



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI



FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

**GENERACION DE ACIDOS CARBOXILICOS PRODUCIDOS POR
CARBONIZACION
HIDROTERMICA DE BIOMASAS DE PENCA DE AGAVE Y
TRITURADO DE MEZQUITE**

Tesis que para obtener el grado de
Maestría en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta
Rodríguez Martínez Antonio

Director de Tesis: **Dr. Jose Elías Pérez López**



**UASLP-Sistema de Bibliotecas
Repositorio Institucional Tesis Digitales Restricciones de Uso**

DERECHOS RESERVADOS

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en este Trabajo Terminal está protegido por la Ley Federal de Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos.

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde se obtuvo, mencionando el autor o autores.

Cualquier uso distinto o con fines de lucro, reproducción, edición o modificación será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Licencia de Creative Commons:



Generación de ácidos carboxílicos producidos por carbonización hidrotérmica de biomasas de penca de agave y triturado de mezquite © 2024 by Rodríguez Martínez Antonio is licensed under [Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Este proyecto se realizó en el Instituto de Física adscrito a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, en el periodo comprendido entre julio 2023 y octubre 2024, bajo la dirección del Dr. José Elías Pérez López.

El programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Sistema Nacional de Posgrados de Calidad (SNP) del CONAHCYT, registro 896. Número de la beca otorgada por CONAHCYT: 829554 con número de CVU, 1244571.

Los datos del trabajo titulado “Generación de ácidos carboxílicos producidos por carbonización hidrotérmica de biomasas de penca de agave y triturado de mezquite” se encuentran bajo el resguardo del Instituto de Física y pertenecen a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
Facultad de Ciencias Químicas
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado
Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química
Programa de Maestría

Solicitud de Registro de Tesis Maestría

San Luis Potosí SLP a Noviembre 13, 2024

Comité Académico **En atención a: Coordinador/a del Posgrado**

Por este conducto solicito a Usted se lleve a cabo el registro de tema de tesis de Maestría, el cual quedo definido de la siguiente manera: **“Generación de ácidos carboxílicos producidos por carbonización hidrotérmica de biomasas de penca de agave y triturado de mezquite”**.

que desarrollará el estudiante: Antonio Rodríguez Martínez bajo la dirección de Dr. José Elías Pérez López.

Asimismo, le comunico que el proyecto en el cual trabajará el alumno involucrará el manejo de animales de experimentación, estudios con seres humanos o muestras derivadas de los mismos, el manejo y/o generación de organismos genéticamente modificados y requiere de aval de Comité de Ética e investigación de la FCQ.

() Sí debido a que: _____

() No

(X) No Aplica

Sin otro particular, quedo de Usted.

A T E N T A M E N T E

Antonio Rodríguez Martínez

Nombre y firma del estudiante

Dr. José Elías Pérez López

Nombre y firma del Director de Tesis



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

**GENERACION DE ACIDOS CARBOXILICOS PRODUCIDOS POR
CARBONIZACION**

HIDROTERMICA DE PENCA DE AGAVE Y

TRITURADO DE MEZQUITE

Tesis que para obtener el grado de

Maestría en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Rodríguez Martínez Antonio

Sinodales

Presidente: Dr. Mario Moscosa Santillán _____

Secretario: Dr. José Elías Pérez López _____

Vocal: Dr. Rogelio Flores Ramírez _____

Vocal: Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo _____

INTEGRANTES DEL COMITÉ TUTORIAL ACADEMICO

Dr. José Elías Pérez López, adscrito al Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo, adscrita al Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Mario Moscosa Santillán, adscrito al Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Rogelio Flores Ramírez, adscrito al Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, S.L.P.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
Facultad de Ciencias Químicas
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado
Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química
Programa de Maestría

Carta Cesión de Derechos

San Luis Potosí SLP a Noviembre 13, 2024

En la ciudad de San Luis Potosí, S. L. P. el día 13 del mes de Noviembre del año 2024 el que suscribe Antonio Rodríguez Martínez del programa de posgrado en Ciencias en Ingeniería Química programa de posgrado adscrito a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo terminal, realizado bajo la dirección de: Dr. Jose Elías Pérez López, y cede los derechos del trabajo titulado “Generación de ácidos carboxílicos producidos por carbonización hidrotérmica de biomasas de penca de agave y triturado de mezquite” a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir de forma total o parcial texto, gráficas, imágenes o cualquier contenido del trabajo si el permiso expreso del o los autores. Éste, puede ser obtenido directamente con el autor o autores escribiendo a la siguiente dirección Antonio.rodrimar7@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Antonio Rodríguez Martínez



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
Facultad de Ciencias Químicas
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado
Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química
Programa de Maestría

Carta de Análisis de Similitud

San Luis Potosí S.L.P. a Noviembre 13, 2024

L.B. María Zita Acosta Nava
Biblioteca de Posgrado FCQ

Asunto: Reporte de porcentaje de similitud de tesis de grado

Por este medio me permito informarle el porcentaje de similitud obtenido mediante Ithenticate para la tesis titulada “Generación de ácidos carboxílicos producidos por carbonización hidrotérmica de biomasas de penca de agave y triturado de mezquite” presentada por Antonio Rodríguez Martínez. La tesis es requisito para obtener el grado de Maestría en el Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química. El análisis reveló un porcentaje de similitud de 10% excluyendo referencias y metodología.

Agradezco sinceramente su valioso tiempo y dedicación para llevar a cabo una exhaustiva revisión de la tesis. Quedo a su disposición para cualquier consulta o inquietud que pueda surgir en el proceso.

Sin más por el momento, le envío un cordial saludo.

ATENTAMENTE

Dr. Erik César Herrera Hernández
Coordinador Académico del Posgrado
en Ciencias en Ingeniería Química

AGRADECIMIENTOS

- A Dios Nuestro Señor, por prestarme vida y energía para acometer este “pendiente” en mi vida.
- A mi amada esposa, María Eugenia, por su paciencia y comprensión, no solo de estos últimos años, sino durante toda nuestra vida juntos. A mis hijos, Benjamín y David Antonio, por ser nuestra motivación en la vida... solo puedo decir que los amo y que sigo sus pasos... (1), (2), (3).
- A mis papás, Antonio y Gloria, por su ejemplo y pasión por la ciencia (4) y el servicio a los demás. A Licha, por su tiempo y amor.
- A mis hermanos, hermanas, por todo su cariño y ejemplo. A Memo Medina, por su apoyo y consejos en la parte estadística de este trabajo.
- A Came, José y Dani... por dejarme ser, con esta tesis, una pequeña parte de su visión cuando arrancaron el proyecto Zamarripa.
- Al Dr. José Elías Pérez, por su apoyo a este proyecto desde el momento en que le compartí la idea. A mis compañeros del laboratorio, Edgar, Chuy, Victor, y la Maestra Lulú por su apoyo y consejos.
- Al Dr. Raúl Ocampo y sus colaboradores del Laboratorio de Procesos Avanzados de Oxidación, los Dres. Juan Carlos Serna y J. Michel Sánchez por su apoyo y guía en los análisis de cromatografía en la Facultad de Ciencias Químicas.
- Al Dr. Rogelio Flores y a las Dras. Samantha Villarreal y Vanessa Galván por su apoyo y guía en los análisis cromatográficos en el CIACYT.
- Al Dr. Azael Gómez del Laboratorio de Biopolímeros y Nanotecnología por su apoyo para los análisis proximales de las biomásas.
- A la Dra. Sonia Arriaga, del IPICYT por su apoyo en los análisis elementales de las biomásas.
- A Memo y Betty, mis amigos del alma, mis amigos de siempre.

- (1) Hernández-Chávez, Ma. Eugenia, et-al. (2009), “La importancia de la pronta intervención tanatológica en el duelo de los padres de recién nacidos con labio leporino y paladar hendido en los hospitales del sector salud en México”. *CEDHIC*.
- (2) Rodríguez-Hernández, Benjamín (2022): “*Poly(lactic acid) block copolymers -synthesis, characterization, and structure-property relationships*”, Tesis Doctoral. Technischen Universität Berlin
- (3) Rodríguez-Hernández, David, et-al (2022)., “*Machine Learning for Detecting Hate Speech in Low Resource Languages*”. Tesis de Maestría. University of Gothenburg.
- (4) Rodriguez-Alvarez, A.; Martínez-de-Rodriguez, G (1957).; “The problems involved in the rapid, selective, and safe injections of radiopaque materials. Development of a special catheter for selective angiocardiology”; *American Heart Journal*, 53(6) 841-853. [https://doi.org/10.1016/0002-8703\(57\)90321-6](https://doi.org/10.1016/0002-8703(57)90321-6)

RESUMEN

El proceso de Carbonización Hidrotérmica (HTC) es aplicado a un par de biomásas lignocelulósicas resultantes de un proceso de poda anual, penca de agave (PA) y triturado de mezquite TM, con el objeto de obtener ácidos orgánicos de cadena corta: ácidos fórmico (HFo), acético (HAc), propiónico (HPr), láctico (LA), y levulínico (HLe). Utilizando técnicas estadísticas, se planearon y ejecutaron sendos diseños de experimentos con un diseño Box-Behnken (3^3) para ambas biomásas con el fin de estudiar el efecto de tres variables predictoras: temperatura, tiempo de reacción, y relación agua/biomasa, donde cada una de ellas se manejó en tres niveles. En el caso de la PA, las concentraciones obtenidas de los ácidos no resultaron ser suficientemente altas (15 g/L para el caso del HAc) para perseguir su maximización, además de que la composición del líquido de proceso recolectado no mostró estabilidad en cuanto a tiempo de estante. En el caso del TM, los resultados analíticos mostraron concentraciones de LA de hasta 49 g/L, que podrían inclusive ser incrementadas recirculando el líquido de proceso y, por otro lado, la composición del líquido mostró estabilidad en cuanto a tiempo transcurrido entre la ejecución del experimento y su respectivo análisis (hasta 70 días). Aunque los resultados analíticos debieran ser confirmados, específicamente en el caso del LA para el TM, es posible plantear un área de oportunidad -para futuras investigaciones- de cómo obtener sustancias de alto valor a partir de fuentes renovables.

PALABRAS CLAVE: Carbonización Hidrotérmica, HTC, Biomasa Lignocelulósica, Diseño Box-Behnken, Pencas de Agave, Mezquite.

SUMMARY

The Hydrothermal Carbonization process (HTC) was applied to a couple of lignocellulosic biomasses resulting from an annual pruning process: agave leaves (AL) and crushed mesquite -leaves and small branches- (CM). The objective was to obtain short chain fatty acids: formic (HFo), acetic (Hac), propionic (HPr), lactic (LA),

and levulinic acid (HLe). A couple of Design of Experiments sets, adapted to a 3³ Box-Behnken design, were planned and executed to study the effect of three predictive variables: temperature, holding time, and water/biomass ratio, each one handled at three different levels. In the case of AL, the concentrations of acids achieved were not high enough (15 g/L for the case of HAc) to pursue further optimization; additionally, the process liquid obtained resulted not to be stable in terms of composition, namely, a shelve time issue. In contrast, regarding the CM, LA concentrations as high as 49 g/L were obtained, which might be further increased by recycling the liquid process. Furthermore, there was no variation concerning composition even when the sample was analyzed 70 days after the experiment was executed. Admittedly, the analytical results require further confirmation; however, it is reasonable to put together a case study for future investigations aimed at obtaining high value chemicals departing from renewable sources.

KEY WORDS: Hydrothermal Carbonization, HTC, Lignocellulosic Biomass, Box-Behnken Design, Agave Leaves, Mesquite.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	18
2. ANTECEDENTES	20
2.1 Biomasa	20
2.1.1 Biomasa: Generalidades	20
2.1.2 Biomasa: Componentes de la biomasa lignocelulósica (BLC)	21
2.1.3 Biomasa: Desarrollo Agrosilvopastoril de la Ex-Hacienda Zamarripa	23
2.2 Proceso HTC	25
2.2.1 Generalidades.....	25
2.2.2 Papel dual del agua: catalizador y reactante	26
2.2.3 Transformación de la BLC durante el proceso de HTC	29
2.2.4 Mecanismos de reacción de formación de los ácidos orgánicos de cadena corta.....	31
2.2.5 Reacciones de generación/consumo de HFO	32
2.2.6 Reacciones de generación/consumo de HAc	33
2.2.7 Reacciones de generación/consumo de HPr.....	33
2.2.8 Reacciones de generación/consumo de LA	33
2.2.9 Reacciones de generación/consumo de HLe	34
2.3 Análisis de Factibilidad	35
2.3.1 Índice de Funcionalidad (F:C)	35
2.3.2 Economía Atómica (EA)	38
2.4 Información de Mercado: Producción de ácidos carboxílicos	40
2.4.1 Ácido fórmico (ácido metanoico) – Hfo.....	40
2.4.2 Ácido Acético (ácido etanoico) – HAc.....	41
2.4.3 Ácido Propiónico (ácido propanoico) – HPr.....	42
2.4.4 Ácido Láctico (ácido 2-hidroxipropanoico) – LA.....	42
2.4.5 Ácido Levulínico (ácido 4-oxopentanoico) – Hle.....	45
3. JUSTIFICACIÓN	46
4. HIPÓTESIS	47
5. OBJETIVO	48
5.1 Objetivo General	48
5.2 Objetivos específicos	48
6. MATERIALES Y MÉTODOS	49
6.1 Recolección y pretratamiento de biomásas	49

6.2 Sistema de Reacción	50
6.2.1 Procedimiento de operación segura del reactor	52
6.2.2 Criterios de aceptación de corrida experimental.....	52
6.2.3 Balance de materiales por fases	53
6.3 Metodología Analítica	54
6.3.1 Análisis Proximal.....	54
6.3.2 Análisis por componentes	58
6.3.3 Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC).....	60
6.3.4 Preservación de las muestras de líquido de proceso	65
6.4 Metodología Estadística	65
6.4.1 Metodología de Superficie de Respuesta (MSR).....	65
6.4.2 Diseño de Experimentos / Modelo Box-Behnken.....	67
6.4.3 Análisis de Varianza (ANOVA)	68
6.5 Planeación Experimental	68
6.5.1 Variable Temperatura.....	69
6.5.2 Variable Tiempo de reacción efectivo.....	69
6.5.3 Variable Relación agua / biomasa (W/BM).....	70
6.5.4 Otras variables predictoras	72
6.5.5 Matriz de Diseño Experimental.....	73
6.5.6 Variables de respuesta.....	74
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	76
7.1 HTC de biomasa de Penca de Agave (PA)	76
7.2 HTC de biomasa de triturado de mezquite (TM)	82
7.3 Análisis en HPLC-CIACYT	92
7.3.1 Comparación de resultados HPLC-CIACYT vs HPLC-FCQ	93
7.3.2 Evolución de concentración de LA con respecto al tiempo.....	94
7.3.3 Efecto de recirculación del líquido de proceso	95
7.4 Comparación de resultados contra referencias bibliográficas	96
7.5 Comparación de productividades entre PA y TM	99
7.6 Prospectiva sobre Separación/Purificación del LA	99
8. CONCLUSIONES	101
9. BIBLIOGRAFÍA	103
10. ANEXOS	111
Anexo 1: Desarrollo Agrosilvopastoril en Ex-Hacienda Zamarripa	111

10.1.1 Entorno Socio-económico de Microcuenca Zamarripa	111
10.1.2 Agave híbrido	112
10.1.3 Mezquite	113
10.1.4 Ganado menor	115
Anexo 2: Procedimiento de operación segura del reactor	116
Anexo 3 Prueba ANOVA: fundamento teórico.....	119
Anexo 4: Cromatogramas	125
10.4.1 Cromatogramas equipo HPLC-FCQ.....	125
10.4.2 Cromatogramas equipo HPLC-CIACYT	128
Anexo 5: Otras variables de respuesta para las biomosas PA y TM	129
10.5.1 Análisis Estadístico Biomasa PA.....	129
10.5.2 Análisis Estadístico biomasa TM.....	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.- Generación de biomasa.....	20
Figura 2.- Estructura esquemática de biomasa lignocelulósica	21
Figura 3.- Estructura de la celulosa	22
Figura 4.- Propiedades selectas del agua a alta temperatura.....	27
Figura 5.- Viscosidad del agua a altas temperaturas	27
Figura 6.- Condiciones de procesamiento hidrotérmico en el diagrama de fases del agua....	28
Figura 7.- Rutas de descomposición de compuestos orgánicos bajo condiciones subcríticas de agua.....	32
Figura 8.- Rutas propuestas de conversión de glucosa a LA.....	34
Figura 9.- Relación F:C para carbohidratos y sus derivados	37
Figura 10.- Fotografías del recorte y molienda de PA.....	49
Figura 11.- Fotografías del recorte y molienda del TM.....	50
Figura 12.- Reactor Zhengzhou Keda Machinery modelo TGYF-C	52
Figura 13. Esquema de porciones sólidas y líquidas generadas durante la reacción.....	54
Figura 14.-Esquema de un sistema HPLC con sus principales componentes	62
Figura 15.- Curvas de calibración para los diferentes analitos analizados en el HPLC-FCQ .	63
Figura 16.- Curva de calibración a 210 nm para LA utilizada en HPLC-CIACYT	65
Figura 17.- Diseño de Box-Behnken para tres factores y tres niveles.....	68
Figura 18.- Simulación del régimen de agitación para biomasa PA	71
Figura 19.- Siulación del regimen de agitación para biomasa TM	72
Figura 20.- PA: Perfil del promedio de temperaturas de los 6 experimentos del punto central.	77
Figura 21.- PA: Evolución de la presión real en el reactor	77
Figura 22.- PA: Efectos del tiempo transcurrido entre ejecución y análisis sobre las concentraciones de ácidos orgánicos.....	79
Figura 23.- TM: Perfil del promedio de temperaturas de los cinco experimentos del punto central.	84
Figura 24.- TM: Evolución de la presión real en el reactor,.....	84
Figura 25.- TM: Efecto del tiempo transcurrido entre ejecución y análisis sobre las concentraciones de ácidos orgánicos.....	87
Figura 26.- Diferentes rutas de reacciones de degradación de D-glucosa y D-fructosa.....	88
Figura 27.- TM: Superficie de respuesta para la concentración de LA, g/L.....	91
Figura 28.- TM: Comparación de resultados analíticos entre HPLC-FCQ y HPLC-CIACYT. .	94
Figura 29.-TM: Evolución de concentración de LA con respecto al tiempo.....	95
Figura 30.- TM: Evolución de concentración de LA con los ciclos de concentración.....	96
Figura 31.- Fig. 14.- Fotografías del co-cultivo de agave y mezquite:	115
Figura 32.- Fotografías de la apariencia del BMNR	117
Figura 33.- Fotografías de los materiales sólidos, HC (a) y BMNR (b).....	118
Figura 34.- HPLC-FCQ: Cromatograma de estándar preparado para LA,	125
Figura 35.- HPLC-FCQ-TM: Cromatogramas obtenidos para experimentos 7,0, y 4 de LA.127	
Figura 36.- HPLC-CIACYT-TM: Cromatogramas de curvas de calibración de LA.....	128
Figura 37.- PA: Superficies de respuesta para el rendimiento,.....	131
Figura 38.- TM: Superficies de respuesta para el rendimiento,	133

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.- Derivación de valores de Índice de Funcionalidad (F:C)	36
Tabla 2.- Economía atómica (EA) y valores relación F:C.....	39
Tabla 3.- Grado de competitividad de los ácidos objetivo	39
Tabla 4.- Información de mercado de los ácidos objetivo.	40
Tabla 5.- Resultados del análisis proximal practicado a ambas biomasas.....	57
Tabla 6.- Resultados de los análisis por componentes practicados a ambas biomasas	60
Tabla 7.- Características de los equipos HPLC-FCQ y HPLC-CIACYT.....	63
Tabla 8.- Parámetros de regresión lineal de la curva de calibración del HPLC-FCQ.	64
Tabla 9.- PA: Matriz del diseño factorial utilizado para los experimentos.....	74
Tabla 10.- TM: Matriz del diseño factorial utilizada para los experimentos.	74
Tabla 11.- PA: Resultados operativos de los 18 experimentos.	76
Tabla 12.- PA: Concentraciones de los diferentes ácidos orgánicos.....	78
Tabla 13.- PA: Concentraciones de ácidos de 6 puntos centrales	79
Tabla 14.- PA: Sumario del análisis estadístico de las concentraciones de los ácidos.	81
Tabla 15.- PA: Ganancia/Pérdida de masa de fases sólida y líquida.	82
Tabla 16.- TM: Resultados operativos de los 17 experimentos	83
Tabla 17.- TM: Concentraciones de los diferentes ácidos orgánicos	85
Tabla 18.- TM: Concentraciones de ácidos orgánicos de 5 puntos centrales	86
Tabla 19.- TM: Sumario del análisis estadístico de las concentraciones de los diferentes ácidos orgánicos.....	90
Tabla 20.- TM: Relación de cambio en las masas de cada fase,	92
Tabla 21.- Comparación de concentraciones de HFO, HAc, y LA contra otros procesos.	98
Tabla 22.- Comparación entre biomasas PA y TM.....	99
Tabla 23.- HPLC-FCQ-TM: Relación de tiempos de elución y concentraciones.....	126
Tabla 24.- PA: Análisis estadístico de rendimiento,	130
Tabla 25.- TM: Análisis estadístico de rendimiento,.....	132
Tabla 26.- PA: Datos numéricos sobre rendimiento,.....	133
Tabla 27.- TM: Datos numéricos sobre rendimiento	134

1 INTRODUCCIÓN

El agotamiento constante de los recursos no renovables aunado a los efectos de cambio climático resultantes de su aprovechamiento como materias primas para un sinnúmero de satisfactores que son parte de la vida de las sociedades modernas, han resultado en un cambio de paradigma en el procuramiento y manufactura de muchos de esos materiales (Dusselier et al., 2014). Los ácidos orgánicos están presentes en las cadenas de valor, bien sea como *commodities* -materias primas de alto volumen y de mercados maduros-, o como materiales novedosos considerados como plataformas de otros productos químicos de alto potencial de crecimiento y que comparten la característica de provenir de fuentes de carbón renovables, entre ellas, la biomasa lignocelulósica (Morone et al., 2015) .

El proceso de Carbonización Hidrotérmica (HTC), si bien posee una larga historia como generador de hidrocarbón (HC) -un material de más alta calidad energética que su biomasa de origen-, está atrayendo la atención en los esfuerzos de investigación y desarrollo de productos químicos que puedan competir con sus contrapartes provenientes de fuentes no renovables. En la fase temprana del proceso de HTC se generan, entre otros materiales, ácidos carboxílicos de cadena corta. Las variables que inciden en la producción de ellos se conocen bien: temperatura, tiempo de reacción y relación agua / biomasa (W/BM), (Hoekman et al., 2013); sin embargo, no hay mucha bibliografía que involucre estas tres variables en forma conjunta y, sobre todo, en el contexto de un instrumento estadístico de alto poder como lo es el Diseño de Experimentos (DOE).

Por otro lado, el cambio climático ha tenido y sigue teniendo repercusiones en los ecosistemas del planeta en diferentes vertientes: ecológica, económica, y social. Sus efectos ambientales están presentes en la conservación de suelos y aguas que impactan a ecosistemas de plantas y especies animales y a las comunidades humanas (INEGI, 2014). Soluciones como el desarrollo agrosilvopastoril de una unidad productiva tal como el caso de la Ex-Hacienda Zamarripa localizada en San Luis de la Paz, Gto., plantea una base novedosa, robusta y sustentable para la conservación del

ecosistema a través del co-cultivo de un agave híbrido y una especie de mezquite, *Prosopis laevigata*. La poda planificada de estas especies genera una biomasa en forma sustentable y altamente productiva (Cummins, R., 2020). Con la aplicación del proceso HTC a la transformación de estas biomásas en productos es el primer paso del concepto moderno de una biorrefinería que consiste en una instalación de manufactura de carácter local y especializada en un paso de los varios que conforman todo un proceso que incluye no solo reacción sino las etapas de separación y purificación (Takkellapati et al., 2018) .

Recientes investigaciones proveen una guía sobre como visualizar el valor de la transformación de biomasa lignocelulósica -una fuente renovable y abundante-, que permite identificar productos que puedan competir ventajosamente con sus contrapartes cuyo origen es de fuentes no renovables. Si, aunado a este propósito, el producto posee una presencia ya establecida en el mercado y al mismo tiempo, cuenta con un potencial de desarrollado sustentado en su bio-origen, llegamos a un escenario prometedor que cumple y se justifica en múltiples criterios: ecológicos, sociales, y económicos (Dusselier et al., 2014). Tal es el caso del ácido láctico (LA).

La motivación de esta tesis es cubrir un espacio actualmente vacante entre el eslabón de la generación de biomásas que posee un alto valor por su técnica agro-ecológica y el eslabón de un derivado del LA, el ácido poliláctico (PLA), que posee un alto potencial de crecimiento por ser un material de origen biológico, biodegradable y reciclable (Rodriguez-Hernandez, 2022). Esta motivación conduce al reto de encontrar las condiciones óptimas de operación para la generación de ácidos carboxílicos, no solo el LA sino otros como el ácido fórmico (HFO), ácido acético (HAc), ácido propiónico (HPr) y el ácido levulínico (HLe) a partir de biomásas de penca de agave (PA) y triturado de mezquite (TM) utilizando el proceso de HTC. De esto se trata esta tesis.

2. ANTECEDENTES

2.1 Biomasa

2.1.1 Biomasa: Generalidades

De acuerdo a la Directiva Europea de Energía Renovable, la biomasa es el origen de una fuente heterogénea de energía que puede aparecer en diferentes formas (**Figura 1**, IDEA, 2017): (a) como residuo agrícola (rastrajo), (b) como residuo forestal (poda de árboles o limpieza de lecho de ríos), (c) como residuo agroalimentario que incluye los rubros ganadero y pesquero, y (d) como la fracción biodegradable de desperdicios industriales y municipales de origen biológico (Repsol, 2024).

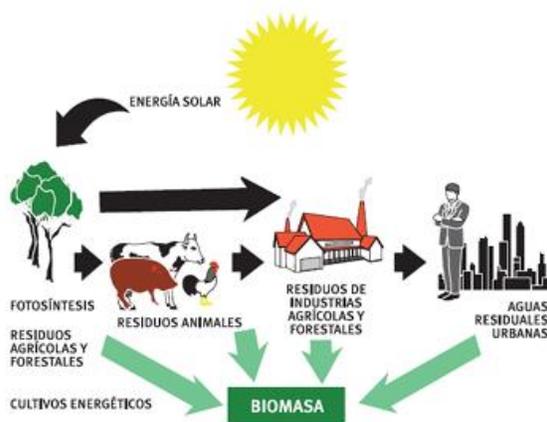


Fig. 1.- Generación de biomasa (IDEA, 2017)

La bioenergía, así llamada por provenir de biomasa, es considerada la cuarta fuente de energía a nivel mundial justo detrás de petróleo, carbón y gas natural contribuyendo con un 14% de la matriz energética. En el contexto de las energías renovables, la bioenergía aporta el 70% de la matriz con ventajas significativas por sus bajos contenidos de nitrógeno y azufre y por ser neutral en términos de emisión de carbón (Missaoui et al., 2017).

La biomasa lignocelulósica (BLC) ocupa un papel preponderante en cuanto a abundancia e importancia ecológica del amplio repertorio de las biomásas y esto es debido, en gran medida, a su carácter neutral en cuanto a emisiones de carbón, su disponibilidad y costo. En términos generales, la BLC está compuesta de celulosa (30-50%), hemicelulosa (20-35%), y lignina (15-30%) y reporta una producción anual a nivel mundial de alrededor de 180,000 millones de toneladas (S. Wang et al., 2023).

2.1.2 Biomasa: Componentes de la biomasa lignocelulósica (BLC)

La biomasa lignocelulósica tiene tres componentes estructurales: celulosa, hemicelulosa y lignina como lo muestro en la **Figura 2**, (He et al., 2018).

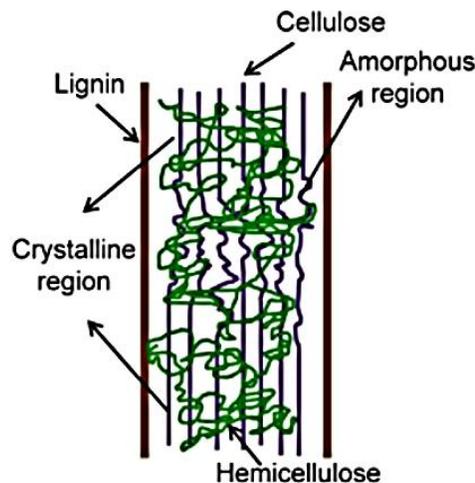


Fig. 2.- Estructura esquemática de biomasa lignocelulósica), (He at al, 2018)

Siendo el componente mayoritario de la BLC, la celulosa representa la mitad del carbón orgánico presente en la biósfera (Kohli et al., 2019) y es básicamente un polímero lineal -un polisacárido-, consistente en unidades de D-glucosa conectadas una a otra por enlaces β -1,4 glicosídicos conformando cadenas de longitud variable entre 2,000 y 25,000 unidades (Segato et al., 2014). Los grupos hidroxilo de las unidades de glucosa establecen un enlace de hidrógeno con los átomos de oxígeno de la misma cadena polimérica (enlaces intramoleculares) o con los de una cadena adyacente (enlaces intermoleculares) formando una microfibra de alta rigidez, de

estructura paralela, y cristalinidad conocida como celulosa cristalina (**Figura 3**). En donde este paralelismo es afectado, se presenta la celulosa amorfa la cual es más proclive a ser atacada químicamente durante el proceso de HTC (Coronella et al., 2014). Las microfibras de celulosa están formadas en un 70% por celulosa cristalina, exhiben una alta resistencia a la tensión, son impermeables al agua, y son resistentes al ataque químico o biológico (Segato et al., 2014).

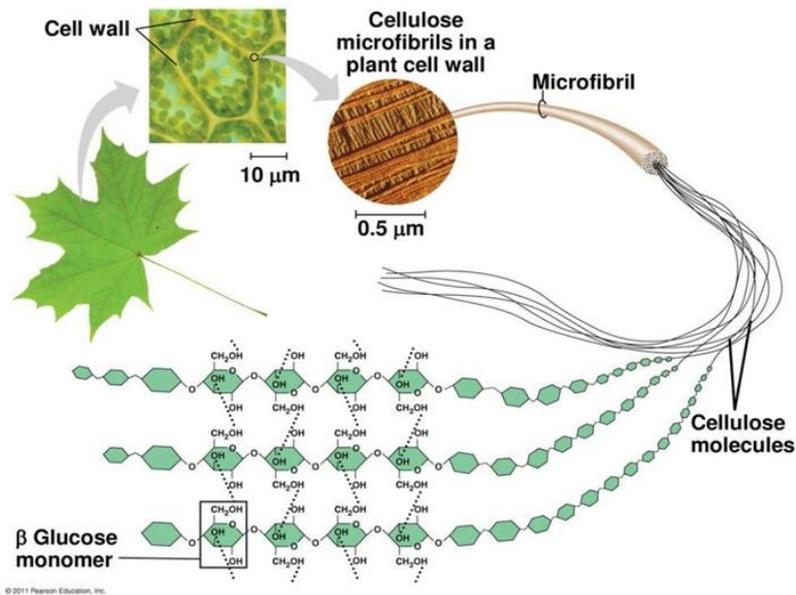


Fig. 3.- Estructura de la celulosa, (Pearson Education, 2011)

La hemicelulosa es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza. Sus cadenas poliméricas son amorfas, con ramificaciones cortas -lo cual le imparte una baja cristalinidad-, y consisten en unidades monoméricas de azúcares de diversa índole, bien sea pentosas (xilosa y arabinosa), o hexosas (glucosa, manosa y galactosa). Es relativamente soluble en agua y es generalmente más reactiva que la celulosa. La función biológica de la hemicelulosa es proporcionar soporte al esqueleto de la planta a través de encapsularlo junto con la celulosa y la lignina. Esto se consigue cuando la hemicelulosa se adsorbe sobre la superficie de las microfibras de celulosa estableciendo enlaces químicos con la lignina (Al-Naji et al., 2022). El grado de

polimerización -número de unidades monoméricas en un polímero-, de la hemicelulosa varía entre 50 y 200 (Coronella et al., 2014).

La lignina es el tercer componente de la biomasa lignocelulósica y es esencialmente una estructura tridimensional, heteropolimérica, amorfa, ramificada, y de alto peso molecular (> 10,000 Da), que resulta de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropenílicos, siendo los más comunes los alcoholes p-cumarílico, coniferílico, sinapílico. Es la fuente más abundante de químicos aromáticos y es el principal componente de la corteza de la planta lo que lo hace particularmente resistente al tratamiento químico. Su principal función en la planta es protegerla contra organismos exógenos -hongos y microbios-, y también cumple una función mecánica actuando como elemento aglomerante de la celulosa y la hemicelulosa a través de establecer enlaces covalentes con esta última (Al-Naji et al., 2022; Coronella et al., 2014).

Otros componentes que, si bien no son parte estructural de la BLC, sí están ciertamente presentes en ella son los llamados compuestos extraíbles y las cenizas. Los primeros son materiales tales como ceras, grasas, gomas, taninos, almidones o colorantes propios del vegetal y que en esencia están constituidos por carbohidratos, lípidos y proteínas (Shadangi et al, 2023). Por otro lado, las cenizas son compuestos inorgánicos, principalmente metales alcalinos y alcalinos térreos, metales pesados y también no metales. El contenido de ceniza depende del tipo de especie vegetal, tipo de suelo y condiciones de cultivo (Puri et al., 2024) .

2.1.3 Biomasa: Desarrollo Agrosilvopastoril de la Ex-Hacienda Zamarripa

Dentro de la microcuenca Zamarripa, localizada al oriente del municipio de San Luis de la Paz, Gto., se encuentra una propiedad privada conocida como Ex-Hacienda Zamarripa con una extensión de 98 Has y en la cual se implementó un desarrollo agrosilvopastoril desde el año 2005 con bastante éxito. Dicho desarrollo consiste en la combinación de actividades agrícolas, silvícolas y ganaderas y está incrustado en una orografía accidentada donde predominan lomas que, con el tiempo, habían sufrido los efectos de erosión por viento y agua resultando en la pérdida de la capa orgánica. Los

administradores del predio abordaron la situación comenzando con la adecuada selección de las especies que, al convivir armónicamente, no solo restituyeran la calidad del suelo, sino que también generaran un beneficio económico y social y con un horizonte de aprovechamiento sustentable.

Las especies que conforman el desarrollo agrosilvopastoril de Zamarripa la componen una especie híbrida de agave, mezquite (*Prosopis laevigata*) y ganado menor como cabras y borregos. En el **Anexo 1** describo con detalle las características de estas especies tanto individuales como de conjunto, producto de su convivencia, y que han resultado en un esfuerzo exitoso de producción de biomasa, retención de suelo, así como la favorable consecuencia social que ha representado (Velázquez-Padrón, 2020). Tanto la biomasa de penca de agave (PA) como el triturado de mezquite (TM) provienen de la práctica de poda anual que se practica con el objeto de fortalecer la planta; en el caso de la PA, generando biomasa de manera más rápida, y, en el caso del TM, buscar que el arbusto, al convertirse en árbol, genere un tronco con el menor número de ramas posible, lo que aumentaría su valor económico como especie maderable (J. Flores, 2023). En el caso de la biomasa PA, el volumen de poda anual es de aproximadamente 52 ton/Ha, y en el caso del TM, 4.5 ton/Ha.

