finalmente, analizamos el efecto de las constantes cinéticas individualmente en la polimerización del PLA. Esto lo hacemos así, ya que únicamente se encontró una referencia con los valores de las tres constantes cinéticas a 190°C para las etapas de iniciación  $k_i$ , propagación  $k_p$  y terminación  $k_t$ . Todo esto con el fin de tener una idea del efecto que tiene una variable tan importante como lo es la temperatura, ya que de acuerdo a la literatura el incremento de la temperatura incrementa la rapidez de polimerización [52]. Se toman los valores reportados por Metha et.al. [48], para las tres constantes cinéticas. A estos valores se les incrementa y disminuye en 10% del valor original. En la figura 3.12 se muestra el efecto de la  $k_i$  y de la  $k_t$  en el  $M_w$ . Como se observa, no tiene ningún efecto significativo el incrementar o disminuir la  $k_i$ . En el caso de  $k_t$  se observa que al incrementar el valor disminuye el  $M_w$ , lo que era de esperarse ya que se trunca el crecimiento de las cadenas a un tiempo más corto, y caso contrario para cuando se disminuye, en ambos casos el efecto en el  $M_w$  es pequeño. La  $k_p$  es la constante cinética que tiene el mayor efecto sobre el  $M_w$ , además de ser favorable, ya que al incrementar ésta su valor, aumenta significativamente el  $M_w$ , como se muestra en la figura 3.13.

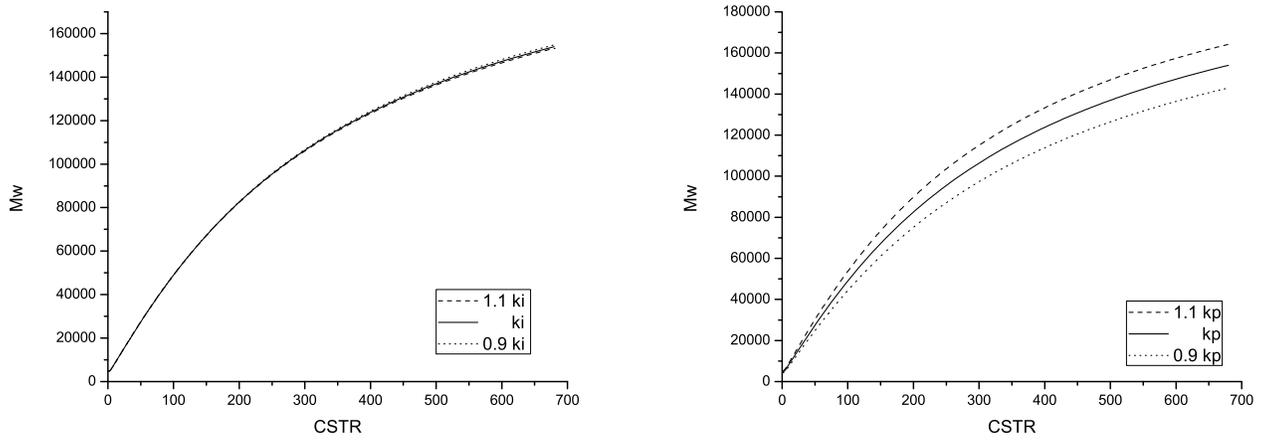


Figura 3.12: Efecto de las constantes cinéticas  $k_i$  y  $k_t$  en el  $M_w$

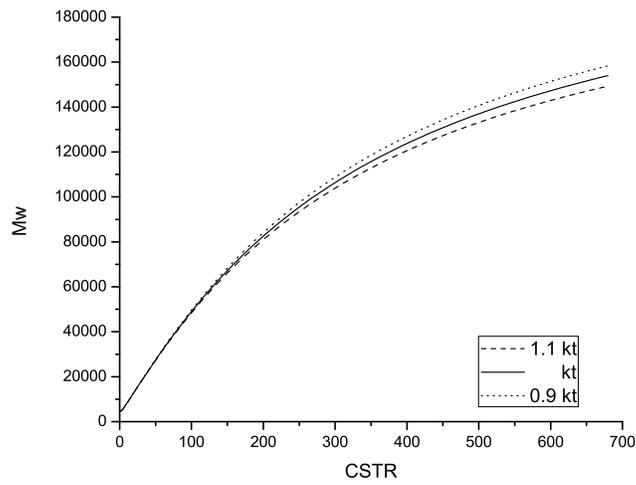


Figura 3.13: Efecto de la constante cinética  $k_p$  en el  $M_w$

# Capítulo 4

## Biocombustibles

### 4.1. Biomasa

El término biomasa del griego Bio: Vida + masa, se refiere a la materia orgánica no fósil y materia orgánica biodegradable que procede de plantas, animales y microorganismos que son derivados de fuentes biológicas. Esto incluye a los productos, subproductos, residuos y desechos de la agricultura, así como las fracciones orgánicas no fosilizadas y residuos sólidos municipales. También incluye los gases y líquidos recuperados de la descomposición de material orgánico no fosilizado. La biomasa es comúnmente reconocida como una energía renovable de vital importancia y que es producida por las plantas verdes que convierten la luz solar en materia vegetal a través de la fotosíntesis [19].

#### 4.1.1. Principales componentes de la Biomasa

Los componentes de la biomasa incluyen la celulosa, hemicelulosa, lignina, extractivos, lípidos, proteínas, azúcares simples, almidones, agua, hidrocarburos, y otros compuestos.

#### 4.1.2. Materiales lignocelulósicos

La lignocelulósica es el material más abundante de nuestro planeta, se compone de celulosa, hemicelulosa y lignina, cuyas proporciones en las plantas varían de la siguiente manera: 20-55 % de celulosa, 16-85 % de hemicelulosa y de 15-40 % de lignina [30]. La celulosa es un polímero formado por microfibrillas cristalinas insolubles que son muy resistentes a la hidrólisis enzimática y que esta formada por subunidades de glucosa [44]. Por otra parte, la hemicelulosa está compuesta de polímeros de pentosas y hexosas [8], principalmente xilosa, manosa, glucosa, galactosa, arabinosa y otros azúcares [30]. En cuanto a la lignina, este es un polímero difícil de degradar y protege a la celulosa y hemicelulosa de la hidrólisis enzimática, por lo que se considera un compuesto recalcitrante [32, 10].

## Ciclo de Carbono, fotosíntesis, y pasos principales en la tecnología de biomasa.

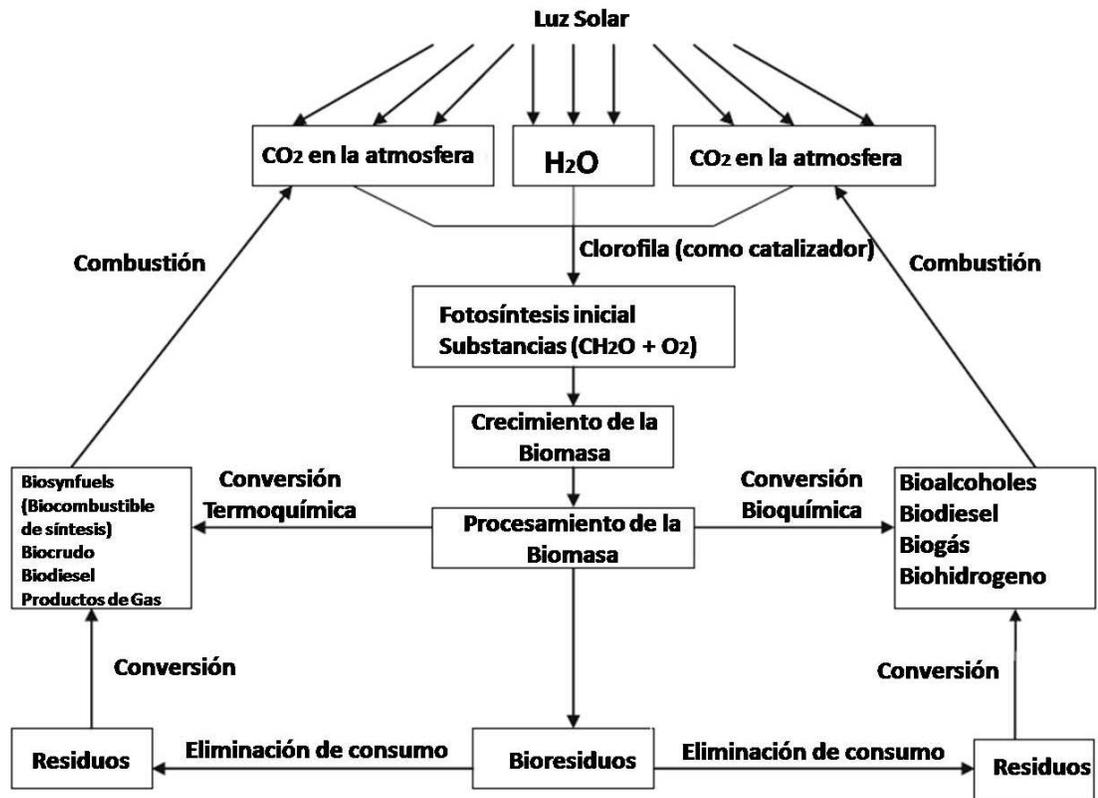


Figura 4.1: Proceso de fotosíntesis.

Múltiples autores [44, 8, 32, 81] coinciden en que los materiales lignocelulósicos tienen un enorme potencial dado su bajo costo y abundancia. Mencionan que la tendencia es lograr un bioproceso consolidado (CBP por sus siglas en inglés) en el cual acontezca conjuntamente la producción de enzimas celulolíticas, la hidrólisis de biomasa y la fermentación de los azúcares resultantes en productos deseados, todo en un solo paso.

### 4.1.3. Biocombustibles

La definición más sencilla de combustible es: "cuerpo sólido, líquido o gaseoso capaz de arder". A nivel popular, se entiende como combustible a toda materia que mezclada con el oxígeno produce una reacción (de combustión) que desprende energía calorífica, un combustible es un almacén de energía química.

Los **biocombustibles** se refieren específicamente a los combustibles que han sido obtenidos a partir de la biomasa, es decir tienen su origen biológico pero de biomasa que no se ha fosilizado. Observemos que si no se añade "no se han fosilizado", entonces el petróleo, los carbones minerales (hulla, lignitos, turba y antracitas, y

el gas natural serían considerados biocombustibles, ya que su origen también es biológico; pero han sido fosilizados hace cientos de miles de años). Se puede decir que el origen de los biocombustibles es la energía solar que es almacenada por algunos seres vivos en forma de energía química. Los biocombustibles se han usado desde siempre, normalmente en forma de leña. Ahora se busca aplicar tecnologías que sean rentables para poder transformar la biomasa en biocombustibles que puedan ser aprovechados de mejor forma [13]. Los alcoholes que pueden ser utilizados para combustibles de motor son el metanol, el etanol, propanol y el butanol. Sin embargo, sólo el metanol y etanol son técnica y económicamente adecuados como combustibles para motores de combustión interna [19].

