

## Información Importante

La Universidad de La Sabana informa que el(los) autor(es) ha(n) autorizado a usuarios internos y externos de la institución a consultar el contenido de este documento a través del Catálogo en línea de la Biblioteca y el Repositorio Institucional en la página Web de la Biblioteca, así como en las redes de información del país y del exterior con las cuales tenga convenio la Universidad de La Sabana.

Se permite la consulta a los usuarios interesados en el contenido de este documento para todos los usos que tengan finalidad académica, nunca para usos comerciales, siempre y cuando mediante la correspondiente cita bibliográfica se le de crédito al documento y a su autor.

De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, La Universidad de La Sabana informa que los derechos sobre los documentos son propiedad de los autores y tienen sobre su obra, entre otros, los derechos morales a que hacen referencia los mencionados artículos.

**BIBLIOTECA OCTAVIO ARIZMENDI POSADA**  
UNIVERSIDAD DE LA SABANA  
Chía - Cundinamarca

**PRETRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO PARA LA OBTENCIÓN DE ALCOHOL  
CELULÓSICO A PARTIR DE *Luffa Cylíndrica***

**BERNAY CIFUENTES VANEGAS  
LAURA CRISTINA PATAQUIVA CHAUTÁ**

**UNIVERSIDAD DE LA SABANA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
CHÍA  
2013**

**PRETRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO PARA LA OBTENCIÓN DE ALCOHOL  
CELULÓSICO A PARTIR DE *Luffa Cylíndrica***

**BERNAY CIFUENTES VANEGAS  
LAURA CRISTINA PATAQUIVA CHAUTÁ**

**Proyecto de grado para optar al título de  
Ingeniero Químico**

**Director  
Andrés Felipe López Vásquez  
Ingeniero Químico**

**UNIVERSIDAD DE LA SABANA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
CHÍA  
2013**

*A nuestros padres Flor Vanegas, Teresa Chautá y Gonzalo Pataquiva por la compañía, el ejemplo y el apoyo que nos ofrecieron a lo largo de esta grata aventura que emprendimos para convertirnos en profesionales.*

*A nuestros familiares y amigos que estuvieron a nuestro lado en los momentos felices y también en los momentos difíciles de la carrera.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Durante todo este tiempo contamos con el apoyo de una gran cantidad de personas, de amigos, colegas, profesores y familiares, por lo cual sería imposible nombrarlos a todos en pocas líneas. Sin embargo, agradecemos de manera especial a los profesores Andrés Felipe López Vásquez y Luis Eduardo Díaz Barrera por su supervisión y consejo a lo largo del proyecto.

Además, extendemos nuestros agradecimientos a la Universidad Libre de Colombia ya que de manera amable y desinteresada pusieron a nuestra disposición sus equipos e instalaciones.

De igual forma, agradecemos al personal de laboratorio de la Universidad de La Sabana (Pilar Gómez Murcia, Antonio Cuervo Domínguez y Carolina Suarez Pinilla) y en especial a la señora Martha Guerrero por su amabilidad y paciencia.

Finalmente, queremos agradecer a la comunidad de la Universidad de la Sabana por habernos dado las herramientas para formarnos como ingenieros y, más importante aún, como personas.

## CONTENIDO

LISTA DE TABLAS .....	7
LISTA DE FIGURAS.....	8
GLOSARIO .....	9
RESUMEN.....	11
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	12
JUSTIFICACIÓN.....	15
OBJETIVOS.....	16
1. MARCO TEÓRICO.....	18
1.1 MATERIAL LIGNOCELULÓSICO .....	18
1.2 OBTENCIÓN DE ALCOHOL A PARTIR DE MATERIAL LIGNOCELULÓSICO.....	19
1.2.1 PRETRATAMIENTO.....	19
1.2.2 HIDRÓLISIS .....	22
1.2.3 FERMENTACIÓN DE AZUCARES REDUCTORES .....	23
1.2.4 SEPARACIÓN DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS.....	24
1.3 FOTOCATÁLISIS.....	24
1.3.1 MECANISMO FOTOCATALÍTICO .....	24
1.3.2 SEMICONDUCTORES PARA FOTOCATÁLISIS.....	25
2. DISEÑO METODOLÓGICO.....	27
2.1 MATERIA PRIMA.....	27
2.1.1 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LA <i>Luffa Cylíndrica</i> .....	27
2.1.2 MATERIALES Y EQUIPOS.....	27
2.1.3 PREPARACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.....	28
2.1.4 FOTOCATALIZADOR .....	29
2.2 EVALUACIÓN DE LAS VARIABLES EN EL PRETRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO....	29
2.2.1 DISEÑO DE LA METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA (MSR).....	29
2.2.2 HIDRÓLISIS DE LA <i>Luffa Cylíndrica</i> .....	31
2.4 EVALUACIÓN CINÉTICA DE LA PRODUCCIÓN DE ETANOL.....	31