En base a lo anterior, es pertinente el planteamiento de cómo generar valor agregado a los residuos agrícolas generados la práctica de poda anual más allá de su destino actual que es como forraje para alimentación del ganado caprino y bovino ahí mismo criado. Este trabajo de tesis explora la obtención de compuestos químicos, específicamente ácidos carboxílicos, que puedan ser generados aplicando el proceso de carbonización hidrotérmica (HTC) a ambos residuos agrícolas obteniendo una fase líquida (o líquido de proceso) cuya composición de ácidos y otros compuestos orgánicos pueda servir de base o carga para una eventual biorrefinería de carácter regional. Esta faceta de aprovechamiento alternativo de estos residuos agrícolas supone -una vez cubierto los aspectos ambientales y de sustentabilidad-, la generación de valor económico que permita el desarrollo de la comunidad en todos los ámbitos incluyendo el arraigo de sus habitantes a la misma al desalentar los deseos de

emigración hacia otros centros de población del propio país o hacia Estados Unidos (Velázquez-Padrón, 2020).

2.2 Proceso HTC

2.2.1 Generalidades

El aprovechamiento de la biomasa para la producción de biocombustibles ha sido un tema de investigación y desarrollo en décadas recientes que ha cobrado un nuevo ímpetu impulsado por la preocupación mundial sobre el cambio climático y la alta dependencia en los recursos no renovables (carbón, petróleo y gas natural) para la producción no solo de energía sino también de sustancias químicas que alimentan a una gran variedad de industrias que generan satisfactores para la vida cotidiana de las sociedades modernas. Como fuente de energía, la biomasa posee el atractivo de ser neutral en cuanto a emisiones de CO₂ (Kar et al., 2018) y que puede ser transformada a través de medios biológicos y térmicos en otros materiales. Tal es el caso de los biocombustibles que son producidos por medios biológicos comerciales consistentes en la fermentación de almidones y la transesterificación de ácidos orgánicos provenientes de aceites naturales para generar biodiesel (Peterson et al., 2008). Por el lado de los procesos térmicos se pueden clasificar en los siguientes, dependiendo del nivel de temperatura y cantidad de oxígeno involucrado, (Lewandowski et al., 2020):

1. **Procesos hidrotérmicos:** Biomasa (de 180°C a > 350°C) + H₂O:
 - a. Carbonización hidrotérmica (HTC): Biomasa (180–280°C) + H₂O → materia sólida (hidrocarbón, HC), líquido de proceso y gases (principalmente CO₂).
 - b. Licuefacción hidrotérmica (HTL): Biomasa (280–350°C) + H₂O → bio-aceite + líquido de proceso + HC + gases
 - c. Gasificación hidrotérmica (condiciones supercríticas): Biomasa (> 350°C) + H₂O → Syngas (H₂ + CO) + CO₂.
2. **Procesos pirolíticos**
 - a. Torrefacción: Biomasa (200-300°C) → gases + volátiles + biocarbón.

- b. Pirólisis lenta (carbonización): biomasa (280-550°C) + O₂ (pequeña cantidad al principio) → biocarbón.
 - c. Pirólisis rápida: biomasa (500-800°C) → biocarbón + bioaceite + gases.
3. Procesos de combustión
- a. Completa: biomasa + O₂ (aire en cantidad estequiométrica) → CO₂ + N₂ + H₂O + energía térmica.
 - b. Parcial: biomasa + O₂ (aire en cantidad sub-estequiométrica) → CO + N₂ + H₂O + energía térmica + CO₂.

Los procesos hidrotérmicos en condiciones subcríticas -HTC y HTL-, presentan una ventaja en cuanto a sostenibilidad ya que el agua es consumida en estado líquido lo que presenta la oportunidad de emplear biomasa con un relativo alto contenido de agua (Biller & Ross, 2016) al ser ésta un reactante en el proceso. Por otro lado, los procesos pirolíticos requieren materia prima de biomasa esencialmente seca lo que implica un tratamiento previo para eliminar la humedad -calor latente-, el cual consume una cantidad significativa de energía. Los procesos de combustión son definitivamente los menos favorables desde el punto de vista ecológico y solo biomasa de bajo valor, tal como la que proviene de desperdicios municipales, deberían ser utilizadas (Lewandowski et al., 2020).

2.2.2 Papel dual del agua: catalizador y reactante

En los procesos HTC y HTL el agua juega un papel múltiple, como reactante, como solvente y como catalizador (Kruse & Dinjus, 2007a). Esto es debido a que ciertas características fisicoquímicas del agua a ese nivel de temperatura, 180–350°C, son muy diferentes con respecto al agua a condiciones ambiente -25°C-, y esto ocurre como resultado del debilitamiento de los enlaces de hidrógeno lo que origina cambios drásticos en la constante dieléctrica, polaridad y acidez que potencializan el papel del agua como catalizador y solvente de las reacciones que se llevan a cabo (**Figura 4**) (Kruse & Dinjus, 2007b). Por ejemplo, la constante dieléctrica del agua a 25°C, ϵ , es de 78.5, un valor relativamente alto y que se traduce en ser un buen disolvente de sales; sin embargo, a 300°C dicho valor disminuye a 20 -similar al diclorometano-, lo que convierte al agua en un muy buen disolvente de compuestos no polares. En el

caso del producto iónico (IP) que expresa el grado de disociación del agua en sus iones, H_3O^+ , y OH^- aumenta casi tres órdenes de magnitud entre 25 y 300°C, con un máximo alrededor de los 275°C, lo que le confiere un carácter ácido-básico que se traduce en un gran poder catalizador permitiendo, en principio, no tener que utilizar catalizadores externos para las diferentes reacciones de los procesos de HTC and HTL. El cambio de densidad con respecto a la temperatura esta correlacionado con cambios en la viscosidad (**Figura 5**), (Deguchi et al., 2006), disminuyendo ésta en casi un orden de magnitud, de 0.889 mPa*s a 25°C a 0.0954 mPa*s a 275°C lo que facilita significativamente los procesos de transferencia de masa (Kruse & Dinjus, 2007b).

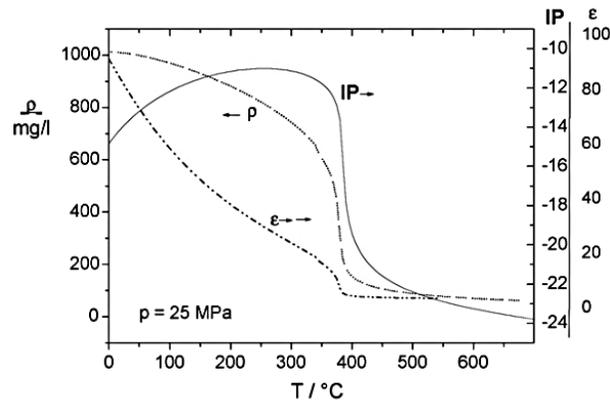


Fig. 4.- Propiedades selectas del agua a alta temperatura (Kruse & Dinjus, 2007b): IP – Producto Iónico; ϵ – constante dieléctrica; ρ – densidad.

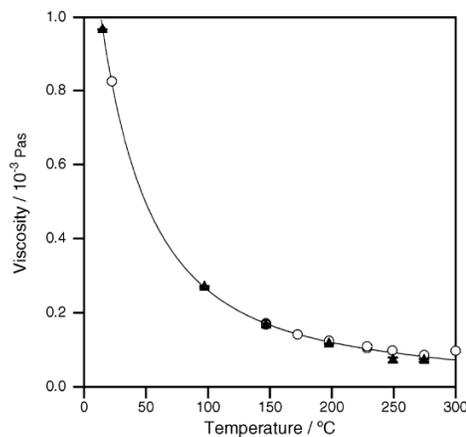


Fig. 5.- Viscosidad del agua a altas temperaturas (Presion = 25 Mpa), (Deguchi et al., 2006)

Dos diferencias importantes entre los procesos HTC y HTL son, como ya se mencionó, la temperatura de operación (180-280°C para HTC y 280-350°C para HTL) lo cual influye en el grado de reactividad del agua y, derivado de lo anterior, la naturaleza de los productos resultantes. En el caso del HTC, la fase líquida es conocida como agua o líquido de proceso y contiene una variedad de compuestos orgánicos entre los que se encuentran los ácidos orgánicos. En el caso del HTL, la fase líquida es conocida como biocrudo y en el que se encuentran también ácidos orgánicos pero de cadena más larga que los producidos en el proceso HTC (Biller & Ross, 2016).

Puesto que el interés de esta tesis se centra en la producción de ácidos orgánicos alifáticos de cadena corta, y dado que el proceso HTC opera a una temperatura más baja lo que favorece la factibilidad del concepto de biorrefinería desde el punto de vista de energía y costo de capital, se considerará el proceso HTC como proceso de estudio. En la **Figura 6** muestro el contorno de experimentación, en términos de presión y temperatura, en el que trabajé en mi tesis: 5 – 85 bar y 160 – 285°C respectivamente.

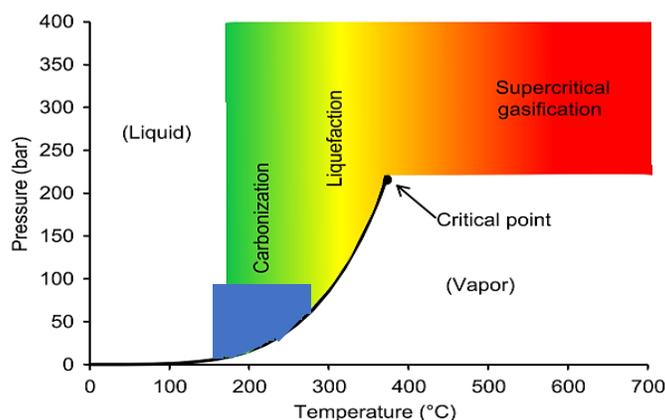


Fig. 6.- Condiciones de procesamiento hidrotérmico en el diagrama de fases del agua (adaptado de Biller & Ross, 2016).

2.2.3 Transformación de la BLC durante el proceso de HTC

La conversión que sufre la BLC durante el proceso de HTC, en donde el agua es el ambiente en donde se lleva a cabo la reacción, es materia compleja en virtud de la enorme variabilidad que supone en sí la composición global de la biomasa a reaccionar (que incluye los extraíbles y las cenizas), además de las condiciones propias del proceso: temperatura, tiempo de exposición y concentraciones iniciales de agua y de la propia biomasa entre otras (Ischia et al., 2024).

En términos macromoleculares, durante este proceso de conversión ocurren interacciones entre las diferentes fases: sólido-sólido, sólido-líquido, líquido-sólido, líquido-líquido y, en menor extensión, sólido-gas y líquido-gas. Las etapas de la transformación se pueden ordenar por su orden de aparición de la manera siguiente (Ischia et al., 2024):

- a. Formación de carbón primario: el producto sólido del proceso, el hidrocarbón (HC), es resultado de una transformación inicial desde la BLC a través de una transformación sólido-sólido y que resulta en lo que se conoce como carbón primario y que presenta por lo mismo una morfología parecida a la biomasa de origen. Tiene su origen en compuestos de lignina y hemicelulosa no degradados que sufren una conversión directa sólida (condensación intramolecular) y que forman un entramado poli-aromático (Wüst et al., 2020).
- b. Disolución de biomasa: en esta etapa, simultánea a la anterior, se lleva a cabo una primera disolución de componentes de la biomasa vía la reacción de hidrólisis sobre la superficie sólida y que básicamente despolimeriza las macromoléculas de los carbohidratos al ser atacados sus enlaces β -(1,4) glicosídicos dando lugar a oligómeros en primera instancia y, en una hidrólisis subsecuente, a las unidades monoméricas: glucosa, fructosa y la que predomine en la estructura de la hemicelulosa. La reacción de hidrólisis es considerada ser la primera reacción que ocurre durante el proceso HTC (Coronella et al., 2014). La hemicelulosa -por su estructura ramificada y no cristalina-, es el primer componente en descomponerse en pentosas y

hexosas las cuales son altamente solubles en agua y esto ocurre desde los 180°C. En el caso de la celulosa, la hidrólisis comienza alrededor de los 230°C descomponiéndose en glucosa la cual se isomeriza en fructosa. Asimismo, los compuestos extraíbles también son susceptibles a hidrolizarse; por ejemplo, los lípidos se hidrolizan para formar ácidos grasos y glicerol, y las proteínas en aminoácidos.

- c. Degradación de compuestos solubles: una vez solubilizados los primeros compuestos, producto de la hidrólisis, ocurren una serie de reacciones llamadas de degradación, en donde las primeras unidades monoméricas generadas durante la hidrólisis se descomponen en la fase líquida resultando en la generación de un ambiente ácido que acelera las reacciones de hidrólisis. A temperaturas más elevadas, las unidades monoméricas y las proteínas se degradan en alcoholes, ceto-alcoholes, aldehídos, y ácidos orgánicos de cadena corta entre otros compuestos. Ciertos compuestos orgánicos se adsorben sobre la superficie del HC actuando como sumidero para compuestos disueltos. Entre las reacciones de degradación se encuentran las de deshidratación -por eliminación de los grupos hidroxilo- que implican pérdida de oxígeno, las reacciones de descarboxilación que implican pérdida de carbono y que resultan en compuestos intermedios, tales como el 5-HMF (5-hidroximetilfurfural) para el caso de los carbohidratos y las de condensación retro-aldólica en donde un aldehído o cetona α , β - insaturado se revierte a un aldehído o cetona enolizable.
- d. Formación del carbón secundario: entre ciertos compuestos orgánicos de la fase líquida que operan como compuestos intermedios comienzan a ocurrir reacciones de policondensación y polimerización que se manifiesta como un cambio de fase, de líquido a sólido, generando el carbón secundario con morfología de nano y microesferas y con propiedades diferentes al substrato original. El compuesto intermedio para el caso de carbohidratos como substrato es el 5-HMF (5-hidroximetilfurfural) así como lo son los compuestos fenólicos para la lignina y los ácidos grasos para los lípidos.

- e. Producción de gases: Tanto la fase sólida como la líquida sufren reacciones de descarboxilación y descarbonilación donde CO_2 y CO son resultado de las mismas y con una mayor preponderancia del primero. Estas reacciones son limitadas en su extensión y frecuentemente no consideradas.

2.2.4 Mecanismos de reacción de formación de los ácidos orgánicos de cadena corta

En esta sección trataré de los mecanismos de reacción involucrados en los cinco ácidos objetivo de esta tesis, a saber: ácido fórmico (HFO), ácido acético (HAc), ácido propiónico (HPr), ácido láctico (LA), y ácido levulínico (HLe).

Wüst et al., (2020) propone un mapa de rutas (**Figura 7**) de descomposición de compuestos orgánicos en un rango de temperaturas de $175 - 350^\circ\text{C}$. Las líneas naranjas sólidas están respaldadas factualmente mientras que las punteadas son poco probables de ocurrir. Para el análisis se partirá del hecho de que el producto terminal de la hidrólisis de celulosa y de hemicelulosa es la molécula de glucosa y/o de su isómero, la fructosa.

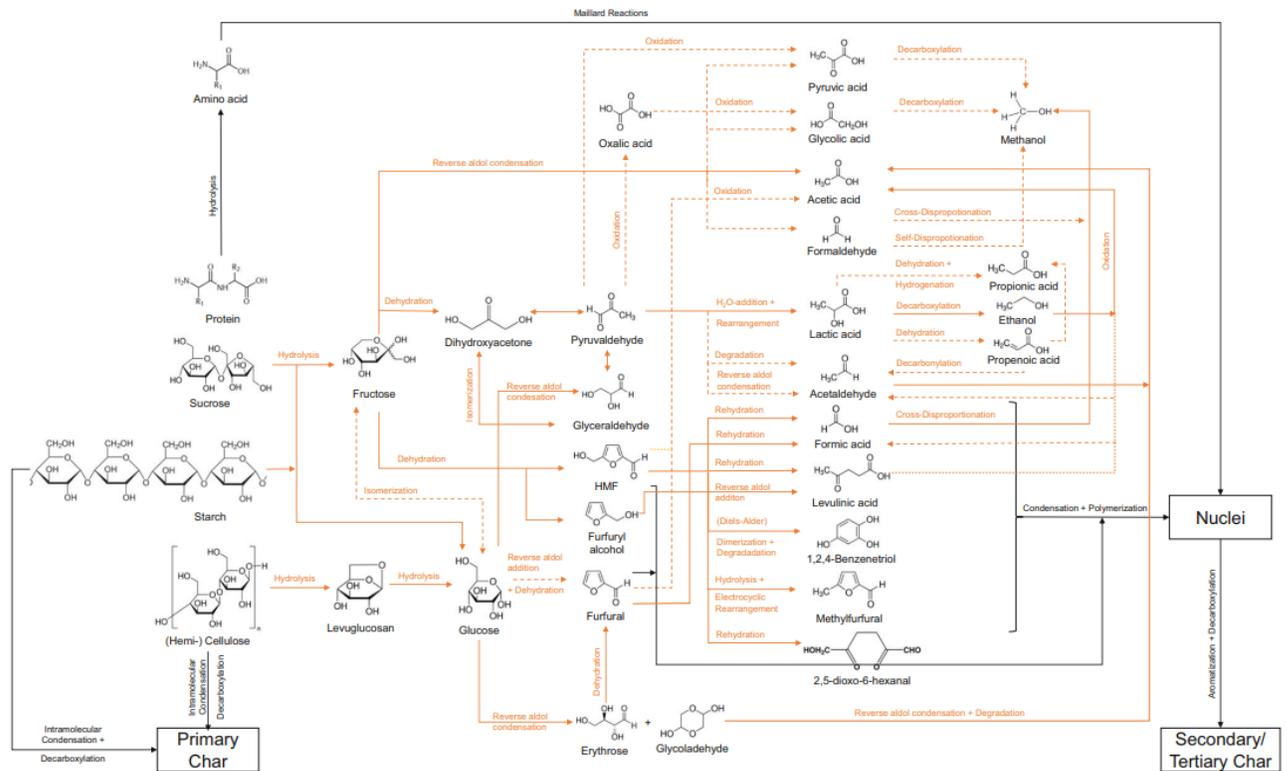


Fig. 7.- Rutas de descomposición de compuestos orgánicos bajo condiciones subcríticas de agua en un rango de temperatura de 175 a 350°C. La formación de gases por reacciones de descarboxilación o descarbonilación no están mostradas (Wüst et al 2020) .

2.2.5 Reacciones de generación/consumo de HFo

Para el HFo se plantean tres diferentes rutas para su formación: (1) la glucosa es convertida a eritrosa mediante una reacción de retro-condensación aldólica para posteriormente ser deshidratada y formar furfural el cual mediante una reacción de rehidratación es convertido en HFo. (2) la fructosa es deshidratada para formar el 5-HMF el cuál es rehidratado para formar tanto HFo como HLe, y (3) la fructosa también puede ser deshidratada para formar alcohol furfurílico que al rehidratarse forma HFo (Wüst et al., 2020). El HFo se puede consumir a través de las cuatro reacciones siguientes: (1) reacción de desproporción cruzada reaccionando con formaldehído para formar metanol y CO₂; (2) reacción de descarboxilación para formar CO₂ y H₂O; (3) reacción de decarbonilación para formar CO e H₂ (Akgül & Kruse, 2013); y (4) reacción con productos intermedios, entre ellos el 5-HMF para que, a través de

reacciones de condensación/polimerización, formar el HC secundario (Coronella et al., 2014).

2.2.6 Reacciones de generación/consumo de HAc

La generación de HAc se plantea a través de cuatro rutas: (1) condensación retro-aldólica de la fructosa; (2) oxidación de etanol proveniente éste de la descarboxilación del LA; (3) condensación retro-aldólica de gliceraldehído; y (4) menos probable pero posible, oxidación de furfural (Wüst et al., 2020). El HAc es consumido via descarboxilación para formar CO₂ y CH₄ (Kharaica & Carothers, n.d.).

2.2.7 Reacciones de generación/consumo de HPr

La generación de HPr se explica a partir de la deshidratación de LA para formar ácido propenoico y su subsecuente hidrogenación para formar el HPr el cual puede consumirse través de la reacción de descarboxilación para formar CO₂ y etano (Wüst et al., 2020).

2.2.8 Reacciones de generación/consumo de LA

La generación de LA en el proceso HTC se plantea a partir de la condensación retro-aldólica de la fructosa, un isómero de la glucosa formada desde la etapa de hidrólisis, para formar tanto dihidroxiacetona y gliceraldehído los cuales mediante una reacción de deshidratación forman piruvaldehído que, al ser hidratado y mediante un arreglo de ácido bencílico catalizado por una base, genera LA. El rearreglo tipo ácido bencílico es una transformación, en presencia de un medio básico, de una α -dicetona (piruvaldehído) en un ácido sacarínico (ácido láctico - LA) (Jin et al., 2004). Se ha demostrado que el agua, en condiciones subcríticas, genera suficiente cantidad de iones oxhidrilo para catalizar esta reacción en ausencia de otras fuentes de iones OH⁻ (Nicolae et al., 2020). Del mismo autor se presenta el siguiente esquema (**Figura 8**) de transformación de glucosa-fructosa a LA:

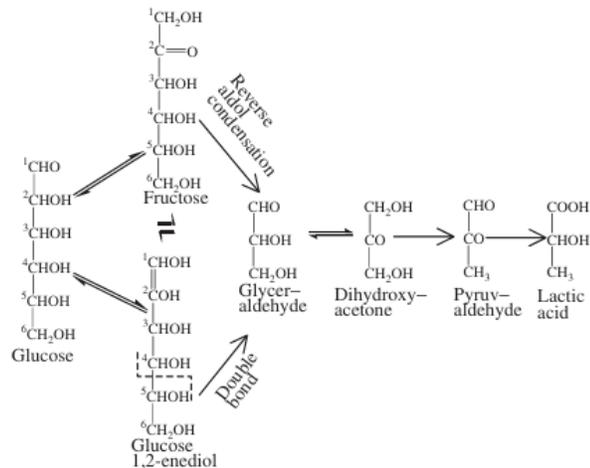


Fig. 8.- Rutas propuestas de conversión de glucosa a LA en condiciones subcríticas de agua (Jin et al., 2004).

Otra ruta para la formación de LA es a través de glucosa la cual puede provenir de la hidrólisis de la celulosa o de la hemicelulosa. Esta glucosa al sufrir una condensación retro-aldólica se convierte en glicolaldehído y posteriormente, por condensación aldólica se transforma en eritrosa primeramente, y posteriormente en LA vía el mecanismo ya mencionado de gliceraldehído, dihidroxiacetona y piruvaldehído (Kishida et al., 2006).

El LA puede ser consumido vía reacción de descarboxilación para formar CO_2 e H_2 , o, como se mencionó anteriormente, a través de un par de reacciones, poco probables pero posibles: deshidratación para formar ácido propenoico y deshidratación / hidrogenación para formar ácido propanoico (Wüst et al., 2020).

2.2.9 Reacciones de generación/consumo de HLe

El HLe es generado mediante tres rutas. La primera es a partir del producto intermedio 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), el cual es producto de la deshidratación de la fructosa, una hexosa. El 5-HMF es rehidratado mediante catálisis ácida para formar el HLe y el HFo (Wüst et al., 2020) además de compuestos poliméricos tanto solubles -que imparten un color café a la solución-, como insolubles (humins) en forma de partículas negras (Kuster, n.d.). Una segunda ruta es a partir de alcohol furfúrico

el cual es también producto de la deshidratación de la fructosa. Este alcohol es convertido a HLe a través de una adición retroaldólica (Wüst et al., 2020) con producción de humins (R. Wang et al., 2021) al igual que en el caso del 5-HMF. La tercera ruta es a partir del furfural el cual es producto de la deshidratación de pentosas tales como xilosa y arabinosa (provenientes de hemicelulosa). El HLe puede ser consumido a través de reaccionar con el 5-HMF y el furfural mediante reacciones de condensación y polimerización para formar un producto que eventualmente pasará a formar parte del HC secundario (Wüst et al., 2020).

2.3 Análisis de Factibilidad

2.3.1 Índice de Funcionalidad (F:C)

Dusselier et al., (2014), en su artículo “Top chemical opportunities from carbohydrate biomass: A chemist’s view of the biorefinery”, propone un concepto interesante para la selección de moléculas factibles de producirse a partir de carbohidratos y que es obviamente aplicable a la biomasa celulósica. Dichas moléculas están referidas a compuestos orgánicos objetivo considerados como químicos plataforma. El término de compuesto químico de plataforma es definido como aquél que puede servir como substrato para la producción de otros productos de mayor valor agregado (Takkellapati et al., 2018). En 2010, el Departamento de Energía de los Estados Unidos actualizó el listado de los químicos plataforma llegando a un total de doce compuestos entre los que se encuentran el LA y el HLe (Takkellapati et al., 2018). Por otro lado, la factibilidad es entendida como la viabilidad económica al producir dichos compuestos en tiempos cortos y en condiciones moderadas de reacción que marcan una ventaja competitiva contra los procesos petroquímicos, existentes o potenciales, utilizados para producir estos mismos compuestos.

El modelo presentado por Dusselier et al., (2014) hace uso de un par de conceptos: el índice de funcionalidad (F:C) y la economía atómica (EA). El primero es el cociente entre el parámetro de grupos funcionales (F) y el número de átomos de carbono del compuesto (C). F puede denotar el grado de insaturación y también el número y tipo de grupos funcionales que componen la molécula y es calculado a partir

del número de enlaces C-O (enlaces σ y π) que tienen lugar bien entre dos átomos de carbono o un átomo de carbono y uno de oxígeno. Para un grupo hidroxilo, el valor de F es 1 (un solo enlace C-O); para un ácido carboxílico, F es 3 dado que contiene dos enlaces σ (C-O) y un enlace π (C=O). Para los ácidos objeto del estudio de esta tesis, los valores de F y de los cocientes F:C se presentan en la **Tabla 1** junto con los azúcares en la biomasa (glucosa en celulosa y xilosa, uno de varios azúcares constituyentes de la hemicelulosa):

Especie Química	Fórmula Semi-desarrollada	Número de enlaces		F = $\sigma + \pi$	Número Átomos C	Índice de Funcionalidad F:C
		σ	π			
Azúcares en biomasa						
Glucosa (Celulosa)	$\text{CHO}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$	6	1	7	6	1.17
Xilosa (Hemicelulosa)	$\text{OH}-\text{CH}_2-(\text{CH}-\text{OH})_3-\text{CO}$	5	1	6	5	1.2
Ácidos orgánicos						
HFo	$\text{H}-\text{CO}_2\text{OH}$	2	1	3	1	3
HAc	$\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{OH}$	2	1	3	2	1.5
HPr	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{OH}$	2	1	3	3	1
LA	$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CO}_2\text{OH}$	3	1	4	3	1.33
HLe	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{OH}$	3	2	5	5	1

Tabla 1.- Derivación de valores de Índice de Funcionalidad (F:C)

Los valores de F:C denotan un cambio en la funcionalidad. Los ácidos HFo, HAc y el LA al tener relaciones F:C mayores que las de los azúcares (glucosa y xilosa como compuesto representativo de la hemicelulosa) indican que su funcionalidad se ha incrementado, caso contrario al HPr y HLe en donde la funcionalidad ha disminuido.

La **Figura 9**, adaptada de Dusselier et al., (2014), muestra la gráfica de posicionamiento de diferentes compuestos, entre ellos los ácidos en cuestión, en función de dos parámetros, la relación F/C y el número de átomos de carbono. Los compuestos orgánicos localizados en la zona rosa en la parte superior de la gráfica muestran un incremento en la funcionalidad con respecto a los azúcares de origen, glucosa (C_6) y xilosa (C_5). Tal es el caso de los ácidos HAc y LA. En el caso del HFo, no alcanza a mostrarse en la gráfica por cuestiones de escala, pero estaría en la parte superior de la misma al tener una relación F:C = 3. Por otro lado, los ácidos HLe y el HPr están por debajo de la zona rosa dado que sus valores F:C son menores a los de

los azúcares (1.0 de ambos ácidos vs 1.16 y 1.2 de la glucosa y xilosa respectivamente). Cabe aclarar que un incremento en la relación F:C no necesariamente significa que el producto es de alto valor económico ya que esto es finalmente es definido por el mercado en términos de la situación actual y futura de su demanda y disponibilidad. Un ejemplo sería el HLe que aun cuando muestra un decremento en su índice de funcionalidad vs los azúcares se considera, no obstante, como de alto valor por su característica de químico plataforma.

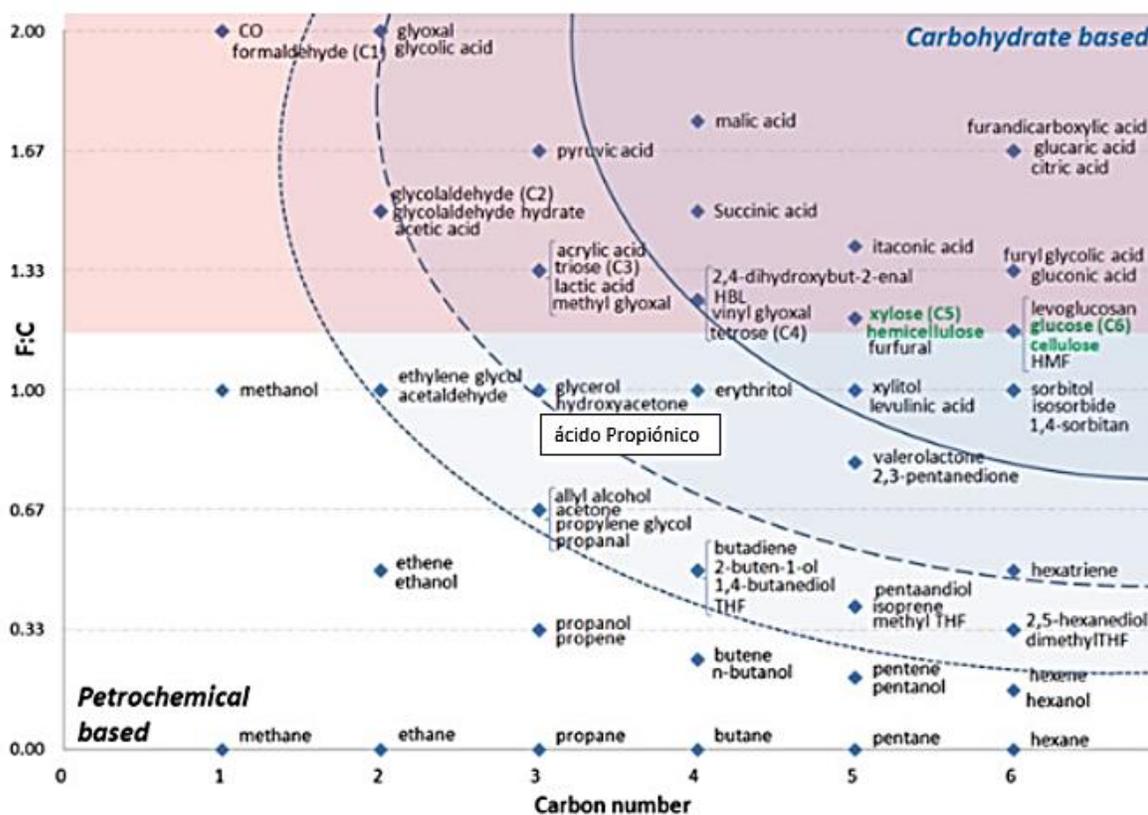


Fig. 9.- Relación F:C para carbohidratos y diversos derivados ordenados por número de átomos de C. Adaptado de (Dusselier et al., 2014).

La gráfica también muestra tres curvas envolventes. La superior -delimitada por una línea continua- acota a aquellos compuestos orgánicos en las que no existe una ruta petroquímica por lo que su competitividad se vuelve atractiva. Tal es el caso del HLe que se encuentra dentro de esta envolvente. La siguiente envolvente -delimitada por la línea continua y otra discontinua- incluye compuestos orgánicos en los que sí

bien existe una ruta petroquímica que podría competir, es probable que la ruta no petroquímica sea más competitiva. En esta zona se encuentran el LA y el HPr. Nótese que el LA se localiza en el punto medio entre ambas envolventes mientras que el HPr está prácticamente en el límite de la envolvente inferior con menor factibilidad de éxito para competir contra la ruta petroquímica. Por último, la envolvente inferior -línea punteada fina- acota los compuestos orgánicos en donde la ruta petroquímica muestra una mayor factibilidad de éxito vs la ruta no petroquímica. Tales son los casos de los ácidos HFO y el HAc. Hasta este punto es posible concluir que los ácidos LA y HLe provenientes de BLC tienen una mayor probabilidad de competir contra sus respectivas rutas petroquímicas. El LA obtenido de biomasa -bien sea proceso térmico o fermentativo- presenta ventajas contra la ruta a partir de etileno-acetaldehído-lactonitrilo-LA. Como se mencionó, en el caso de HLe, éste no tiene prácticamente contendiente en la ruta petroquímica.

2.3.2 Economía Atómica (EA)

El segundo concepto citado por Dusselier et al., (2014) es el de la Economía Atómica (EA) que es aplicable al objeto de esta tesis y es una medida de qué tan eficiente es un proceso químico en convertir los átomos de los reactantes en un producto deseado, lo que lo conecta con el concepto de intensidad de “química verde” asociado al proceso en cuestión. Cuantitativamente la EA es calculada dividiendo el peso molecular del producto deseado entre la suma de los pesos moleculares de los reactantes utilizados en la ecuación estequiométrica de las reacciones involucradas. Si no se forman subproductos, la EA es 100%. Un claro ejemplo es la síntesis de etanol a partir de glucosa (6 carbonos y PM de 180) vía fermentación en donde se obtienen 2 moléculas de etanol (4 carbonos y PM de 46) y dos moléculas de CO₂ lo que resulta en una AE de 51% ($2 \cdot 46 / 180$). En la **Tabla 2** se presentan los valores tanto de materia prima celulosa (glucosa / fructosa) y hemicelulosa (representada por xilosa) y los ácidos orgánicos objeto del estudio de esta tesis indicando las reacciones principales involucradas.

Producto	Materia Prima	Co-reactivo	Reacción Principal	Num. moléculas producto	Co-producto	EA (%)	F:C
Glucosa / Fructosa	Celulosa	H ₂ O (18)	Hidrólisis	1 (180)	ninguno	100	1.16
Xilosa	Hemicelulosa	H ₂ O (18)	Hidrólisis	1 (180)	ninguno	100	1.2
HFo	Glucosa (180)	3 O ₂ (96)	Cond. RA + oxidación	6 (46)	ninguno	100	3
HAc	Fructosa (180)	Ninguno	Cond. RA	3 (60)	ninguno	100	1.5
HPr	Fructosa (180)	2 H ₂ (4)	Deshidratación + Hidrogenación	2 (74)	2 H ₂ O (36)	80	1
LA	Glucosa/Fructosa (180)	Ninguno	Cond. RA + deshidratación + rehidratación	2 (90)	Ninguno (neto)	100	1.33
HLe	Fructosa (180)	Ninguno	Deshidratación + rehidratación	1 (116)	HFo (46) + H ₂ O (18)	64	1
	Xilosa (150)	H ₂ (2)	Reducción + Rehidratación + Deshidratación	1 (116)	2 H ₂ O (36)	76	1

Tabla 2.- Economía atómica (EA) y valores relación F:C para productos de biomasa (ácidos orgánicos y celulosa/hemicelulosa), calculados directamente de hexosas (glucosa / fructosa) y pentosa (xilosa). Adaptada de (Dusselier et al., 2014; Morone et al., 2015).

El mismo autor, Dusselier et al., (2014), apunta que valores iguales o mayores a 60 y 0.8 de EA y F:C respectivamente denotan una conversión eficiente y consistente con el concepto de “química verde”.