#### **4.1.4. Bioetanol**

El bioetanol es un alcohol etílico, su fórmula química es  $C_2H_5OH$  o  $EtOH$ , es el más popular actualmente y tiene una larga historia de su uso. Se puede producir de diferentes materias primas de biomasa y es un combustible renovable y ecológico. Numerosos estudios para su obtención se han llevado a cabo la tabla 4.1, nos muestra los estudios más recientes e importantes.

#### **4.1.5. Obtención de etanol a partir de biomasa lignocelulósica**

Es importante el uso de la biomasa lignocelulósica, como materia prima para la producción de etanol. En general, los posibles materiales lignocelulósicos para la producción de etanol combustible pueden ser divididos en seis grupos principales y que se encuentran en la tabla 4.3. La composición de la mayoría de estos materiales los podemos encontrar en otros artículos [65]. En nuestro país, una buena opción sería el bagazo de agave, ya que la producción de tequila es una industria creciente [28]. Sin embargo, esto genera muchos residuos que no tienen un proceso definitivo y económicamente atractivo para disponer de ellos, por lo que usarlo para obtener productos de valor agregado por bioconversión como etanol y ácido láctico resulta interesante.

El principal problema de la lignocelulosa, es su composición. En la figura 4.2 observamos su compleja composición.

Los principales pasos para la conversión de la biomasa lignocelulósica a etanol son los siguientes: Pretratamiento de la biomasa, hidrólisis de la celulosa, fermentación de hexosas, separación y tratamiento de afluentes.

#### **4.1.6. Pretratamiento**

El reto principal del procesamiento de la biomasa lignocelulósica es el pretratamiento de las materias primas. El pretratamiento debe eliminar la lignina y la hemicelulosa, reducir la cristalinidad de la celulosa y aumentar la porosidad de los materiales.

Autor	Descripción del modelo	Comentarios	Referencia
Naser y Fournier, 1998.	Modelo matemático de un fermentador de fibra hueca, para calcular los balances de masa y energía, con buenos resultados pero con la fibra hueca muy cara.	Simularon con el paquete comercial CHEMCAD.	[51]
Maia y Nelson, 1993.	Modelo matemático de un sedimentador gravitacional, que pretende describir el reciclaje de células para un biorreactor de fermentación continua.	El modelo propuesto y resultados experimentales son parecidos, es de gran interés industrial debido a su simplicidad operativa.	[46]
Philippidis, 1993.	<b>Modelo de SSF usando un mecanismo de inhibición competitiva y no competitiva.</b>	<b>Los resultados los analizan en base a la hidrólisis enzimática.</b>	[56]
Pascal, 1995.	Desarrolló una simulación de la fermentación, y se aplicó a una planta ya existente, dando un valioso conocimiento para optimizar el proceso, siendo validado el modelo en diferentes mediciones realizadas en la planta .	Se utilizaron simuladores químicos existentes.	[57]
Polakovic y Mandenius, 1995.	Realizaron una simulación a partir de soluciones diluidas de azúcar y proponen mejorar el rendimiento adicionando una segunda corriente concentrada de azúcar.	Simularon en SpeedUp.	[58]
South, 1995.	Modelo cinético de SSF continuo de biomasa de madera a etanol, toma en cuenta tres parámetros importantes, conversión de celulosa, formación y desaparición de celobiosa y glucosa.	Usa un modelo tipo Langmuir para la adsorción de celulasas.	[70]
Philippidis y Hatzis, 1997	<b>Modelo matemático para el proceso de SSF usando celulasas comerciales y S. Cerevisiae, para fermentación por lotes y de modo continuo.</b>	<b>Incluye en su modelo un término exponencial de decaimiento que describe la velocidad de la hidrólisis.</b>	[59]
Montesinos y Navarro, 2000.	Modelo que describe el proceso de producción de etanol del almidón de trigo de harina en un proceso de SSF.	No incluyen en su modelo las expresiones para la formación de la celulosa.	[50]
Leksawasdi, 2001.	Realizó un modelo que considera los 3 factores más importantes para analizar durante la cofermentación de la glucosa.		[41]
Kadam, 2004.	Modelo cinético para describir la hidrólisis enzimática para biomasa lignocelulosa de rastrojo de maíz, usando modelo tipo Langmuir.	Considero los azucares presentes en el hidrolizado de biomasa, incluyendo la de xilosa.	[37]
Hamelinck, 2004.	Evaluó las técnicas de las tecnologías de fermentación de hidrólisis para producir etanol a partir de biomasa lignocelulosa, a corto, mediano y largo plazo.	Utiliza Aspen Plus y Excel.	[29]
Nauman, 2008.	Evaluó un modelo para un reactor batch, a partir de glucosa, con S. Cerevisiae como levadura.	Los gráficos de sus resultados están etiquetados al revés.	[12]

Tabla 4.1: Simulación de procesos de obtención de bioetanol [15].

Composición del bagazo de agave tequilero	
Análisis	Valor
Humedad (%)	71
pH	5.4
Materia orgánica (% Base seca)	91.2
Cenizas (% Base seca)	8.8
Carbono orgánico total (%Base seca)	50.6
Nitrogeno total (% Base seca)	0.53
Relacion C:N	95.5
Fibra detergente neutra (% Base seca)	58.8
Fibra detergente ácida (% Base seca)	46.7
Hemicelulosa (% Base seca)	12.1
Celulosa (% Base seca)	41.9
Lignina (%Base seca)	7.2

Tabla 4.2: Composición del bagazo de agave [33].

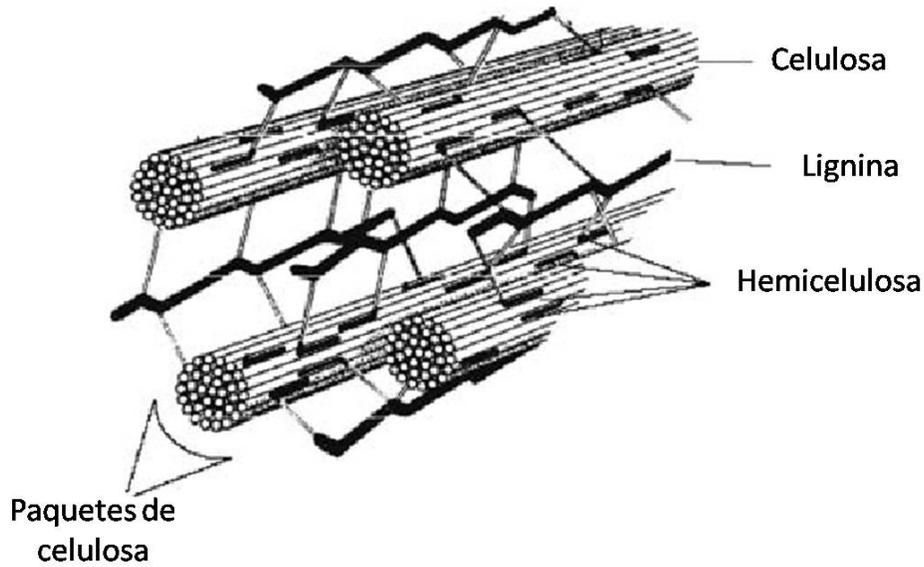


Figura 4.2: Esquema de la composición de la lignocelulosa [3].

Además el pretratamiento debe mejorar la formación de azúcares, y evitar la formación de inhibidores posteriores a la hidrólisis en el proceso de fermentación. Un pretratamiento eficaz debe reunir otras características como bajo consumo energético, bajos costes de inversión, utilización de reactivos baratos y fácilmente recuperables y debe ser aplicable a diversos sustratos [23]. El rendimiento de la hidrólisis de la celulosa es inferior al 20 % cuando el tratamiento previo no se realiza, mientras que después del pretratamiento supera el 90 % de los rendimientos teóricos [16].

La tabla 4.4 nos muestra los principales métodos de pretratamientos.

Materias primas mas usadas para la producción de bioetanol.			
	GRUPOS	MATERIAS PRIMAS.	COMENTARIOS.
<b>Cultivos Energéticos</b>	De azucares	Jugo de caña de azúcar	Materia prima más usada en el mundo, tecnología madura.
		Melaza de caña de azúcar.	Costo competitivo.
		Melaza de remolacha	
	De almidón	Maíz.	Se obtienen co-productos que pueden ser comercializarlos pero compite con la producción de alimentos.
		Trigo	Concentraciones de etanol más elevadas y disminuye su costo de producción.
		Yuca.	Alta disponibilidad en zonas tropicales, se utiliza el tubérculo de la yuca y la totalidad del almidón es extraído.
	Centeno	Con un pretratamiento aumenta su productividad.	
	Cebada, Avena. Sorgo dulce.	Granos con alto contenido de almidón que son tolerantes a la sequía, su tallo y el bagazo pueden usarse como residuos lignocelulósicos.	
<b>Biomasa Lignocelulosa</b>	Residuos de cosecha.	Bagazo de caña, rastrojo de maíz, paja de trigo y arroz, Cascara de arroz, paja de cebada.	Mayor grado de complejidad en su proceso de transformación a etanol.
		Bagazo de sorgo dulce.	Complicado proceso de degradación.
		Huesos y pulpa de aceituna.	Tecnología en desarrollo.
	Residuos de madera.	Alamo.	
	Residuos de coníferas.	Pino, abeto.	
	Residuos de celulosa.	Papel prensa, papel de residuos de oficina.	
	Biomasa herbácea.	Heno de alfalfa, caña de alpiste, bermuda costera.	
Residuos solidos urbanos	Materia orgánica, papel, carton, aguas residuales.		

Tabla 4.3: Materias primas para la obtención de bioetanol [16].