Aplicando los dos conceptos anteriores, índice de funcionalidad (F:C) y EA, y combinándolos con la competitividad referida de la **Figura 9**, destaca el caso del LA en el cual se tiene una EA de 100%, un índice F:C de 1.33, y su obtención, partiendo de BLC como fuente renovable, apunta a un nivel de competitividad superior vs fuente no renovable. En la **Tabla 3** se muestran los resultados de todos los ácidos objetivo, listados en orden de factibilidad entendida ésta como la combinación de EA, funcionalidad y competitividad:

Ácido Objetivo	Índice de Funcionalidad F:C	EA (%)	Competitividad vs proceso de fuente NO renovable
LA	1.33	100	Alta
HLe	1	64-76	Alta
HPr	1	80	Media
HAc	1.5	100	Media
HFo	3	100	Baja

Tabla 3.- Grado de competitividad de los ácidos objetivo

2.4 Información de Mercado: Producción de ácidos carboxílicos

A continuación, enlisto los diferentes ácidos objetivo con sus principales usos y aplicaciones así como sus tecnologías de fabricación. En la **Tabla 4** presento la información de valor de mercado, tasa anual de crecimiento del valor de mercado, demanda mundial, y precio de cada uno de ellos.

Ácido	Valor de mercado (año) mm USD = miles de millones de USD	Crecimiento valor de mercado (CAGR - % anual) CAGR - Compound Annual Growth Rate	Demanda mundial (año)	Precio - \$USD/Ton T = trimestre	
Ácido Fórmico (HFO)	\$1.2 - \$2.1 mmUSD (2023) [1,2]	5.7 - 9.53 (2023) [13,14]	945 Kton/año (2024) [3]	\$810 USD/Ton FOB Houston (2T24) [4]	
Ácido Acético (HAc)	\$13.8 - \$22.2 mmUSD (2023) [5,6]	4.4 - 7.6% (2024-2032) [5,6]	18.7 MM Ton/año (2024) [12]	\$716 USD/Ton FOB Houston (2T24) [7]	
Ácido Propiónico (HPr)	\$1.8 mmUSD (2023) [19]	2.7% (2024-2032) [19]	412 Kton/año (2024) [20]	\$695 USD/Ton FOB Louisiana (2T24) [8]	
Ácido Láctico (LA)	\$3.36 mmUSD (2023) [10]	8% (2024-2034) [10]	1,700 Kton/año (2023) [11]	\$1,410 USD/Ton CFI Los Angeles (2T24) [9]	
Ácido Poliláctico (PLA)	\$1.5 mmUSD (2023) [21]	17.1% (2024-2032) [21]	350 Kton/año (2022) [23]	\$2,720 USD/Ton (3T24) [22]	
Ácido Levulínico (HLe)	\$0.028 mmUSD (2022) [15,16]	5.2 - 9% (2023-2031) [15,16]	21 Kton/año (2024) [17]	\$1,086 - \$1,123 USD/Ton [18]	
Referencias					
1	Jaiswal, C., (2021)	7	ChemAnalyst Price - HAc, (2024)	12	Mordor Intelligence - HAc, (2024)
2	Market Research Report HFO, (2024)	8	Chem Analyst - HPr Price, (2024)	13	Market Research Future - HFO, (2024)
3	IMARC - HFO, (2024)	9	ChemAnalyst - LA Price, (2024)	14	IMARC Market Research - HFO (2024)
4	ChemAnalyst - HFO Price, (2024)	10	Grand View Resarch - LA, (2024)	15	Transparency Market Research - HLe, (2024)
5	Grand View Research HAc, (2024)	11	Chem Analyst - LA, (2024)	16	Vantage Market Research - HLe, (2024)
6	Polaris Market Research HAc, (2024)			17	Mordor Intelligence - HLe, (2024)
				18	Kapanji et al., (2021)
				19	IMARC - HPr, (2024)
				20	Mordor Intelligence - HPr, (2024)
				21	Markets and Markets - PLA (2024)
				22	IMARC - PLA, (2024)
				23	ChemAnalyst - PLA (2024)

Tabla 4.- Información de mercado de los ácidos objetivo. Se incluye el ácido poliláctico (PLA) como la aplicación emergente de mayor relevancia dentro de los ácidos objetivo.

2.4.1 Ácido fórmico (ácido metanoico) – HFO

Siendo el ácido más simple de los ácidos carboxílicos en cuanto a estructura molecular, se presenta de manera natural en muchos organismos vivos, siendo los venenos de hormigas y abejas los más conocidos.

Debido a sus propiedades antibacteriales naturales, el HFO es extensamente utilizado como agente preservante y antibacteriano en la industria de los alimentos en sustitución del benzoato de sodio. Es utilizado en la industria del cuero y textil como

una alternativa ecológica al uso de ácidos inorgánicos en las operaciones de curtido y teñido. Al ser un ácido fácilmente biodegradable, el HFO está experimentando una expansión en la industria química como material base para síntesis de diversos productos químicos (Portal IMARC - HFO, 2023). Una aplicación recientemente desarrollada es el uso de HFO como acarreador de hidrógeno y de CO lo que le permite ser transportado y almacenado de manera segura para posteriormente ser descompuesto en estas sustancias en el punto de aplicación Click or tap here to enter text. lo que conlleva beneficios importantes en el campo de energías renovables (Chen et al., 2023).

La tecnología de fabricación de HFO más utilizada se basa en el uso de fuentes no renovables, mayormente gas natural, y es a través de la hidrólisis de formiato de metilo que implica dos pasos: carbonilación de metanol para formar el formiato y posteriormente su hidrólisis para descomponerlo en HFO y metanol (Chen et al., 2023). El uso de rutas renovables que se basan en la utilización de biomásas tales como lignocelulosa, microalgas y quitina ha atraído recientemente la atención de investigadores (Chen et al., 2023).

2.4.2 Ácido Acético (ácido etanoico) – HAc

Es el ácido orgánico de mayor demanda por sus aplicaciones directas como solvente o ingrediente en la fabricación de vinagre y en aplicaciones indirectas al ser una materia prima para productos sucedáneos de las industrias agroquímica, farmacéutica, plásticos, textiles, adhesivos, y alimentos entre muchas otras. El derivado de mayor valor absoluto del HAc en cuanto a ventas es el acetato de vinilo monómero que toma el 41% y que tiene su mayor uso en la industria de las pinturas. El segundo en importancia es el anhídrido acético que toma 19.2% del valor de ventas y con aplicaciones en la industria cigarrera, farmacéutica y en tratamiento de maderas.

La tecnología de fabricación más utilizada para el HAc proviene de fuentes no renovables, específicamente gas natural y es a través del proceso de carbonilación de metanol utilizando rodio o paladio como catalizador (Chen et al., 2023).

2.4.3 Ácido Propiónico (ácido propanoico) – HPr

Es un ácido presente en la naturaleza en la fermentación bacteriana de la leche y permanece como tal en varios de sus derivados. Al igual que el HFo, el HPr y sus ésteres son extensamente utilizados como agentes conservadores para alimentos para ganado y para granos además de como agentes sanitizantes en los procesos de ensilado y almacenamiento por lo que su desarrollo futuro está ligado al cultivo de cereales y, por ende, al incremento de población mundial. Dada su naturaleza anti-bacterial es utilizado sobre todo en el mercado europeo, en la industria de los cosméticos como agente estabilizante de pH para preservar formulaciones (IMARC-2023).

En cuanto a tecnologías de fabricación del HPr, las rutas petroquímicas son las dominantes a través de tres procesos (1) Reppe, a partir de etileno, CO y vapor de agua; (2) Fischer-Tropsch, como subproducto de la pirólisis en la fabricación de combustibles sintéticos; (3) Larson, que utiliza etanol y CO como materias primas. Las opciones de tecnologías biológicas vía fermentación para el HPr, aunque promisorias, aún no están desarrolladas a nivel industrial (Derman Ü. C., 2024).

2.4.4 Ácido Láctico (ácido 2-hidroxiopropanoico) – LA

Descubierto en 1780 por Scheele en leche fermentada, el ácido láctico (LA) es la especie química más simple dentro de los ácidos hidroxicarboxílicos lo que lo hace ser más reactivo confiriéndole versatilidad en el campo de las aplicaciones. El LA es una molécula quiral que se presenta en cualquiera de sus dos formas enantioméricas, L(+) y D(-) o en la mezcla racémica, L(+) y D(-).

Se presenta en la naturaleza a través de los procesos metabólicos de muchos seres vivos y por tanto es considerado un compuesto no tóxico. A nivel industrial es empleado en un sinnúmero de industrias: cosmética, farmacéutica, médica, química y últimamente, de manera creciente, en la fabricación de ácido poliláctico (PLA), un polímero de origen biológico, biodegradable, compostable y el cuál ha alcanzado la calificación de “Generalmente Reconocido Como Seguro (GRAS por sus siglas en inglés)” y, por tanto, es una materia prima considerada no tóxica y amigable con el

medio ambiente por lo que ha encontrado un campo de aplicación en la industria de envases y películas plásticas compitiendo con materiales plásticos obtenidos de la petroquímica como es el caso del PET (polietilen tereftalato). El PLA representó el 28.7% de las ventas totales de LA en 2023 (Grand View Research, 2024) y muestra un potencial de crecimiento en el rango de 14-21% para los próximos años, 2024-2030. Uno de los factores que limita este crecimiento, de por sí espectacular, es el precio del PLA en comparación con otras resinas petroquímicas (polietileno, polipropileno, PET, PVC y otros) por su costo de fabricación más alto el cual está influenciado por el relativo alto precio de las materias primas utilizadas en el proceso de fabricación del LA vía fermentación (*Portal Grand View Research - LA, 2024*).

Las tecnologías de fabricación para el LA se clasifican en dos grupos: químico y biológico. En el grupo químico se encuentran aquellas provenientes de fuentes no renovables incluyendo la ruta petroquímica la cual, a partir de la oxidación de etileno y en presencia de PdCl_2 como catalizador, genera acetaldehído que se hace reaccionar con cianuro de hidrógeno -utilizando una base como catalizador- para formar lactonitrilo, que, una vez purificado, es hidrolizado con ácido sulfúrico para formar una mezcla racémica de L- y D-ácido láctico (Ojo & de Smidt, 2023). El LA obtenido hasta este punto es esterificado con metanol para formar lactato de metilo el cual, una vez purificado, es hidrolizado en un medio acuoso ácido para obtener finalmente el LA producto (Castillo Martinez et al., 2013). Aunque existen otras rutas químicas provenientes de fuentes no renovables para producir LA, solo la relatada a partir de etileno vía acetaldehído / lactonitrilo, es económicamente factible (Savithra Krishna et al., 2018).

En cuanto a los métodos químicos basados en fuentes renovables se encuentra la carbonización hidrotérmica. Una vía es partiendo de sustancias provenientes de operaciones en donde la biomasa es materia prima como es el caso de la glicerina, un subproducto del biodiesel, y la cual es sometida a un proceso HTC a temperaturas de 260 - 280°C y utilizando NaOH como catalizador. La glicerina es así hidrolizada a ácido láctico (L+ y D-) reportando concentraciones en la fase líquida de LA de hasta 122 g/L y una productividad de 40.8 g/(L)(h) partiendo de una alta concentración de glicerina

(Rodrigues et al., 2015). En otros procesos HTC que parten de biomásas en su estado natural o inicial se ha obtenido LA en la fase líquida del proceso con concentraciones de hasta 6.5 g/L operando a 190°C partiendo de bagazo de agave como biomasa (Sangaré, 2021). En cuanto a biomasa de origen forestal, (Hoekman et al., 2011) reporta hasta 1.47% de LA en triturado (g de LA / base seca de BM) de una mezcla de abeto blanco y pino Jeffrey.

En relación a la tecnología de fabricación biológica, más del 90% del LA producido a nivel mundial utiliza la fermentación microbiana de fuentes de carbón las cuales representan el 40-70% del costo total de producción lo que promueve el utilizar residuos agrícolas y de la industria alimenticia de bajo costo tales como melazas y sueros como materia prima. Las melazas contienen una alta concentración de sacarosa la cual es primero hidrolizada utilizando ácido sulfúrico como catalizador y posteriormente sometida a un pretratamiento enzimático para obtener glucosa y fructosa que son los substratos para la etapa de fermentación en donde son convertidos a LA. En el caso de los sueros generados como subproducto en la producción de quesos, su alto contenido de lactosa es primero hidrolizado a glucosa y galactosa para su posterior fermentación y conversión a LA. Aun cuando este método de fabricación es ampliamente utilizado, la vía fermentativa tiene el inconveniente de su capacidad de producción limitada ya que toma de 2 a 8 días para completar la reacción con rendimientos de 85-95% en base a azúcares fermentables (Sánchez et al., 2012). Otra fuente de carbón lo conforman los substratos poliméricos de los cuales el residuo lignocelulósico es el más favorecido por su alta disponibilidad (Ojo & de Smidt, 2023); sin embargo, la alta generación de subproductos relacionada con la etapa de pretratamiento puede inhibir la acción de microorganismos y enzimas. El LA resultante de la etapa de fermentación requiere ser purificado a través de convertir el LA crudo en lactato de calcio el cual es hecho reaccionar con ácido sulfúrico para formar LA a una concentración diluida, y yeso como subproducto. En esta forma diluida, el LA es esterificado con metanol para formar lactato de metilo para posteriormente ser hidrolizado para obtener LA de alta pureza. En cualquier caso, la concentración de LA en el licor madre del proceso fermentativo alcanza por lo general 50 g/L, aunque hay microorganismos que elevan dicha concentración a 100 g/L

(Rodrigues et al., 2015) con una productividad relativamente baja, 0.3 – 5.0 g/L/h (Kohli et al., 2019).

2.4.5 Ácido Levulínico (ácido 4-oxopentanoico) – HLe

El ácido levulínico (HLe) es un ceto-ácido orgánico considerado como plataforma de manufactura para productos químicos sucedáneos, varios de ellos especialidades químicas como el metiltetrahidrofurano (MTHF) -un aditivo para gasolinas-, y que, al provenir de fuentes renovables, tienen la capacidad de sustituir a sus contrapartes provenientes de fuentes no renovables. Esto ha hecho que el desarrollo de la química del HLe sea relativamente reciente y que se esté acelerando por lo que su proyección de crecimiento en cuanto a volumen y valor de mercado exhibe cifras interesantes.

El HLe puede ser producido a través de dos rutas tecnológicas. Una de ellas, ciertamente la de menor volumen, es la petroquímica que parte de anhídrido maleico (Rackemann & Doherty, 2011) y otras es la que obtiene el HLe como subproducto de la producción de benceno, tolueno y xileno (*Vantage Market Research - HLe, 2024*). La otra ruta tecnológica, la biológica, utiliza biomasa como materia prima y tiene dos vertientes ya en etapa semi-comercial; una de ellas es el proceso Biofina el cual a través de un proceso de dos pasos, hidroliza primeramente hexosas para producir 5-HMF utilizando un catalizador ácido en forma diluida y en un segundo paso, con condiciones diferentes de presión y temperatura, el 5-HMF formado es hidrolizado, también con un catalizador ácido, para formar HLe, y HFo como subproducto. Este proceso es el que posee un rendimiento mayor de HLe (70-80% mol). La otra vertiente parte de biomasa lignocelulósica y utiliza una sola etapa de reacción y un ácido mineral como catalizador para efectuar la hidrólisis del substrato y obtener directamente el HLe, aunque con un porcentaje mayor de impurezas comparado con el proceso Biofina (Morone et al., 2015).

3. JUSTIFICACIÓN

- Disminuir la degradación del suelo en terrenos semidesérticos que actualmente no tienen una vocación declarada de producción o, si la tuvieren, no está siendo del todo aprovechada en beneficio ecológico.
- Promover la producción de materiales químicos con una perspectiva verde, de fuentes de origen biológico, renovables, y sustentables.
- Identificar y desarrollar el valor agregado a un residuo agrícola generando valor social a las comunidades involucradas en el proceso al tiempo que desaliente fenómenos sociales como migración y abandono de tierras.
- Generar beneficio económico entre las comunidades del campo al impulsar la cadena de valor al ligar biomasas de alta calidad con la producción de productos químicos con potencial de competir en el mercado con sus contrapartes provenientes de fuentes no renovables.

4. HIPÓTESIS

La conversión de biomasa hacia ácidos carboxílicos como resultado de reacciones que se presentan durante el proceso de HTC ocurre en extensión suficiente y bajo ciertas condiciones de operación que permiten obtener concentraciones significativas, 50 g/L, de uno o varios ácidos al mismo tiempo que dichas concentraciones permanecen estables con respecto al tiempo.

Propongo el valor de 50 g/L ya que es comparable a la de procesos fermentativos de conversión de azúcares, en donde el diluyente es agua, de tal manera que las etapas posteriores de separación y purificación puedan ser viables desde el punto de vista técnico-económico utilizando tecnologías de extracción líquido-líquido o destilación reactiva entre otras (Jung et al., 2000)

5. OBJETIVO

5.1 Objetivo General

Determinar las condiciones óptimas de temperatura, tiempo de reacción efectivo y relación másica de agua a biomasa que maximicen la conversión de biomasa en ácidos orgánicos de cadena corta durante el proceso de Carbonización Hidrotérmica (HTC) aplicado a biomásas de penca de agave (PA) y triturado de mezquite (TM). El tiempo de reacción efectivo se define como aquél que es computado una vez que se alcanza la temperatura objetivo (esto en idioma inglés es conocido como *holding time*).

5.2 Objetivos específicos

- Generar e implementar un procedimiento para la operación segura de un reactor de alta presión que permita una secuencia de calentamiento acelerada y un control estable de la temperatura al llegar al valor objetivo.
- Diseñar e implementar un Diseño de Experimentos (DOE) con el objeto de obtener Superficies de Respuesta que conduzcan a establecer las condiciones de operación para maximizar la generación de ácidos carboxílicos (HFO, HAc, HPr, LA y HLe) en base a la caracterización de las biomásas PA y TM.
- Planear y generar una metodología para calcular un balance de materiales por fases (sólida, líquida y gaseosa) que me permitan entender la evolución de la transferencia de masa entre ellas conforme el proceso de HTC se lleva a cabo.
- Comparar, en base a los resultados analíticos, contra opciones alternas de producción vía fermentación u otros procesos de HTC que operen con otras condiciones y biomásas.
- Explorar la alternativa de recircular el líquido de proceso (LP), resultante del proceso HTC, para incrementar la concentración de algún (os) ácido (s) en particular y, por lo tanto, aumentar la factibilidad de aplicación del proceso hacia un eventual aprovechamiento económico-comercial.

6. MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 Recolección y pretratamiento de biomasas

Recolecté volúmenes suficientes de penca de agave híbrido y triturado de mezquite de la Ex-Hacienda Zamarripa en el mes de septiembre de 2023. Hasta la fecha de recolección se había registrado una precipitación pluvial en la localidad de 74.2 mm H₂O lo que denota un año extremadamente seco si se considera que la precipitación anual promedio en la zona es de 460.6 mm H₂O (Velázquez-Padrón, 2020).

Las pencas de agave fueron podadas directamente de magueyes con edades en el rango de 3 a 13 años siguiendo el proceso normal de poda que se practica en la plantación. Envolví las pencas de agave en trozos de 10-15 cm de largo en película plástica y las mantuve a una temperatura entre 5 y 10°C por espacio de un día y posteriormente las corté en trozos en forma cúbica de aproximadamente 7 mm de lado y la sometí a secado por 24 horas a una temperatura de 105°C después de lo cual los molí en un molino convencional doméstico para granos de café (Hamilton Beach mod. 80393). Cerní el producto de la molienda en un tamiz de 1 mm de lado de sección cuadrada y lo almacené en bolsas de polietileno con sello hermético que contenía un agente desecante propiamente envasado para evitar una posible contaminación. Muestro en la **Figura 10** fotografías de PA cortada en trozos y después seca y molida.



Fig. 10.- Fotografías del recorte y molienda de PA

Por otro lado, el triturado de mezquite es el resultado de la poda típica que se practica en la plantación la cual se compone de pequeños troncos y hojas de las ramas secundarias al tronco principal del árbol. Este residuo vegetal es triturado en la plantación y reducido a un formato de partículas cilíndrica de aproximadamente 1 cm de largo. De este formato de tamaño obtuve suficiente material y lo sometí a secado en la estufa por 24 horas a una temperatura de 105°C. Al igual que con la penca de agave, lo molí en un molino convencional para reducir el tamaño de partícula. Cerní el producto de la molienda en tamiz de 1 mm de lado de sección cuadrada y lo almacené en bolsas de polietileno con sello hermético conteniendo un agente desecante. En la **Figura 11** muestro fotografías del TM en trozos y después de haber sido secado y molido.



Fig. 11.- Fotografías del recorte y molienda del TM

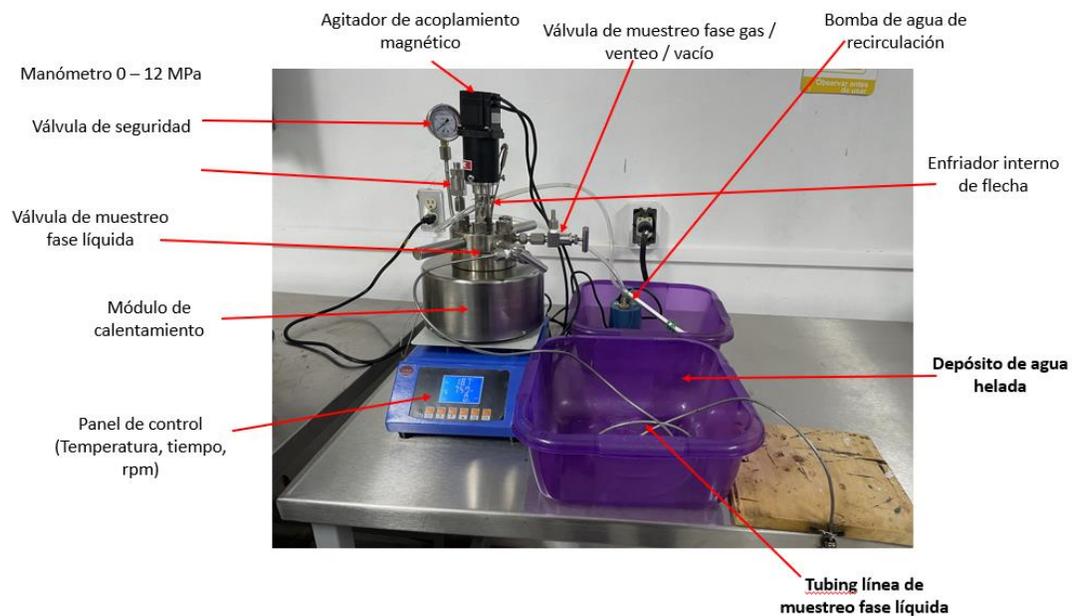
6.2 Sistema de Reacción

Con el apoyo del Laboratorio de polímeros del Instituto de Física, seleccioné y adquirí un sistema de reacción del fabricante Zhengzhou Keda Machinery, modelo TGYF-C, el cual consta de los siguientes componentes (**Figura 12**):

- a. Reactor de 250 mL de capacidad, fabricado con acero inoxidable SS-316L, Presión de diseño: 22 MPa, Temperatura de diseño: 350°C, con agitador de

velocidad variable (0 – 1,600 rpm) de acoplamiento magnético. El reactor está equipado con válvula de seguridad, indicador de presión de carátula, sensor de temperatura, boquillas con conexión para fase gas (venteo), y fase líquida (con tubo buzo interno) y, además, en la sección que alberga la flecha del agitador, cuenta con dos boquillas para circulación de agua de enfriamiento.

- b. Módulo de calentamiento con capacidad de 800 W.
- c. Controlador de temperatura PDI con pantalla digital que despliega la temperatura en el interior del reactor, la velocidad de agitación (rpm) y el tiempo transcurrido desde que se alcanzó la temperatura objetivo fijada al inicio del experimento.



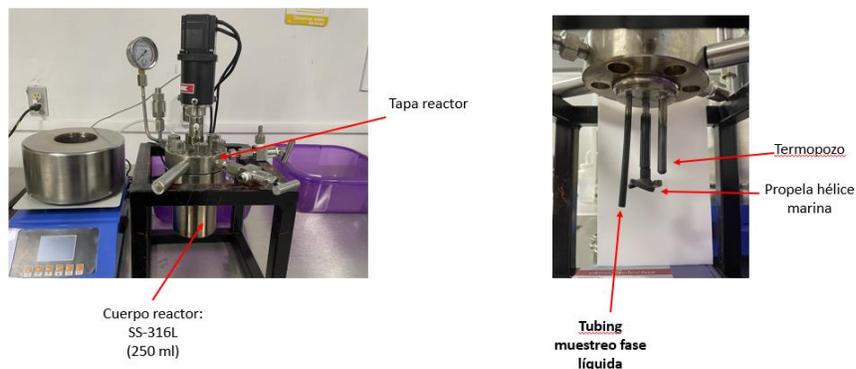


Fig. 12.- Reactor Zhengzhou Keda Machinery modelo TGYF-C utilizado mostrando sus diferentes partes internas

El sistema de reacción se completa con un par de cubas. Una de ellas conteniendo agua a temperatura ambiente y una bomba simple para hacer circular agua a la sección de la flecha del agitador del reactor. La otra cuba contiene agua con hielos y es en la que se sumerge el reactor una vez transcurrido el tiempo de reacción especificado con el objeto de detener el progreso de la reacción.

6.2.1 Procedimiento de operación segura del reactor

Para efectos de operar el reactor generé un procedimiento de operación segura basado en las indicaciones del fabricante y en criterios de buenas prácticas de ingeniería de procesos y operativas (Funke & Ziegler, 2010). El procedimiento detallado para la operación segura del reactor en la realización de los diferentes experimentos se encuentra en el **Anexo 2**.

6.2.2 Criterios de aceptación de corrida experimental

Para efectos de asegurar un nivel de consistencia en la operación del proceso HTC definí tres criterios de operación para calificar una corrida experimental como aceptable: (1) Rampa de calentamiento para alcanzar la temperatura objetivo del experimento, mínimo 3.5°C/min, y que es un valor que está dentro del límite de incremento de temperatura definido por el fabricante del reactor en cuanto a integridad

mecánica del equipo; (2) Estabilidad en el control de la temperatura objetivo una vez alcanzada ésta, lo que implica que los valores máximo y mínimo estén dentro del 3% del valor de la temperatura objetivo; (3) Cero fugas de material gaseoso y/o líquido ya que esto afectaría la relación W/BM y los resultados del balance de materia por lo que, para tal efecto, generé un procedimiento de apriete de tuercas con torquímetro.

6.2.3 Balance de materiales por fases

Dentro del procedimiento de operación del reactor se definieron acciones conducentes a establecer un balance de materiales por fases con el objetivo de calcular rendimientos y conversiones entre las fases en términos de masas:

- a. En la carga del reactor se contabilizó por peso la masa de la biomasa introducida al reactor $-m_{BM}-$, y se midió el volumen de agua desionizada (ADI) introducida al reactor y, conociendo su densidad, se determinó la masa de ADI inicial, m_{ADI} .
- b. Al llegar al término de la reacción -definido por el tiempo objetivo-, enfriaba el reactor (técnica de quencheo o atemperamiento), lo destapaba y medía el nivel de vacío del reactor. En base a las dimensiones internas del reactor, determinaba el volumen ocupado por la fase gaseosa y, conociendo las condiciones de presión y temperatura, calculaba la masa de gas generada durante la reacción, m_{gas} . asumiendo que dicha masa de gas está mayormente constituida por CO_2 (Hoekman et al., 2011).
- c. El líquido resultante de la reacción se compone de tres porciones: (1) volumen de líquido colectado en el sistema Büchner y que, al afectarlo por su densidad, obtenía su masa, denominada m_{liq1} ; (2) masa de líquido asociada al material sólido BMNR denominado m_{liq2} ; y (3) masa de líquido asociada al material sólido HC denominado m_{liq3} . Estos dos últimos, m_{liq2} y m_{liq3} , los obtuve por diferencia de pesaje de los papeles filtro utilizados al colectar los materiales sólidos húmedos, BMNR y HC, los cuales había sometido previamente a un proceso de secado en estufa por $105^{\circ}C$ por al menos 16 horas.

- d. El material sólido resultante de la reacción se compone de dos porciones, BMNR y HC. Con los pesos iniciales de los papeles filtros utilizados y con el peso de ellos una vez secos determiné sus respectivas masas, m_{BMNR} y m_{HC} .
- e. El balance global de materia por fases lo establecí de la siguiente manera:

$$m_{ADI} + m_{BM} = m_{BMNR} + m_{HC} + m_{liq1} + m_{liq2} + m_{liq3} + m_{gas}$$

En la **Figura 13** muestro un esquema de como están relacionadas las diferentes porciones sólidas y líquidas con los cálculos del balance de materia por fases.

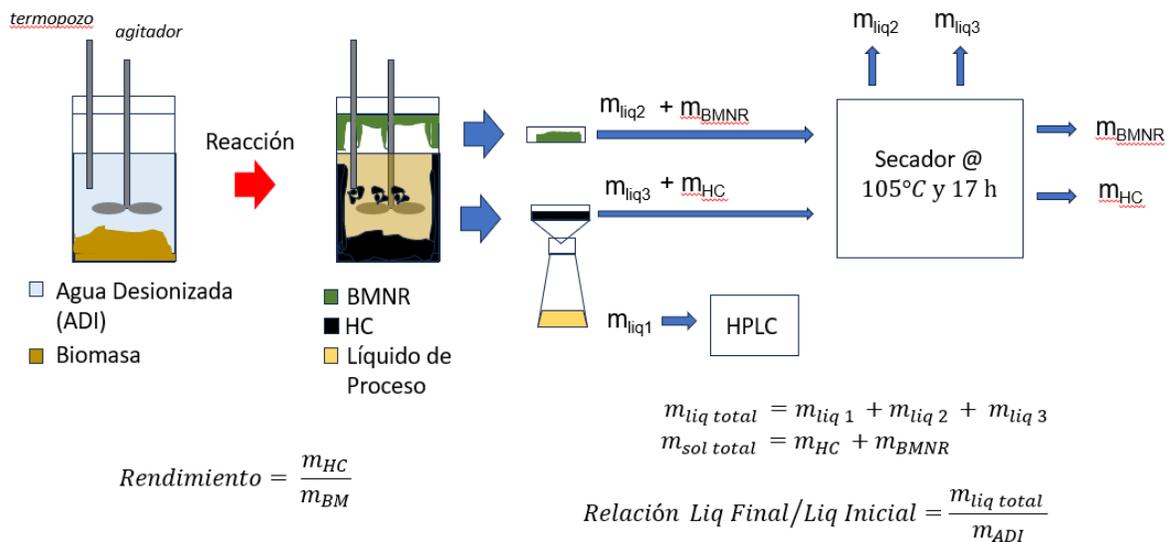


Fig. 13. Esquema de porciones sólidas y líquidas generadas durante la reacción

6.3 Metodología Analítica

6.3.1 Análisis Proximal

Este análisis permite cuantificar el contenido de humedad, materia volátil (MV), Carbón Fijo (CF) y cenizas. De la referencia (Sangaré, 2021) tomé los aspectos procedimentales del análisis proximales de las biomásas.

Humedad

Determiné la humedad tomando una muestra del material de biomasa prácticamente tal cual como se obtiene del campo de cultivo justo después de la poda. En el caso de la biomasa de PA, se podan agaves de diversas edades que van desde los 3 a los 13 años. Tomé muestras representativas de agaves de cada una de esas edades, las corté con cuchillo eléctrico a un tamaño de partícula de 0.8 – 1.0 cm, mezclé los diferentes lotes y tomé cuatro muestras para el análisis de humedad colocando una cierta cantidad de biomasa en un recipiente previamente pesado m_{recip} y registré el peso total húmedo $m_{total\ hum}$. La diferencia entre estos dos pesos es el peso de la biomasa húmeda ($m_{BM\ hum} = m_{total\ hum} - m_{recip}$). Este material lo sometí a secado en una estufa por 24 horas a 105°C y posteriormente lo dejé enfriar a temperatura ambiente en un desecador. Posteriormente, pesé el recipiente con la biomasa ya seca ($m_{total\ seca}$). La diferencia entre $m_{total\ seca}$ y m_{recip} es el peso de la BM seca ($m_{BM\ seca}$). La diferencia de pesos entre la $m_{BM\ hum}$ y la $m_{BM\ seca}$ es el contenido de humedad. De aquí obtuve el porcentaje de humedad:

$$\% \text{ humedad} = \frac{BM_{hum} - BM_{seca}}{BM_{hum}} * 100$$

Efectué posteriormente una determinación adicional de humedad pero esta vez partiendo de sendas muestras de biomasa recién podadas y secándolas por medios naturales (al aire libre y luz solar), para lo cual, coloqué las muestras en un recipiente previamente pesado que contaba con orificios para permitir la circulación de aire pero dispuestos de tal manera que no permitieran la entrada del agua de lluvia. Expuse cada recipiente con su biomasa respectiva al aire libre bajo la luz solar por espacio de 12 días para su secado, después de lo cual tomé una muestra pesándola con el método ya descrito y determiné así el porcentaje de humedad alcanzado con este proceso.

La **Tabla 5** muestra los resultados de humedad de ambas biomasa. Se concluye que en el caso de la PA con el proceso de secado por 12 días al aire libre/luz

solar se llega prácticamente al mismo nivel que el proceso de secado en estufa el cuál toma solo un día pero requiere el influjo de energía.

Materia volátil (MV)

La MV en una biomasa está conformada por vapores (exclusiva de vapor de agua) y gases liberados en un proceso de desvolatilización que ocurre cuando la biomasa es calentada a 925°C por unos cuantos minutos (Cavalaglio et al., 2020).

Para efectos de no tener limitante alguna en cuanto a transporte de masa y de calor para los análisis proximales cerní las muestras, previamente secadas, de ambas biomazas a través de un cedazo con abertura de 0.7 mm siendo la porción cernida la que utilicé para el resto del análisis. En un crisol previamente pesado (m_c) vertí aproximadamente 1.2 g de la biomasa y volví a pesar el crisol (m_{total}) para así obtener por diferencia el peso exacto de la biomasa seca a tratar ($m_{BM\ seca} = m_{total} - m_c$). El crisol con muestra la introduje en la mufla y le hice circular por el ducto de calentamiento un flujo de 0.2 L/min de nitrógeno para proveer de una atmósfera reductiva. Calenté el crisol hasta 900°C a razón de 10°C/min y la mantuve a esa temperatura por 7 minutos, al cabo de lo cual la enfrié manteniendo el flujo de nitrógeno hasta alcanzar la temperatura ambiente. Pesé nuevamente el crisol con la muestra ($m_{total\ MV}$) y determiné el porcentaje de materia volátil con la siguiente fórmula:

$$\% MV = \frac{m_{BM\ seca} - (m_{total} - m_{total\ MV})}{m_{BM\ seca}} * 100$$

Cenizas

Las cenizas representan la cantidad de residuo sólido e inorgánico que queda después de haber combustionado completamente la muestra. Un factor que influye en el contenido de cenizas es la contaminación del suelo (Cavalaglio et al., 2020).

Utilizando la misma muestra del procedimiento para determinación de MV, volví a calentar el crisol con muestra hasta 550°C a razón de 10°C/min pero esta vez

haciendo fluir aire a razón de 0.25 L/min para proveer de una atmósfera oxidante. Mantuve estas condiciones de temperatura y flujo por espacio de 2 horas, al cabo del cual enfrié la muestra a temperatura ambiente y pesé el crisol nuevamente ($m_{total\ cenizas}$). El porcentaje de cenizas en la muestra lo obtuve a partir de la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{(m_{total\ cenizas} - m_c)}{m_{BM\ seca}} * 100$$

Carbón fijo (CF)

El carbón fijo es el residuo sólido combustible que permanece después de que la que la MV es expulsada y del que se descuenta los porcentajes de humedad y cenizas (Cavalaglio et al., 2020). El porcentaje de carbón fijo, en base seca, lo obtuve por diferencia a 100 de la suma de los porcentajes de MV y de cenizas:

$$\% CF = 100 - \% MV - \% Cenizas$$

En la **Tabla 5** muestro los resultados del análisis proximal de ambas biomásas tanto de humedad como de MV, CF y cenizas, éstas como porcentajes sobre base seca:

Parámetro/BM	Humedad (%)	Composición en base seca			
		MV(%)	CF (%)	Cenizas (%)	Total base seca (%)
PA	86.7	67.4	26.1	6.5	100
TM	55.6	60.9	24.6	14.5	100

Tabla 5.- Resultados del análisis proximal practicado a ambas biomásas.

Una referencia cercana a la biomasa PA, específicamente penca de agave, es referida por (Li et al., 2012) quien reporta 7.4% de cenizas. Cabe aclarar que en mi caso las biomásas no fueron lavadas y al provenir la PA de la poda de las pencas basales y siendo el mezquite un arbusto de corta estatura, explicaría los valores relativamente más altos en contenido en cenizas. Por otro lado, (Cavalaglio et al., 2020) reporta para poda de olivo (lo más cercano a biomasa TM) valores más altos de MV, 74.3%.

6.3.2 Análisis por componentes

El análisis por componentes incluye la determinación de extraíbles, celulosa, hemicelulosa, y lignina sobre una muestra previamente seca. El procedimiento utilizado, basado en (Sangaré, 2021), se describe a continuación.

Extraíbles

En un vaso de precipitados previamente pesado, m_{vaso} , vertí aproximadamente 2.5 g de biomasa que había sido secada por medios naturales, es decir que no se expuso a la alta temperatura de una estufa, y registré el peso del vaso $m_{tot\ inicial}$. Por diferencia obtuve el peso exacto de biomasa ($m_{BM\ seca} = m_{tot\ inicial} - m_{vaso}$). Agregué 60 ml de una mezcla de benceno/etanol (2:1), y habiendo cubierto el vaso con papel aluminio lo mantuve en agitación mecánica por 3 horas a temperatura ambiente al cabo de lo cual dejé evaporar el solvente. Introduje el vaso de precipitados con su contenido a la estufa por espacio de 24 horas a 105°C y posteriormente dejé enfriar la muestra en un desecador y pesé el vaso con su contenido, $m_{total\ final}$. Obtuve el porcentaje de extraíbles a partir de la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Extraíbles} = \frac{m_{BM\ seca} - (m_{total\ final} - m_{vaso})}{m_{BM\ seca}} * 100$$

La muestra tratada, ya sin extraíbles, la utilicé para la determinación de la hemicelulosa y de la lignina.

Hemicelulosa

En un matraz de bola con fondo plano coloqué aproximadamente 1 g de biomasa previamente pesada ($m_{BM\ inicial\ HC}$), seca y libre de extraíbles. Adicioné 150 ml de solución de NaOH (20 g/L) al matraz y llevé el contenido hasta ebullición con agitación magnética por 3.5 horas manteniendo el sistema a reflujo total (bomba de agua y serpentín de enfriamiento). Vigilé constantemente el sistema para asegurarme que el régimen de ebullición fuese moderado y así evitar que se proyectasen partículas de biomasa sobre las paredes en donde no formarían parte de la mezcla reaccionante. Una vez transcurrido el tiempo, dejé enfriar el contenido del matraz y lo filtré con un

sistema Büchner operado con bomba de vacío. Lavé el material sólido retenido abundantemente con agua desionizada (aproximadamente 600 mL) hasta que el líquido filtrado tuviera un pH neutro medido con tira indicadora. El papel filtro, previamente pesado, con el residuo sólido lo sometí a secado en la estufa por 24 h y posteriormente lo pesé ($m_{BM\ final\ HC}$) una vez que alcanzó la temperatura ambiente habiéndolo mantenido en este proceso de enfriamiento en un desecador. Calculé el porcentaje de hemicelulosa con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Hemicelulosa} = \frac{m_{BM\ inicial\ HC} - m_{BM\ final\ HC}}{m_{BM\ inicial\ HC}} * 100$$

Lignina

En un matraz Erlenmeyer de 150 ml coloqué aproximadamente 1 g de biomasa previamente pesada ($m_{BM\ inicial\ Lig}$), seca y libre de extraíbles. A este matraz le adicioné 30 ml de una solución de ácido sulfúrico al 72% (aproximadamente 25 N) de manera muy lenta con una bureta contando con agitación magnética lenta para asegurar total impregnación de la biomasa con el ácido. Mantuve el matraz con su contenido en un rango de temperatura entre 8 y 15°C por 24 horas. Al cabo de ese tiempo, trasasé el contenido a un matraz de bola con fondo plano y le adicioné 300 ml de agua desionizada para posteriormente calentarlo hasta llevarlo a ebullición con agitación magnética moderada por 1 h. En este proceso el sistema estuvo a reflujo total (bomba de agua y serpentín de enfriamiento). Vigilé constantemente el sistema para asegurar que el régimen de ebullición fuese moderado y así evitar que se proyectasen partículas de biomasa sobre las paredes en donde no formarían parte de la mezcla reaccionante. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, dejé enfriar el contenido del matraz y lo filtré con un sistema Büchner operado con bomba de vacío. Lavé el material sólido retenido abundantemente con agua desionizada hasta que el líquido filtrado no mostrara turbidez al ponerlo en contacto con una solución de BaCl₂ al 10%, asegurando así que los sulfatos fuesen removidos. Sometí a secado en la estufa por 24 h el papel filtro (previamente pesado) con el residuo sólido y posteriormente lo pesé ($m_{BM\ final\ Lig}$) una vez que alcanzó la temperatura ambiente

habiéndolo mantenido en este proceso de enfriamiento en un desecador. Calculé el porcentaje de lignina con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Lignina} = \frac{m_{BM \text{ inicial Lig}} - m_{BM \text{ final Lig}}}{m_{BM \text{ inicial Lig}}} * 100$$

Celulosa

Obtuve el porcentaje de celulosa restando de 100 la suma de los porcentajes de hemicelulosa y lignina:

$$\% \text{ Celulosa} = 100 - (\% \text{ Hemicelulosa} + \% \text{ Lignina})$$

Los resultados obtenidos para ambas biomásas los muestro en la **Tabla 6**.

Biomasa	Extraíbles (%)	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
PA	5.65 +/- 0.06	66.5 +/- 0.66	24.9 +/- 0.37	2.95 +/- 0.226
TM	8.6 +/- 0.072	34.8 +/- 1.47	43.3 +/- 1.0	13.3 +/- 1.03

Tabla 6.- Resultados de los análisis por componentes practicados a ambas biomásas

Li et al., 2012 reporta para pencas de *Agave americana* -lo más cercano a la biomasa PA-, 14.5% de extraíbles y Mylsamy & Rajendran, 2010, 68.4% de celulosa, 15.7% de hemicelulosa y 4.9% de lignina. Dado que el TM es una mezcla de hojas y ramas pequeñas, no encontré referencia cercana en la bibliografía para estos valores.

6.3.3 Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC)

La cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC por sus siglas en inglés) es una técnica analítica que permite separar, identificar y cuantificar los componentes individuales (analitos) de una mezcla compleja en fase líquida (**Figura 14**). La separación es el resultado de las interacciones de la muestra con las fases móvil y estacionaria y las cuales son inmiscibles entre sí. La fase estacionaria reside en un compuesto sólido finamente dividido albergado en una columna empacada. La función de la fase móvil es transportar la muestra -mediante una bomba de alta presión- a

través de la columna empacada y en donde los analitos interaccionan, en mayor o menor medida, con los sitios activos de la fase estacionaria de tal manera que ralentizan su flujo provocando una separación de los mismos. Al final de la ruta se encuentra un sensor o detector que mide los analitos al efluir de la columna lo cual es traducido en un cromatograma donde el eje de las abscisas es el tiempo y el de las ordenadas es una señal específica generada por el detector. Mediante una curva de calibración calculada al analizar muestras de concentración conocida, estándares, se definen los tiempos de elución de los analitos y, mediante la Ley de Beer-Lambert aplicada a soluciones diluidas, permite establecer una relación matemática entre el área bajo la curva del analito en cuestión en un cromatograma con su concentración. Previa confirmación que dicha relación matemática es de tipo lineal, se puede utilizar dicha ecuación para calcular la concentración a partir del área bajo la curva del cromatograma generado de la muestra a analizar. La ecuación solo debe ser utilizada dentro de los límites de concentración definidos por el estándar utilizado.

En general, el HPLC es un sistema bastante práctico para analizar muestras líquidas de componentes orgánicos ya que los tiempos requeridos para la generación del cromatograma son relativamente cortos. Un requisito indispensable es que tanto las muestras, estándares y la fase móvil deben de estar libre de sólidos para lo cual se recurre a la filtración con cartuchos especiales con capacidad de filtrado de hasta 0.2 μm .

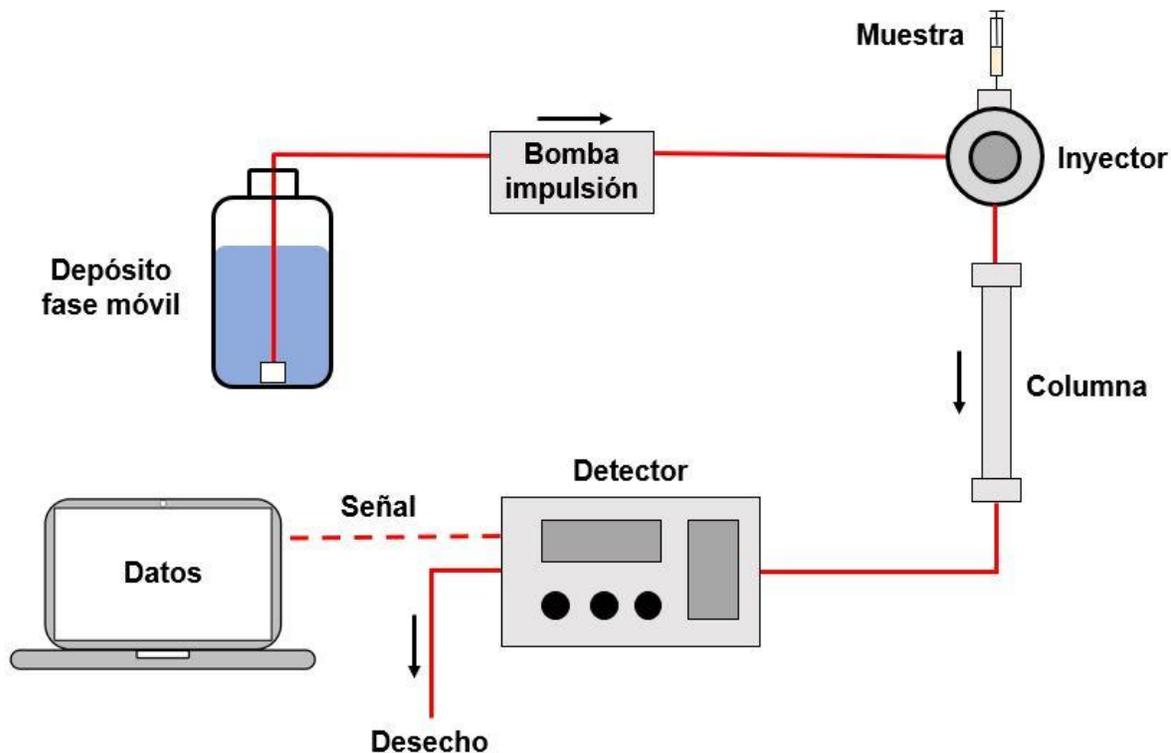


Fig. 14.- Esquema de un sistema HPLC con sus principales componentes

Para el trabajo de esta tesis se utilizaron dos sistemas HPLC. Uno de ellos perteneciente al Laboratorio de Procesos de Oxidación Avanzada de la Facultad de Ciencias Químicas (HPLC-FCQ) y el otro a la Coordinación para la Innovación y Aplicación de la Ciencia y Tecnología perteneciente a la UASLP (HPLC-CIACYT). En la **Tabla 7** muestro las características principales de estos equipos, las condiciones a las que se ejecutaron los análisis, las sustancias puras que se utilizaron para la preparación de estándares y las concentraciones de dichos estándares.

Cromatógrafo	HPLC-FCQ	HPLC-CIACYT
Marca	Waters	Agilent
Columna	Ascentis C18 de 15 cm x 4.6 mm, 3 micras.	Eclipse XDB-C18 de 25 cm x 4.6 mm x 5 micras
Detector	UV-PDA (diodos)	UV
Longitud de onda (nm)	210	210
Temperatura, oC	35	35
Flujo (mL/min)	0.6	0.6
Volumen muestra (microL)	10	40
Solución fase móvil/Conc. pH	NaH₂PO₄ 0.1 M Ajustada a 2.6 con H ₃ PO ₄	NaH₂PO₄ 0.05 M Ajustada a 2.6 con H ₃ PO ₄
Analitos analizados	HFO, HAc, HPr, LA, HLe	Sólo LA
Factor de dilución de muestras	Sin dilución	Desde 650:1 hasta 2500:1
Procedencia sustancias químicas	HFO: Sigma Aldrich; 96% pureza HAc: Fermont; 99.8% pureza HPr: Sigma Aldrich; 99.5% pureza LA: Karal; > 85% HLe: Sigma Aldrich; 98% pureza	No se requirió No se requirió No se requirió LA: DL-Sigma Aldrich; ~90% No se requirió
Preparación y Concentración Estándares:		
Analito: Conc. Mínima / Conc. Máxima		
HFO:	93.7 - 9,369 ppm (0.094 - 9.4 g/L)	No se analizó
HAc:	167 - 16,768 ppm (0.167 - 16.7 g/L)	No se analizó
HPr:	98.8 - 9,880 ppm (0.099 - 9.9 g/L)	No se analizó
LA:	204.7 - 20,472 ppm (2.04 - 20 g/L)	10 - 100 ppm
HLe:	10.2 - 10,192 ppm (0.01 - 10.2 g/L)	No se analizó

Tabla 7.- Características de los equipos HPLC-FCQ y HPLC-CIACYT e información sobre concentración de estándares empleados.

Muestro las curvas de calibración para los diferentes analitos analizados en el HPLC-FCQ en la **Figura 15** y en la **Tabla 8** expongo los parámetros de las ecuaciones de regresión derivadas de las curvas, así como sus coeficientes de determinación.

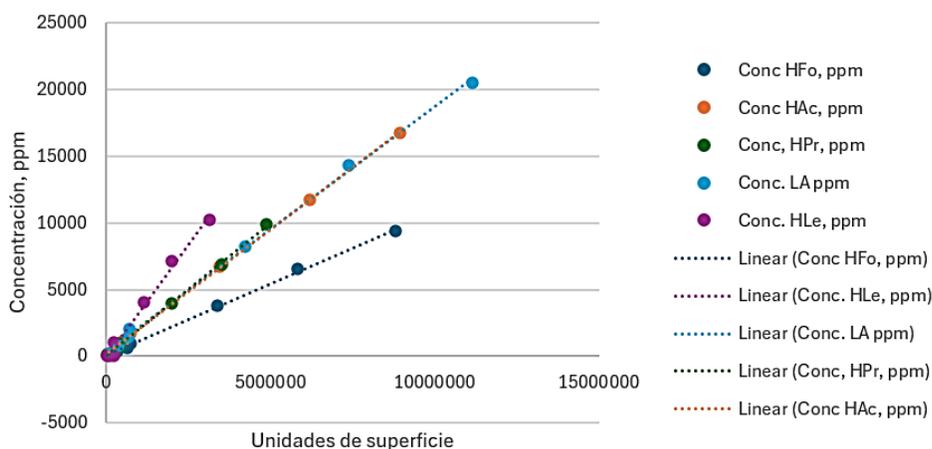


Fig. 15.- Curvas de calibración para los diferentes analitos analizados en el HPLC-FCQ

HPLC-FCQ	m	b	R ²
HFo	1.0E-06	0.0693	0.9988
HAc	2.0E-06	0.1463	0.9996
HPr	2.0E-06	0.0033	0.999
LA	2.0E-06	0.3104	0.9984
HLe	3.0E-06	-0.1456	0.9903

$Conc(g/L) = m * unidades\ de\ área + b$

Tabla 8.- Parámetros de regresión lineal de la curva de calibración del HPLC-FCQ.

Inicialmente utilicé el HPLC-FCQ para analizar los experimentos de los DOE´s tanto de la biomasa PA (18 eventos) como del TM (17 eventos). Para ello me basé en (Sangaré, 2021) para definir los parámetros de operación, así como las características de la solución de la fase móvil de la referencia. Desafortunadamente este equipo sufrió un desperfecto en el sistema de bombeo de muestra por taponamiento por lo que tuve que buscar opciones para los análisis restantes confirmatorios y otros adicionales encontrando la alternativa en el equipo HPLC-CIACYT. En ambos equipos fue personal de ambas instituciones quienes operaron los equipos directamente, estando yo presente la mayor parte del tiempo. Por cuestiones logísticas solo analizamos LA en el HPLC-CIACYT obteniendo resultados de concentraciones significativamente más altos que aquéllos del HPLC-FCQ sobre las mismas muestras. Una diferencia importante entre ambos cromatógrafos es que mientras que en el HPLC-FCQ las muestras analizadas se introdujeron al equipo sin diluirse, en el HPLC-CIACYT éstas fueron diluidas en proporciones en el rango de 500:1 hasta 2,500:1. Presento la curva de calibración que desarrollamos para el LA en el HPLC-CIACYT en la **Figura 16** junto con la ecuación de regresión lineal correspondiente. Los cromatogramas de las curvas de calibración para el LA tanto del equipo HPLC-FCQ y HPLC-CIACYT así como los de algunas muestras las incluyo en el **Anexo 4** junto con algunos comentarios.

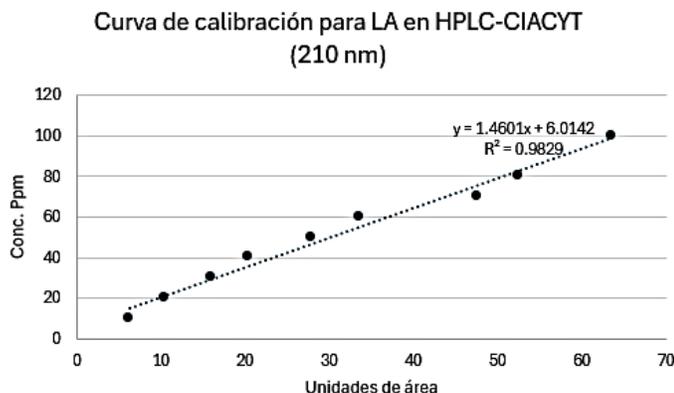


Fig. 16.- Curva de calibración a 210 nm para LA utilizada en HPLC-CIACYT

6.3.4 Preservación de las muestras de líquido de proceso

Las muestras obtenidas del reactor no pudieron ser analizadas en el corto plazo en el HPLC-FCQ por cuestiones logísticas y disponibilidad del equipo. En el ínterin, las 17 muestras del DOE previamente filtradas con filtros de jeringa PES de 0.22 μm , las almacené en viales color ámbar, completamente llenos (sin espacio de aire) en un refrigerador a una temperatura de 5-8°C, y al abrigo de la luz. Tomé las medidas preventivas anteriores con el objeto de minimizar la ocurrencia de reacciones que alteraran la composición de la muestra.

6.4 Metodología Estadística

6.4.1 Metodología de Superficie de Respuesta (MSR)

Siendo el objetivo de este trabajo maximizar -de una manera empírica- una respuesta a partir de un proceso influenciado por diferentes factores y niveles propuse el utilizar la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR) definida ésta como la colección de técnicas matemáticas y estadísticas útiles en el modelado y análisis de problemas en el que la respuesta de un proceso está influenciada por diferentes variables, así llamadas variables predictoras o regresoras (Montgomery, 2004). Las variables de respuesta principales en esta tesis son las concentraciones de los diferentes ácidos orgánicos, pero incorporé también otras más, derivadas del balance

de materia para cada experimento. Las variables predictoras fueron en todos los casos la temperatura (T), el tiempo de reacción (t), y la relación agua / biomasa (relación W/BM). En el caso de la variable de respuesta “concentración del ácido” donde el objetivo es optimizar la respuesta, maximizando la concentración, la función planteada es la siguiente:

$$C = f(T, t, B/W) + \varepsilon$$

Donde:

C = Concentración del ácido en cuestión, g/L

T = variable Temperatura, °C

t = variable Tiempo, minutos

B/W = variable Relación agua: biomasa (peso)

ε = error o ruido observado en la respuesta C

Dado que en mi caso planteo una maximización de la respuesta y ésta bien pudiere implicar un efecto de curvatura, un mejor ajuste del modelo lo conseguiría utilizando un polinomio de segundo orden aplicado a las variables predictoras con lo que tendría un modelo de regresión lineal múltiple representado mediante la siguiente expresión:

$$C = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 t + \beta_3 (W/B) + \beta_4 (T)(t) + \beta_5 (T)(W/B) + \beta_6 (t)(W/B) + \beta_7 T^2 + \beta_8 t^2 + \beta_9 (W/B)^2 + \varepsilon$$

donde $\beta_1, \beta_2, y \beta_3$ son los parámetros o coeficientes de regresión parciales y representan el cambio esperado en C al cambio unitario de cada una de las variables manteniendo las otras dos constantes. Los valores de los parámetros β son determinados mediante un procedimiento, denominado ajuste del modelo, y típicamente se utiliza el método de regresión lineal por mínimos cuadrados el cual apliqué con la ayuda de un software (Design Expert). El error experimental se define como la diferencia entre el valor observado y el valor predicho por el modelo y es el que me interesó minimizar. Para efectos de evitar el efecto de que las diferencias negativas cancelen algebraicamente a las diferencias positivas es que la metodología calcula los cuadrados de dichas diferencias con lo que permite tratar solo con números

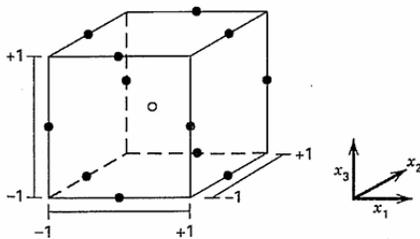
positivos. El mejor modelo de ajuste es aquel en el que el valor de los cuadrados de las diferencias es minimizado.

6.4.2 Diseño de Experimentos / Modelo Box-Behnken

El Diseño de Experimentos (DOE) es una metodología estadística consistente en la realización planeada y sistemática de experimentos en donde se efectúan cambios voluntarios a los valores de una o más variables independientes y, midiendo su impacto en la variable de respuesta, permite concluir cuantitativamente acerca de su significancia estadística. Existen varios modelos de DOE ya predeterminados cuya aplicación a una situación en particular pueden presentar ciertas ventajas operativas. En el caso de esta tesis, elegí el modelo Box-Behnken que es eficiente para ajustar superficies de respuesta en diseños de tres niveles y que ofrece las siguientes ventajas:

- a. Son diseños rotables, o casi rotables, lo que significa que la varianza de la respuesta es la misma en todos los puntos de las variables independientes que estén a la misma distancia del centro del diseño. Esta característica permite hacer buenas predicciones en la región de interés.
- b. Es un diseño esférico lo que significa que todos los puntos están localizados en una esfera de radio $\sqrt{2}$.
- c. El diseño no contiene ningún punto en los vértices de la región cúbica creada por los límites superior e inferior de cada variable. Esto me permitió operar el reactor a una temperatura tal que la presión desarrollada no sobrepasase el límite considerado seguro para su operación (una restricción física del proceso) y aun así el modelo generó predicciones sobre los puntos vértice.
- d. El número requerido de experimentos a realizar es razonable. Siendo nuestro caso un sistema de tres factores con tres niveles un diseño total implicaría $3^3 = 27$ experimentos y Box-Behnken requiere un mínimo de 15 con 3 de ellos siendo réplicas del punto central. Para los sistemas analizados, biomasa de agave y biomasa de mezquite realicé 17 y 18 experimentos respectivamente con 5 y 6 de ellos efectuados en el punto central.

La representación gráfica de un diseño Box-Behnken para tres factores se muestra en la **Figura 17**. Los puntos sólidos son los experimentos de la periferia y el punto vacío, situado en el centro del cubo, es el punto central. Los vértices del cubo señalados por las coordenadas -1 y +1 representan los límites inferior y superior de cada variable los cuales deben de estar equidistantes del punto medio de cada arista del cubo.



Corrida	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	0
2	-1	1	0
3	1	-1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	1
7	1	0	-1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	-1	1
11	0	1	-1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Fig. 17.- Diseño de Box-Behnken para tres factores y tres niveles, mostrando las tres coordenadas (-1, 0 y 1).

6.4.3 Análisis de Varianza (ANOVA)

Con las mediciones de las respuestas obtenidas al ejecutar el DOE, ejecuté un análisis estadístico a través de una prueba ANOVA (Análisis de Varianza) la cual consiste en descomponer la variabilidad total de la variable de respuesta en sus componentes, como consecuencia de la influencia de las variables independientes consideradas en el experimento. Los fundamentos teóricos de la prueba ANOVA están detallados en el **Anexo 3**.

6.5 Planeación Experimental

Planeé dos sistemas experimentales (DOE's), uno para cada biomasa (PA y TM), considerando las mismas variables de respuesta y las mismas variables

predictoras. En cuanto a las variables predictoras seleccioné la temperatura (T), el tiempo efectivo de reacción (t) y la relación agua/biomasa (W/BM). Las dos primeras son citadas con mayor frecuencia en la literatura relativa a HTC (Funke & Ziegler, 2010) como variables predictoras y mantienen fija la relación W/BM. Mi tesis aporta los resultados de variar esta relación para determinar su influencia en la generación de ácidos carboxílicos.

6.5.1 Variable Temperatura

Para el caso de la biomasa de penca de agave (PA) y en base a su composición de celulosa, hemicelulosa y lignina, consideré un rango de operación en cuanto a la variable temperatura con límites inferior y superior de 160 (coordenada -1) y 276°C (coordenada 1) respectivamente con un valor medio (coordenada 0) de 218°C para cumplir con el criterio de ortogonalidad requerido para cumplir con el modelo de DOE. Si bien las referencias bibliográficas señalan que la hemicelulosa es fácilmente hidrolizable a los 180°C (Funke & Ziegler, 2010), en mi caso, siendo el material objetivo los ácidos orgánicos y no el HC y, sabiendo que dichos ácidos se generan en la etapa temprana de todo el proceso, seleccioné 160°C como temperatura inferior. Para el caso de la biomasa de triturado de mezquite (TM), dado que su contenido de lignina es mayor que el de PA, definí los límites inferior y superior en 175 (-1) y 285°C (1), y 230°C (0) como valor medio. En la práctica definí el criterio de que una vez alcanzada la temperatura objetivo, se mantuviera lo más estable posible con una variación de +/- 3% de la misma durante el transcurso del experimento.

6.5.2 Variable Tiempo de reacción efectivo

Definí el tiempo de reacción efectivo, o tiempo de reacción simplemente, como el medido a partir de que se alcanzó la temperatura objetivo del experimento, lo que en la bibliografía relativa al proceso HTC se conoce, en inglés, como *holding time*. Dado que el objetivo principal de la tesis es estudiar la generación de ácidos carboxílicos -más que la formación de HC-, y puesto que éstos se generan durante las primeras etapas de transformación de la biomasa, determiné que el límite inferior en cuanto al tiempo de reacción fuera de 2 minutos (-1) para ambas biombras, que es un

tiempo lo suficientemente corto con la finalidad de captar las concentraciones de los ácidos en los inicios de sus formaciones. Para el límite superior determiné que 50 minutos (1), para ambas biomásas, debiera permitirme la visualización -en base a los resultados de las composiciones de los ácidos- de un punto máximo en sus concentraciones ya que posterior a, o durante la formación de dichos compuestos ocurren reacciones de descomposición tales como descarboxilación o descarbonilación. El valor medio en cuanto a tiempo para cubrir el criterio de ortogonalidad resulta ser de 26 min (0). El momento inicial de conteo del tiempo lo determiné como aquél en el que alcanzara la temperatura objetivo con una tolerancia de -1°C . En cualquier caso, como expliqué anteriormente, el criterio de aceptación de validez del experimento consistió en que la rampa de calentamiento fuera lo suficientemente rápida para alcanzar la temperatura objetivo cuidando también que el efecto de inercia del aumento de temperatura no resultara en una desviación significativa del valor objetivo.

6.5.3 Variable Relación agua / biomasa (W/BM)

De manera intuitiva, y apoyado por referencias bibliográficas (Hoekman et al., 2013), consideré que valores bajos de relación W/BM (es decir, con alta concentración de BM) me conducirían a concentraciones más altas de ácidos carboxílicos dado que aumentaría la concentración de los reactantes iniciales, celulosa y hemicelulosa. En base a esto, busqué el valor de relación más bajo de W/BM (como límite inferior del DOE) y que, al mismo tiempo que fuera práctico en cuanto a procesabilidad, entendida ésta como el hecho de asegurarme de que, bajo un régimen de agitación mecánica -rpm-, el contenido del reactor se mantuviese en suspensión de manera constante y homogénea, esto es, evitando la presencia de zonas muertas en las zonas adyacentes a las paredes del reactor y de su parte inferior así como alrededor de los componentes internos del mismo (termopozo y conducto de muestreo). Para tal efecto y aprovechando que un vaso de precipitados de 250 ml de cristal transparente tiene un diámetro muy similar al del reactor utilizado (62 mm vs 57.6 mm), lo dispuse de tal manera que replicara la distancia de la base del reactor a la propela del agitador para el caso del vaso de precipitados (19.6 mm) y de esta manera tener una clara visión de

lo que sucedía en el interior del vaso de precipitados bajo un régimen de agitación dado.

Para el caso de PA y buscando definir su relación mínima W/BM, probé diferentes relaciones W/BM y varios regímenes de agitación. Encontré que operando a 750 rpm podía mantener en suspensión la biomasa correspondiente a una relación W/BM de 10 (-1) sin que se presentaran zonas muertas en las áreas ya mencionadas y que, además, no presentara formación de remolino que implica zona de no mezclado. El valor máximo de relación W/BM se fijó considerando que estuviera suficientemente lejos de 10 para identificar los efectos, pero no tan lejos que resultara improductiva una operación con tan baja concentración de uno de los reactivos. De aquí que el valor límite superior se fijó en una relación de 16 (1) con un valor medio de 13 (0) para cumplir el criterio de ortogonalidad. En la **Figura 18** se muestran fotografías de la simulación efectuada para esta biomasa.

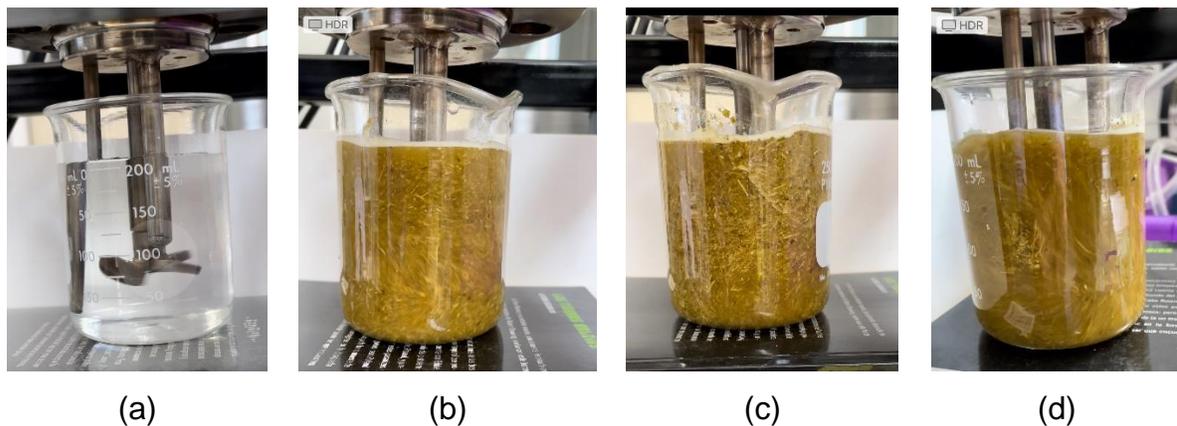
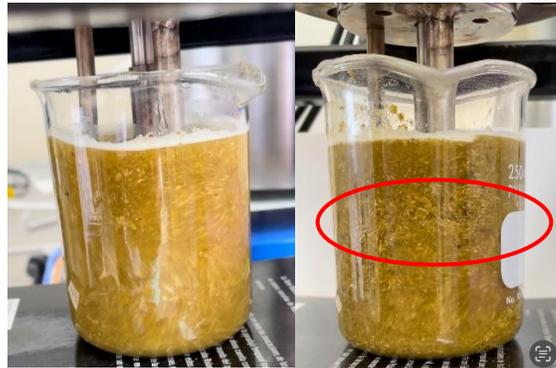


Fig. 18.- Simulación del régimen de agitación para biomasa PA: (a) montaje para el experimento de simulación replicando lo más posible las dimensiones del reactor (diámetro y distancia entre el fondo y la propela). (b) relación 10:1, 750 rpm, donde se nota una agitación uniforme y homogénea sin zonas muertas en pared y fondo del vaso de precipitados y sin formación de vórtice. Esta fue la configuración idónea para los experimentos. (c) relación 5:1, 1,000 rpm; nótese la existencia de zona muerta en la parte media del vaso. (d) relación 10:1, 1,000 rpm donde se alcanza a percibir el vórtice del remolino justo en la superficie del líquido lo que crea una zona muerta.

En el caso del TM, encontré que, para una velocidad de agitación de 550 rpm, la mínima relación W/BM para efectos de evitar zonas muertas sería de 7 (-1) con un

límite superior de la relación de 13 (1). En la **Figura 19** se muestran fotografías de la simulación realizada.



(a)

(b)

Fig. 19.- Simulación del régimen de agitación para biomasa TM:

(a) relación 7:1 con 550 rpm donde se observa agitación uniforme y homogénea sin formación de puntos muertos sobre la pared y fondo del vaso de precipitados, así como formación de vórtice sobre la superficie del líquido. Esta fue la configuración idónea para la experimentación con esta biomasa. (b) relación 5:1 con 750 rpm y en la que se nota una zona muerta (contorno rojo) en la parte media del vaso de precipitados.

6.5.4 Otras variables predictoras

Existen otras variables de proceso que no analicé en este trabajo de tesis bajo la óptica de un DOE, pero que bien pudieran tener un efecto sobre la variable de respuesta principal y por lo tanto, se consideraron como factores fijos. Dos de dichas variables son la velocidad de agitación y el tamaño de partícula.

En el caso de la velocidad de agitación mecánica es importante recalcar que el efecto de operar el reactor a la temperatura de ebullición induce el efecto de convección forzada por lo que es válido el cuestionamiento sobre que si la velocidad de agitación en sí misma influye en la variable de respuesta principal. Para tal efecto planeé realizar un experimento -con las condiciones del punto central- sin operar el

agitador mecánico para poder concluir sobre si estadísticamente el hecho de operar con agitación mecánica marca una diferencia o no.

Por otro lado, para el caso del tamaño de partícula, es intuitivo pensar que a menor tamaño de partícula los efectos de transporte de masa disminuyen a tal grado que no representan un factor limitante a la velocidad de reacción. Para ambas biomasas el tamaño de partícula empleado para todos los experimentos del DOE fue de 1 mm o menor. Planeé experimentos -con las condiciones del punto central- para ambas biomasas utilizando un tamaño de partícula de 0.7 mm o menor para efectos de concluir sobre si estadísticamente el tamaño de partícula marcaba una diferencia o no.