Métodos	Procedimientos	Comentarios	Materiales pretratado	Referencias
<b>Métodos físicos</b>				
Trituración mecánica.	Astillado, trituración, molienda.	Se han usado molino de bolas vibratorias, cuchillo o molino de martillos.	Madera, alfalfa, rastrojo de maíz, bagazo de caña, desechos forestales.	Alvo et.al. [2], papatheofanous et.al., [55], Sun et. al. [65].
Pirólisis	T>300°C, seguido refrigeración y condensación.	Se forman productos volátiles, se lleva a cabo en el vacío.	Desperdicios de algodón, residuos de maíz.	Khiyami et. al.[38], Yu et. al. [91], Sun et. al. [65].
<b>Métodos físicos-químicos.</b>				
Explosión de vapor.		Vapor saturado a 160-290°C, P=0,69-4,85 Mpa durante varios segundos o minutos seguido de descompresión a una atm., de presión.	Soporta altas cargas de sólidos recuperación de xilosa de 45-65 %, destruye parte de la fracción de xilano.	Ballesteros et.al. [5], Ballesteros et. al. [6], Ballesteros et. al. [7], Sun et. al. [65], Shevchenko et. al. [64].
Agua líquida caliente.(LHW)	Agua caliente a P>5Mpa, T=170-230°C, 1-46 min; carga de sólidos ;20 %.	Baja formación de inhibidores, celulosa conversión >90 %	Bagazo, rastrojo de maíz, pulpa de aceituna, fibra de alfalfa.	Ballesteros et. al. [6], Ogier et. al. [53].
Explosión con vapor de amoníaco.	90°C,30minutos, P=1.12-1.36Mpa, 1-2kg amoníaco/kg biomasa seca.	Recuperación de amoníaco necesaria, no hay formación de inhibidores.	Viruta de madera, bagazo, paja de trigo y cebada, residuos de arroz.	Dale et. al. [18], Lynd et.al. [44].
Explosión con CO2	4kg CO2/kg fibra, P=5,62 Mpa.	no hay formación de inhibidores.	Bagazo, alfalfa, papel reciclado.	Sun et. al. [65].
<b>Métodos químicos.</b>				
Tratamiento con ozono	Ozono a presión y temperatura amb.	no hay formación de inhibidores, lignina degradada.	Alamo, cacahuete, pino, paja de trigo y algodón.	Sun et. al. [65].
Hidrólisis con ácido diluido.	0,75-5 % de H2SO4 HCL o HNO3, 1Mpa proceso continuo para baja carga de sólidos(5-10 % en peso de sustrato seco/mezcla)T=160-200°C.	La lignina no se solubiliza si no que se redistribuye, 80-100 % de la hemicelulosa es hidrolizada.	Madera de alamo, bagazo, rastrojo de maíz, paja de trigo y centeno, cascara de arroz.	Hamelinck et. al. [29], Rodríguez-Chong et.al. [63].

#### 4.1.7. Hidrólisis

Posterior al pretratamiento, y antes que los materiales lignocelulósicos puedan ser fermentados, la celulosa liberada es degradada a glucosa (sacarificación) mediante el empleo de catalizadores ácidos o enzimas.

Actualmente para hidrolizar la celulosa el método más usado es con enzimas microbianas celulolíticas [92]. Debido a las altas temperaturas de algunos pretratamientos, los azúcares originados en la hidrólisis, se degradan originando compuestos que pueden inhibir la fermentación subsiguiente [67].

Métodos	Procedimientos	Comentarios	Materiales pretratados	Referencias
Hidrólisis con ácido concentrado.	NaOH diluido,24h 60°C;Ca(OH)2,4h, 120°C; pueden complementarse con la adición de H2O2 (0.5-2.15 vol.%)a baja temp. (35°C)	Costos de reactor es más bajo comparado con el pretratamiento con ácido, baja formación de inhibidores.	Bagazo,rastrojo de maíz, paja de bajo contenido de lignina.	Cuzens et. al. [17], Teixeira et. al. [76], Teixeira et. al. [77].
Delignificación oxidativa.	Peróxido y 2 % de H2O2, 20°C,8h.	50 % de solubilización de lignina.	Bagazo	Sun et. al. [65].
Oxidación húmeda	195°C,15 min,195 Mpa de presión de oxígeno,agua y pequeñas cant., de Na2CO3 o H2SO adicionado	Se forma inhibidor, se degrada la lignina.	rastrojo de maíz, paja de trigo.	Bjerre et. al. [9], Varga et. al. [82].
Procesos con órgano zolventes.	Solventes org., (metanol, etanol, acetona)o su mezcla con 1 % de H2SO4 o HCL; 185-198 % °C,30-60 min,pH=2.0-3.4	Recuperación de solvente necesaria, solubilizacion casi total de la lignina.	Madera de alamo, mezcla de coníferas (abeto,pino, douglas).	Lynd et. al. [44], Pan et. al. [60], Rezzoug et. al. [62].
<b>Métodos biológicos.</b>				
Pretratamiento fúngico.	Hongos de la podredumbre blanca marron o suave.	Hongos de la podredumbre blanca degradan lignina y celulosa, hongos de la podredumbre marron degrada la celulosa.	Rastrojo de maíz.	Sun et. al. [65], Tengerdy et.al. [78].
Pretratamiento con biórganosolventes	Ceriporiopsis subvermispora para 2-8 semanas de etanolisis a 140-200°C para 2h.	Hongos descomponen la lignina, pretratamiento biológico ahorra 15 % de energía.	Madera de haya.	Itoh et.al. [34].

Tabla 4.4: Métodos de pretratamiento de biomasa lignocelulósica [16].

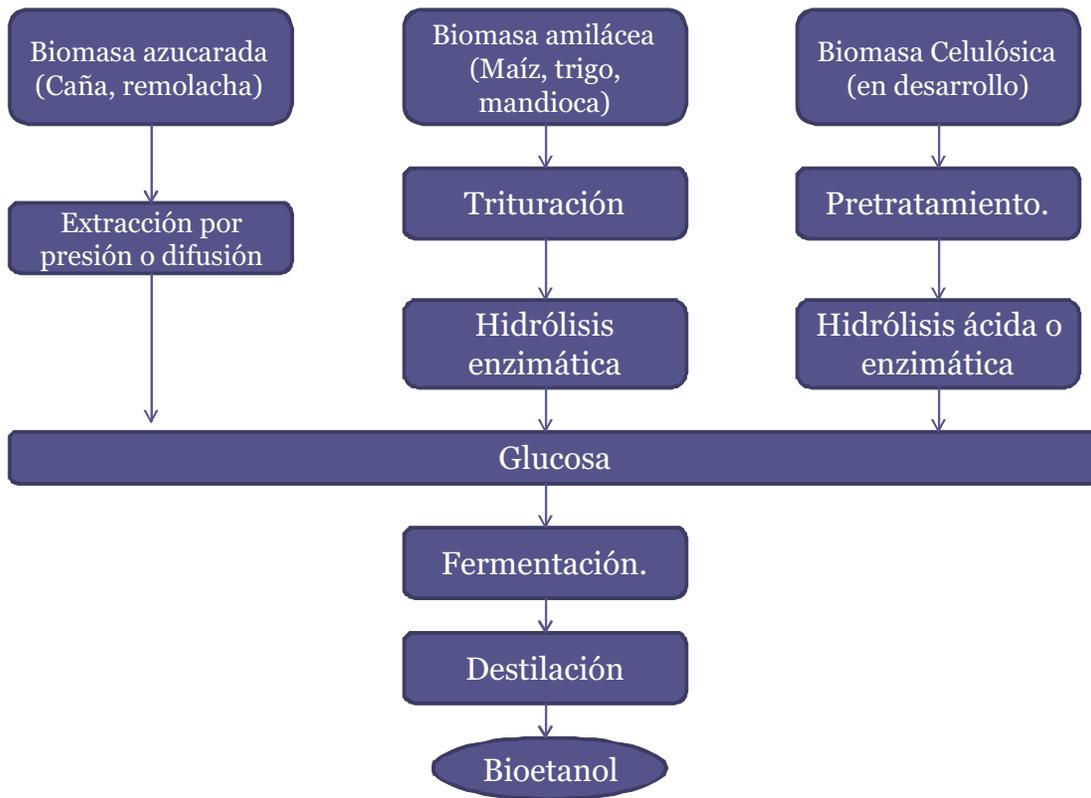


Figura 4.3: Rutas tecnológicas para la producción de bioetanol [47].

#### 4.1.8. Fermentación

Dos configuraciones se pueden emplear para la fermentación de los hidrolizados de biomasa: hidrólisis y fermentación por separado (SHF) y sacarificación y fermentación simultánea (SSF). En la SSF, la hidrólisis y la fermentación se realizan al mismo tiempo. Este proceso muestra mayor rendimiento de etanol y menor consumo energético que la SHF [16].

## 4.2. Ecuaciones Cinéticas

Los cultivos energéticos tienen la desventaja de competir en su uso como alimento [4]. Para la caña, se considera una producción de 80 toneladas de caña por hectárea, una productividad de 85 litros de bioetanol por tonelada de caña procesada, y la utilización del 30 % del bagazo disponible, además de la mitad de la paja transformada en bioetanol a razón de 400 litros por tonelada de biomasa celulósica seca [47]. En la figura 4.3 se muestran las rutas tecnológicas que son utilizadas para la producción de bioetanol con los diversos tipos de materias primas.

El modelo presentado por Neuman [12], describe la velocidad de crecimiento celular, la rapidez a la que el sustrato se consume y la rapidez a la que se generan los productos en este caso bioetanol, basados en la cinética de Michaelis Menten (Apéndice

A). Es un primer modelo sencillo que parte de la glucosa y posteriormente la etapa fermentativa para obtener bioetanol, en este caso el utilizar el extrusor como un biorreactor. Basados en la cinética de Michaelis Menten(Apéndice A).

### 4.2.1. Crecimiento celular

Las células se producen por una variedad de rutas. Para realizar una transformación del sustrato, ellas mismas pueden ser el producto deseado como es el caso de levadura, o también penicilina. La mezcla de nutrientes que necesita la célula para su crecimiento debe incluir una fuente de carbono, que normalmente es un azúcar como la glucosa, y fuentes de nitrógeno, fósforo y potasio, entre otros elementos. La carga inicial de células se llama inóculo. Las células se miden en peso seco por unidad de volumen,  $X$ . Supongamos que hay una limitación de nutrientes,  $S$ , y que todos los otros nutrientes se encuentran disponibles en exceso. El modelo de crecimiento es:

$$\mathfrak{R}_X = \mu X = \mu_{max} X \left[ \frac{s}{K_s + s} \right] X \quad (4.2.1)$$

donde  $\mu$  es la rapidez de crecimiento de la masa celular y sus unidades son gramos por litro por hora para  $\mathfrak{R}_X$ , el recíproco de horas para  $\mu$  y  $\mu_{max}$ , y gramos por litro para  $s$ ,  $X$ , y  $K_s$ .

Cualquier sustancia presente en gran exceso puede inhibir el crecimiento e incluso causar la degeneración de la reacción. Los productos suelen ser tóxicos para el organismo que las produce. Así, un lote de fermentación puede ser limitado por la acumulación de productos, o por el agotamiento del sustrato o su concentración excesiva. Un modelo simple para el crecimiento en presencia de un inhibidor es:

$$\mathfrak{R}_X = \mu_{max} X \left[ \frac{s}{K_s + s} \right] \left[ 1 - \frac{p}{p_{max}} \right]^m \quad (4.2.2)$$

donde  $p$  es la concentración del material que inhibe,  $p_{max}$  es el valor de  $p$  en el que se detiene el crecimiento y  $m$  es una constante empírica.

### 4.2.2. Consumo de sustrato

El consumo de sustrato y la generación de productos se pueden escribir utilizando coeficientes de rendimiento. Los rendimientos se basan en la cantidad de sustrato consumido. Por lo tanto,  $Y_{P/S}$  denota la masa de producto producido por masa de sustrato consumido y  $Y_{X/S}$  es la masa seca de células producidas por masa de sustrato consumido. Un modelo conveniente para describir el consumo de sustrato es dividirlo entre el consumo asociado con el crecimiento de nuevas células y el consumo que es requerido para el mantenimiento de las células ya existentes.

$$\mathfrak{R}_s = -\frac{\mathfrak{R}_x}{Y_{X/S}} - M_s X \quad (4.2.3)$$

donde  $M_s X$  es el coeficiente de mantenimiento para sustrato S. Sus unidades son gramos de sustrato por gramo de células secas por horas.

### 4.2.3. Generación de productos

La mayor parte del carbono en una fermentación se convierte en masa celular o en productos primarios. La fermentación anaeróbica de la glucosa por levadura normalmente da 2 moles de etanol y 1 mol de CO<sub>2</sub> por cada mol de glucosa. La fermentación de ácido láctico da dos moles de ácido láctico por mol de glucosa. Los productos dependen de factores tales como la fase de crecimiento en el ciclo de procesos por lotes, pH del medio y de la disponibilidad del oxígeno. Supongamos que todos los productos de una fermentación se agruparan en un sólo producto equivalente P, que esté vinculado al sustrato. Sobre un balance de masa, el carbono del sustrato debería coincidir con el carbono que aparece en el producto más el carbono utilizado en la fabricación de biomasa.

$$\mathfrak{R}_p = -\mathfrak{R}_s$$

P incluye todos los usos que tiene el sustrato, definimos  $\hat{Y}_{X/S}$  como el rendimiento teórico de masa celular por unidad de masa de sustrato ignorando los requisitos de energía para el carbono. Y así podemos expresar la formación de producto en términos de masa celular y crecimiento de masa celular:

$$\mathfrak{R}_p = -\mathfrak{R}_s = \frac{\mathfrak{R}_X}{\hat{Y}_{X/S}} \frac{\mathfrak{R}_X}{Y_{X/S}} + M_s X \quad (4.2.4)$$

el sistema de ecuaciones con condiciones iniciales de  $s=s_0$  y  $X=X_0$  para el tiempo  $t=0$  quedaria asi:

$$\frac{dX}{dt} = \mathfrak{R}_X = \mu_{max} X \left[ \frac{s}{K_s + s} \right] \left[ 1 - \frac{p}{p_{max}} \right]^m \quad (4.2.5)$$

en  $t=0$

$$\frac{ds}{dt} = -\frac{\mathfrak{R}_x}{Y_{X/S}} - M_s X \quad (4.2.6)$$

$$\mathfrak{R}_p = -\mathfrak{R}_s = \frac{\mathfrak{R}_X}{Y_{X/S}} - \frac{\mathfrak{R}_X}{\hat{Y}_{X/S}} + M_s X \quad (4.2.7)$$

Con  $p=0$  y  $t=0$

El modelo considera el crecimiento celular, y la producción de bioetanol a partir de una mezcla de glucosa, el cual se acopló al extrusor.

### 4.3. Resultados

Como se mencionó en el capítulo del biomaterial, los resultados obtenidos de las simulaciones para esta tesis se realizaron en una laptop HP Pavilion dv4-1414 con 3GB RAM a 800MHz, y el lenguaje de programación Fortran. Se utiliza el extrusor descrito anteriormente. Los valores de las principales variables se presentan en la tabla 4.3.

Parámetro	Valor	Referencia
Vol. Cámara	1.609 cm <sup>3</sup>	Janssen [42].
CSTR	200- 1050	Janssen [42].
Flujo másico	9 -14 g/min	Janssen [42].
Viscosidad	30,000 cp	Liang et. al. [43].
So	0.04, 0.08, 0.02	[12]
Concentración de etanol inicial	0, 0.01	Bruce et. al. [12].
Xo	0.0005, 0.001, 0.00025	Bruce et. al. [12].
Ks	0.00001	Bruce et. al. [12].
m	1, 3.68, 1.72	Ge et. al. [90]
Umax	0.5,1, 0.45, 0.55	Bruce et. al. [12].
Pmax	0.109 , 0.195, 0.0546	Bruce et. al. [12].
Levadura	S. Cerevisiae	Bruce et. al. [12].

Tabla 4.5: Valores de los principales parámetros utilizados para la simulación de producción de bioetanol.

Como se mencionó en secciones anteriores, la idea de este trabajo es utilizar a la biomasa como reactivo para producir bioetanol. Un esquema cinético general propuesto por Philippidis et al. [59] se muestra en la figura 4.4, . En este trabajo se toma el esquema partiendo de la glucosa. Se trató de utilizar el esquema cinético que proponen Philippidis et al. [59], pero por problemas de convergencia se decide utilizar un esquema más sencillo.

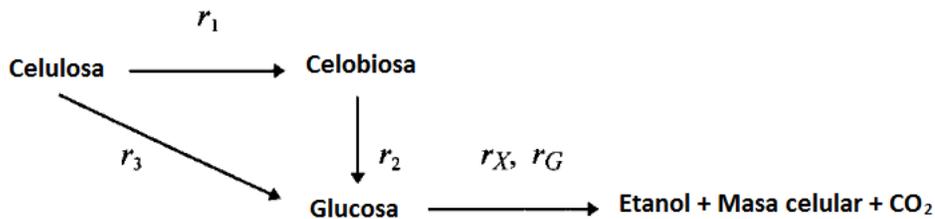


Figura 4.4: Esquema general para la producción de bioetanol utilizado por Philippidis et al. [59].

### 4.4. Comparación del modelo

Como primera etapa se comparan los resultados cinéticos con los reportados por Neuman [12], quien desarrolló las ecuaciones cinéticas del modelo para este trabajo.

Los resultados de Neuman [12], fueron comparados con los resultados del sistema de ecuaciones cinéticas que considera el consumo de glucosa, crecimiento celular y producción de bioetanol con los parámetros que se muestran en la tabla 4.3. La comparación se muestra en la figura 4.5. Como se puede observar, los resultados presentados por Neuman [12], son diferentes a los de este trabajo, ya que las curvas correspondientes al crecimiento celular y la producción de etanol están invertidas. Verificando los cálculos concluimos que Neuman [12] etiquetó mal sus curvas, ya que se tiene el mismo comportamiento.

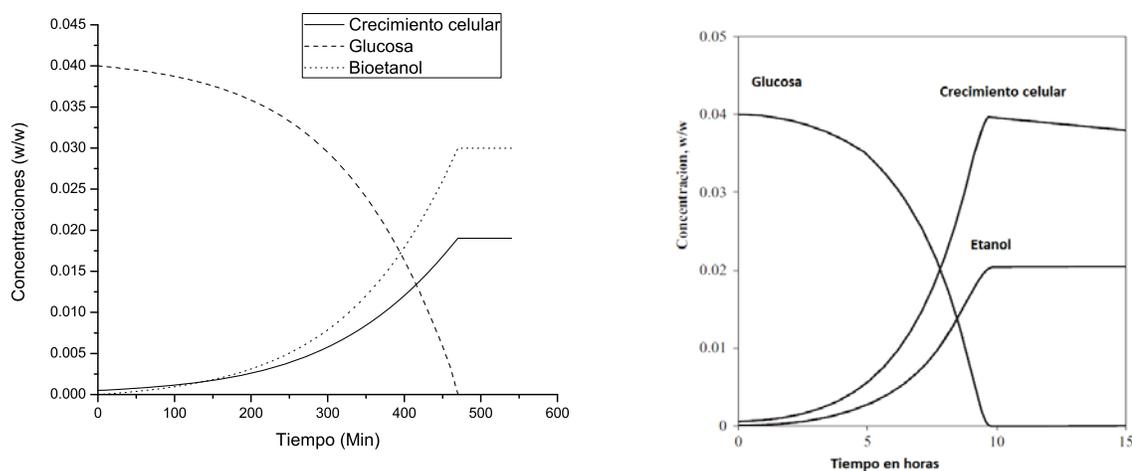


Figura 4.5: Fermentación por lotes usando *S. Cerevisiae* como levadura, a la izquierda resultados obtenidos en esta tesis a la derecha los reportados por Neuman [12]

## 4.5. Predicciones del modelo

Una vez comparado el esquema cinético, se acoplan las ecuaciones cinéticas al modelo del extrusor. Como primera etapa se trabaja con los mismos parámetros, para 200 CSTRs y se analiza el efecto de las principales variables del proceso. Considerando al extrusor con 200 CSTRs, a bajas revoluciones por minuto para obtener el máximo tiempo de residencia como en el caso del biomaterial, se obtienen los resultados mostrados en la figura 4.6. Como se observa, hay muy pocos cambios de las especies debido a que los procesos fermentativos requieren de varias horas. Al igual que en el caso del PLA, el tiempo de residencia requerido para este proceso es mayor al que se puede obtener con los 200 CSTRs, lo que significa que el extrusor debe recircular varias veces o considerar más de un equipo. Por lo tanto se necesitan 1050 CSTRs para llevar a cabo el proceso, el cual se muestra en la figura 4.7. Se observa el consumo total de la glucosa y cuando ésta se agota por completo, tanto el bioetanol como el crecimiento celular se dejan de producir.

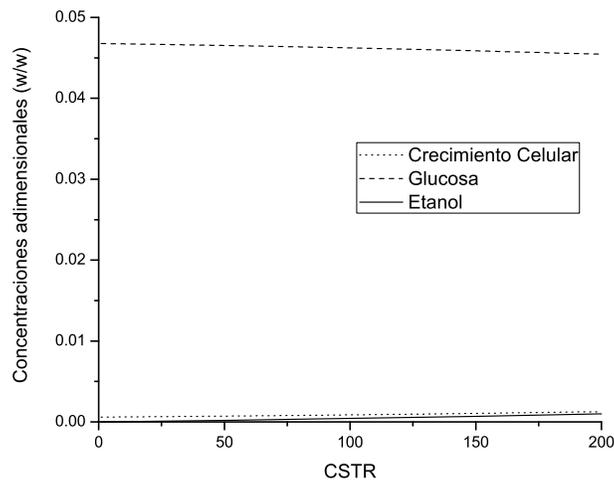


Figura 4.6: Fermentación continua usando *S. Cerevisiae* para un extrusor de 200 CSTR.

## 4.6. Efecto de la velocidad de giro

Una vez que se determinaron el número de CSTRs necesarios para este proceso, analizamos el efecto que tiene la velocidad de giro de los husillos en el proceso. En la figura 4.8 se muestra el efecto de las rpm en la producción de bioetanol y en la presión. Como era de esperarse, a menores revoluciones por minuto hay mayor tiempo de residencia y la reacción se lleva a cabo en menos CSTRs, lo que reduciría el número de CSTRs. Cabe mencionar que este sistema es muy sensible a cambios en el tiempo de residencia neto del equipo. Respecto a la presión a lo largo del extrusor, ésta aumenta muy poco debido a que el equipo trabaja a rpms muy bajas lo que se observa en la figura 4.8.