6.5.5 Matriz de Diseño Experimental

En base al análisis de las variables predictoras y sus respectivos niveles formulé las siguientes matrices de los diseños experimentales para cada una de las biomasas de acuerdo al modelo Box-Behnken, 3^3 (tres variables y cada una con tres niveles), la cual considera la ejecución de al menos 15 experimentos, 12 de ellos sobre puntos localizados en los puntos medios de las aristas del cubo más 3 réplicas del punto central. Para la biomasa PA planteé 18 experimentos que incluyen 6 réplicas del punto central (**Tabla 9**), mientras que para el TM consideré 17 experimentos con 5 réplicas del punto central (**Tabla 10**):

Experimentos	Orden de ejecución	Temperatura, °C		Tiempo de reacción, min		Relación W/B	
		Nivel	Valor	Nivel	Valor	Nivel	Valor
1	11	-1	160	-1	2	0	13
2	17	-1	160	1	50	0	13
3	1	1	276	-1	2	0	13
4	8	1	276	1	50	0	13
5	15	-1	160	0	26	-1	10
6	4	-1	160	0	26	1	16
7	12	1	276	0	26	-1	10
8	16	1	276	0	26	1	16
9	3	0	218	-1	2	-1	10
10	9	0	218	-1	2	1	16
11	14	0	218	1	50	-1	10
12	2	0	218	1	50	1	16
13	5	0	218	0	26	0	13
14	6	0	218	0	26	0	13
15	7	0	218	0	26	0	13
16	10	0	218	0	26	0	13
17	13	0	218	0	26	0	13
18	18	0	218	0	26	0	13

Tabla 9.- PA: Matriz del diseño factorial utilizado para los experimentos.

Experimentos	Orden de ejecución	Temperatura, °C		Tiempo de reacción, min		Relación W/B	
		Nivel	Valor	Nivel	Valor	Nivel	Valor
1	7	-1	175	-1	2	0	10
2	13	-1	175	1	50	0	10
3	10	1	285	-1	2	0	10
4	16	1	285	1	50	0	10
5	6	-1	175	0	26	-1	7
6	15	-1	175	0	26	1	13
7	4	1	285	0	26	-1	7
8	14	1	285	0	26	1	13
9	12	0	230	-1	2	-1	7
10	8	0	230	-1	2	1	13
11	1	0	230	1	50	-1	7
12	5	0	230	1	50	1	13
13	2	0	230	0	26	0	10
14	3	0	230	0	26	0	10
15	9	0	230	0	26	0	10
16	11	0	230	0	26	0	10
17	17	0	230	0	26	0	10

Tabla 10.- TM: Matriz del diseño factorial utilizada para los experimentos.

6.5.6 Variables de respuesta

Las variables de respuesta objetivo son las concentraciones de cada uno de los cinco ácidos estudiados (HFo, HAc, HPr, LA, y HLe), en términos de gramos del ácido

en cuestión por litro de líquido de proceso y el cual se compone de tres porciones. Una de las porciones es el líquido contenido en el reactor posterior al experimento, y que es fácilmente medible por su volumen. Las otras dos porciones son el líquido adherido o asociado a los materiales sólidos, el HC y la BMNR. Para ese efecto, una vez efectuada la filtración, cada porción humedecida la sometí a secado a 105°C por al menos 17 horas y, por diferencia, obtuve la masa del líquido de proceso asociado a cada una de ellas, afectándola por su densidad para obtener así el volumen total de líquido, que es la base para obtener la cantidad total obtenida en gramos de cada uno de los ácidos. Es importante recalcar que el objeto del trabajo de tesis era encontrar las condiciones bajo las cuales podía maximizar la concentración de cada uno de los ácidos en cuestión y no necesariamente la suma de todos ellos en el entendido que cualquier esfuerzo de separar y purificar se basa en la concentración individual de cada uno de ellos.

Por otro lado, aprovechando el esquema de ventajas que supone la ejecución de un DOE, definí otras variables de respuesta las cuales me proporcionarían información valiosa para un posterior estudio de la aplicación práctica de lo encontrado. Estas variables de respuesta adicionales fueron: (a) pH del líquido del proceso, (b) fracción sólida o rendimiento, definida como la relación de masas del HC formado entre la BM de origen, y (c) fracción líquida definida como la relación de masas del líquido de proceso entre el agua (ADI) cargada al reactor al inicio del proceso. Mi hipótesis en cuanto a las dos últimas variables fue que, de resultar significativo el modelo derivado del análisis estadístico, me proporcionarían una evidencia de que tan eficientemente habría manejado las porciones de líquido y sólido durante los experimentos.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 HTC de biomasa de Penca de Agave (PA)

Muestro los resultados operativos de los experimentos con biomasa PA en la **Tabla 11** que incluye los parámetros de aceptación ya descritos anteriormente.

Experimento	Temp. objetivo, °C	Tiempo de reacción, min	Relacion W/PA	Tiempo para alcanzar temp, min	Rampa de temp, °C/min, para alcanzar Temp objetivo	Temp. maxima, °C	Temp. minima, °C	Temp. promedio, °C	Desviación estándar	Desviacion temp promedio vs objetivo (%)	Ocurrencia de fugas
1	276	2	13	66	3.89	278.8	276	277.4	1.40	0.51	No
2	218	50	16	40	5.03	222.6	216.6	218.37	1.82	0.17	No
3	218	2	10	46	4.31	219.8	218	218.55	0.85	0.25	No
4	160	26	16	35	3.88	162.6	157.6	160.42	1.45	0.26	No
5	218	26	13	44	4.46	219.8	216.8	218	0.1	0.00	No
6	218	26	13	44	4.36	219.6	216.6	217.81	0.5	-0.09	No
7	218	26	13	38	5.19	223.9	214.3	219.42	1.85	0.65	No
8	276	50	13	67	3.81	277.5	273.7	276.14	0.95	0.05	No
9	218	2	16	46	4.18	218.8	218	218.4	0.4	0.18	No
10	218	26	13	46	4.33	218.3	217.1	217.7	0.15	-0.14	No
11	160	2	13	37	3.62	162	160	161.3	0.8	0.81	No
12	276	26	10	70	3.65	276.8	273.8	275.7	1.09	-0.11	No
13	218	26	13	40	4.92	219.1	216.8	217.9	0.843	-0.05	No
14	218	50	10	38	4.93	219.3	216.7	218.09	0.6	0.04	No
15	160	26	10	31	4.58	166.2	159.5	163.2	2.3	2.00	No
16	276	26	16	67	3.69	277.9	274.9	276.17	0.75	0.06	No
17	160	50	13	N.D.	#VALUE!	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	#VALUE!	No
18	218	26	13	53	3.67	220.2	217.8	218.5	0.8057019	0.23	No
				Promedio	4.26				Promedio	0.28	
				Desv Std	0.51						

Tabla 11.- PA: Resultados operativos de los 18 experimentos. N.D.= Datos no disponibles.

Como se observa en la tabla, los criterios de aceptación (rampa de temperatura en el calentamiento $> 3.5^{\circ}\text{C}$, desviación de temperatura promedio vs objetivo $< 3\%$, y NO ocurrencia de fugas) se cumplieron para todos los experimentos. En la **Figura 20** muestro el perfil de temperatura del proceso completo de reacción, incluyendo calentamiento, reacción propiamente dicha y enfriamiento utilizando los valores promedio de temperatura de las 6 muestras del punto central, esto es, 218°C , 26 min y relación W/BM de 13. Se observa que el calentamiento desde temperatura ambiente a la temperatura de reacción tomó entre 40 y 45 min a razón de $4.4^{\circ}\text{C}/\text{min}$, y el enfriamiento desde la temperatura de reacción a 50°C tomó entre 15 y 20 minutos.

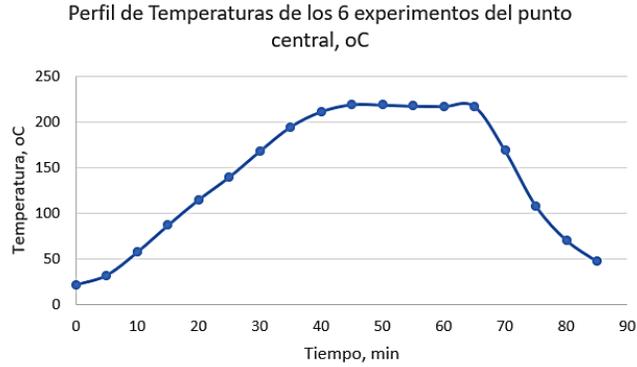


Fig. 20.- PA: Perfil del promedio de temperaturas de los 6 experimentos del punto central.

El otro parámetro que registré fue la presión del reactor. En la **Figura 21** muestro la evolución de la presión real del reactor con respecto al tiempo y a la temperatura de operación y su correspondencia con la presión de saturación del agua.

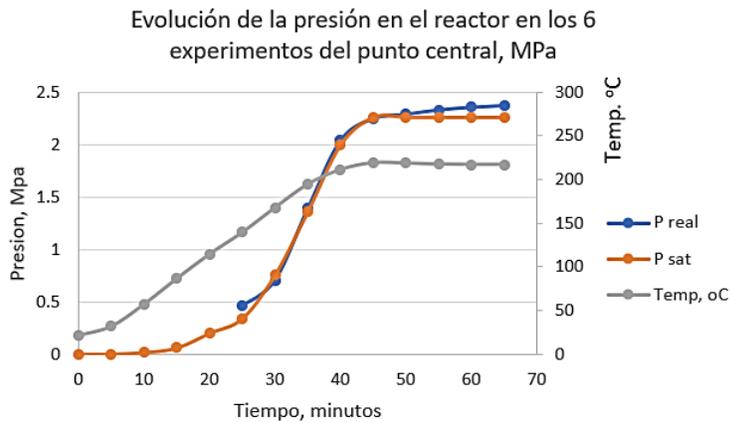


Fig. 21.- PA: Evolución de la presión real en el reactor y su correspondencia con la presión de saturación del agua conforme al tiempo de reacción y la temperatura.

Se observa en la figura que hasta prácticamente llegar a la temperatura de reacción la presión real en el reactor es la misma que la presión de saturación del agua. Una vez que empiezan a ocurrir las diferentes reacciones dentro del reactor, la presión real de éste supera a la de la presión de saturación correspondiente lo que

sugiere la ocurrencia de reacciones generadoras de material gaseoso que incrementan la presión, muy probablemente reacciones de descarboxilación y descarbonilación.

En cuanto a los análisis de las muestras, éstos fueron realizados después de un período de entre 56 y 71 días después de haber ejecutado los experimentos. Presento los resultados de los diferentes ácidos en la **Tabla 12**. Los ácidos HFO, HPr, y HLe muestran una concentración muy pequeña, < 6 g /L, mientras que el HAc y el LA muestran valores más altos, hasta 11.94 g/L, y 12-16 g/L respectivamente. Tomando en cuenta que 10 g/L equivalen a una concentración de 1%, puedo concluir que, aun cuando las concentraciones de estos dos ácidos son mayores que las del resto, no presentan valores suficientemente altos como para considerarlos apropiados en una potencial aplicación práctica como insumo de una biorrefinería tal como se estableció desde la hipótesis de esta tesis.

Experimento	Días transcurridos entre experimento y análisis	Temp, °C	Tiempo de reacción, min	Relación W/BM	HFO, g/L	HAc, g/L	HPr, g/L	LA, g/L	HLe, g/L
11	63	160	2	13	0.40	1.27	0.00	14.61	0.69
15	58	160	26	10	0.89	1.15	0.00	16.36	0.18
4	69	160	26	16	0.46	0.77	0.00	12.88	0.13
17	57	160	50	13	0.40	0.79	0.00	12.02	0.19
3	70	218	2	10	0.70	3.84	0.00	1.73	1.05
9	64	218	2	16	0.26	3.28	0.00	0.93	1.32
5	68	218	26	13	0.28	7.24	0.00	0.87	2.07
6	68	218	26	13	0.44	7.17	0.00	0.92	1.97
7	67	218	26	13	0.30	7.40	0.00	0.88	2.00
10	63	218	26	13	0.34	6.66	0.00	0.95	2.12
13	61	218	26	13	0.26	6.70	0.00	0.97	2.09
18	57	218	26	13	0.38	6.88	0.00	0.96	2.40
14	61	218	50	10	0.34	8.05	0.00	1.05	3.82
2	70	218	50	16	0.13	9.11	0.91	0.84	2.30
1	71	276	2	13	0.40	11.94	0.34	1.56	5.98
12	62	276	26	10	0.09	1.63	0.00	1.17	1.15
16	58	276	26	16	0.15	1.84	0.05	1.06	1.36
8	64	276	50	13	0.08	1.20	0.00	1.06	3.68

Tabla 12.- PA: Concentraciones de los diferentes ácidos orgánicos.

Adicionalmente a los 18 experimentos del DOE, ejecuté otros dos bajo las condiciones de punto central. Uno de ellos (experimento 19) fue para determinar la criticidad de la agitación mecánica y su efecto en la composición de ácidos; ejecuté

dicho experimento 6 días antes de analizar la muestra en el HPLC-FCQ. El otro experimento -llamado 0- lo ejecuté justo en el día en que su muestra fue analizada con el objeto de determinar si el tiempo de almacenamiento impactaba la composición de la muestra. En la **Tabla 13** muestro los resultados de los 6 experimentos del punto central del DOE junto con los resultados de los dos experimentos adicionales.

Experimento	Días transcurridos entre experimento y análisis	Temp, °C	Tiempo de reacción, min	Relación W/BM	HFo, g/L	HAc, g/L	HPr, g/L	LA, g/L	HLe, g/L
5	68	218	26	13	0.28	7.24	0.00	0.87	2.07
6	68	218	26	13	0.44	7.17	0.00	0.92	1.97
7	67	218	26	13	0.30	7.40	0.00	0.88	2.00
10	63	218	26	13	0.34	6.66	0.00	0.95	2.12
13	61	218	26	13	0.26	6.70	0.00	0.97	2.09
18	57	218	26	13	0.38	6.88	0.00	0.96	2.40
Experimentos adicionales									
19	6	218	26	13	0.14	17.07	3.42	2.76	6.47
0	0	218	26	13	0.13	15.13	5.49	2.55	6.69

Tabla 13.- PA: Concentraciones de ácidos de 6 puntos centrales y dos experimentos adicionales

Estas diferencias en la composición las presento en forma gráfica para una mejor visualización en la **Figura 22**:

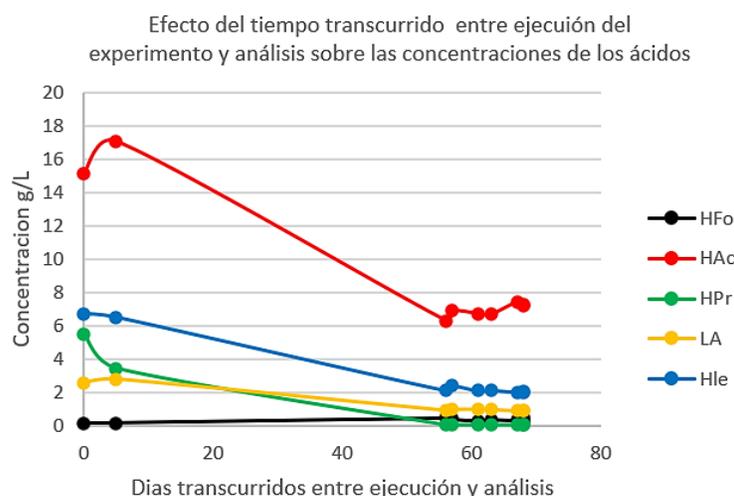


Fig. 22.- PA: Efectos del tiempo transcurrido entre ejecución y análisis sobre las concentraciones de ácidos orgánicos.

Como se observa en la figura las concentraciones de todos los ácidos, exceptuando el HFo, se redujeron prácticamente a la mitad o más. Esto me permite

concluir que la estabilidad en las concentraciones se ve comprometida por el tiempo transcurrido entre la ejecución del experimento y su correspondiente análisis. A esta característica le llamaré Estabilidad Temporal. Por otro lado, aun cuando las muestras en que el tiempo transcurrido entre ejecución y análisis es corto, si bien reportan concentraciones más altas -sobre todo de HAc-, éstas siguen siendo poco atractivas para considerarlas para un estudio de eventual futuro procesamiento. (Marzban et al., 2022) en su investigación sobre el efecto del tiempo transcurrido entre ejecución y análisis sobre los cambios de concentración de compuestos orgánicos -HFO, HAc y LA entre otros-, de un proceso de HTC aplicado a biomasa de estiércol de vaca reporta que aún almacenando el líquido de proceso a temperaturas de -18°C , las concentraciones de estos ácidos sufren cambios, sobre todo en la primera semana, para posteriormente permanecer estables hasta un período de 12 semanas. Estas variaciones pueden estar relacionadas a reacciones subsecuentes de descarboxilación en el caso del HFO, o a reacciones de policondensación en el caso de LA con derivados del furano para formar compuestos sólidos húmicos que se precipitan, según apunta el mismo autor.

El análisis estadístico efectuado sobre los 18 experimentos del DOE con el objeto de determinar los valores de las variables predictoras que optimizaran la generación de los ácidos investigados arrojó, según muestro en la **Tabla 14**, que los modelos de regresión sí son significativos para todos los ácidos (significancia del modelo). Sin embargo, en todos los casos se presenta la condición de significancia en cuanto a la falta de ajuste (FA), algo que no es deseable ya que implica que el modelo no es adecuado para explicar el comportamiento de los datos en la región de experimentación. Muy probablemente esto es el resultado de que una variable - tiempo transcurrido entre ejecución y análisis-, no esté incluida en el modelo y bien pudiera tener un efecto sobre éste.

	Hfo	HAc	HPr	LA	HLe
Transformación	No requerida	No requerida	Potencia ($\lambda = -1.34$)	Log Nat	Log Nat
Orden de polinomio	Cuadrático	Cuadrático	Lineal	Cuadrático	Cuadrático
Significancia modelo	Significativo	Significativo	Significativo	Significativo	Significativo
Regresores Significativos	T	T, T ²	T, W/B	T, t, W/B, T ²	T, T ² , (W/B) ²
Falta de Ajuste (FA)	Significativo	Significativo	Significativo	Significativo	Significativo
R ²	0.6682	0.7806	0.3971	0.991	0.8369
R ² ajustada	0.5971	0.7514	0.3167	0.9882	0.8018
R ² de predicción	0.3474	0.6271	0.0639	0.9801	0.7071
R ² ajustada - R ² de predicción (no mayor a 0.20)	0.2497	0.1243	0.2528	0.0081	0.0947
Gráfica de Normalidad de Residuos	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable
Valores predichos vs reales	Aceptable	Aceptable	No Aceptable	Aceptable	Aceptable
Precisión adecuada: relación señal/ruido (>4)	10.06	10.43	7.7	47.9	12.83
Outliers por residuales estudentizados	Ninguno (0/18)	Ninguno (0/18)	Ninguno (0/18)	Uno (1/18)	Ninguno (0/18)
Ecuación modelo de concentración de ácido	No se presenta por FA significativa y diferencia entre R ² adj y R ² predicción > 0.2	No se presenta por FA significativa	No se presenta por FA significativa y diferencia entre R ² adj y R ² predicción > 0.2	No se presenta por FA significativa	No se presenta por FA significativa
Máximo valor de concentración encontrado, g/L	0.889	11.94	0.345	14.61	12.83

Tabla 14.- PA: Sumario del análisis estadístico de las concentraciones de los ácidos.

Más allá de la situación descrita en cuanto a la estabilidad temporal resultante en el deterioro en la composición de las muestras, hay cuestiones positivas a destacar en esta serie de experimentos. He mencionado que para cada experimento establecí el balance de masa por cada fase logrando llegar a 94.4%, como suma de las tres fases, en cuanto al cierre del mismo. Un punto de interés era entender como evolucionaban las masas de biomasa sólida y líquida conforme el proceso de HTC se llevaba a cabo y que muestro en la **Tabla 15**. Los resultados me indican que, en base al promedio de los 18 experimentos, la fase líquida incrementa su masa en un 3.4% al final del experimento mientras que la fase sólida pierde el 43% de su masa original (biomasa). En el caso de la fase sólida, este decremento de masa es conocido comúnmente como el rendimiento en los estudios acerca del HTC y es expresado como el cociente entre la masa final sólida y la masa inicial sólida. Las cifras por cada experimento se encuentran en el **Anexo 5**.

Fase	Masa inicial, g	Masa final, g	Incremento/Decremento, g	% Incremento/Decremento
Gas	0	0.1	0.1	-
Líquido	185.43	191.72	6.29	3.39
Sólido	14.92	8.52	-6.4	-42.90

Tabla 15.- PA: Ganancia/Pérdida de masa de fases sólida y líquida durante proceso HTC.

Considerando las relaciones de cambio para ambas fases -sólida y líquida-, y partiendo de su estado inicial al final como variables de respuesta, apliqué pruebas ANOVA utilizando las mismas variables predictoras (temperatura, tiempo y relación W/BM). Encontré que para ambas fases los modelos son significativos y cumplen con el criterio de no significancia para el parámetro de falta de ajuste, lo que me permite concluir que el modelo tiene una buena capacidad de predicción y, por tanto, que la metodología de operación del reactor y específicamente el manejo de ambas fases posterior a la reacción fue bastante aceptable independientemente de la situación que se presentó en cuanto a la estabilidad de las muestras. En el **Anexo 5** presenté los detalles relativos a este análisis estadístico, así como las superficies de respuesta para cada fase.

7.2 HTC de biomasa de triturado de mezquite (TM)

En la **Tabla 16** muestro los resultados operativos de los experimentos con biomasa TM que incluyen los parámetros de aceptación ya descritos anteriormente.

Experimento	Temp. objetivo, °C	Tiempo de reacción, min	Relación W/BM	Temp. inicial, °C	Tiempo para alcanzar temp. objetivo, min	°C/min para alcanzar temp. objetivo	Temp máxima, °C	Temp mínima, °C	Temp promedio, °C	Desviación estándar	Desviación temp. promedio vs objetivo (%)	Ocurrencia de fugas	
1	230	50	7	25.7	47	4.35	232.6	228.6	230.8	1.18	0.36	No	
2	230	26	10	22.5	52	3.99	231.1	229.6	230.6	0.46	0.27	No	
3	230	26	10	17.4	45	4.72	232.3	229.3	230.4	0.97	0.16	No	
4	285	26	7	17.8	62	4.31	288.1	281.9	285.0	1.94	-0.01	No	
5	230	50	13	22.3	50	4.15	232.1	228.4	230.2	1.02	0.08	No	
6	175	26	7	53.7	26	4.67	179	173.6	176.9	1.65	1.09	No	
7	175	2	10	29.5	35	4.16	177.2	175	176.1	0.90	0.63	No	
8	230	2	13	17.7	49	4.33	231.5	230	230.7	0.61	0.30	No	
9	230	26	10	24.5	51	4.03	231.2	229.5	230.3	#DIV/0!	0.14	No	
10	285	2	10	19.5	56	4.74	285.7	285	285.4	0.29	0.14	No	
11	230	26	10	28.2	52	3.88	231.7	230	230.8	0.72	0.33	No	
12	230	2	7	25.1	49	4.18	230.7	229.8	230.4	0.40	0.16	No	
13	175	50	10	22.6	35	4.35	178.3	173.8	175.6	1.19	0.35	No	
14	285	26	13	25	58	4.48	285.8	284.5	285.5	0.71	0.16	No	
15	175	26	13	18.3	36	4.35	176.7	174.4	175.6	0.64	0.34	No	
16	285	50	10	23.8	63	4.15	285.8	282.6	284.6	0.93	-0.14	No	
17	230	26	10	19	46	4.59	231.2	230.2	230.7	0.36	0.28	No	
						Promedio	4.32					Promedio	0.27
						Desv. Std	0.25						

Tabla 16.- TM: Resultados operativos de los 17 experimentos que conforman el DOE.

De la **Tabla 16** concluyo que los tres criterios de aceptación (rampa de temperatura en el calentamiento $> 3^{\circ}\text{C}$, desviación de temperatura promedio vs objetivo $< 3\%$ y NO ocurrencia de fugas) se cumplieron para todos los experimentos. Como ejemplo del perfil de temperatura del proceso completo de reacción, incluyendo calentamiento, reacción propiamente dicha y enfriamiento, presento en la **Figura 23** los valores promedio de temperatura de las seis muestras del punto central, esto es, 230°C , 26 min y relación W/BM de 10. Se observa que el calentamiento desde temperatura ambiente a la temperatura de reacción tomó entre 45 y 50 min a razón de $4.3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, y el enfriamiento desde la temperatura de reacción a 50°C tomó entre 15 y 20 minutos.

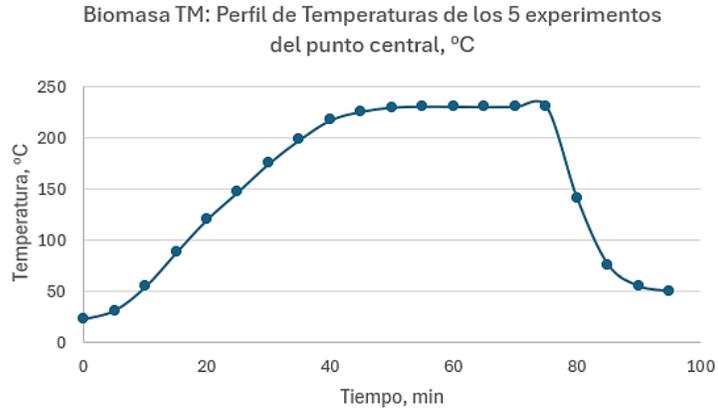


Fig. 23.- TM: Perfil del promedio de temperaturas de los cinco experimentos del punto central.

El otro parámetro que monitoreé y registré fue la presión del reactor. En la **Figura 24** muestro la evolución de la presión real del reactor con respecto al tiempo y a la temperatura de operación y su correspondencia con la presión de saturación del agua.

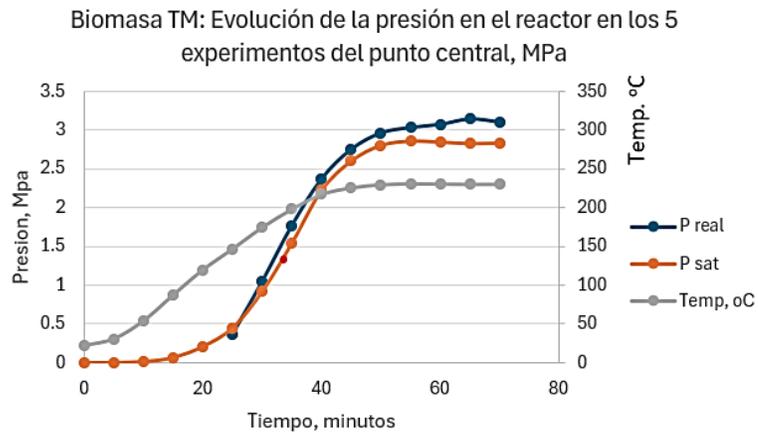


Fig. 24.- TM: Evolución de la presión real en el reactor y su correspondencia con la presión de saturación del agua conforme al tiempo de reacción y la temperatura

Se observa en la figura que, a diferencia de la biomasa PA, la presión real del reactor se incrementa con respecto a la presión de saturación del agua desde antes de llegar a la temperatura objetivo de los experimentos. Aunque no ciertamente común, este tipo de comportamiento son citados en referencias en donde los primeros efectos

exotérmicos son altamente dependientes de la biomasa y pueden ser observados justo arriba de los 100°C (Funke & Ziegler, 2010). En cualquier caso, la diferencia de dichas temperaturas en el caso del TM es mayor que la mostrada en el caso PA.

Los análisis de las muestras fueron realizados en el equipo HPLC-FCQ después de un período de entre 64 y 79 días en que había ejecutado los experimentos. Al igual que en el caso de PA, las muestras fueron almacenadas en condiciones de refrigeración, al abrigo de la luz y en viales completamente llenos de líquido de proceso previamente filtrado. Muestro los resultados en la **Tabla 17**. Los ácidos HFo, HAc, HPr, y HLe muestran una concentración muy pequeña, < 5 g /L, mientras que, sorprendentemente, el LA muestra una mayor concentración, mayor a 24 g/L, en experimentos conducidos a 230°C e incluso, alcanza una concentración máxima de 49.4 g/L, en el experimento 4 con condiciones de 285°C, 26 min, y relación W/BM = 7. De la **Tabla 17** denoto la circunstancia de que las relaciones W/BM = 7 favorecen la generación de LA Esta relativa alta concentración, casi 5%, posee el atractivo para buscar un punto máximo dentro de la región de experimentación, así como el de explorar algún método para incrementarla y así aumentar su viabilidad para su ulterior separación y concentración.

Experimento	Días transcurridos entre experimento y análisis	Temp, °C	Tiempo de reacción, min	Relación W/BM	HFo, g/L	HAc, g/L	HPr, g/L	LA, g/L	HLe, g/L
7	72	175	2	10	3.95	3.27	0.00	1.41	1.69
6	72	175	26	7	4.02	3.38	0.10	6.69	4.84
15	65	175	26	13	2.30	2.10	0.06	2.65	2.16
13	66	175	50	10	3.01	2.56	0.11	7.54	3.39
12	69	230	2	7	3.24	3.76	0.22	35.57	3.39
8	71	230	2	13	2.08	2.64	0.07	17.92	3.81
2	78	230	26	10	2.30	2.31	0.23	30.56	1.98
3	79	230	26	10	2.36	2.67	0.25	29.37	1.97
9	71	230	26	10	1.90	2.35	0.21	29.07	1.72
11	70	230	26	10	1.98	2.27	0.28	29.21	1.70
17	64	230	26	10	1.95	2.66	0.23	27.76	1.33
1	79	230	50	7	2.23	2.73	0.49	43.43	1.78
5	77	230	50	13	1.56	1.81	0.20	24.02	1.17
10	70	285	2	10	0.32	2.07	0.22	36.65	0.84
4	77	285	26	7	0.50	2.76	0.25	49.37	0.90
14	66	285	26	13	0.31	1.67	0.13	28.36	0.38
16	65	285	50	10	0.43	2.24	0.10	33.58	0.41

Tabla 17.- TM: Concentraciones de los diferentes ácidos orgánicos obtenidos del proceso de HTC. Se denota en color rojo los casos con concentración > 30 g/L.

La tabla también denota la diferencia de concentraciones entre el LA y el resto de los ácidos. Por ejemplo, en el experimento 4, la concentración de LA es de 49.37 g/L mientras que la suma de las concentraciones del resto de los ácidos es de 4.41 g/L lo que supone que facilitaría la separación, y ulterior purificación, del LA del resto de los ácidos. Este postulado no aplica en cuanto al resto de los componentes del LP lo cual tendría que ser investigado utilizando otras técnicas analíticas tales como el GC-SM (cromatografía de gases acoplado con Espectrometría de masas).

Por otro lado, al igual que en la biomasa de PA, surge la pregunta sobre la posibilidad de que el tiempo transcurrido entre la ejecución del experimento y su respectivo análisis de la muestra hubiese causado una reducción en la concentración de los ácidos, en especial del LA. Para responder a este cuestionamiento ejecuté un experimento (denominado muestra 0 o M0) a las condiciones del punto central y cuya muestra del líquido del proceso analizamos inmediatamente después. Esa misma muestra M0 la analizamos 11 días después del día cero (muestra M0-11) al igual que la muestra de mayor concentración obtenida en el DOE original a la que denominé M4-89 ya que para el día que la analizamos habían transcurrido 89 días desde que se ejecutó originalmente dicho experimento. Muestro los resultados se en la **Tabla 18** y en **la Figura 25** la gráfica correspondiente.

Experimento	Días transcurridos entre experimento y análisis	Temp, °C	Tiempo de reacción, min	Relación W/BM	HFO, g/L	HAc, g/L	HPr, g/L	LA, g/L	HLe, g/L
2	78	230	26	10	2.30	2.31	0.23	30.56	1.98
3	79	230	26	10	2.36	2.67	0.25	29.37	1.97
9	71	230	26	10	1.90	2.35	0.21	29.07	1.72
11	70	230	26	10	1.98	2.27	0.28	29.21	1.70
17	64	230	26	10	1.95	2.66	0.23	27.76	1.33
Experimentos adicionales									
M0	0	230	26	10	1.77	2.50	0.23	28.72	1.62
M0-11	11	230	26	10	3.03	2.87	0.00	30.69	1.97
M4-89	89	285	26	7	0.57	3.43	0.31	49.18	0.89

Tabla 18.- TM: Concentraciones de ácidos orgánicos de 5 puntos centrales y 3 experimentos adicionales. Días transcurridos entre experimento y análisis: 64-78 días para puntos centrales y 0-11 días para experimentos adicionales.

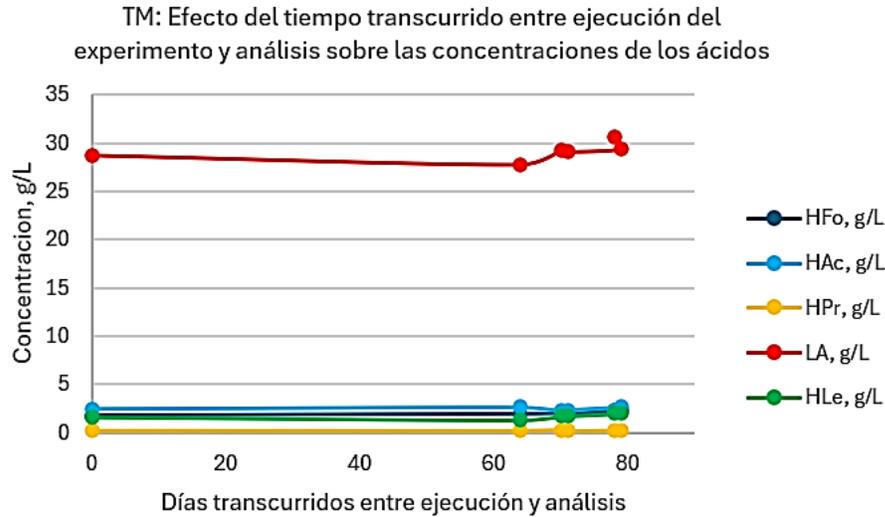


Fig. 25.- TM: Efecto del tiempo transcurrido entre ejecución y análisis sobre las concentraciones de ácidos orgánicos.

Como se observa, las dos muestras cero -M0 y M0-11- presentan, estadísticamente hablando, la misma composición que las 5 muestras del punto central del DOE. Asimismo, la muestra M4-89, 12 días después de haber sido analizada por primera vez presenta prácticamente la misma composición lo que me permite concluir que, a diferencia de la biomasa PA, el TM es muy estable con respecto al tiempo de estante o de almacenamiento.

Lo anterior implica dos cuestiones interesantes para la biomasa TM: (1) la razón del elevado contenido de LA reportado en la mayoría de las muestras, y (2) la alta estabilidad mostrada en la composición de las muestras aún después de ~ 70 días de almacenamiento. Una posible explicación a la primera cuestión la hipotetizo en lo reportado por (Peterson et al., 2008) que establece que al disolverse la D-glucosa, la D-fructosa y la xilosa (los dos primeros productos derivados de la hidrólisis de la celulosa y la tercera de la hidrólisis de la hemicelulosa), se presentan en tres formas: (a) como cadena abierta, (b) como anillo de furanosa -anillo de 5 átomos, 4 de ellos de C y uno de O-, y (c) como anillo de piranosa -anillo de 6 átomos, 5 de ellos de C y uno de O-. Consecuentemente, en el caso de la D-glucosa y D-fructosa es factible tener hasta 6 formas de monosacáridos presentes con rutas de reacción específicas para cada una de las 3 formas. Por otro lado, es también sabido que la isomerización de la

D-glucosa hacia D-fructosa está presente en las condiciones hidrotérmicas y prevalece sobre la reacción inversa (Kabyemela et al., 1997). Derivado de este escenario, (Peterson et al., 2008), propone que una de dichas rutas implica la isomerización de D-glucosa en D-fructosa, la cual mediante una reacción de condensación retro-aldólica se convierte en gliceraldehído primeramente y, a través de una reacción de deshidratación, se transforma en piruvaldehído que, mediante un arreglo de ácido bencílico catalizado por una base, genera finalmente LA. Esta ruta la muestro en la **Figura 26** denotando en color rojo, la secuencia de formación de LA partiendo de la forma acíclica de la D-glucosa.