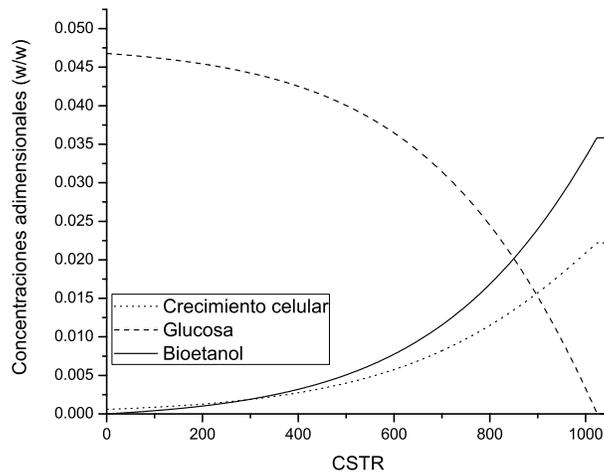


Figura 4.7: Fermentación continua usando *S. Cerevisiae* en un extrusor con 1050 CSTR.

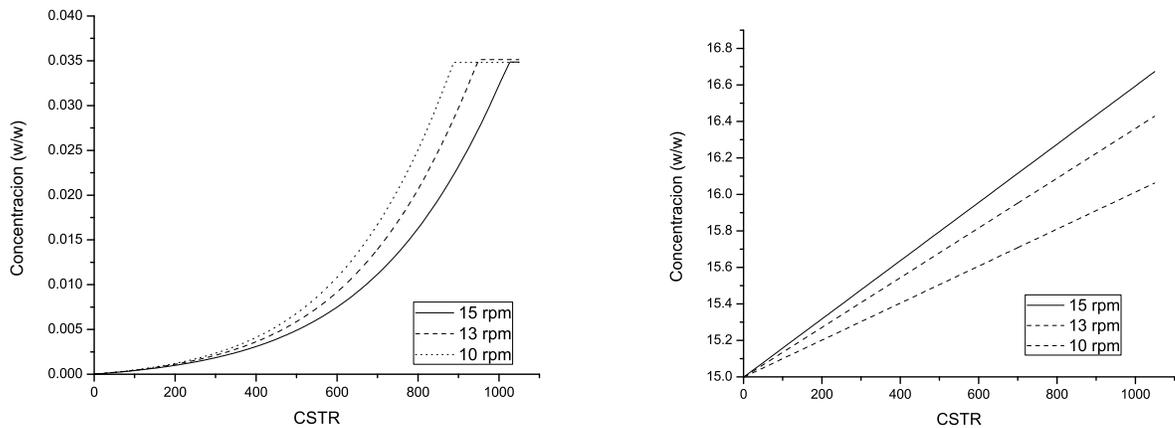


Figura 4.8: Efecto de las rpm en la producción de etanol y en la presión.

#### 4.6.1. Efecto del tamaño de la carga celular inicial

En esta sección se analiza el efecto de la carga inicial celular en el consumo de glucosa, producción de etanol y el crecimiento celular. Para esto se realizaron tres simulaciones, la primera con un valor de  $X_0=0.0005$  g/L reportado por Neuman [12]. Posteriormente se incrementa a 0.001 g/L y se disminuye a 0.00025 g/L. Todos los parámetros se mantuvieron de acuerdo a la tabla 4.3. Breisha [11] reportó que el aumento del volumen de la carga inicial de la levadura de un 3% a un 6% mostró efectos positivos sobre la fermentación de la sacarosa al 25% y redujo el

tiempo de fermentación de 72 horas para el 3% a 48 horas para el 6%. La misma tendencia se obtuvo en este trabajo cuando la carga se aumentó a 0.001 g/L, ya que el crecimiento celular alcanzó un valor aproximado de 0.0225 g/L y la producción de etanol fue de 0.0365 g/L. En las figuras 4.9 y 4.10 se muestra el efecto de la carga inicial celular en la producción de etanol, el consumo de glucosa, y el crecimiento celular. Cuando la carga celular inicial fue de 0.001 g/L, el crecimiento celular es de 0.22 g/L. En cambio, cuando la carga inicial era de 0.0005 g/L y 0.00025 se obtuvieron concentraciones celulares de 0.021 g/L y 0.013 g/L respectivamente. La producción de bioetanol para las cargas iniciales de 0.0005 g/L y 0.001 g/L no muestran variación. Al aumentar la carga celular inicial, la reacción se lleva a cabo en menos CSTRs, lo que reduciría el número de CSTRs. Esto se debe al crecimiento rápido de células en el reactor, por lo tanto el sustrato es transformado en producto en menor tiempo. Pero cuando disminuyó la carga celular inicial, el sustrato no se consumió completamente, debido a la menor cantidad de células, por lo tanto se necesitaría un mayor tiempo de residencia ya sea disminuyendo las rpm o aumentando el número de CSTRs.

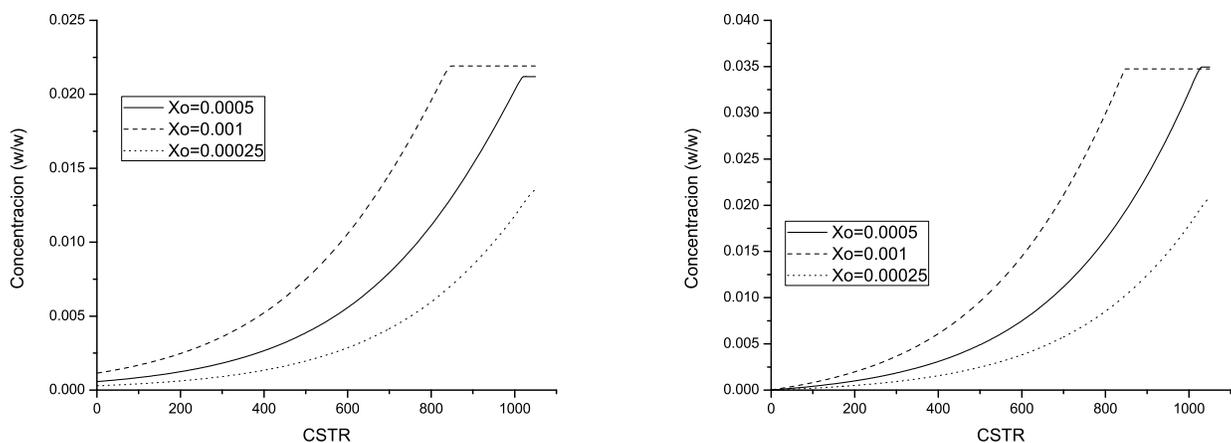


Figura 4.9: Influencia de la carga inicial de células en el crecimiento celular (izq.) y bioetanol (der.).

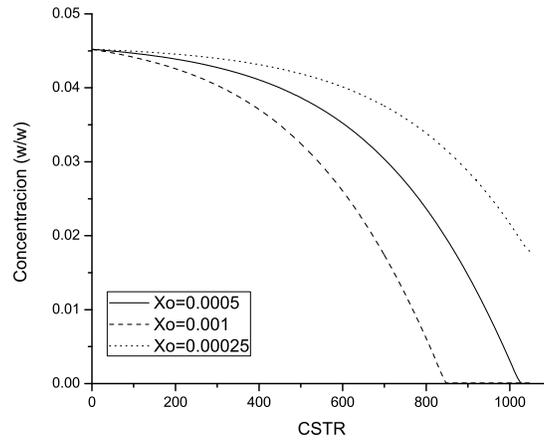


Figura 4.10: Influencia de la carga inicial de células en el crecimiento celular en el consumo de glucosa.

#### 4.6.2. Efecto de la concentración de sustrato

En esta sección analizamos el efecto de la concentración de sustrato, en el crecimiento celular, la producción de etanol, y el consumo de glucosa. Se realizaron tres simulaciones, variando el valor de la glucosa ( $S_o$ ), y manteniendo los demás parámetros constantes de acuerdo a la tabla 4.3. El primer valor usado de  $S_o$  fue 0.04 g/L reportado por Neuman [12]. Este valor se incrementó a 0.08 g/L y se disminuyó a 0.02 g/L. Savitree [68], reportó los valores de producción de etanol utilizando una cepa llamada DMUK 3-1042, que soporta altas temperaturas (40 °C aprox.), utilizando jugo de caña de azúcar complementado con sacarosa. En su trabajo varió la concentración de azúcar de un 16 % a un 24 %, y reportó un aumento de la concentración de etanol final hasta de un 22 %, pero el tiempo de fermentación necesario aumentaba. En las figuras 4.11 y 4.12, se reportó el efecto de la concentración de glucosa en la producción de etanol, el crecimiento celular y el consumo de glucosa, los cuales tienen la misma tendencia a la reportada por Savitree [68]. Al aumentar la concentración de sustrato inicial a 0.04 g/L y 0.08 g/L, se favoreció el aumento en el crecimiento celular, y la producción de etanol alcanzó valores más altos. Sin embargo, para la concentración de glucosa de 0.08 g/L, esta no se consume completamente, debido a que se requiere una carga celular inicial más grande, o que se amplíe el tiempo de residencia, ya sea disminuyendo las rpm o aumentando el número de CSTRs. Cuando la concentración de glucosa se disminuyó a 0.02 g/L, se obtuvo una menor concentración final de etanol y de células, pero en un tiempo de residencia más bajo y por lo tanto en menos CSTRs. Basados en estos resultados y en los obtenidos para la variación de la carga celular inicial, podríamos considerar

que al aumentar la concentración inicial de glucosa, y la carga inicial de células, se podrían obtener concentraciones finales más altas en menor tiempo de reacción.

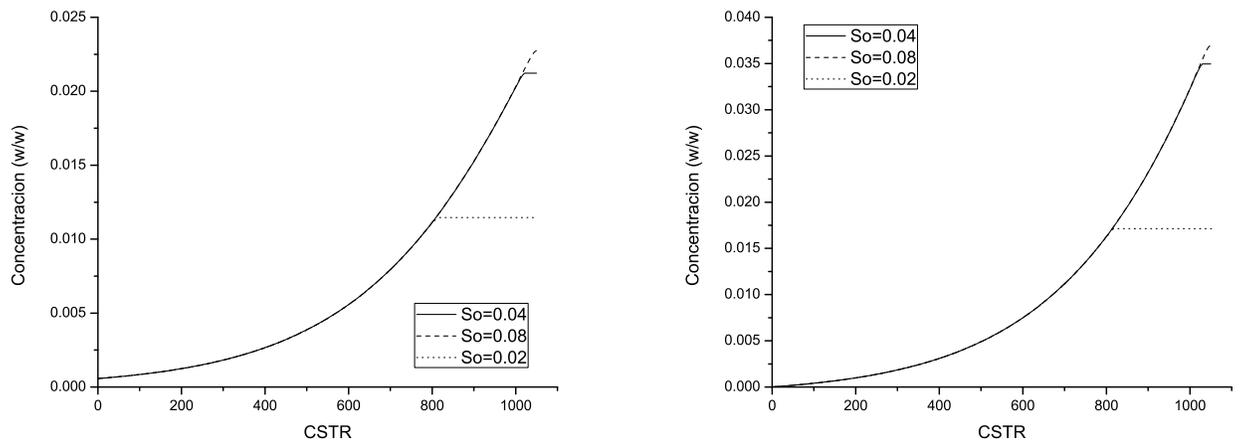


Figura 4.11: Influencia de la concentración de sustrato en el crecimiento celular y producción de etanol.