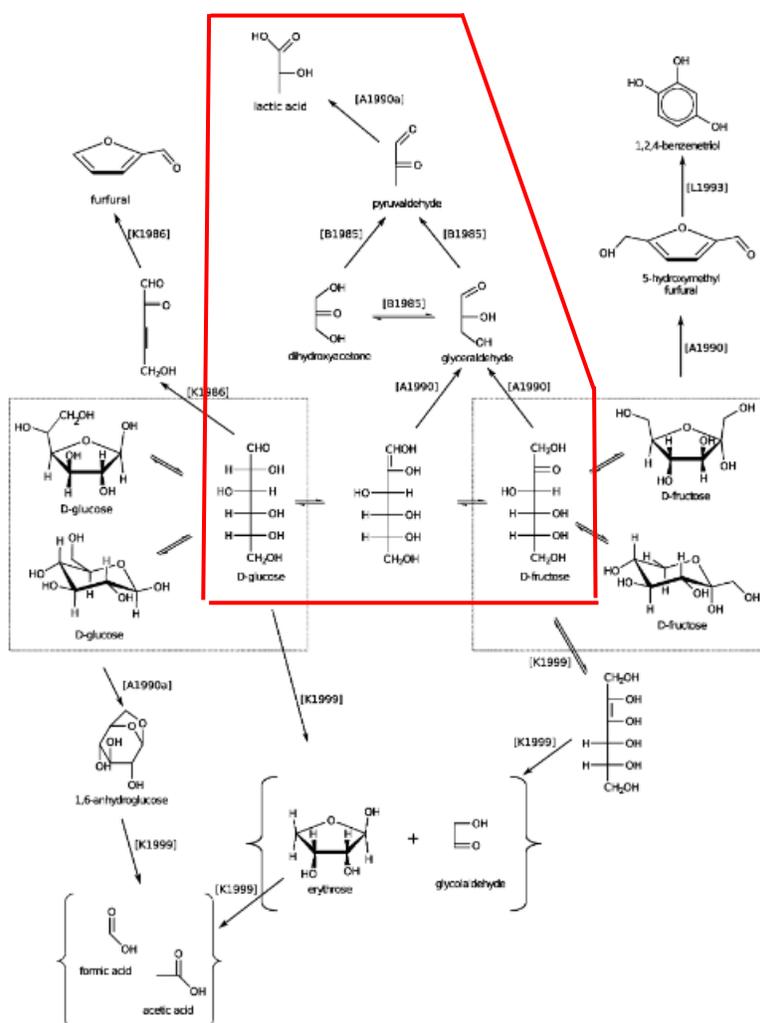


Fig. 26.- Diferentes rutas de reacciones de degradación de D-glucosa y D-fructosa. El contorno rojo destaca la ruta de formación de LA. Adaptado de (Peterson et al., 2008).

Otra posible explicación con respecto al alto contenido que reporto de LA, radica en una consideración analítica. La máxima concentración del estándar de LA para la elaboración de la curva de calibración fue de 20.2 g/L mientras que las concentraciones de las muestras están en el rango de 1.41 hasta 49.4 g/L lo que conlleva una razonable incertidumbre en cuanto a la concentración real de las muestras por el rango de la extrapolación. Traté de esclarecer dicha incertidumbre mediante un segundo conjunto de análisis que, debido al desperfecto del HPLC-FCQ, los tuve que realizar en otro HPLC (HPLC-CIACYT). Estos resultados los discuto en la sección Análisis en HPLC-CIACYT.

En cuanto a la segunda cuestión, la relativa a la estabilidad de la composición de las muestras, y, asumiendo que el comportamiento común de la biomasa lignocelulósica es su alta variabilidad y, por ende, su inestabilidad, me llevó a la pregunta sobre si el mezquite poseyera alguna característica en su composición que explicare la estabilidad mostrada. Una posible respuesta podría radicar en la capacidad estabilizante presente en la goma de mezquite la cual es sabido que tiene una capacidad notable como agente deshidratante (Beristain et al., 1996). Esta hipótesis tendría que ser estudiada en el futuro para determinar su viabilidad como responsable del carácter estabilizador del líquido de proceso derivado del HTC del TM.

El análisis estadístico derivado de la composición de los ácidos orgánicos se sintetiza en la **Tabla 19**. Concluí que para todos los ácidos orgánicos los modelos resultaron tener significancia estadística. Sin embargo, el parámetro de Falta de Ajuste (FA) resulta ser NO significativo -que es lo deseable- solo para el HFo, el HAc y el LA lo que sugiere que los modelos de estos ácidos tienen un buen grado de predictibilidad.

	HFO	HAc	HPr	LA	HLe
Transformación	Log Nat ($\lambda = 0.0$)	No requerida	Raíz cuadrada ($\lambda = 0.5$)	Raíz cuadrada ($\lambda = 0.5$)	Log Nat ($\lambda = 0.0$)
Orden de polinomio	Cuadrático	Cuadrático	Cuadrático	Cuadrático	Lineal
Significancia Modelo	Significativo	Significativo	Significativo	Significativo	Significativo
Regresores Significativos	T, W/B, T ²	T, t, W/B	T, t, t ² W/B, T ²	T, t, W/B, T ² , T ² W/B, T ²	T
Falta de Ajuste (FA)	No significativo	No significativo	Significativo	No significativo	Significativo
R ²	0.977	0.8269	0.9085	0.9959	0.7113
R ² ajustada	0.9725	0.787	0.8669	0.9935	0.6446
R ² de predicción	0.9615	0.6772	0.6496	0.979	0.4114
R ² ajustada - R ² de predicción (no mayor a 0.20)	0.011	0.1098	0.2173	0.0145	0.2332
Gráfica de Normalidad de Residuos	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable
Valores predichos vs reales	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable
Precisión adecuada: relación señal/ruido (>4)	26.6	14.22	18.35	64.75	9.96
Outliers por residuales estudentizados	Ninguno (0/17)	Ninguno (0/17)	Ninguno (0/17)	Uno (1/17)	Uno (1/17)
Rango de concentraciones de ácidos encontrados	0.32-4.02 g/L	1.67-3.76 g/L	ND-0.49 g/L	1.41-49.4 g/L	0.41-4.84 g/L

Tabla 19.- TM: Sumario del análisis estadístico de las concentraciones de los diferentes ácidos orgánicos.

Derivado de este análisis estadístico, muestro las ecuaciones de los modelos para las concentraciones de los ácidos HFO, HAc y LA:

$$C_{HFO} = EXP(-5.345 + 0.079T - 0.076(W/B) - 2.14 * 10^{-4}T^2)$$

$$C_{HAc} = 6.050 - 5.84 * 10^{-3}T - 0.0125t - 0.184(W/B)$$

$$C_{LA} = [-29.36 + 0.265T + 0.093t + 5.38 * 10^{-3}(W/B) - 3.44 * 10^{-4}(Tt) - 1.125 * 10^{-3}T(W/B) - 4.52 * 10^{-4}T^2]^2$$

Para los ácidos HPr y HLe, dado que se presenta una falta de ajuste significativa y la diferencia entre los parámetros de $R^2_{ajustada}$ y $R^2_{predicción}$ mayor a 0.20, no presento las ecuaciones del modelo ya que considero que no es apto para predicción.

En el caso del compuesto de interés -LA-, muestro en la **Figura 27** la superficie de respuesta derivada del modelo estadístico y en donde se observa una elevación a partir de los 270°C para permanecer casi constante hasta los 276°C pareciendo más un sistema de cordillera que un pico máximo (Montgomery, 2004).

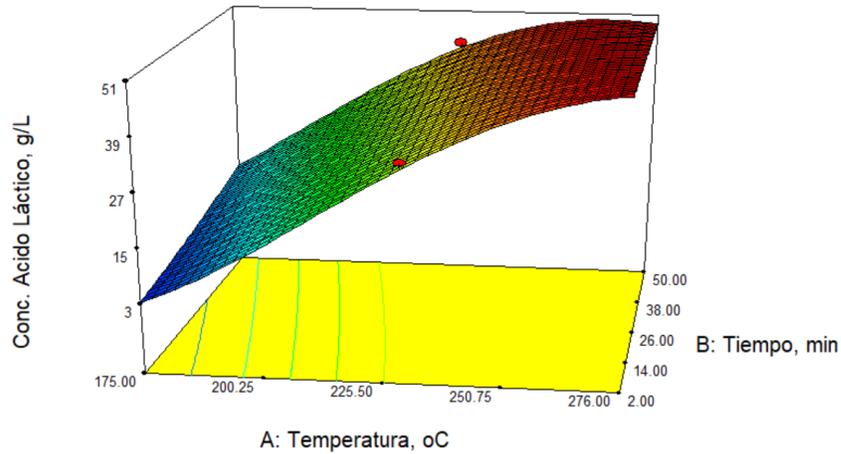


Fig. 27.- TM: Superficie de respuesta para la concentración de LA, g/L en función de la temperatura, °C, y tiempo de reacción, minutos, para una relación W/BM = 7.

La prueba ANOVA para el caso del LA lo muestro a continuación:

Response	4	Conc. Acido Láctico, g/L				
Transform:	Square root	Constant:	0			
ANOVA for Response Surface Reduced Cubic Model (Aliased)						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	
Model	46.64	9	5.18	322.41	< 0.0001	significant
A-Temperatura,	39.83	1	39.83	2478.26	< 0.0001	
B-Tiempo, min	1.31	1	1.31	81.44	< 0.0001	
C-Relacion W/E	3.78	1	3.78	235.25	< 0.0001	
AB	0.83	1	0.83	51.39	0.0002	
AC	0.14	1	0.14	8.57	0.0221	
BC	4.354E-004	1	4.354E-004	0.027	0.8739	
A ²	7.89	1	7.89	490.82	< 0.0001	
B ²	0.033	1	0.033	2.04	0.1964	
C ²	0.049	1	0.049	3.04	0.1245	
ABC	0.000	0				
Residual	0.11	7	0.016			
Lack of Fit	0.078	3	0.026	3.07	0.1534	not significant
Pure Error	0.034	4	8.517E-003			
Cor Total	46.75	16				

La prueba ANOVA confirma que la temperatura, tiempo de reacción, y relación W/BM son significativos.

En lo que concierne al balance de masa por cada una de las fases, obtuve un porcentaje de cierre de 91.2% (suma de las tres fases y promedio de los 17 experimentos) que es bastante satisfactorio. En la **Tabla 20** muestro las magnitudes de los cambios en masa para cada fase tomando el promedio de los 17 experimentos.

Fase	Masa inicial, g	Masa final, g	Incremento/Decremento, g	% Incremento/Decremento
Gas	0	0.11	0.11	-
Líquido	180.7	187.89	7.19	3.98
Sólido	18.88	11.59	-7.29	-38.61

Tabla 20.- TM: Relación de cambio en las masas de cada fase, (promedio de los 17 experimentos del DOE).

Los resultados muestran que, en base al promedio de los 17 experimentos, la fase líquida incrementa su masa casi en un 4% al final del experimento mientras que la fase sólida -biomasa en su etapa inicial- pierde el 38.6% de su masa. En el caso de la fase sólida, este decremento de masa es reportado en los estudios acerca del HTC como el rendimiento (masa final / masa inicial). Considerando las relaciones de cambio para ambas fases -sólida y líquida- partiendo de su estado inicial al final como variables de respuesta ejecuté pruebas ANOVA utilizando las mismas variables predictoras (temperatura, tiempo y relación W/BM). El resultado muestra que para ambas fases -sólida y líquida-, los modelos son significativos y cumplen con el criterio de NO significancia para el parámetro de falta de ajuste, lo que me permite concluir que el modelo tiene una buena capacidad de predicción y, por tanto, que la metodología de operación del reactor para esta biomasa fue bastante aceptable. En el **Anexo 5** presento los detalles relativos a este análisis estadístico, así como las superficies de respuesta para cada fase.

7.3 Análisis en HPLC-CIACYT

Como menciono líneas arriba, se presentó la inconsistencia de que el estándar utilizado para determinar la concentración del LA fue menor a la concentración real por lo que surgió una razonable duda sobre la veracidad del resultado (hasta 49 g/L). Para

resolver esta inconsistencia, me planteé la necesidad de ejecutar un segundo conjunto de análisis asegurándome esta vez que la concentración real encontrada estuviese dentro del rango de la curva de calibración. Desafortunadamente este segundo conjunto de análisis no los pudimos ejecutar en el mismo equipo HPLC (HPLC-FCQ) por el desperfecto que presentó, por lo que conseguimos el equipo HPLC del CIACYT. Con este equipo nos enfocamos exclusivamente en la concentración del LA para el análisis de las siguientes muestras:

- a. Muestras del DOE (17 muestras), las mismas que se habían analizado en el HPLC-FCQ.
- b. Evolución de concentración de LA con respecto al tiempo fijando valores de temperatura (275°C) y relación W/BM de 7.0 (7 muestras).
- c. Efecto de recircular el líquido de proceso (al menos dos ciclos) y su efecto en la concentración de LA (7 muestras).

Primeramente, elaboramos la curva de calibración correspondiente para el LA. Es importante recalcar que el modo de operación del HPLC-CIACYT requiere de altos factores de dilución tanto de estándares como de muestras.

7.3.1 Comparación de resultados HPLC-CIACYT vs HPLC-FCQ

Presento de manera gráfica en la **Figura 28** los resultados obtenidos del HPLC-CIACYT contrastados con los del HPLC-FCQ con respecto a los 17 experimentos del DOE. Los resultados de ambos equipos HPLC´s distan mucho de coincidir. De hecho, los obtenidos en HPLC-CIACYT son consistentemente más altos que los del HPLC-FCQ, no solo en el promedio (2.5 veces) sino también en cada una de las muestras, lo que me permite elaborar la hipótesis de que las altas concentraciones reportadas en el equipo HPLC-FCQ efectivamente tienen una alta probabilidad de ser ciertas.

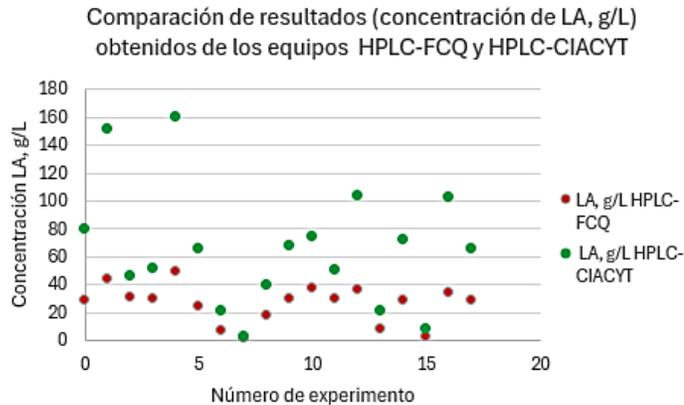


Fig. 28.- TM: Comparación de resultados analíticos entre HPLC-FCQ y HPLC-CIACYT.

7.3.2 Evolución de concentración de LA con respecto al tiempo

Otro aspecto que me planteé como objetivo específico de la tesis fue el de investigar la evolución de la concentración de LA con el tiempo manteniendo fijas las condiciones de temperatura de 275°C y una relación W/BM de 7.0. Seleccioné estas condiciones a partir de la predicción que me sugirió el software Design-Expert para maximizar la generación de LA (49.7 g/L bajo el método analítico del HPLC-FCQ) y que, al mismo tiempo, me sirviera como prueba confirmatoria del modelo. Presento la gráfica de dicha evolución en la **Figura 29**. Como ya hice notar, los análisis del HPLC-CIACYT reportan cantidades más altas que las del HPLC-FCQ por lo que conllevan un grado de incertidumbre alto. Sin embargo, más allá de los valores absolutos de las concentraciones, puedo destacar el comportamiento de la evolución en donde al tiempo 0 min se tiene 98 g/L, para incrementarse a un máximo de 136.3 g/L a los 30 minutos, y posteriormente decaer a un valor de 86 g/L a los 240 min (4 h), en donde ya han ocurrido las reacciones de policondensación y descarboxilación/descarbonilación que consumen el LA formado.



Fig. 29.-TM: Evolución de concentración de LA con respecto al tiempo manteniendo condiciones de T= 275°C y relación W/BM = 7.0

7.3.3 Efecto de recirculación del líquido de proceso

Con el objeto de incrementar la concentración de LA, planeé y ejecuté experimentos recirculando el líquido de proceso como carga para un próximo lote (en vez de agua pura) junto con biomasa fresca de TM. (Kambo et al., 2018; Stemann et al., 2013) reportan incrementos de concentración para el caso del HAc en un factor de 1.75 después de tres ciclos de recirculación con miscanto como biomasa, y de 3.6 después de cinco ciclos de recirculación con madera de álamo como biomasa, respectivamente.

Las condiciones de reacción para todos los experimentos de recirculaciones fueron las mismas, es decir, 275°C, 30 min y relación W/BM de 7. Analicé todas estas muestras con el método analítico del HPLC-CIACYT. Como en el caso anterior, más allá de los valores absolutos de la concentración de LA, puedo destacar que si advierto un incremento significativo a través de incrementar el número de ciclos. Así las cosas, utilicé líquido de proceso con una concentración de 95.7 g/L como carga para el ciclo 1 más biomasa fresca. Para el ciclo 2 utilicé el líquido de proceso resultante del ciclo 1 y biomasa fresca; y, finalmente, para el ciclo 3 utilicé líquido de proceso resultante del ciclo 2. En la **Figura 30** muestro la gráfica de las concentraciones de LA alcanzadas

en los tres ciclos donde destaco, otra vez, que más allá de los valores absolutos, la relación de concentraciones entre el ciclo 3 y el ciclo 1 es justo arriba de 4.0. Sería interesante en el futuro, el confirmar si esta relación realmente es de tal magnitud. De serlo así, potencializaría el beneficio de la biomasa de TM con las condiciones de reacción descritas como una alternativa atractiva para la producción de LA. Este efecto es reportado también por (Köchermann et al., 2018) en donde la concentración de LA se incrementó al doble después de 3 ciclos de recirculación a 220°C utilizando pasto y arbustos como biomasa.

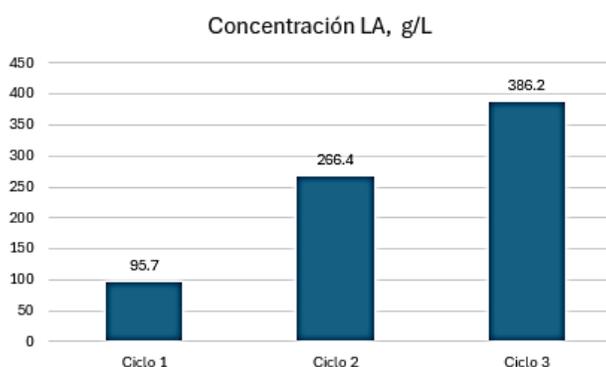


Fig. 30.- TM: Evolución de concentración de LA con los ciclos de concentración.

7.4 Comparación de resultados contra referencias bibliográficas

Es ciertamente difícil equiparar los resultados que obtuve a partir de los experimentos contra resultados reportados en referencias bibliográficas dado que no solo las biomásas son diferentes sino también las condiciones en las que se ejecutaron los experimentos, y como lo he mostrado, los tiempos de almacenamiento juegan un papel importante. No obstante, muestro en la **Tabla 21** la comparación de los resultados de mi tesis contra procesos HTC tomados de la bibliografía efectuados con otras biomásas así como también mis resultados comparados con procesos de fermentación que son una alternativa de fuente renovable para ácidos orgánicos, específicamente HAc y LA.

Para esta comparación, utilicé los resultados analíticos obtenidos en el equipo HPLC-FCQ tanto los de la muestra 0 de la biomasa PA, o sea, la que no sufrió

degradación por almacenamiento, como para los de la biomasa TM en donde utilicé el promedio de las 5 muestras del punto central del DOE y la muestra 4, tal cual fueron analizados en el HPLC-FCQ. Cabe nuevamente la aclaración de que se tratan de valores que, muy probablemente pero no absolutamente, sean ciertos por lo que requerirían ser confirmados. Dicho lo anterior, puedo concluir que el proceso HTC aplicado a estas dos biomásas, es competitivo contra otros procesos HTC tanto para el caso del HAc como el del LA. (Rodrigues et al., 2015) reporta concentraciones de 29.4 g/L en un proceso de HTC catalizado con NaOH y utilizando glicerina como biomasa a 250°C, 3 h, y una relación v/v de agua / glicerina de 31. Más aún, la misma referencia menciona que con el mismo catalizador y a 260°C, 3 h y una relación v/v de agua / glicerina de 1.0 alcanzó una concentración de 122.5 g/L.

Por otro lado, comparando contra procesos fermentativos para fabricación de LA, Ding & Tan, 2006 reporta concentraciones de LA total de 210 g/L en fermentación batch con *Lactobacillus casei* después de 84 h de fermentación para una productividad de 2.5 gL⁻¹h⁻¹. En mi caso, tomando la concentración de la muestra 4 con TM – 49.2 g/L-, la productividad alcanzada fue de 113.5 g/ L⁻¹h⁻¹ por el tiempo de reacción mucho más corto, 26 min. Cabe puntualizar que esta concentración es susceptible de incrementarse vía recirculación del líquido de proceso como lo mostré, al menos direccionalmente en el apartado 7.3.3. Si bien una ventaja del proceso fermentativo es su alta selectividad, sus principales desventajas son la baja productividad, el riesgo de contaminación, y su alta sensibilidad a factores como el pH (Zhang et al., 2018). En el caso del HTC, su productividad es alta, pero conlleva la producción de otros compuestos orgánicos que pudieran influir negativamente en los subsecuentes procesos de separación y purificación, cuestión que representa un reto para la transición de HTC desde la arena de investigación a proyectos comerciales como bien lo señala (Ischia et al., 2024).

Comparación contra otros procesos HTC						
Referencia	Condiciones	Biomasa	Unidades	HFO	HAc	LA
Hoekman et al.: Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass; <i>Biomass Conv. Bioref.</i> (2011), p. 1806	255 °C, 30 min, relación W/BM = 8	Mezcla Tahoe	Porcentaje de ácido referido a biomasa seca (2)	0.89	3.85	1.47
Hoekman et al.: Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks; <i>Biomass Conv. Bioref.</i> (2013), p. 124	235 °C, 30 min, relación W/BM = 8	Pino Taeda		~0.8	~3.5	~0.7
	295 °C, 30 min, relación W/BM = 8	Pino Enebro		~0.2	~5.4	~2.7
	235 °C, 30 min, relación W/BM = 8	Cáscara de arroz		~0.75	~4.3	~0.6
	235 °C, 30 min, relación W/BM = 8	Rastrojo de maíz		~0.8	~5.8	~0.8
	295 °C, 30 min, relación W/BM = 8	Caña de azúcar		~0.8	~6.2	~1
Esta tesis.	230 °C, 26 min, relación W/BM = 7 (punto central)	TM	2.17	2.45	30.2	
	285 °C, 26 min, relación W/BM = 7 (experimento 4)		0.4	2.1	51	
	218 °C, 26 min, relación W/BM = 13	PA (1)	0.17	19.07	3.22	
Kambo, et al.: Process water from the hydrothermal carbonization of biomass: a waste or a valuable product?; <i>Waste Biomass Valor.</i> (2017)	260 °C, 5 min, relación W/BM = 6	Miscantus	Concentración en líquido de proceso, g/L	~6.5	27.3	N.D.
Esta tesis.	230 °C, 26 min, relación W/BM = 7 (punto central)	TM		2.1	2.45	29.2
	285 °C, 26 min, relación W/BM = 7 (experimento 4)			0.57	3.43	49.2
	218 °C, 26 min, relación W/BM = 13	PA (1)		0.13	15.13	2.55
Rodrigues, A.K. et al.: Production of LA from glycerol by applying an alkaline hydrothermal process using homogeneous catalysts and high glycerol concentrations (2015)	250 °C, 3 h, relación agua/glicerol (v/v) = 31. Catalizador NaOH	Glicerol como subproducto de biodiesel				29.4
	260 °C, 3 h, relación agua/glicerol (v/v) = 1. Catalizador NaOH					122.5
Sangare, et al.: Quantification and kinetic study of the main compounds in biocrude produced by hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass; <i>Bioresource Technology Reports</i> ; (2021), p. 8	230 °C, relación W/BM = 10, tiempo no especificado pero pudo haber sido 1, 30, 60, o 120 min.	Hueso de aguacate	11.93	13.01	4.49	
		Bagazo de agave	9.24	9.23	~4	
		Celulosa	~5.5	~6.2	~7	
Notas: (1) Corrida 0 de biomasa PA utilizando equipo analítico HPLC-FCQ						
(2) Valores precedidos con signo de aproximado (~) es porque se leyeron de una gráfica.						
Comparación contra procesos fermentativos						
Referencia	Condiciones	Unidades	HFO	HAc	LA	
Krishna, B.S., et al.; Industrial production of lactic acid and its applications; <i>International Journal of Biotech Research</i> ; (2018); p.	Soccol, et al (1994): Solid state fermentation con <i>Rhizopus oryzae</i>				137	
	Ding, et al: Fed batch fermentation, extracto de levadura (1%) y glucosa; 84 h de fermentación.				210	
Castillo, F.A., et al.: Lactic acid properties, applications and production: a review; <i>Trends in Food, Science & Technology</i> ; (2013)	Pertunen, et al. Fermentación con <i>L. pentosus</i> de licor hemicelulósico destoxificado proveniente de juncos.	Concentración en g/L			17	
	Bustos et al. Concentrated hemicelulosic hydrolyzates de poda de sarmientos				6.5	
	Wang et al. Cofermentación de glucosa y xilosa con <i>Rhizopus oryzae</i> .				83	
Esta tesis.	230 °C, 26 min, relación W/BM = 7 (punto central)	TM	2.1	2.45	29.2	
	285 °C, 26 min, relación W/BM = 7 (experimento 4)		0.57	3.43	49.2	
	218 °C, 26 min, relación W/BM = 13	PA (1)	0.13	15.13	2.55	

Tabla 21.- Comparación de concentraciones de HFO, HAc, y LA contra otros procesos.

7.5 Comparación de productividades entre PA y TM

En base a los porcentajes de humedades determinados para ambas biomásas y considerando los ácidos de mayor concentración obtenidos -HAc para PA y LA para TM-, muestro en la **Tabla 22** los datos de productividad referida ésta como Kg del respectivo ácido/Kg de biomasa seca y fresca, así como por hectárea en base a información suministrada por la administración de la Ex – Hacienda Zamarripa (J. Flores, comunicación personal, 6 de agosto de 2023).

BIOMASA	PA (1)	TM
Ácido	HAc	LA
Condiciones HTC		
Temperatura, °C	218	230
Tiempo de reacción, min	26	26
Relacion W/BM	13	10
Concentración ácido, g/L	15.13	29.2
Kg ácido / Kg BM seca	19.1	30.2
Humedad (%)	86.7	55.6
Kg ácido / Kg BM fresca	2.5	13
Kg ácido /Ha (2)	1,300	586

Tabla 22.- Comparación entre biomásas PA y TM de productividades de sus respectivos ácidos de mayor concentración (HAc y LA).

Lo anterior me permite concluir que, debido a su menor humedad y a la alta concentración de LA, el TM presenta mejores valores de productividad contra la PA al compararlos sobre la base de biomasa seca y biomasa húmeda. Aun cuando el rendimiento por Ha es mayor en el caso del HAc para la PA, habría que resolver la situación de la baja estabilidad en cuanto a tiempo de estante.

7.6 Prospectiva sobre Separación/Purificación del LA

Un cuestionamiento válido que surge en este punto es acerca de la factibilidad de obtener LA puro desde una concentración de 49 g/L que es la obtenida del proceso de HTC al TM. (Bapat et al., 2014) en su artículo sobre el desarrollo de un proceso sostenible para la producción de LA grado polímero a partir del efluente de un reactor de fermentación con una concentración de 10% de lactato de calcio (equivalente a

8.25% -82.5 g/L-, de LA). Este compuesto se forma como resultado de la adición de CaCO_3 al reactor de fermentación con el fin de controlar el pH y preservar la colonia de bacterias. A dicha corriente de lactato de calcio se le adiciona H_2SO_4 para formar LA crudo y CaSO_4 . El LA crudo es esterificado con metanol mediante destilación reactiva para formar lactato de metilo el cual es posteriormente hidrolizado para obtener LA puro. Aplicando este concepto a mi tesis y en base a la concentración de 49 g/L de LA obtenida del proceso de HTC de TM y al efecto de intensificación de la concentración observado en el experimento del efecto de la recirculación del líquido de proceso (apartado 7.3.3) considero factible el alcanzar una concentración de LA de 150 g/L después de dos ciclos de concentración que es mayor a la citada en el artículo de 82.5 g/L como punto de partida para buscar una eventual purificación del LA. Una ventaja adicional del proceso de HTC vs el fermentativo es que no habría necesidad de adicionar tanto CaCO_3 como H_2SO_4 lo que supone una ventaja competitiva.

8. CONCLUSIONES

El trabajo de esta tesis y sus resultados me lleva a las siguientes conclusiones:

1. En el caso de la biomasa PA, obtuve concentraciones de ácidos orgánicos bajas, 15.13 g/L de HAc en el mejor de los casos, y con el efecto negativo de que dichas concentraciones disminuyeron con el tiempo de almacenamiento lo cual lo vuelve poco viable para un ulterior aprovechamiento. Adicionalmente, en base al índice de funcionalidad (F:C) y a la EA del HAc, su competitividad es media contra el proceso de fuente no renovable. Bajo la hipótesis planteada de concentración mínima y en las condiciones de experimentación se concluye que la PA no sería de interés como fuente de ácidos carboxílicos.
2. En el caso de la biomasa TM, obtuve concentraciones de hasta 49.37 g/L de LA. Dicho valor, si bien parte de una extrapolación de la curva de calibración del LA (0.2 – 20.4 g/L) utilizada para el análisis, no deja de representar un potencial atractivo para una futura investigación. Prácticamente cumple con la concentración mínima establecida en la hipótesis de 50 g/L. La relación de la concentración del LA con respecto al resto de los ácidos carboxílicos es alta, prácticamente 11:1 lo que supone una menor complejidad de separación, y ulterior purificación del LA. Por otro lado, el líquido de proceso mostró una excelente estabilidad en cuanto a su composición aun con 79 días de almacenamiento. El análisis estadístico de los datos muestra que la temperatura y la relación W/BM son los factores más significativos para aumentar la concentración. En base al índice F:C y la EA, el LA muestra una alta competitividad contra el proceso de fuente no renovable.
3. Para el caso de biomasa TM, probé que la recirculación del líquido de proceso permite incrementar la concentración del LA utilizando en cada ciclo de concentración biomasa fresca de TM. Esto supone una mayor factibilidad de alcanzar un nivel de concentración tal que permita considerar tecnologías como destilación reactiva para separar y purificar LA.

4. En el caso de PA, concluyo que el agua desionizada, la fase líquida inicial, gana un 3.4% de su masa inicial mientras que la biomasa pierde 42% de su masa inicial.
5. En el caso del TM, concluyo que el agua desionizada, la fase líquida inicial, gana un 3.98% de su masa inicial mientras que la biomasa pierde 38.6% de su masa inicial.
6. En el ámbito de las comparaciones contra otros procesos, el proceso de HTC con biomasa de TM, y para el caso del LA (experimento 4), muestra valores comparables (49.3 g/L) con el proceso HTC reportado por Rodrigues, 2015 en base a biomasa (bio combustible a partir de glicerol) con 250°C y 3h en donde alcanzó 29.4 g/L.