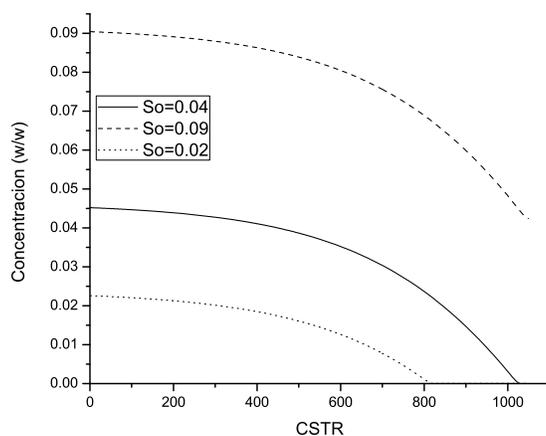


Figura 4.12: Influencia de la concentración de sustrato en el consumo de glucosa.

### 4.6.3. Limitación por producto

En los procesos de fermentación puede ocurrir la inhibición del producto por diversos factores. Los más comunes son la concentración en exceso del sustrato o del producto. En la ecuación 4.2.5,  $m$  es el factor de inhibición por producto. Finalmente se analizó el efecto de este parámetro en la producción de bioetanol, crecimiento celular y consumo de glucosa. Se usaron tres valores de  $m$  para estas simulaciones:  $m=1$  reportado por Neuman [12] y  $m=1.72$  y  $3.68$ , reportados por Ge [90]. Los demás parámetros se mantuvieron constantes como se muestran en la tabla 4.3. Para  $m=1$ , el crecimiento celular es de  $0.0225$  g/L y la producción de etanol de  $0.037$  g/L. Para  $m=1.72$ , el crecimiento celular es de  $0.0235$  g/L y la producción de etanol es de  $0.033$  g/L. Para  $m=3.68$ , el crecimiento celular fue mayor a los dos anteriores con un valor de  $0.0245$  g/L y una producción de etanol menor que los dos anteriores de  $0.0325$  g/L. Se podría pensar que debido al crecimiento celular obtendríamos una producción de etanol mayor como pasó al aumentar la glucosa, pero esto no sucede. Se puede deber a que la mayor concentración celular necesitara más nutrientes para vivir alimentarse, destinando menor cantidad de glucosa para producción de bioetanol. Si la concentración a la cual se inhibe el crecimiento, es mayor entonces como se ve en las gráficas 4.13 y 4.14, el tiempo de fermentación sera menor, y el crecimiento celular aumentará pero se disminuye ligeramente la producción de etanol. Estos resultados siguen el mismo comportamiento a lo reportado por Ge [90].

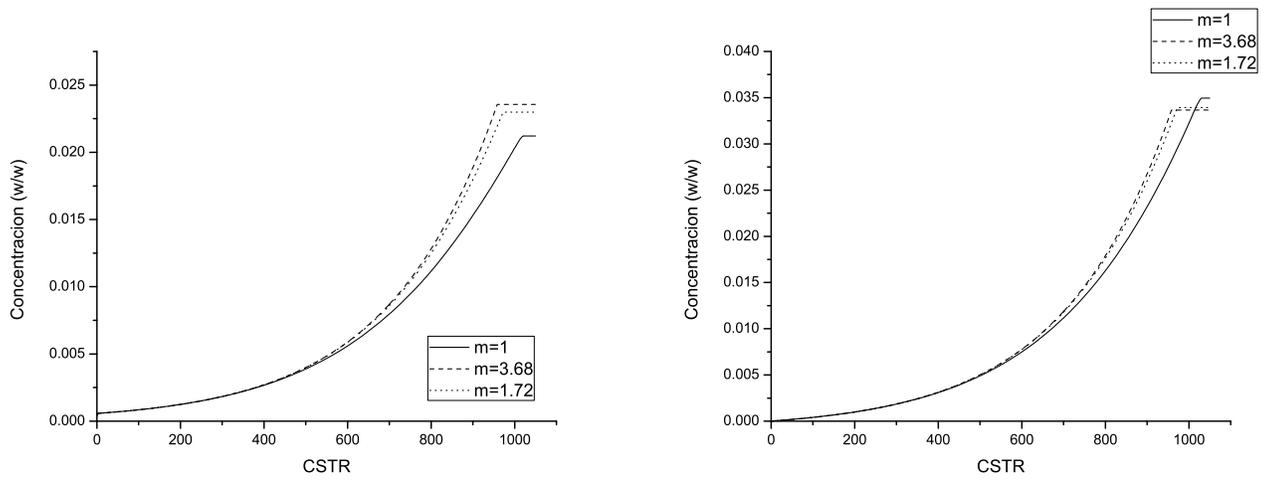


Figura 4.13: Influencia de  $m$  en el crecimiento celular (izq.) y la producción de etanol (der.).

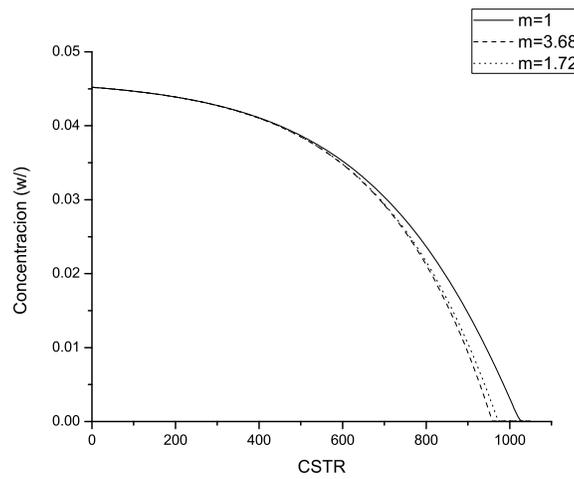


Figura 4.14: Influencia de  $m$ .

# Capítulo 5

## Conclusiones

Con este trabajo se logró desarrollar la simulación para el procesamiento de biomateriales y biocombustibles en un extrusor, con lo cual se obtuvo información relevante de las principales variables que intervienen en el procesamiento del PLA, y se ha propuesto una innovadora forma de obtención de bioetanol.

Para el proceso de obtención de PLA tenemos siguientes conclusiones:

- Se obtuvieron resultados cercanos a los experimentales presentados por Stolt y Sondergard [69], para relaciones de  $M_o/I_o = 1330$ , la diferencia se puede deber a las reacciones secundarias de la reacción.
- Al aumentar el flujo y las revoluciones por minuto se obtuvieron pesos moleculares menores y el índice de polidispersidad fue menor. En caso contrario, al disminuir las rpm y los flujos, se obtuvieron pesos moleculares mayores pero un índice de polidispersidad mayor, debido al tiempo de residencia del material en el extrusor.
- A mayores relaciones de  $M_o/I_o$  se obtienen pesos moleculares mayores pero su distribución es mayor.
- Debido a los resultados observados al cambiar los datos de las constantes cinéticas, se puede concluir que la etapa de propagación tiene mayor influencia sobre los pesos moleculares finales.

Para el proceso de obtención de bioetanol se tienen las siguientes conclusiones:

- Para lograr que este proceso de obtención sea factible en el extrusor se necesitan tiempos de residencia muy altos por lo cual se tiene que llevar a cabo el proceso en rpm y flujos muy bajos y que el material se pueda recircular, o usar más de un extrusor para cubrir el tiempo de fermentación.
- Mayores concentraciones de crecimiento celular y producción de etanol se pueden obtener si se aumenta la cantidad de glucosa inicial en el proceso, pero

se necesitaría mayor tiempo de residencia por lo tanto una mayor recirculación o número de cámaras.

- El tiempo de residencia se podría disminuir aumentando la carga inicial de células, y por lo tanto tener un menor número de cámaras, pero la concentración de bioetanol final será menor.
- Se pueden obtener mayores concentraciones de especies si la inhibición por producto se disminuye.

## Trabajo futuro

Para el PLA:

- El siguiente paso sería hacer los trabajos experimentalmente.
- Un enfoque a trabajos sobre catalizadores mas eficientes que puedan ayudar a un polimerización rápida y con pesos moleculares altos, sin efectos adversos en su uso final.

Para el bioetanol:

- Acoplar otro tipo de cinéticas que describan todos los pasos del proceso.
- Considerar otros factores como el cambio de pH.
- Considerar la influencia del  $\text{CO}_2$ , en la presión.
- Realizar los estudios experimentales.
- Realizar estudios tecno-económico para conocer la viabilidad del proceso.

# Apéndice A

## Cinética de Michaelis Menten

En 1882 se introdujo el concepto del complejo enzima-sustrato como intermediario del proceso de catálisis enzimática. En 1913, Leonor Michaelis y Maud Menten desarrollaron esta teoría y propusieron una ecuación de velocidad que explica el comportamiento cinético de las enzimas.

Para explicar la relación observada entre la velocidad inicial ( $v_0$ ) y la concentración inicial de sustrato ( $[S]_0$ ) Michaelis y Menten propusieron que las reacciones catalizadas enzimáticamente ocurren en dos etapas: En la primer etapa se forma el complejo enzima-sustrato y en la segunda, el complejo enzima-sustrato da lugar a la formación del producto, liberando el enzima libre:



En este esquema,  $k_1, k_2$  y  $k_3$  son las constantes cinéticas individuales de cada proceso y también reciben el nombre de constantes microscópicas de velocidad. Según esto, podemos afirmar que:

- $v_1 = k_1[E][S]$
- $v_2 = k_2[ES]$
- $v_3 = k_3[ES]$

Podemos distinguir entre enzima libre (E) y enzima unido al sustrato (ES), de forma que la concentración total de enzima,  $[E_T]$ , (que es constante a lo largo de la reacción) es:

$$[E_T] = [E] + [ES]$$

Como  $[E] = [E_T] - [ES]$ , sustituyendo en  $v_1$  resulta que:

$$v_1 = k_1[S][E_T] - k_1[S][ES]$$

Este modelo cinético adopta la hipótesis del estado estacionario, según la cual la concentración del complejo enzima-sustrato es pequeña y constante a lo largo de la reacción lo cual se muestra en la figura A, por tanto, la velocidad de formación del complejo enzima sustrato ( $v_1$ ) es igual a la de su disociación ( $v_2 + v_3$ ):

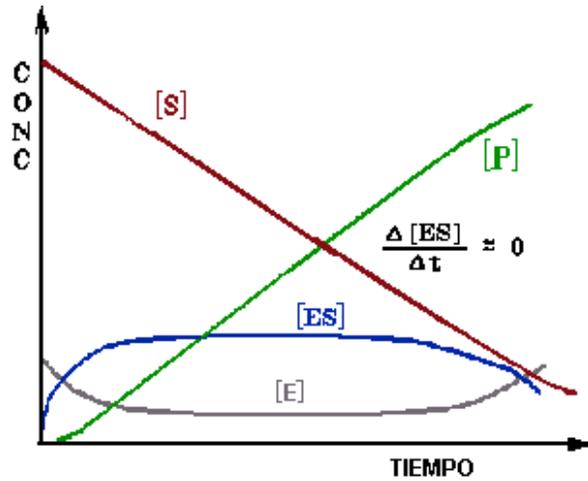


Figura A.1: Consumo de sustrato y formación de producto.

$$v_1 = v_2 + v_3$$

Además, como  $[ES]$  es constante, la velocidad de formación de los productos es constante:

$$v = v_3 = k_3[ES] = \text{constante.}$$

Como  $v_1 = v_2 + v_3$ , podemos decir que:

$$k_1[S][E_T] - k_1[S][ES] = k_2[ES] + k_3[ES]$$

Despejando  $[ES]$ , queda que:

$$[ES] = \frac{[E_T][S]}{K_m + [S]}, \quad (\text{A.0.1})$$

Siendo

$$K_m = (k_2 + k_3)/k_1,$$

en donde la expresión  $(k_2 + k_3)/k_1$  se ha sustituido por  $K_M$ , o constante de Michaelis-Menten. Este enlace nos aporta una explicación sobre las razones que hacen de la  $K_M$  un parámetro cinético importante.