9. BIBLIOGRAFÍA

- Algal, G., & Kruse, A. (2013). Hydrothermal disproportionation of formaldehyde at subcritical conditions [Desproporción del formaldehído a condiciones subcríticas]. *Journal of Supercritical Fluids*, 73, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.11.007>
- Al-Khayri, J. M., Jain, S. M., & Johnson, D. V. (2019). *Advances in plant breeding strategies: Industrial and food crops* (vol. 6) [Avances en estrategias de mejoramiento de plantas, Vol. 6]. In Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-23265-8>
- Al-Naji, M., Brandi, F., Drieß, M., & Rosowski, F. (2022). From Lignin to Chemicals: An Expedition from Classical to Modern Catalytic Valorization Technologies [De lignina a químicos: una expedición de las técnicas clásicas y modernas de valorización catalítica]. In *Chemie-Ingenieur-Technik*, 94(11), 1611-1627. <https://doi.org/10.1002/cite.202200079>
- Álvarez-Ríos, G. D., Pacheco-Torres, F., Figueredo-Urbina, C. J., & Casas, A. (2020). Management, morphological and genetic diversity of domesticated agaves in Michoacán, México [Manejo y diversidad genética y morfológica de agaves domesticados en Michoacán, México]. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, 16(1):3. <https://doi.org/10.1186/s13002-020-0353-9>
- Bapat, S.S., Aichele, C. P., High, K.A. (2014); Development of a sustainable process for the production of polymer grade lactic acid [Desarrollo de un proceso sostenible para la producción de ácido láctico grado polímero]; *Sustainable Chemical Processes* 2(3). <https://doi.org/10.1186/2043-7129-2-3>
- Beristain, C. I., Azuara, E., Garcia, H. S., & Vernon-Carter, E. J. (1996). *Kinetic model for water/oil absorption of mesquite gum (Prosopis juliflora) and gum arabic (Acacia senegal)* [Modelo cinético para la absorción de goma de mesquite (*Prosopis juliflora*) y goma arábiga (*Acacia Senegal*)]. *International Journal of Food Science and Technology*, 31(5), 379-386. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2621.1996.00353.x>
- Biller, P., & Ross, A. B. (2016). Production of biofuels via hydrothermal conversion [Producción de biocombustibles via conversión hidrotérmica]. In *Handbook of Biofuels Production: Processes and Technologies: Second Edition*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100455-5.00017-5>
- Castillo Martinez, F. A., Balciunas, E. M., Salgado, J. M., Domínguez González, J. M., Converti, A., & Oliveira, R. P. de S. (2013). Lactic acid properties, applications and production: A review [Propiedades del ácido láctico, aplicaciones y producción: una revisión]. In *Trends in Food Science and Technology*, 30(1), 70-83. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2012.11.007>
- Cavalaglio, G., Cotana, F., Nicolini, A., Coccia, V., Petrozzi, A., Formica, A., & Bertini, A. (2020). Characterization of various biomass feedstock suitable for small-scale energy plants as preliminary activity of biocheaper project [Caracterización de varios suministros de biomasa apropiados para plantas de energía como actividad preliminar de bio-proyectos más económicos]. *Sustainability (Switzerland)*, 12(16). <https://doi.org/10.3390/su12166678>
- ChemAnalyst* (2024) – Formic acid price, trend and forecast (2024, August 19). <https://www.chemanalyst.com/Pricing/Pricingoverview>
- ChemAnalyst* (2024)– Lactic acid price, trend and forecast (2024, August 19).. <https://www.chemanalyst.com/Pricing/Pricingoverview>
- ChemAnalyst* (2024) – Acetic acid price, trend and forecast (2024, August 19).. <https://www.chemanalyst.com/Pricing/Pricingoverview>

- ChemAnalyst* (2024) – Propionic acid price, trend and forecast (2024, August 19). <https://www.chemanalyst.com/Pricing/Pricingoverview>
- ChemAnalyst* (2024) – Decode the Future of Polylactic Acid 2024, <https://www.chemanalyst.com/industry-report/polylactic-acid-pla-market-673>
- Chen, Y., Yang, Y., Liu, X., Shi, X., Wang, C., Zhong, H., & Jin, F. (2023). Sustainable production of formic acid and acetic acid from biomass [Producción sostenible de ácido fórmico y ácido acético de biomasa]. *Molecular Catalysis*, 545, 113199. <https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2023.113199>
- Coronella, C. J., Lynam, J. G., Reza, M. T., & Uddin, M. H. (2014). *Hydrothermal Carbonization of Lignocellulosic Biomass* [Carbonización hidrotérmica de biomasa lignocelulósica]. https://doi.org/10.1007/978-3-642-54458-3_12
- Cummins, R. (2020). Agave Power: How a Revolutionary Agroforestry and Grazing System in Mexico Can Help Reverse Global Warming [El poder del agave: cómo un Sistema Agrosilvopastoril puede ayudar a revertir el calentamiento global]. *Regeneration International* [https://www.youtube.com/watch?v=ewoPIVVmcSs\[/embedyt\]](https://www.youtube.com/watch?v=ewoPIVVmcSs[/embedyt])
- Davis, S. C. (2022). Agave americana: Characteristics and Potential Breeding Priorities [Agave americana: características y prioridades de mejoramiento potencial]. In *Plants*, 11(17): 2305. <https://doi.org/10.3390/plants11172305>
- Deguchi, S., Ghosh, S. K., Alargova, R. G., & Tsujii, K. (2006). Viscosity measurements of water at high temperatures and pressures using dynamic light scattering [Mediciones de viscosidad del agua a altas temperaturas y presiones usando escaneo de luz dinámico]. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(37), 18358–18362. <https://doi.org/10.1021/jp062045d>
- Derman Ü. C., E. A. , A. F. , T. M. (2024). Kinetics of fermentative production of propionic acid on a range of carbon and nitrogen sources using *Acidipropionibacterium acidipropionici* [Cinética de producción fermentativa del ácido propiónico en un rango de fuentes de carbón y nitrógeno utilizando *Acidipropionibacterium acidipropionici*]. *Food Bioscience*, 57(103507). <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2023.103507>
- Design Expert v22.0*. (2024). StatEase. <https://www.statease.com/docs/v22.0/>
- Ding, S., Tan, T.; L-lactic acid production by *Lactobacillus casei* fermentation using different fed-batch feeding strategies [Producción de L-ácido láctico por *Lactobacillus casei* utilizando diferentes estrategias de alimentación en batch-fed]. *Process Biochemistry*, 41(6), 1451-1454. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2006.01.014>
- Dusselier, M., Mascal, M., & Sels, B. F. (2014). Top chemical opportunities from carbohydrate biomass: A chemist's view of the biorefinery [Las mejores oportunidades químicas a partir de biomasa de carbohidratos : el punto de vista de un químico sobre una biorefinería]. *Topics in Current Chemistry*, 353, 1–40. https://doi.org/10.1007/128_2014_544
- Erasmus, J. A. (2000). Adaptation to various environments and resistance to disease of the Improved Boer goat [Adaptación a ambientes diversos y resistencia a la enfermedad de la cabra Boer mejorada]. *Small Ruminant Research*, 36(2), 179-187). [https://doi.org/10.1016/S0921-4488\(99\)00162-5](https://doi.org/10.1016/S0921-4488(99)00162-5)
- Flores, R. C., Gómez Lorence, F., & Arreola Ávila, J. G. (2007). Pruning Effect on Native Mesquite's Potential Productivity in the Comarca Lagunera, Mexico [Efecto de poda sobre potencial productivo de mezquites nativos en la Comarca Lagunera, México]. *Revista Chapingo Serie Zonas Áridas*, VII(1), 47-54. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=455545068006>

- Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering [Carbonización hidrotérmica de biomasa: un resumen y discusión de los mecanismos químicos para la ingeniería de procesos]. In *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 4(2), 160–177. <https://doi.org/10.1002/bbb.198>
- Grand View Research (2024). Acetic Acid Market Size and Trends. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/acetic-acid-market>
- Grand View Research (2024). – Lactic Acid Market Size, Share, Growth, Trends Report 2030 <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/lactic-acid-and-poly-lactic-acid-market>
- He, C., Tang, C., Li, C., Yuan, J., Tran, K. Q., Bach, Q. V., Qiu, R., & Yang, Y. (2018). Wet torrefaction of biomass for high quality solid fuel production: A review [Torrefacción húmeda de biomasa para producción de combustible sólido de alta calidad]. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 91, 259–271. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.097>
- Hoekman, S. K., Broch, A., & Robbins, C. (2011). Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass [Carbonización hidrotérmica (HTC) de biomasa lignocelulósica]. *Energy and Fuels*, 25(4), 1802–1810. <https://doi.org/10.1021/ef101745n>
- Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Zielinska, B., & Felix, L. (2013). Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks [Carbonización hidrotérmica (HTC) de biomasa herbácea y maderable seleccionada] . *Biomass Conversion and Biorefinery*, 3(2), 113–126. <https://doi.org/10.1007/s13399-012-0066-y>
- IMARC (2024). Global Formic Acid Market Statistics, Outlook and Regional Analysis 2024-2033. <https://www.imarcgroup.com/formic-acid-market-statistics>
- IMARC (2024). Global Propionic Acid Market Statistics, Outlook and Regional Analysis 2024-2033. <https://www.imarcgroup.com/propionic-acid-market>
- IMARC (2024). Polylactic Acid Prices (September 2024). <https://www.imarcgroup.com/polylactic-acid-pricing-report>
- INEGI. (2014, July 14). Erosión de suelos en México. *INEGI - Boletín de Prensa* 295/14. https://www.inegi.org.mx/contenidos/saladeprensa/boletines/2014/especiales/especiales2014_07_1.pdf
- Ischia, G., Berge, N. D., Bae, S., Marzban, N., Román, S., Farru, G., Wilk, M., Kulli, B., & Fiori, L. (2024). Advances in Research and Technology of Hydrothermal Carbonization: Achievements and Future Directions [Avances en investigación y tecnología de carbonización hidrotérmica: logros y direcciones futuras]. In *Agronomy* 14(5), 955. <https://doi.org/10.3390/agronomy14050955>
- Jaismal, C. (2021). Formic Acid Market Research Report: Information by production method, by application, and by Region; Market Forecast till 2032 [Reporte de investigación de mercado del ácido fórmico: información por método de producción, por aplicación y por región; pronóstico de mercado hasta 2032]. *Market Research Future*. <https://www.marketresearchfuture.com/reports/formic-acid-market-1132>
- Jin, F., Zhou, Z., Enomoto, H., Moriya, T., & Higashijima, H. (2004). Conversion mechanism of cellulosic biomass to lactic acid in subcritical water and acid-base catalytic effect of subcritical water [Mecanismos de conversión de biomasa celulósica a ácido láctico en agua subcrítica y efecto catalítico ácido-base del agua subcrítica]. *Chemistry Letters*, 33(2), 126–127. <https://doi.org/10.1246/cl.2004.126>

- Jung, M., Schierbaum, B., Vogel, H. (2000). Extraction of Carboxylic Acids from Aqueous Solutions with the Extractant System Alcohol /Tri-n-Alkylamines [Extracción de ácidos carboxílicos de soluciones acuosas con el sistema extractor alcohol/Tri-n-aminas]. *Chemical Engineering & Technology* 23(1), 70-74. doi: 10.1002/(sici)1521-4125(200001)23:1<70::aid-ceat70>3.0.co;2-o
- Kabyemela, B. M., Adschiri, T., Malaluan, R. M., & Arai, K. (1997). Kinetics of Glucose Epimerization and Decomposition in Subcritical and Supercritical Water [Cinética de la epimerización de glucosa y descomposición en agua subcrítica y supercrítica]. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 36(5),1552-1558. <https://doi.org/10.1021/ie960250h>
- Kambo, H. S., Minaret, J., & Dutta, A. (2018). Process Water from the Hydrothermal Carbonization of Biomass: A Waste or a Valuable Product? [Agua de proceso de la carbonización hidrotérmica: ¿un desecho o producto valioso?]. *Waste and Biomass Valorization*, 9(7), 1181–1189. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-9914-0>
- Kapanji, K. K., Haigh, K. F., Görgens, J.F. (2021). Techno-economics of lignocellulosic refineries at South African sugar mills using the biofine process to co-produce levulinic acid, furfural and electricity along with gamma valeractone. *Biomass and Bioenergy*, 146(<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106008> 2021),106008.
- Kar, T., Keles, S. F., Kaygusuz, K., Kar, T., Keles, S., & Kaygusuz, K. (2018). *Thermal processing technologies for biomass conversion to clean fuels [Tecnologías de procesamiento térmico para conversión de biomasa a combustibles limpios]* . <https://www.researchgate.net/publication/339340049>
- Kharaica, Y. K., & Carothers, M. W. (n.d.). Thermal decarboxylation of acetic acid: implications for origin of natural gas [Descarboxilación térmica del ácido acético: implicaciones en el origen del gas natural]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(3) 397-402. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90262-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90262-4)
- Kishida, H., Jin, F., Yan, X., Moriya, T., & Enomoto, H. (2006). Formation of lactic acid from glycolaldehyde by alkaline hydrothermal reaction [Formación del ácido láctico a partir del glicolaldehído por reacción hidrotérmica alcalina]. *Carbohydrate Research*, 341(15), 2619–2623. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2006.06.013>
- Köchermann, J., Görsch, K., Wirth, B., Mühlenberg, J., Klemm, M., Hydrothermal carbonization: Temperature influence on hydrochar and aqueous phase composition during process water recirculation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 5481-5487. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.053>
- Kohli, K., Prajapati, R., & Sharma, B. K. (2019). Bio-based chemicals from renewable biomass for integrated biorefineries [Compuestos químicos de origen biológico de biomasa renovables para biorrefinerías integradas]. In *Energies*, 12(2), 233. <https://doi.org/10.3390/en12020233>
- Kruse, A., & Dinjus, E. (2007a). Hot compressed water as reaction medium and reactant. 2. Degradation reactions [Agua caliente comprimida como medio de reacción y reactante, reacciones de degradación]. *Journal of Supercritical Fluids*, 41(3), 361–379. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.12.006>
- Kruse, A., & Dinjus, E. (2007b). Hot compressed water as reaction medium and reactant. Properties and synthesis reactions [Agua caliente comprimida como medio de reacción y reactante: propiedades y reacciones de síntesis]. In *Journal of Supercritical Fluids*, 39(3), 362-380. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.03.016>

- Kuster, B. F. M. (1990). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A Review Focussing on its Manufacture* [5-Hidroximetilfurfural (HMF): una revisión enfocada a su manufactura]. *Biosynthesis Nutrition Biomedical*, 42(8) 314-321. <https://doi.org/10.1002/star.19900420808>
- Lewandowski, W. M., Ryms, M., & Kosakowski, W. (2020). Thermal biomass conversion: A review [Conversión térmica de biomasa: una revisión]. *Processes*, 8(5):516. <https://doi.org/10.3390/PR8050516>
- Li, H., Foston, M. B., Kumar, R., Samuel, R., Gao, X., Hu, F., Ragauskas, A. J., & Wyman, C. E. (2012). Chemical composition and characterization of cellulose for Agave as a fast-growing, drought-tolerant biofuels feedstock [Composición química y caracterización de la celulosa para el agave como fuente de biomasa tolerante a la sequía y de rápido crecimiento] . *RSC Advances*, 2(11), 4951–4958. <https://doi.org/10.1039/c2ra20557b>
- López-Franco, ¹, Yolanda L, Goycoolea, F. M., Valdez³, M. A., & Calderón de la Barca, A. M. (2001). Goma de mezquite: una alternativa de uso industrial. *Interciencia*, 31(3), 183–189. http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0378-18442006000300007&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- Markets and Markets* (2023). Poly Lactic Acid (PLA) Market. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/polylactic-acid-pla-market-29418964.html>
- Market Research Future* (2024). Global formic acid market review (November, 2024) [Revisión del mercado mundial de ácido fórmico, noviembre 2024]. <https://www.marketresearchfuture.com/reports/formic-acid-market-1132>
- Marzban, N., Libra, J. A., Rotter, V. S., Ro, K. S., Moloeznik Paniagua, D., & Filonenko, S. (2022). Changes in Selected Organic and Inorganic Compounds in the Hydrothermal Carbonization Process Liquid While in Storage [Cambios en compuestos selectos orgánicos e inorgánicos en el proceso de carbonización hidrotérmica en su etapa de almacenamiento] . *ACS Omega*, 8(4) <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07419>
- Milne, C. (2000). *The history of the Dorper sheep* [Historia de la oveja Dorper]. *Small Ruminant Research*, 36(2), 99-102. 10.1016/S0921-4488(99)00154-6
- Missaoui, A., Bostyn, S., Belandria, V., Cagnon, B., Sarh, B., & Gökalp, I. (2017). Hydrothermal carbonization of dried olive pomace: Energy potential and process performances [Carbonización hidrotérmica del orujo seco del olivo: potencial de energía y desempeño del proceso]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 128, 281–290. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.09.022>
- Montgomery, D.C. (2004). *Diseño y Análisis de Experimentos*. Limusa Wiley. 2ª. edición. ISBN 968-18-6156-6
- Mordor Intelligence* (2024). Acetic Acid Research. <https://www.mordorintelligence.com/market-analysis/acetinic-acid>
- Mordor Intelligence* (2024). Levulinic Acid Market Size & Share Analysis – Growth Trends and Forecast (2024-2030). <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/levulinic-acid-market>
- Mordor Intelligence* (2024). Propionic Acid Market Size & Share Analysis – Growth Trends and Forecast (2024-2030). <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/propionic-acid-market>

- Morone, A., Apte, M., & Pandey, R. A. (2015). Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications [Producción de ácido levulínico de recursos de desechos renovables : cuellos de botella, remedios potenciales, avances, y aplicaciones]. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 548–565. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.032>
- Mylsamy, K., Rajendran I (2010). Investigation on physio-chemical and mechanical properties of raw and chemical treated *Agave americana* fiber [Investigación sobre las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de fibra de Agave Americana cruda y químicamente tratada]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29(19), 2925-2935. DOI: 10.1177/0731684410362817
- Nabhan, G. P., Riordan, E. C., Monti, L., Rea, A. M., Wilder, B. T., Ezcurra, E., Mabry, J. B., Aronson, J., Barron-Gafford, G. A., García, J. M., Búrquez, A., Crews, T. E., Mirocha, P., & Hodgson, W. C. (2020). An Aridamerican model for agriculture in a hotter, water scarce world [Modelo aridoamericano para la agricultura en un mundo mas caliente y escaso en agua]. *Plants People Planet*, 2(6), 627–639. <https://doi.org/10.1002/ppp3.10129>
- Nereyda, E., Saucedo, R., Gustavo, ;, Rojo Martínez, E., Ramírez, B., Rosa, V. ;, Ruiz, M., De La, M., Cong Hermida, C., Martín, S., Torres, M., Humberto, H., Ruiz, P., & Ximhai, R. (2014). *Ra Ximhai Universidad Autónoma Indígena de México*. 10, 173–193. ISSN-1665-0441
- Nicolae, S. A., Au, H., Modugno, P., Luo, H., Szego, A. E., Qiao, M., Li, L., Yin, W., Heeres, H. J., Berge, N., & Titirici, M. M. (2020). Recent advances in hydrothermal carbonisation: From tailored carbon materials and biochemicals to applications and bioenergy [Avances recientes en carbonización hidrotérmica: de los materiales de carbón y bioquímicos a las aplicaciones y bioenergía]. *Green Chemistry*, 22(15), 4747–4800. <https://doi.org/10.1039/d0gc00998a>
- Ojo, A. O., & de Smidt, O. (2023). Lactic Acid: A Comprehensive Review of Production to Purification [Ácido láctico: una revisión complete de producción hasta purificación]. In *Processes*, 11(3), 688. <https://doi.org/10.3390/pr11030688>
- Peterson, A. A., Vogel, F., Lachance, R. P., Fröling, M., Antal, M. J., & Tester, J. W. (2008). Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies [Producción de biocombustible termoquímico en un medio hidrotérmico: una revisión de tecnologías de agua en estados subcrítico y supercrítico]. In *Energy and Environmental Science*, 1(1),32–65. <https://doi.org/10.1039/b810100k>
- Polaris Market Research* (2024). Acetic Acid Market Research Report. <https://www.polarismarketresearch.com/industry-analysis/acetic-acid-market>
- Puri, L., Hu, Y., & Naterer, G. (2024). Critical review of the role of ash content and composition in biomass pyrolysis [Revisión crítica del rol del contenido de cenizas y composición en pirólisis de biomasa]. *Frontiers in Fuels*, 2. <https://doi.org/10.3389/ffuel.2024.1378361>
- Rackemann, D. W., & Doherty, W. O. (2011). The conversion of lignocellulosics to levulinic acid [La conversión de lignocelulósicos a ácido levulínico]. In *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 5(2), 198–214. <https://doi.org/10.1002/bbb.267>
- Repsol*. (2024, August). Converting Our Waste into Sustainable Energy (Convirtiendo Nuestro desecho en energía sostenible). Plan de sostenibilidad 2024 – Repsol Mexico. <https://www.repsol.com.mx/content/dam/repsol-paises/mx/plan-de-sostenibilidad/2024/plan-sostenibilidad-mexico-2024.pdf>

- Rodrigues, A. K. O., Maia, D. L. H., & Fernandes, F. A. N. (2015). Production of lactic acid from glycerol by applying an alkaline hydrothermal process using homogeneous catalysts and high glycerol concentration [Producción de ácido láctico de glicerol aplicando un proceso hidrotérmico alcalino utilizando catalizadores homogéneos y alta concentración de glicerol]. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32(3), 749–755. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150323s00003356>
- Rodriguez-Hernandez, B. (2022). *Poly(lactic) acid block copolymers - synthesis, characterization, and structure-property relationships [Copolímeros de bloque de ácido poli(láctico): síntesis, caracterización y relaciones de propiedad-estructura]*. Tesis doctoral Technischen Univeristät Berlin.
- Sánchez, C., Egüés, I., García, A., Llano-Ponte, R., & Labidi, J. (2012). Lactic acid production by alkaline hydrothermal treatment of corn cobs [Producción de ácido láctico por tratamiento de carbonización hidrotérmica de mazorcas de maíz]. *Chemical Engineering Journal*, 181–182, 655–660. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.033>
- Sangaré, D. (2021). *Experimental and simulation study of the hydrothermal carbonization of biomasses for the production of synthetic fuels [Estudio experimental y de simulación de la carbonización hidrotérmica de biomásas para la producción de combustibles sintéticos]*. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Savithra Krishna, B., Saibaba, N. K., Sai Nikhilesh Gantala, S., Tarun, B., Sarva Sai Nikhilesh, G., Saibaba V, N. K., & Gopinadh, R. (2018). Industrial production of lactic acid and its applications [Producción industrial de ácido láctico y sus aplicaciones]. *International Journal of Biotech Research* 1(1), 42-54. <https://www.researchgate.net/publication/330292057>
- Segato, F., Damásio, A. R. L., de Lucas, R. C., Squina, F. M., & Prade, R. A. (2014). Genomics Review of Holocellulose Deconstruction by Aspergilli [Revisión genómica de la desconstrucción de holocelulosa por Aspergilli]. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 78(4), 588–613. <https://doi.org/10.1128/membr.00019-14>
- Shadangi et al. (2023). Chapter 3: Characterization techniques of biomass: physico-chemical, elemental and biological [Capítulo 3: técnicas de caracterización de biomasa: fisicoquímicas, elementales y biológicas]. *Bioenergy Engineering*, 51–66. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-98363-1.00022-3>
- Stemann, J., Putschew, A., & Ziegler, F. (2013). Hydrothermal carbonization: Process water characterization and effects of water recirculation [Carbonización hidrotérmica: caracterización del agua de proceso y efectos de recirculación de agua]. *Bioresource Technology*, 143, 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.098>
- Takkellapati, S., Li, T., & Gonzalez, M. A. (2018). An overview of biorefinery-derived platform chemicals from a cellulose and hemicellulose biorefinery [Sumario de los compuestos químicos plataforma derivados de biorrefinería de celulosa y hemicelulosa]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20(7), 1615–1630. <https://doi.org/10.1007/s10098-018-1568-5>
- Tarango-Arámbula, L. A. (2005). Problemática y alternativas de desarrollo de las zonas áridas y semiáridas de México. *Centro regional de estudios de las zonas áridas y semiáridas (CREZAS), Campus SLP*. Reunión Nacional de Investigación en Recursos Bióticos de Zonas Áridas, IV(2) 17-22. <https://www.academia.edu/>
- Transparency Market Research (2024). Levulinic Acid Market. <https://www.transparencymarketresearch.com/levulinic-acid-market.html>

- Vantage Market Research (2024). Levulinic Acid – Global Industry Assessment & Forecast. <https://www.vantagemarketresearch.com/industry-report/levulinic-acid-market>
- Vázquez, G. S., Frías H. J., Olalde P. V., Vázquez M. G., (n.d.); The social and ecological importance of mesquite in Guanajuato [La importancia social y ecológica del mezquite en Guanajuato]. *Voices of Mexico*, 57:101-103. www.revistascisan.unam.mx
- Vantage Market Research - (2024, August). Levulinic Acid Market – Global Industry Assessment & Forecast. https://www.vantagemarketresearch.com/industry-report/levulinic-acid-market-1993?srsId=AfmBOoqvCjyjagkBj4_nmoF7TT29U8y3RqtkHT0Q6qzoGMn36U7i2fzY
- Velázquez-Padrón, A. (2021). *Establecimiento de sistemas agrosilvopastoriles con maguey, nopal, y mezquite y fortalecimiento de capacidades de gestión y manejo de pobladores en microcuenca Zamarripa*. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Querétaro. <http://ri-ng.uaq.mx/handle/123456789/2408>
- Wang, R., Shen, F., Tang, Y., Guo, H., Lee Smith, R., & Qi, X. (2021). Selective conversion of furfuryl alcohol to levulinic acid by SO₃H-containing silica nanoflower in GVL/H₂O system [Conversión selectiva de alcohol furfurílico a ácido levulínico por nanoflores de silica conteniendo SO₃H en un Sistema GVL/Agua]. *Renewable Energy*, 171, 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.02.064>
- Wang, S., Cheng, A., Liu, F., Zhang, J., Xia, T., Zeng, X., Fan, W., & Zhang, Y. (2023). Catalytic conversion network for lignocellulosic biomass valorization: a panoramic view [Sistema de conversión catalítica para valorización de biomasa lignocelulósica: una vista panorámica]. *Industrial Chemistry & Materials*, 1(2), 188–206. <https://doi.org/10.1039/d2im00054g>
- Wüst, D., Correa, C. R., Jung, D., Zimmermann, M., Kruse, A., & Fiori, L. (2020). Understanding the influence of biomass particle size and reaction medium on the formation pathways of hydrochar [Entendiendo la influencia del tamaño de partícula de biomasa y medio de reacción en las rutas de formación del hidrocarbón]. In *Biomass Conversion and Biorefinery*, 10(12), 1357–1380. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00488-0>
- Zhang, Y., Mengran L., Nie, T., Ni, Z. (2018); A Process Study of Lactic Acid Production from *Fragmites australis* Straw by a Thermophilic *Bacillus coagulans* Strain under Non-Sterilized Conditions [Estudio de procesos de producción de ácido láctico con paja *Fragmites australis* por cultivo de *Bacillus coagulans* bajo condiciones no estériles]. *Processes*, 6(10),175. <https://doi.org/10.3390/pr6100175>

10. ANEXOS

Anexo 1: Desarrollo Agrosilvopastoril en Ex-Hacienda Zamarripa

10.1.1 Entorno Socioeconómico de Microcuenca Zamarripa

Las biomásas que utilicé provienen de un área de cultivo planificada localizada en la microcuenca Zamarripa la cual está localizada en el municipio de San Luis de la Paz, Gto. Esta microcuenca tiene una extensión territorial de 2,814 has y se localiza en un terreno cerril con altitud variable que va de los 1,990 a los 2,250 msnm, una temperatura promedio de 17.3°C, y al registrar una precipitación pluvial promedio de 460.6 mm anuales (Velázquez-Padrón, 2020) se define como zona semiárida (Tarango-Arámbula, 2005). Esto implica un problema de alta vulnerabilidad en relación a la conservación misma del suelo como consecuencia de erosión eólica e hidráulica por eventos de lluvia cuyos efectos se agravan por la topografía cerril al aumentar la velocidad lineal de los escurrimientos lo que resulta en la pérdida de la capacidad productiva del suelo bien sea para fines agrícolas, forestales o de ganadería menor. En la microcuenca existen tres pequeñas comunidades, San José de Zamarripa, San Pedro de la Cruz y San Antonio con una población conjunta de 630 habitantes, según datos de 2020. El nivel de desarrollo socioeconómico de estas comunidades es bajo, con un grado de escolaridad de 4.2 años, y con alto índice de emigración sobre todo de la población joven, masculina y femenina, hacia centros de población más grandes e inclusive hacia Estados Unidos. Esta migración obligada se debe a falta de oportunidades de desarrollo ya que la principal actividad económica es la agricultura y el cuidado de animales domésticos para fines de autoconsumo (Velázquez-Padrón, 2020), situación que se exacerba en situaciones de sequía y de irregularidad en las precipitaciones pluviales debidas al cambio climático. Desde el punto de vista ecológico, se impacta también los ciclos vitales en la flora y fauna de la región al romperse las cadenas de subsistencia. En suma, la sustentabilidad de estas comunidades se ve muy comprometida por falta de un esquema de desarrollo integral que abarque los campos agrícola, silvícola y pastoril y que pueda proporcionar insumos para una alimentación balanceada de las propias familias, y con excedentes

que les permitan tener una fuente de ingresos económicos que les asegure su desarrollo.

En el caso de la Ex-Hacienda Zamarripa, el desarrollo está compuesto principalmente por una especie de agave híbrido, mezquite (*Prosopis laevigata*) y ganado menor como cabras y borregos. El agave es una planta originaria del norte de México y del suroeste de Estados Unidos, pero en la actualidad se le puede encontrar en prácticamente todo el mundo.

10.1.2 Agave híbrido

El agave es una planta propia de climas áridos y semiáridos que al operar con el tipo de metabolismo conocido como metabolismo ácido crasuláceo (CAM), le permite asimilar CO₂ durante la noche en lugar de durante el día, lo que resulta en niveles más bajos de evapotranspiración durante el día (Davis, 2022), optimizando así el uso de agua. El agave cultivado en la Ex-Hacienda Zamarripa es resultado de un proceso de hibridación plenamente intencionado y planeado de tres especies de agaves: maguey blanco (*Agave americana*), maguey pulquero (*Agave salmiana*), y maguey espadín (*Agave vivípara*) con una composición genética aproximada de 40, 35 y 25% respectivamente (J. Flores, comunicación personal, 6 de agosto de 2023).

La preponderancia de *Agave americana* en la formulación híbrida obedece al hecho de que además de su conocida resistencia a condiciones de sequía y a las altas temperaturas, también presenta una excepcional resistencia a climas fríos así como a un alto rendimiento por hectárea, expresado como crecimiento de biomasa, de hasta 16,000 Kg/Ha*año (Davis, 2022), además de su alta capacidad para capturar y retener agua lo cual, desde el punto de vista de la problemática del cambio climático, supone una ventaja estratégica invaluable (Cummins,(2020; Nabhan et al., 2020).

La hibridación ha sido una técnica utilizada a partir de la primera mitad del siglo XX con el fin de mejorar genéticamente una especie (Al-Khayri et al., 2019; Álvarez-Ríos et al., 2020). Por otro lado, se practica una poda anual a los agaves removiendo las pencas cercanas a la base de la planta y las cuáles son trituradas en un molino de navajas y, sin separar el jugo generado, son depositadas en bolsas de polietileno a las

que se le agrega una medida de solución de urea con la finalidad de promover la hidrólisis de las fibras celulósicas, lo que hace el producto más digerible para los animales. Una vez extraído el aire de las bolsas, éstas son cerradas y sometidas a un proceso de fermentación anaeróbica por espacio de 30 días, lo que convierte una biomasa no digestible -por la presencia de saponinas y lectinas-, en un alimento altamente nutricional y atractivo para el gusto de cabras y borregos lo que complementa su ingesta a base de pastizales (Cummins, 2020). El volumen de poda de penca de agave anual es de alrededor de 37.5 Kg/planta por lo que en la extensión total del predio (97 Has.) se recolectan aproximadamente 5,000 Ton/año ya que cada hectárea soporta el crecimiento de 1,800 plantas (J. Flores, comunicación personal, 6 de agosto de 2023). Cabe aclarar que la poda se realiza a partir de que la planta tiene tres años de edad.

10.1.3 Mezquite

El otro componente del esquema agrosilvopastoril de la Ex-Hacienda Zamarripa es el mezquite, *Prosopis laevigata*, que es propia del centro del país. Mas allá de su aprovechamiento como fuente de alimento, material de construcción, fabricación de muebles y como combustible, el mezquite es reconocido como un factor crítico para la conservación de fauna silvestre ya que es refugio de esta. Además, posee notables beneficios ecológicos bien como regulador de clima -al incrementar la humedad y al disminuir la velocidad del viento-, y como fijador de suelo contrarrestando los efectos nocivos de la erosión (Nereyda et al., 2014) gracias a su sistema de raíces profundas, Por otro lado, el mezquite al ser una leguminosa y al asociarse con la bacteria *Rhizobium* (Vázquez-Garcidueñas, n.d.) muestra una gran capacidad para introducir nitrógeno al subsuelo, lo que lo convierte en excelente fijador de nitrógeno, impartándole propiedades fertilizantes que pueden ser fácilmente aprovechadas por otras plantas localizadas en su entorno, lo que es llamado efecto nodriza (Nereyda et al., 2014).

Al ser el mezquite una madera dura, el polímero prevalente en su hemicelulosa es el xilano y su unidad monomérica es la xilosa, un monosacárido aldopentoso (Takkellapati et al., 2018). El mezquite exuda una resina ambarina de su tronco, similar

a la goma arábica. Esta goma es una sal neutra de un polisacárido ácido, altamente ramificado y constituido por residuos de L-arabinosa, D-galactosa, ácido 4-orto-metil-D-glucurónico, ácido glucorónico y L-ramnosa con cerca de 3% de proteína la cual es responsable de la acción emulsificadora de la goma (Beristain et al., 1996). Comparando las capacidades de absorción de ambas gomas -la arábica y la de mezquite-, Beristain et al (1996) encontraron que una diferencia entre ambas gomas reside en la capacidad de ionización que es más alta en la de mezquite que en la de goma arábica y esto como resultado del alto contenido del ácido glucorónico metilado (López-Franco et al., 2001).

Una práctica habitual en la Ex-Hacienda Zamarripa es la poda anual de arbustos y árboles de mezquite la cual tiene como objetivo eliminar las ramas inferiores del árbol con la finalidad de encaminar el crecimiento hacia un solo tronco, aumentando la altura y el área basal por tallo con lo que se incrementa el valor económico de la planta/árbol como especie maderable (Flores et al., 2007.). El producto de esta poda (ramas secundarias con hojas y vainas) es triturado en la propia hacienda y utilizado como alimento complementario al producto ensilado de la poda de las pencas de agave ya descrito anteriormente. El volumen de poda de mezquite ronda alrededor de 4.5 ton/año*Ha, por lo que el total de poda en el predio es de 436 ton/año -considerando una extensión de 97 Has aproximadamente- (J. Flores, comunicación personal, 6 de agosto de 2023).

La Ex-Hacienda Zamarripa ha implementado un esquema de co-plantación de estas dos especies -agave híbrido y mezquite- con el objetivo primario de: (1) afianzar la consistencia del suelo aprovechando la profundidad de las raíces del mezquite contrarrestando los efectos nocivos de la erosión, y (2) aprovechar el efecto fertilizador generado desde las raíces del mezquite para promover el crecimiento acelerado de biomasa tanto en el agave híbrido como para el pasto que de forma natural brota alrededor de estas dos especies. Como se observa en la **Figura 30**, el esquema de co-plantación sigue un esquema bien definido en cuanto a distancias de siembra de estas dos especies.



(a)



(b)

Fig. 31.- Fotografías del co-cultivo de agave y mezquite: (a) fotografía aérea donde se aprecian las hileras de mezquite junto con agaves; (b) fotografía mostrando un mezquite sin podar y uno podado junto a un agave.

10.1.4 Ganado menor

El tercer componente del desarrollo agrosilvopastoril lo conforman ganado menor rumiante, caprino y bovino, los cuáles fueron introducidos al desarrollo previa selección de razas. En el caso de ganado caprino se tienen individuos de la raza Boer la cual es reconocida por su fácil adaptación a climas extremos y a variedades de regímenes de alimentación y también por la alta calidad de su carne y por su rendimiento cárnico -kg carne/kg biomasa consumida- (Erasmus, 2000). En el caso de ganado bovino se tienen borregos criollos provenientes de las razas Katahdin y Doper, las cuales muestran una excelente adaptación a climas extremos y rendimiento y calidad de producto cárnico (Milne, 2000.). Ambas especies, cabras y borregos se alimentan no solo de pasto sino también de pequeños arbustos que crecen alrededor de agaves y mezquites coadyuvando a la fertilización del suelo con sus excretas. La virtuosidad de este ciclo permite la sostenibilidad del sistema aun en épocas de sequía (Velázquez-Padrón, 2020) .

Anexo 2: Procedimiento de operación segura del reactor

Para cada experimento seguí la secuencia que se detalla a continuación:

- a. Cargar el reactor con agua desionizada (ADI) y biomasa (BM) sin sobrepasar el volumen máximo de operación, 200 mL.
- b. Introducir el reactor en el módulo de calentamiento.
- c. Cerrar el reactor y apretar las 6 tuercas controlando el torque de apriete en 4 pasos hasta llegar a 67.6 Nm, medidos con torquímetro.
- d. Conectar suministro y retorno de agua a chaqueta de enfriamiento de la flecha del agitador.
- e. Extraer la mayor cantidad posible del aire contenido en el reactor mediante bomba de vacío para alcanzar una presión de vacío de aproximadamente 42 cm de Hg.
- f. Establecer los puntos de control para rampa de temperatura y para revoluciones del agitador.
- g. Arrancar el reactor con el botón de encendido siguiendo rampa predeterminada hasta temperatura de reacción, y en este momento, comenzar a contar el tiempo de reacción. Tomar lecturas de temperatura y presión y mantener vigilancia constante de la operación del reactor para identificar fugas o cualquier otra situación anómala o insegura.
- h. Parar el agitador una vez transcurrido el tiempo de reacción programado, e inmediatamente extraer el reactor del módulo de calentamiento y sumergirlo en baño de agua helada con hielo con la finalidad de detener el progreso de la reacción.
- i. Despresurizar el reactor a través de su válvula de venteo para proceder a su apertura.
- j. Abrir el reactor y extraer, con el mayor cuidado posible, la biomasa adherida tanto a la pared del reactor -por encima del nivel de líquido-, como a la de la parte superior del mismo (**Figura 31**). Identificar este material como biomasa no completamente reaccionada (BMNR) y colectarla en un papel filtro previamente pesado. El concepto de BMNR es mencionado en (Funke &

Ziegler, 2010) en el sentido de que la biomasa localizada arriba de la superficie del líquido no se carboniza.

- k. Vaciar el material contenido del reactor -líquido y sólido- en un embudo Büchner para separar ambas fases. Identificar el material sólido obtenido en esta operación como hidrocarbón (HC). Tomar la muestra del material líquido colectado en el matraz del sistema con jeringa y llenar completamente un vial de 2 mL previo filtrado con filtro HPLC de Nylon / PDPE de 0.2 nm.
- l. Retirar el material sólido que se haya quedado adherido en el interior del reactor, incluyendo sus componentes internos. Lo encontrado por debajo del nivel de operación del reactor se integra al material HC y lo que está por arriba del nivel como BMNR. En la **Figura 31** se muestran fotografías de la apariencia del BMNR justo después de abrir el reactor.



Fig. 32.- Fotografías de la apariencia del BMNR

- m. Introducir a la estufa ambas porciones de material sólido -BMNR y HC- a una temperatura de 105°C por espacio de 16-20 h. Pesar ambas porciones una vez que han alcanzado la temperatura ambiente y por diferencia contra el peso del papel filtro empleado, obtener los pesos de la BMNR y el HC. En la **Figura 32** se muestran fotografías de ambos materiales secos y los cuales

fueron obtenidos con las condiciones del punto central de la biomasa TM, 230°C, 26 min y relación W/BM = 10.

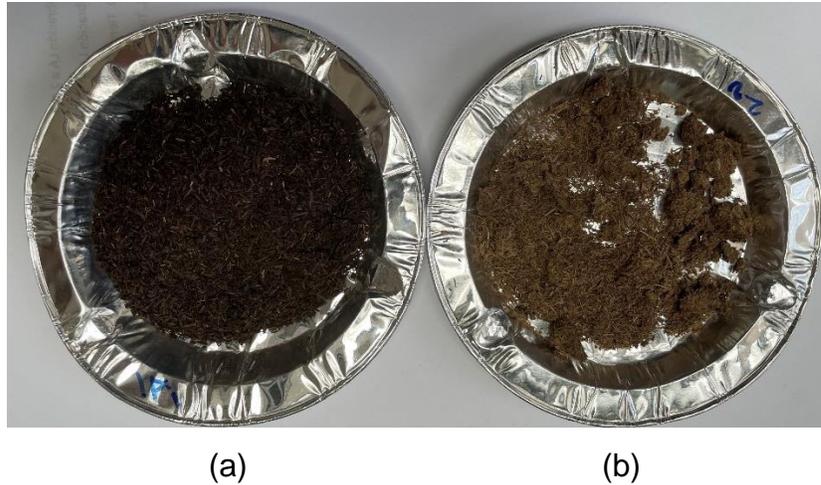


Fig. 33.- Fotografías de los materiales sólidos, HC (a) y BMNR (b) obtenidas de uno de los experimentos de punto central del TM (230°C, 26 min y relación W/BM=7).

- n. Lavar el reactor con jabón neutro y escobillón y enjuagarlo con ADI como preparación para la siguiente corrida. En casos de cambio de biomasa (agave – triturado de mezquite) o de incrustación severa de material sólido, efectuar una limpieza mecánica con cepillo de alambre del interior del reactor.

Anexo 3 Prueba ANOVA: fundamento teórico

Gran parte de la información de este anexo es derivado de los expuesto por Montgomery, (2004). La prueba ANOVA se ejecuta de manera formal por medio de la prueba general de significación de la regresión la cual consiste de 4 pasos en la prueba de hipótesis:

a. Modelo: en nuestro caso en donde consideramos un modelo lineal que incluye un polinomio de segundo orden:

$$Y_{pred} = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_4x_1x_2 + \beta_5x_1x_3 + \beta_6x_2x_3 + \beta_7x_1^2 + \beta_8x_2^2 + \beta_9x_3^2$$

Donde: Y_{pred} es el valor predicho de la variable de respuesta Y .

y x_1, x_2, x_3 son variables predictoras.

b. Hipótesis: nula y alternativa aplicable para cada uno de los parámetros:

- i. Hipótesis nula: $H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_9 = 0$
- ii. Hipótesis alternativa: $H_1: \exists \beta_i \neq 0$ (al menos un parámetro es diferente a 0).

c. Estadístico de prueba: se utiliza la prueba de Fisher. Para su aplicación se requiere una serie de cálculos estadísticos que resumo a continuación:

- i. Suma de cuadrados totales (SS_T):

$$SS_T = \sum_{i=1}^m (Y_i - Y_{prom})^2$$

Donde: Y_i = variable de respuesta obtenida en cada experimento i

Y_{prom} = promedio de todos los valores de la variable de repuesta de los m experimentos.

Con un tratamiento estadístico apropiado es posible desagregar la variación de la variable de respuesta en dos partes: (a) la variación de la concentración que es explicada por la cantidad de variación de las variables predictoras (SS_R) y (2) por la

cantidad de variación debida al error experimental y que no puede ser explicada (SS_E), es decir:

$$SS_T = SS_R + SS_E$$

- ii. Suma de cuadrados de la regresión (SS_R): se calcula de la siguiente manera:

$$SS_R = \sum_{i=1}^m (Y_{predicha_i} - Y_{prom})^2$$

Donde: $Y_{predicha_i}$ = valor de la variable de respuesta predicha para el experimento i

- iii. Suma de cuadrados del error experimental SS_E : se calcula de la siguiente manera:

$$SS_E = \sum_{i=1}^m (Y_i - Y_{predicha_i})^2$$

- iv. Grados de libertad (GL): en el contexto de suma de cuadrados es el número de elementos independientes en dicha suma de cuadrados. Para el caso que nos ocupa, se calculan los grados de libertad para la SS_T y para la SS_R . En el caso de la SS_T , sus GL es el número de experimentos menos 1. Para el caso de SS_R , sus GL es uno por cada parámetro o coeficiente de regresión β . Para el caso de SS_E se calculan como la diferencia de los anteriores, es decir:

$$GL_{SS_E} = GL_{SS_T} - \sum GL_{SS_R}$$

- v. Promedio de los cuadrados: se calculan tanto para cada uno de los factores de la regresión, $MSR = (SS_R/1)$, como para el error, $MSE = (SS_E/GL_{SS_E})$.
- vi. Estadístico F (o de Fisher): la metodología determina este estadístico de prueba para cada uno de los factores de la regresión y lo calcula

dividiendo el promedio de los cuadrados de cada uno de los factores entre el promedio del cuadrado del error:

$$F = MSR/MSE$$

Un alto valor de F indica que la mayor parte de la variación es explicada por el factor de regresión correspondiente; por el contrario, un valor pequeño de F indica que la mayor parte de la variación es inexplicable y se atribuye al error experimental.

- d. Significancia estadística / valor p: Para determinar de manera objetiva si un valor de F obtenido es suficientemente grande para justificar el rechazo de la hipótesis nula, es necesario referirse a la tabla de probabilidades de la distribución F en donde, habiendo definido el nivel de significancia ($\alpha = 0.05$ para mi caso), se determina el valor de p definido éste como el valor más bajo de α que resultaría en justificar el rechazo de la hipótesis nula. Esto conduce a que el factor o modelo resulta ser significativo si $p < 0.05$, o por el contrario, no significativo si $p > 0.05$.

10.3.1 Otros parámetros estadísticos / Software Design-Expert

En adición al ANOVA existen otros parámetros que son de interés para el análisis estadístico:

- a. Coeficiente de determinación (R^2): es una medida de la cantidad de la variación de la variable de respuesta que se explica por la variación en las variables de regresión (temperatura, tiempo y concentración W/B):

$$R^2 = 1 - \frac{SS_R}{SS_T}$$

- b. Falta de ajuste: nos permite saber que tan apropiado es un modelo para representar los datos y parte del hecho de que la SS_E se compone de dos partes: la suma de cuadrados debida a la falta de ajuste (SS_{FA}), y la suma de cuadrados del error puro (SS_{EP}):

$$SS_E = SS_{FA} + SS_{EP}$$

Donde SS_{EP} es calculada de la siguiente manera:

$$SS_{EP} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (Y_{ij} - Y_{prom_i})^2$$

Donde:

m = número de niveles globales, en mi caso, 3.

n = número de nivel, $n = 1, 2, 3$

Y_{ij} = valor de la variable de respuesta i del nivel n

Y_{prom_i} = valor promedio de la variable de respuesta el nivel i .

Los grados de libertad son los siguientes:

GL_{EP} = número de variables de regresión, en mi caso 3.

$$GL_{FA} = GL_E - GL_{EP}$$

Con estos parámetros se plantean las siguientes hipótesis:

- i. Hipótesis nula: $H_0: Y_{prom_i} = Y_{predicha_i}$
- ii. Hipótesis alternativa: $H_1: Y_{prom_i} \neq Y_{predicha_i}$

En este caso se plantea como deseable que sea la hipótesis nula, es decir, que la falta de ajuste sea NO significativa con respecto al error puro, señal de que el modelo ajusta.

- c. Otras estadísticas/herramientas de diagnóstico: existen otros estadísticos y herramientas de diagnóstico cuyas fórmulas o desarrollos no detallo aquí

pero que, sin embargo, sus significados son relevantes y los describo a continuación:

- i. **Coefficiente de determinación ajustado (R_{adj}^2):** es el valor del coeficiente de determinación, R^2 , ajustado por el número de parámetros en el modelo relativo al número de puntos en el diseño.
- ii. **Coefficiente de determinación de predicción (R_{pred}^2):** es una medida de que tan bien el modelo predice un valor de respuesta. Este valor y el coeficiente de determinación ajustado (R_{adj}^2) no deberían ser muy distantes entre sí. Una diferencia de 0.20 puede considerarse como una razonable aproximación. Si no lo fuere, habría que investigar si existe un problema con los datos o el modelo (Design Expert V22.0, 2024).
- iii. **Gráfica de la probabilidad normal de los residuales:** los residuales deberían de mostrar una distribución normal, idealmente, sin sesgos. En una gráfica semi-logarítmica de probabilidad normal de los residuales, los puntos deberían estar dispuestos sobre una línea recta con la mayoría de los puntos concentrados en la parte media y solo algunos, en los extremos.
- iv. **Gráfica de respuestas observadas vs respuestas predichas:** los puntos en la gráfica deberían de estar dispuestos razonablemente sobre una línea recta trazada a 45°.
- v. **Gráfica de residuales vs respuestas predichas:** los puntos deberían estar dispuestos con una variación razonablemente uniforme y constante, es decir, sin el efecto de la forma de bocina.
- vi. **Gráfica de residuales vs corridas:** se esperaría una distribución aleatoria de los puntos en esta gráfica (es decir por arriba y por debajo de la línea de cero), sin patrones de serialización que denoten un cierto orden.
- vii. **Presencia de valores atípicos (outliers):** todos, o razonablemente todos, los valores de residuales deberían de estar contenidos dentro

de los límites de control calculados a partir de los residuales estudentizados externamente.

- viii. **Gráfica de Box-Cox:** gráfica que provee una guía para seleccionar la función más adecuada para transformar la potencia -valor lambda- a la cual se debe de afectar la variable de respuesta de tal manera, que dicho valor sea el punto mínimo, o razonablemente cercano a, en una gráfica logarítmica de los residuales vs lambda. Una selección adecuada de la función de transformación tiende a mejorar los estadísticos relativos al caso (Design Expert V22.0, 2024).

Anexo 4: Cromatogramas

10.4.1 Cromatogramas equipo HPLC-FCQ

En la **Figura 34** muestro el cromatograma del estándar preparado para el LA a una concentración de 20.4 g/L, y que fue utilizado en el equipo HPLC-FCQ.

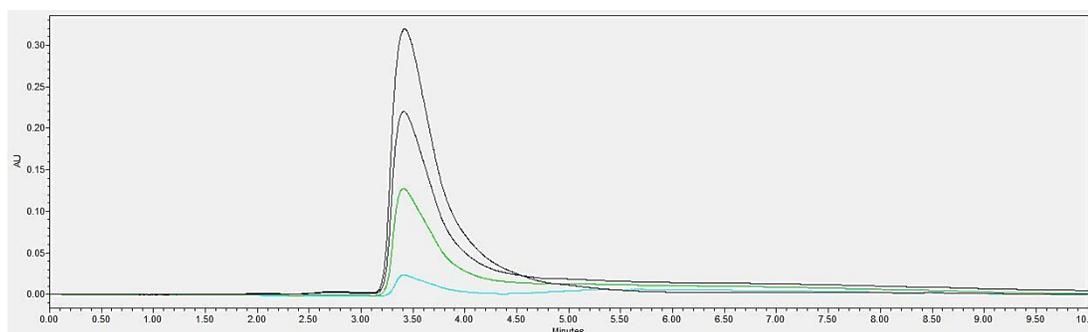
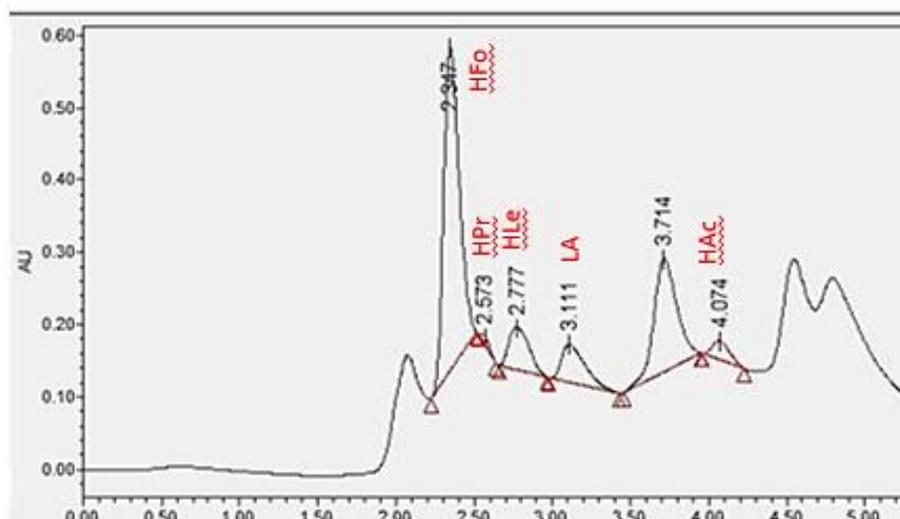


Fig. 34.- HPLC-FCQ: Cromatograma de estándar preparado para LA, a una concentración de 20.4 g/L (curva de mayor altura). Tiempo de elución: 3.42 min. Las otras curvas son para concentraciones de 14.3, 8.2, y 2.04 g/L respectivamente y fueron preparadas por dilución variando los flujos en el equipo.

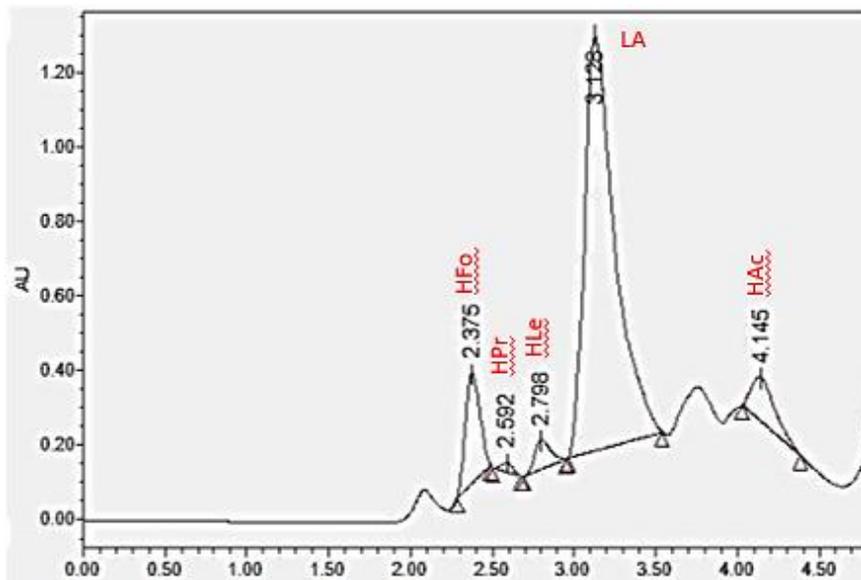
En la **Figura 35** muestro los cromatogramas de los experimentos 7 (mínima concentración de LA, 1.41 g/L), 0 (punto central, 28.7 g/L), y 4 (máxima concentración de LA, 49.37 g/L), todos ellos con biomasa TM. La **Tabla 23** relaciona los tiempos de elución y concentraciones para los cinco ácidos objetivos:

Ácido	HFo	HAc	HPr	LA	HLe
Tiempos de elución, min					
Estándares	2.58	3.9	2.71	3.43	2.83
Experimento 7	2.347	4.074	2.573	3.111	2.777
Experimento 0	2.375	4.145	2.592	3.128	2.798
Experimento 4	2.361	3.926	2.55	3.062	2.75
Concentraciones, g/L					
Experimento 7	3.95	3.27	0	1.41	1.69
Experimento 0	1.77	2.5	0.23	28.72	1.62
Experimento 4	0.5	2.76	0.25	49.37	0.9

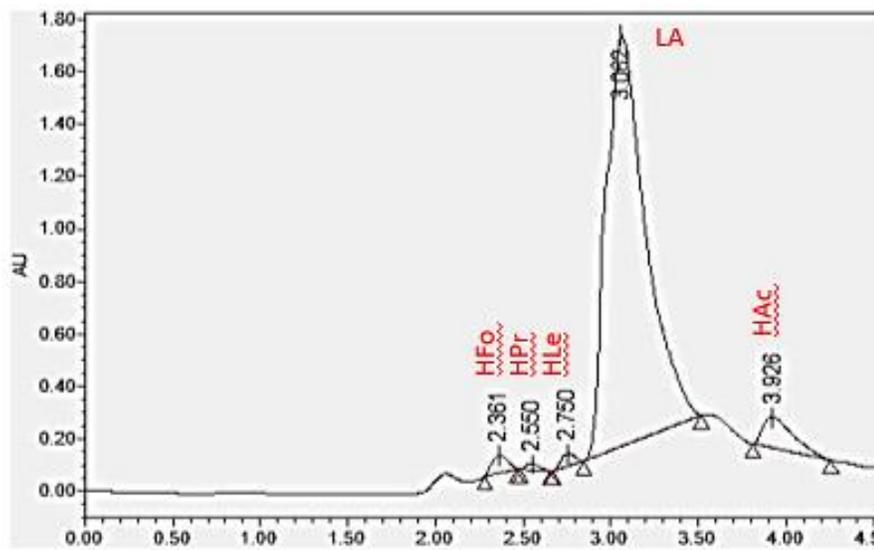
Tabla 23.- HPLC-FCQ-TM: Relación de tiempos de elución y concentraciones para los experimentos 7, 0 y 4, todos ellos con biomasa TM.



Experimento 7 – TM



Experimento 0 – TM

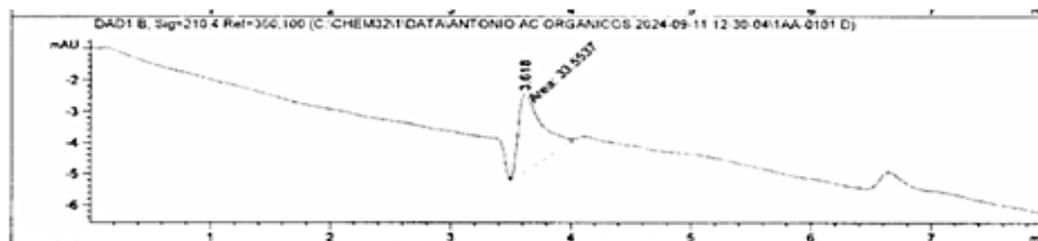


Experimento 4 -TM

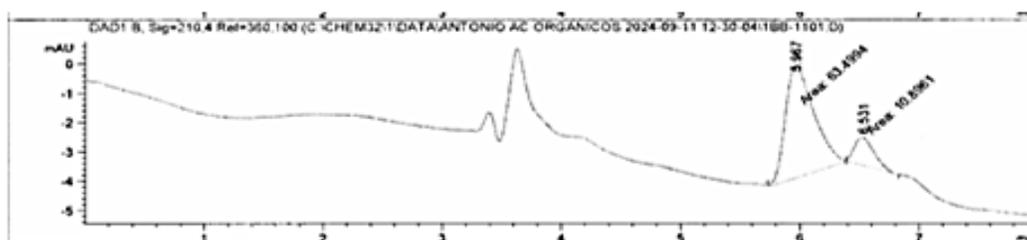
Fig. 35.- HPLC-FCQ-TM: Cromatogramas obtenidos para experimentos 7,0, y 4.

10.4.2 Cromatogramas equipo HPLC-CIACYT

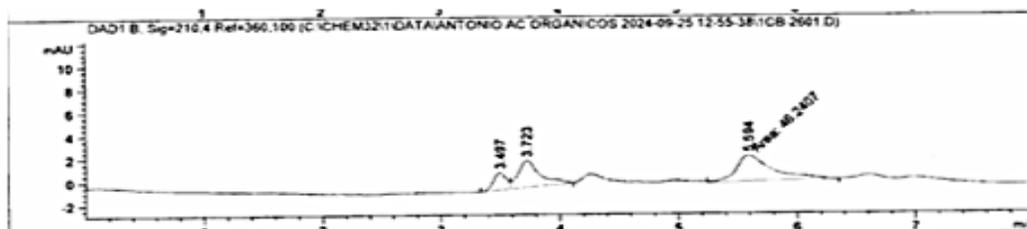
En la **Figura 36** muestro cromatogramas obtenidos con el equipo HPLC-CIACYT



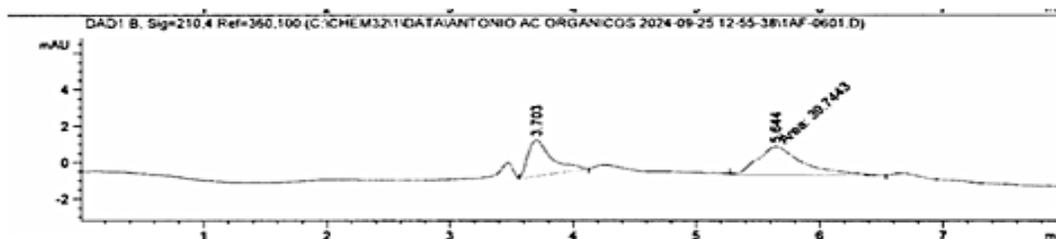
HPLC-CIACYT: Curva de calibración LA a 0 ppm (solo la solución acuosa de NaH_2PO_4 0.05M)



HPLC-CIACYT: Curva de calibración LA a 100 ppm. Tiempo de elución de LA: 5.96 min



HPLC-CIACYT: Muestra 0. Tiempo de elución de LA 5.59 min; factor de dilución: 1,250:1



HPLC-CIACYT: Muestra 4. Tiempo de elución de LA: 5.64 min; factor de dilución: 2,500:1

Fig. 36.- HPLC-CIACYT-TM: Cromatogramas de curvas de calibración de LA y muestras 0 y 4 de biomasa TM.

Anexo 5: Otras variables de respuesta para las biomasa PA y TM

Derivado de los balances de materia por fases aplicado a cada uno de los experimentos del DOE, y en donde pude obtener datos de masas de los materiales sólidos (HC y BMNR) y líquidos, decidí introducir un par de variables de respuesta para tener una mejor idea de la consistencia estadística de cuanto masa de la biomasa original es transferida a la fase líquida por efectos de las reacciones que toman lugar en el reactor. Adicionalmente, al medir el pH del líquido en el reactor al término de la reacción, lo introduje también como variable de respuesta. Estas tres variables serían piezas de información relevantes para un futuro diseño del proceso. El análisis estadístico lo llevé a cabo con el software Design-Expert.

10.5.1 Análisis Estadístico Biomasa PA

El resumen del análisis estadístico para la biomasa PA lo muestro en la **Tabla 24**, en donde concluyo que tanto los modelos sobre el rendimiento (masa HC /masa TM inicial) y el de la relación de masas final/inicial de la fase líquida son significativos, es decir, su variación puede explicarse a través de las variables predictoras (valores de R² de 0.9262 y 0.9697 respectivamente) y, además, el parámetro de falta de ajuste es NO significativa (deseable) lo que lo hace un buen modelo para predicciones. En el caso de la variable pH, aunque el modelo muestra significancia en cuanto a las variables predictoras, la falta de ajuste también lo es, lo cual no lo hace un buen modelo para predicciones.

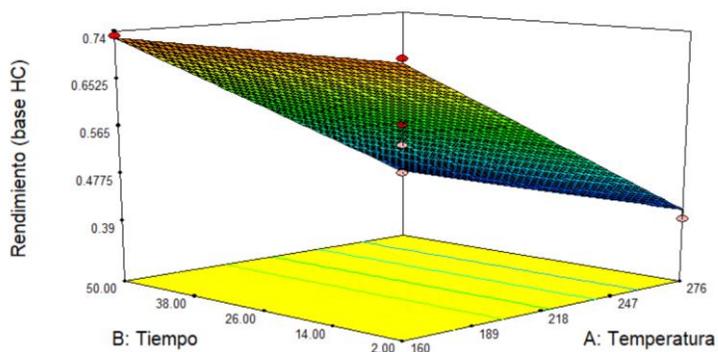
Las ecuaciones de los modelos para el rendimiento (base HC) y de la relación líquido final/líquido inicial son las siguientes:

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento (base HC)} &= 1.164 - 2.73 * 10^{-3}T \\ \text{Relación } \frac{Liq_{final}}{Liq_{inicial}} &= 0.934 + 6.76 * 10^{-04}T - 5.31 * 10^{-04}t + 3.85(W/B) - 3.45 * 10^{-05}(T)(W/B) + 4.165 \\ &\quad * 10^{-05}(t)\left(\frac{W}{B}\right) \end{aligned}$$

En la **Figura 37** muestro las superficies de respuesta de ambas variables de respuesta. El sentido físico de ambas gráficas soporta el hecho de que para una relación $W/BM = 10$, el rendimiento es inversamente proporcional a la temperatura. Caso contrario es el de la relación líquido final / líquido inicial, ya que a mayor temperatura hay mayor transferencia de masa de la fase sólida a la líquida lo que lleva a una ganancia de masa de esta última.

Variable de respuesta	Rendimiento (base HC)	Relacion Liq Final / Liq Inicial	pH
Transformación	No requerida ($\lambda=1.0$)	No requerida ($\lambda=1.0$)	No requerida ($\lambda=1.0$)
Orden de polinomio	Lineal	Lineal	Lineal
Significancia modelo	Significativo	Significativo	Significativo
Regresores Significativos	T	T, W/B, T*W/B, t*W/B	T
Falta de Ajuste (FA)	NO significativo	NO significativo	Significativo
R ²	0.9262	0.9697	0.9323
R ² ajustada	0.9216	0.9571	0.8954
R ² de predicción	0.9071	0.9251	0.6965
R ² ajustada - R ² de predicción (no mayor a 0.20)	0.0145	0.032	0.1989
Gráfica de Normalidad de Residuos	Aceptable	Aceptable	Aceptable
Valores predichos vs reales	Aceptable	Aceptable	Aceptable
Precisión adecuada: relación señal/ruido (>4)	30.06	31.38	16.42
Outliers por residuales estudentizados	Ninguno (0/18)	Ninguno (0/18)	Ninguno (0/18)
Rango de valores	0.392 - 0.775	1.02 - 1.61	4.08 - 4.84

Tabla 24.- PA: Análisis estadístico de rendimiento, relación de masa de líquido final / masa de líquido inicial y pH.



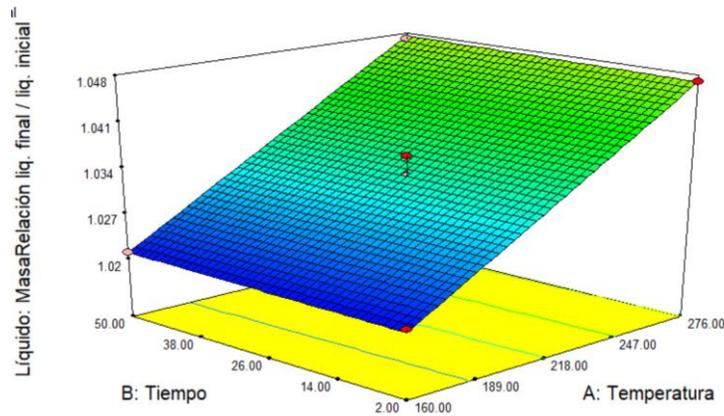


Fig. 37.- PA: Superficies de respuesta para el rendimiento, y la relación líquido final / inicial manteniendo la relación W/BM = 10.

10.5.2 Análisis Estadístico biomasa TM

Muestro en la **Tabla 25** el resumen del análisis estadístico de las variables de respuesta adicionales para la biomasa TM en donde concluyo que tanto los modelos sobre el rendimiento (masa HC/masa TM inicial) y el de la relación de masas final/inicial de la fase líquida son significativos, es decir, su variación puede explicarse a través de las variables predictoras (valores de R^2 de 0.878 y 0.9196 respectivamente) y, además, el parámetro de falta de ajuste es NO significativa (deseable) lo que lo hace un buen modelo para predicciones. En el caso de la variable pH, aunque el modelo muestra significancia en cuanto a las variables predictoras ($R^2 = 0.799$), la falta de ajuste también lo es lo cual no lo hace un buen modelo para predicciones.

Las ecuaciones de los modelos para el rendimiento (base HC) y de la relación líquido final/líquido inicial son las siguientes:

$$\text{Rendimiento (base HC)} = 1/[8.54 - 0.072T + 7.79 * 10^{-03}t + 0.096(W/B) + 1.75T^2]$$

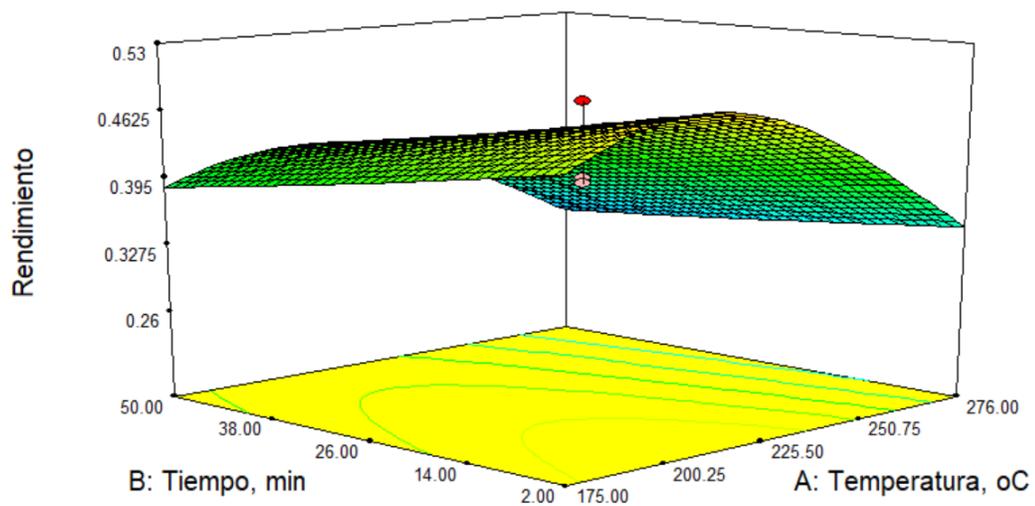
$$\text{Relación } \frac{Liq_{final}}{Liq_{inicial}} = 0.8099 + 1.075 * 10^{-03}T + 1.77 * 10^{-04}t + 0.0145(W/B) + 7.27 * 10^{-05}(T)(W/B)$$

En la **Figura 38** muestro las superficies de respuesta de ambas variables de respuesta. El sentido físico de ambas gráficas soporta el hecho de que para una

relación $W/BM = 7$, el rendimiento es básicamente función de la temperatura en una relación inversamente proporcional, es decir, para una temperatura dada, a mayor tiempo, menor rendimiento, lo cual hace sentido. En el caso de la relación líquido final / líquido inicial es una relación inversa, ya que a mayor temperatura hay mayor transferencia de masa de la fase sólida a la líquida lo que lleva a una ganancia de masa de esta última.

Variable de respuesta	Rendimiento (base HC)	Relacion Liq Final / Liq Inicial	pH
Transformación	Inversa ($\lambda = -1.0$)	No requerida	No requerida
Orden de polinomio	Cuadrática	Lineal	Cuadrática
Significancia modelo	Significativo	Significativo	Significativo
Regresores Significativos	T, t, W/B, T ²	T, t, T*W/B	T, t, T ²
Falta de Ajuste (FA)	No significativo	No significativo	Significativo
R ²	0.878	0.9196	0.7997
R ² ajustada	0.8373	0.8929	0.751
R ² de predicción	0.7377	0.8006	0.5455
R² ajustada - R² de predicción (no mayor a 0.20)	0.0996	0.0923	0.2055
Gráfica de Normalidad de Residuos	Aceptable	Aceptable	Aceptable
Valores predichos vs reales	Aceptable	Aceptable	Aceptable
Precisión adecuada: relación señal/ruido (>4)	15.38	21.27	11.1
Outliers por residuales estudentizados	Ninguno (0/17)	Ninguno (0/17)	Ninguno (0/17)
Rango de valores	0.26 - 0.48	1.011 - 1.078	3.73 - 4.52

Tabla 25.- TM: Análisis estadístico de rendimiento, relación de líquido final / inicial y pH.



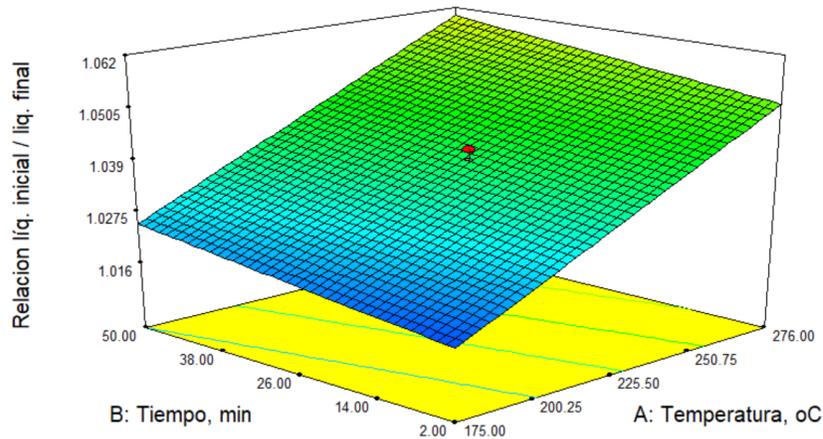


Fig. 38.- TM: Superficies de respuesta para el rendimiento y la relación líquido final / líquido inicial manteniendo la relación W/BM = 7.

A manera de referencia, adjunto las **Tablas 26 y 27** con los datos numéricos para ambas biomásas que sirvieron de base para el análisis estadístico.

Biomasa PA					
Temp, °C	Tiempo de reacción, min	Relación W/BM	Rendimiento %	Relación líquido inicial/líquido final	pH
160	2	13	73.4	1.021	4.68
160	26	10	77.5	1.022	4.45
160	26	16	68.7	1.020	4.53
160	50	13	73.0	1.020	4.44
218	2	10	53.8	1.047	4.08
218	2	16	53.6	1.029	4.19
218	26	13	61.2	1.030	4.23
218	26	13	61.1	1.030	4.25
218	26	13	53.1	1.036	4.28
218	26	13	58.1	1.032	4.26
218	26	13	57.4	1.033	4.27
218	26	13	57.0	1.033	4.31
218	50	10	58.4	1.042	4.37
218	50	16	52.1	1.031	4.33
276	2	13	39.2	1.047	4.52
276	26	10	41.1	1.061	4.82
276	26	16	45.1	1.035	4.44
276	50	13	40.6	1.047	4.84

Tabla 26.- PA: Datos numéricos sobre rendimiento, y relación líquido inicial/líquido final para biomasa PA que sirvieron de base para el análisis estadístico

Biomasa TM						
Corrida	Temp, °C	Tiempo de reacción, g/L	Relación W/BM	Rendimiento %	Relación líquido inicial/líquido final	pH
7	175	2	10	0.5247	1.017	4.52
6	175	26	7	0.4463	1.011	4.18
15	175	26	13	0.3547	1.029	4.32
13	175	50	10	0.3806	1.031	4.1
12	230	2	7	0.5453	1.046	3.82
8	230	2	13	0.3862	1.030	3.73
2	230	26	10	0.3875	1.041	3.99
3	230	26	10	0.4287	1.034	3.97
9	230	26	10	0.4712	1.030	3.97
11	230	26	10	0.3935	1.041	3.98
17	230	26	10	0.4276	1.038	4.03
1	230	50	7	0.4864	1.056	4.13
5	230	50	13	0.3992	1.031	4.1
10	285	2	10	0.3209	1.053	4.17
4	285	26	7	0.3422	1.078	4.33
14	285	26	13	0.2908	1.048	4.28
16	285	50	10	0.2664	1.062	4.36

Tabla 27.- TM: Datos numéricos sobre rendimiento y relación líquido inicial/líquido final que sirvieron de base para el análisis estadístico.