Por lo tanto, en el estado estacionario, la velocidad de formación del producto es:

$$v = v_3 = k_3[ES] = \frac{k_3[E_T][S]}{K_M + [S]} \quad (\text{A.0.2})$$

Para cualquier reacción enzimática,  $[E_T]$ ,  $k_3$  y  $K_M$  son constantes.

# Apéndice B

## Glosario

1. Catálisis: Proceso por el cual se aumenta o disminuye la velocidad de una reacción química.
2. Celulasa: Enzima compleja especializada en descomponer celulosa, transformándola en glucosa.
3. Celulosa: Hidrato de carbono que es el componente básico de la membrana de las células vegetales. Se utiliza en la fabricación de papel, fibras textiles, plásticos, etc.
4. Enzimas: Son moléculas de naturaleza proteica que catalizan reacciones químicas.
5. Fermentación: Proceso catabólico de oxidación incompleta, totalmente anaeróbico, siendo el producto final un compuesto orgánico.
6. Glucosa: Azúcar de seis átomos de carbono presente en todos los seres vivos, ya que se trata de la reserva energética del metabolismo celular.
7. Hidrólisis: Descomposición de sustancias orgánicas e inorgánicas complejas en otras más sencillas por acción de agua.
8. Levadura: Hongos microscópicos unicelulares que son importantes por su capacidad para realizar la descomposición mediante fermentación de diversos cuerpos orgánicos, principalmente los azúcares o hidratos de carbono, produciendo distintas sustancias.
9. Polímeros: Son macromoléculas (generalmente orgánicas) formadas por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros.
10. *Saccharomyces cerevisiae*: Son levaduras secas o semisecas y se utilizan generalmente para fermentar vino, pan, whisky o cerveza.

# Bibliografía

- [1] AbdelFattah, T.M. and Pinnavata, T.J., 1996. "Substituted mesoporous silica molecular sieve (Si-HMS): Synthesis and properties as a heterogeneous catalyst for lactide ring-opening polymerization", *Chem. Commun.*, 5: 665-666.
- [2] Alvo, P., Belkacemi, K., 1997. "Enzymatic saccharification of milled timothy (*Phleum pretense* L.) and alfalfa (*Medicago sativa* L.)", *Bioresource Technology* 61, 185-198.
- [3] Pandey A., 2009. "Handbook of plant-based: Biofuels", Taylor y Francis Group: New York.
- [4] Asplund W.R., 2008. "Profiting from Clean Energy", Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- [5] Ballesteros, I., Oliva, J.M., Saez, F., Ballesteros, M., 2001. "Ethanol production from lignocellulosic byproducts of olive oil extraction", *Applied Biochemistry and Biotechnology* 91-93, 237-252.
- [6] Ballesteros, I., Oliva, J.M., Negro, M.J., Manzanares, P., Ballesteros, M., 2002b. "Ethanol production from olive oil extraction residue pretreated with hot water", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 717-732.
- [7] Ballesteros, M., Oliva, J.M., Negro, M.J., Manzanares, P., Ballesteros, I., 2004. "Ethanol from lignocellulosic materials by a simultaneous saccharification and fermentation process (SFS) with *Kluyveromyces marxianus* CECT 10785", *Process Biochemistry* 39, 1843-1848.
- [8] Bayer E.A., Shimon L.J., Shoham Y., Lamed R., 1998, "Cellulosomes - Structure and Ultrastructure", *J. Struct. Biol.* 124: 221-234.
- [9] Bjerre, A.B., Olesen, A.B., Fernqvist, T., Plöger, A., Schmidt, A.S., 1996. "Pretreatment of wheat straw using combined wet oxidation and alkaline hydrolysis resulting in convertible cellulose and hemicellulose", *Biotechnology and Bioengineering* 49, 568-577.
- [10] Boudet A.M., Kajita S., Grima-Pettenati J., Goffner D., 2003. "Lignins and lignocellulosics a better control of synthesis for new and improved uses. *Trends Plant Sci.* 8 (12):576-581.
- [11] Breisha, G.Z., 2010. "Production of 16 % ethanol from 35 % sucrose. *Biomass Bioeng.* 34 (8), 1243-1249.
- [12] Bruce N.E., 2008. "Chemical reactor design, optimization, and scaleup", Wiley, Inc., Hoboken, New Jersey.
- [13] Camps M. M., Marcos M. F., 2008. "Los biocombustibles", Mundi-Prensa: 2da edición.

- [14] Claassen, P.A.M., van Lier, J.B., López Contreras, A.M., van Niel, E.W.J., Sijtsma, L., Stams, A.J.M., de Vries, S.S., Weusthuis, R.A., 1999. "Utilization of biomass for the supply of energy carriers", *Applied Microbiology and Biotechnology* 52, 741-755.
- [15] Cardona, C.A., Sánchez, O .J., 2007. "Fuel ethanol production: process design trends and integration opportunities", *Bioresource Technology* 98, 2415-2457.
- [16] Cardona, C.A., Sánchez, O.J., 2008. "Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks", *Bioresource Technology* 99, 5270-5295.
- [17] Cuzens, J.C., Miller, J.R., 1997. "Acid hydrolysis of bagasse for ethanol production", *Renewable Energy* 10 (2/3), 285-290.
- [18] Dale, B.E., Leong, C.K., Pham, T.K., Esquivel, V.M., Rios, I., Latimer, V.M., 1996. "Hydrolysis of lignocellulosics at low enzyme levels: application of the AFEX process", *Bioresource Technology* 56, 111-116.
- [19] Demirbas, A., 2009. "Green energy and technology, Biofuels", Springer.
- [20] Dubois, Ph., Jacobs, C., Jerome, R., and Teyssie, Ph., 1991. "Macromolecular engineering of polylactones and polylactides. Mechanism and kinetics of lactide homopolymerization by aluminum isopropoxide", *Macromolecules*, 24: 2266-2270.
- [21] Duda, A., Penczek, S., and Kowalski, A., 2000. "Libiszowski polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone and L, L-dilactide initiated with stannous octoate and stannous butoxide-a comparison", *Macromol. Symp.*,153: 41-53.
- [22] Engleberg, I. and Kohn, J., 1991. "Physicomechanical properties of degradable polymers used in medical applications", A comparative study. *Biomaterials*, 12: 292-304.
- [23] Estupiñan, L.G, 2008. "Evaluacion tecnica-economica de la produccion biotecnologica de etanol a partir de bagazo de agave", UNAM.
- [24] Fang Q. Hanna M.A., 1999. "Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers", *Industrial Crops and Products*, 10, (1): 47-53.
- [25] Garlotta D., 2002. "A literature Review of Poly (Lactic Acid)", *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 9, No. 2.
- [26] Gladys R.A., 2006. "Ingeniería y Ciencia, Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca", ISSN Volumen 2, número 4, páginas 5-28.
- [27] Gnansounou, E. and A. Dauriat. 2004. "Comparative Study of Fuels by Analysis of Their Life Cycle", Report prepared for Alcosuisse, Laboratory of Energy Systems (LASSEN), EPFL, Switzerland (in French).
- [28] González, G.Y., González,R.O., Nungaray,A.J., 2005. "Potencial del bagazo de agave tequilero para la producción de biopolimeros y carbohidrasas por bacterias celuloticas y para la obtención de compuestos fenólicos", e-Gnosis [online] Vol 3, Art 14.
- [29] Hamelinck, C.N., Van Hooijdonk, G., Faaij, A.P.C., 2005. "Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term", *Biomass and Bioenergy* 28, 384-410.

- [30] Howard R.L., Abotsi E. Jansen Van Rensburg E.L. Howard S., 2003. "Lignocellulose biotechnology: issues of bioconversion and enzyme production", *Afr. J. Biotechnol.* 2(12)-602-619.
- [31] Hyon, S.H., Jamshidi, K., and Ikada, Y., 1997. "Synthesis of polylactides with different molecular weights", *Biomaterials*, 18: 1503-1508.
- [32] Idarraga G., Ramos J., Zuniga V., Shanin T., Young R., 1999. "Pulp and Paper from Blue Agave Waste from Tequila Production", *J. Agric. Food Chem.* 47:4450-4455.
- [33] Iniguez C.G., Acosta T.N., Martinez C.L., Parra J., Gonzales O., 2004. "Utilizacion de subproductos de la industria tequilera", Parte 7. Compostaje de bagazo de agave y vinazas tequileras. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 17(2).
- [34] Itoh, H., Wada, M., Honda, Y., Kuwahara, M., Watanabe, T., 2003. "Bioorganosolve pretreatments for simultaneous saccharification and fermentation of beech wood by ethanolysis and white rot fungi", *Journal of Biotechnology* 103, 273-280.
- [35] Jacobsen S., Fritza H.G., Degeé Ph., Duboisb Ph., Jérôme R. 2000. "Single-step reactive extrusion of PLLA in a corotating twin-screw extruder promoted by 2-ethylhexanoic acid tin(II) salt and triphenylphosphine", *Polymer.* 41: 395-3403.
- [36] Janssen, L.P.B.M., 1998. "On the stability of reactive extrusion", *Polym. Eng. Sci.* 38, 2010-2019.
- [37] Kadam, K.L., Rydholm, E.C., McMillan, J.D., 2004. "Development and validation of a kinetic model for enzymatic saccharification of lignocellulosic biomass", *Biotechnology Progress* 20, 698-705.
- [38] Khiyami, M.A., Pometto III, A.L., Brown, R.C., 2005. "Detoxification of corn stover and corn starch pyrolysis liquors by *Pseudomonas putida* and *Streptomyces setonii* suspended cells and plastic compost support biofilms", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, 2978-2987.
- [39] Korhonen, H., Helminen, A., and Seppala, J.V., 2001. "Synthesis of polylactide in the presence of co-initiators with different number of hydroxyl groups", *Polymer*, 42: 7541-7549.
- [40] Kricheldorf, H.R., Berl, M., and Scharnagi, N., 1998. "Polylactones: 9 Polymerization mechanism of metal alkoxide-initiated polymerizations of lactide and various lactones", *Macromolecules*, 21: 286-293.
- [41] Leksawasdi, N., Joachimsthal, E.L., Rogers, P.L., 2001. "Mathematical modeling of ethanol production from glucose/xylose mixtures by recombinant *Zymomonas mobilis*", *Biotechnology Letters* 23, 1087-1093.
- [42] Leon P. B. M. Janssen., 2004. "Reactive Extrusion Systems", University of Groningen Groningen, The Netherlands. Marcel Dekker, Inc.
- [43] Liang Z., Hai Z., Mingzhe G., Yanlin J., Xiaofeng G., Qian C., Jiafa G., Zhongyan W., 2011. "Application of simultaneous saccharification and fermentation (SSF) from viscosity reducing of raw sweet potato for bioethanol production at laboratory, pilot and industrial scales", *Bioresource Technology* 102. 4573-4579.

- [44] Lynd L.R., Weimer P.J., van Zyl W.H., Pretorius I.S., 2002. "Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology", *Microbiol Mol Biol Rev*, 66(4):506-577.
- [45] Macosco W., Bouilloux A., 1991. "Urethane polymerization in a counterrotating twin screw extruder", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, 30 (11), pp. 2431-2436.
- [46] Maia, A.B.R.A., Nelson, D.L., 1993. "Application of gravitational sedimentation to efficient cellular recycling in continuous alcoholic fermentation", *Biotechnology and Bioengineering* 41, 361-369.
- [47] Mariante C.J.A., et.al., 2008. "Bioetanol de caña de azúcar: energía para el desarrollo sostenible", BNDES: 1er Edicion, Rio de Janeiro.
- [48] Mehta R., Vineet K., Haripada B., Upadhya S.N., 2005. "Synthesis of Poly(Lactic Acid): A Review", *Journal of Macromolecular Science*, Part C: Polymer Reviews, 45. 325-349.
- [49] Moller, M., Nederberg, F., Lim, L.S., Kange, R., Hawker, C.J., Hedrick, J.L., Gu, Y., Shah, R., and Abbott, L., 2001. "Stannous(II) trifluoromethane sulfonate: a versatile catalyst for the controlled ring-opening polymerization of lactides: formation of stereo-regular surfaces from polylactide brushes", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 39: 3529-3538.
- [50] Montesinos, T., Navarro, J.-M., 2000. "Production of alcohol from raw wheat flour by amyloglucosidase and *Saccharomyces cerevisiae*", *Enzyme and Microbial Technology* 27, 362-370.
- [51] Naser, S.F., Fournier, R.L., 1988. "A numerical evaluation of a hollow fiber extractive fermentor process for the production of ethanol", *Biotechnology and Bioengineering* 32, 628-638.
- [52] Odian G., 1991. "Principles of polymerization", Wiley Interscience: New York.
- [53] Ogier, J.-C., Ballerini, D., Leygue, J.-P., Rigal, L., Pourquie, J., 1999. "Production de ethanol a partir de biomasse lignocellulosique", *Oil & Gas Science and Technology - Revue de l IFP* 54 (1), 67-94 (in French).
- [54] Olsson, L., 2007. "Advances in biochemical engineering biotechnology", Springer: 1er edicion.
- [55] Papatheofanous, M.G., Billa, E., Koullas, D.P., Monties, B., Koukios, E.G., 1998. "Optimizing multisteps mechanical-chemical fractionation of wheat straw components", *Industrial Crops and Products* 7, 249-256.
- [56] Philippidis, G.P., Smith, T.K., Wyman, C.E., 1993. "Study of the enzymatic hydrolysis of cellulose for production of fuel ethanol by the simultaneous saccharification and fermentation process", *Biotechnology and Bioengineering* 41, 846-853.
- [57] Pascal, F., Dagot, C., Pingaud, H., Corriou, J.P., Pons, M.N., Engasser, J.M., 1995. "Modeling of an industrial alcohol fermentation and simulation of the plant by a process simulator", *Biotechnology and Bioengineering* 46, 202-217.
- [58] Polakovic, M., Mandenius, C.-F., 1995. "Retrofit of continuous ethanol fermentation of low concentration sugar solutions by addition of a second, concentrated sugar feed", *Process Biochemistry* 30 (4), 317-325.

- [59] Philippidis, G.P., Hatzis, C., 1997. "Biochemical engineering analysis of critical process factors in the biomass-to-ethanol technology", *Biotechnology Progress* 13, 222-231.
- [60] Pan, X., Arato, C., Gilkes, N., Gregg, D., Mabee, W., Pye, K., Xiao, Z., Zhang, X., Saddler, J., 2005. "Biorefining of softwoods using ethanol organosolv pulping: preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuel-grade ethanol and co-products", *Biotechnology and Bioengineering* 90 (4), 473-481.
- [61] Rafier, G., Lang, J., Jobmann, M. and Bechthhold, I., 2003. "Process for manufacturing homoand copolyesters of lactic acid", U.S. Patent 6, 657,042, Dec. 2.
- [62] Rezzoug, S.-A., Capart, R., 1996. "Solvolysis and hydrotreatment of wood to provide fuel", *Biomass and Bioenergy* 11 (4), 343-352.
- [63] Rodríguez-Chong, A., Ramírez, J.A., Garrote, G., Vázquez, M., 2004. "Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment", *Journal of Food Engineering* 61 (2), 143-152.
- [64] Shevchenko, S.M., Beatson, R.P., Saddler, J.N., 1999. "The nature of lignin from steam explosion/enzymatic hydrolysis of softwood", *Applied Biochemistry and Biotechnology* 77-79, 867-876.
- [65] Sun, Y., Cheng, J., 2002. "Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review", *Bioresource Technology* 83. 1-11.
- [66] Stevens E. S., 2002. "Green plastics: an introduction to the new science of biodegradable plastics", New Jersey: Princeton University Press, 238.
- [67] Sánchez, O.J., Cardona, C.A., 2005. "Biotechnological production of fuel alcohol I: production from different feedstocks", *Interciencia* 30 (11). 671-678.
- [68] Savitree L., Chutima S., Wichien Y., 2007. "Production of fuel ethanol at high temperature from sugar cane juice by a newly isolated *Kluyveromyces marxianus*", 98 3367-3374.
- [69] Stolt, M. and Sodergard, A. 1999. "Use of monocarboxylic iron derivatives in the ring-opening polymerization of L-lactide. *Macromolecules*", 32. 6412-6417.
- [70] South, C.R., Hogsett, D.A.L., Lynd, L.R., 1995. "Modeling simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulose to ethanol in batch and continuous reactors", *Enzyme and Microbial Technology* 17, 797-803.
- [71] Stevels, W.M., Ankone, M.J.K., Dijkstra, P.J., and Feijen, J., 1995. "Well defined block copolymers of 1-caprolactone and L-lactide using Y5(m-O)(OiPr)<sub>13</sub> as an initiator", *Macromol. Chem. Phys.*, 196: 1153-1161.
- [72] Save, M., Schappacher, M., and Soum, A., 2002. "Controlled ring-opening polymerization of lactones and lactide initiated by lanthanum isopropoxide", General aspects and kinetics. *Macromol. Chem. Phys.*, 203 (5/6): 889-899.
- [73] Stuber, N. P. and Tirrel, M., 1985. "Continuous polymerization studies in a twin-screw extruder", *Polym. Process Engng* 3, 71-83.
- [74] Schwach, G., Coudane, J., Engel, R., and Vert, M., 1996. "Zinc lactate as initiator of DL-lactide ring-opening polymerization and comparison with stannous octoate", *Polym. Bull.*, 37: 771-776.

- [75] T. de Vrije, G.G. de Haas, G.B. Tan, E.R.P. Keijsers, P.A.M. Claassen. 2002. "Pretreatment of Miscanthus for hydrogen production by *Thermotoga elfii*", *International Journal of Hydrogen Energy* 27 1381 - 1390
- [76] Teixeira, L.C., Linden, J.C., Schroeder, H.A., 1999a. "Alkaline and peracetic acid pretreatments of biomass for ethanol production", *Applied Biochemistry and Biotechnology* 77-79, 19-34.
- [77] Teixeira, L.C., Linden, J.C., Schroeder, H.A., 1999b. "Optimizing peracetic acid pretreatment conditions for improved simultaneous saccharification and co-fermentation (SSCF) of sugar cane bagasse to ethanol fuel", *Renewable Energy* 16, 1070-1073.
- [78] Tengerdy, R.P., Szakacs, G., 2003. "Bioconversion of lignocellulose in solid substrate fermentation", *Biochemical Engineering Journal* 13, 169-179.
- [79] Tirado A.O., 2004. "Characterization of microorganism with carbohydrase activities from ecosystems", University of Puerto Rico, Doctoral Thesis.
- [80] Tzoganakis C., 2003. "Reactive extrusion of polymers: A review", *Advances in Polymer Technology* 9, 321-330.
- [81] Varga G.A., Kolver E.S., 1997. "Microbial and Animal Limitations to Fiber digestion and Utilization", Conference: New Development in Forage Science Contributing to Enhanced Fiber Utilization by Ruminants. *J. Nut.* 127 (5):809S-809S.
- [82] Varga, E., Klinkle, H.B., Réczey, K., Thomsen, A.B., 2004. "High solid simultaneous saccharification and fermentation of wet oxidized corn stover to ethanol", *Biotechnology and Bioengineering* 88 (5), 567-574.
- [83] Vargas R. O., Vivaldo E., Manero O., "Simulation of nonlinear polyurethane production in a twin-screw extruder", *Polym. Plast. Technol.*, vol 45, pp. 9-21, 2006.
- [84] Verhoeven V., 2006. "The Reactive Extrusion of Thermoplastic Polyurethane", Rijksuniversiteit Groningen.
- [85] Vert, M., Schwarch, G., and Coudane, J., 1995. "Present and future of PLA polymers", *J.M.S. -Pure Appl. Chem.*, A 32: 787-796.
- [86] Williams, D.F., 1987. "Definitions in Biomaterials. Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials", Elsevier: New York.
- [87] [www.etimologias.dechile.net/?extrusion](http://www.etimologias.dechile.net/?extrusion)
- [88] [www.es.wikipedia.org/wiki/Biorreactor](http://www.es.wikipedia.org/wiki/Biorreactor)
- [89] [www.plasticstechnology.com/articles/200203fa2.html](http://www.plasticstechnology.com/articles/200203fa2.html)
- [90] X.M. Ge, F.W. Bai, 2005. "Intrinsic kinetics of continuous growth and ethanol production of a flocculating fusant yeast strain SPSC01", *Journal Biotechnology* 124, 363-372.
- [91] Yu, Z., Zhang, H., 2003. "Pretreatments of cellulose pyrolysate for ethanol production by *Saccharomyces cerevisiae*, *Pichia* sp. YZ-1 and *Zymomonas mobilis*", *Biomass and Bioenergy* 24, 257-262.

- [92] Zhang, Y.-H.P., Lynd, L.R., 2004. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulose systems. *Biotechnology and Bioengineering* 8 (7). 797-824.