3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	32
3.1	MATERIA PRIMA.....	32
3.1.1	SELECCIÓN DE LA <i>Luffa Cylíndrica</i> .....	32
3.1.2	PROPIEDADES FÍSICAS DE LA <i>Luffa Cylíndrica</i> .....	33
3.1.3	PROPIEDADES QUÍMICAS DE LA <i>Luffa Cylíndrica</i> .....	35
3.2	EFFECTO DE LAS VARIABLES EN EL PRETRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO .....	36
3.2.1	PRETRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO .....	36
3.2.2	METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA (MSR).....	38
3.2.3	OPTIMIZACIÓN DE LA CANTIDAD DE AZUCARES REDUCTORES OBTENIDOS.	40
3.3	EVALUACIÓN CINÉTICA DE LA PRODUCCIÓN DE ETANOL.....	42
3.3.1	FERMENTACIÓN CON <i>Sacharomyces Cerevisiae</i> .....	42
3.3.2	DISMINUCIÓN DE AZUCARES REDUCTORES Y PRODUCCIÓN DE ALCOHOL .....	43
	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	47
	BIBLIOGRAFÍA.....	48
	ÍNDICE.....	53

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Pretratamiento mixtos más usados en la producción de etanol a partir de material lignocelulósico.....	21
<b>Tabla 2.</b> Características de los materiales semiconductores utilizados en fotocátalisis .....	25
<b>Tabla 3.</b> Análisis fisicoquímicos que se realizarán a la <i>Luffa Cylíndrica</i> .....	27
<b>Tabla 4.</b> Materiales y equipos utilizados para la determinación de las propiedades fisicoquímicas de la <i>Luffa Cylíndrica</i> .....	28
<b>Tabla 5.</b> Conjunto de experimentos aleatorios .....	30
<b>Tabla 6.</b> Porcentaje de humedad en diferentes materiales lignocelulósicos.....	34
<b>Tabla 7.</b> Porcentaje de lignina y celulosa en base seca de la <i>Luffa Cylíndrica</i> .....	35
<b>Tabla 8.</b> Porcentaje de lignina y celulosa en base seca de diferentes materiales lignocelulósicos.....	36
<b>Tabla 9.</b> Azúcares Reductores obtenidos luego el pretratamiento y la hidrólisis ácida en el conjunto de experimentos para análisis MSR.....	38
<b>Tabla 10.</b> Tiempos de muestreo durante la fermentación.....	43



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Diagrama simplificado de las etapas del proyecto .....	32
<b>Figura 2.</b> Aspecto físico de la <i>Luffa Cylíndrica</i> sin cortar .....	33
<b>Figura 3.</b> Aspecto físico de la <i>Luffa Cylíndrica</i> cortada con molino de cuchillas <i>Ika Werke MF 10 basic</i> .....	34
<b>Figura 4.</b> Montajes empleados en cada una de las etapas experimentales del proyecto.....	37
<b>Figura 5.</b> Azúcares reductores obtenidos después de la hidrólisis acida .....	37
<b>Figura 6.</b> Comparación entre valores de respuesta reales y predichos a través del modelo hallado.....	39
<b>Figura 7.</b> Interacción entre las variables tiempo, concentración de Ilmenita y la producción de azúcares reductores. ....	40
<b>Figura 8.</b> Superficie de Respuesta (MSR) .....	41
<b>Figura 9.</b> Superficie de contorno.....	41
<b>Figura 10.</b> <i>Sacharomyces Cerevisiae</i> empleadas en el proyecto.....	42
<b>Figura 11.</b> Consumo de azúcares reductores durante la fermentación en las muestras con pretratamiento fotocatalítico (Ilmenita y $TiO_2$ ).....	44
<b>Figura 12.</b> Producción de alcohol en pretratamiento con Ilmenita .....	45
<b>Figura 13.</b> Rendimiento de alcohol respecto a la <i>Luffa Cylíndrica</i> (% p/p base seca) .....	46

## GLOSARIO

**Absorbancia:** cantidad de intensidad de luz que absorbe una muestra en un espectrofotómetro. Se calcula con el logaritmo negativo en base 10 de la diferencia entre la intensidad de la luz salida de la muestra y la intensidad de la luz a la entrada de la misma.

**Azúcares reductores:** azúcares que poseen un grupo carbonilo disponible para reaccionar con otras sustancias.

**Banda de conducción:** región en la superficie de los materiales semiconductores que se encuentra por encima de la banda de valencia y es capaz de permitir la presencia de capos eléctricos capaces de acelerar los electrones.

**Catalizadores:** sustancia presente en las reacciones químicas capaz de inducir un cambio en la velocidad de la reacción y que al final del proceso regresa a su estado inicial.

**Celulosa:** polímero natural, de gran abundancia y compuesta por moléculas de  $\beta$ -glucosa.

**Combustible:** material que al oxidarse libera energía.

**Estropajo:** Véase *Luffa Cylíndrica*

**Factores:** en estadística son las variables o interacciones que se van a estudiar y que generan una o varias respuestas.

**Fermentación alcohólica:** proceso anaerobio por el cual microorganismos segregan enzimas capaces de oxidar hidratos de carbón para producir alcohol y  $\text{CO}_2$ .

**Fotocatálisis:** proceso en el cual un catalizador necesita adsorber luz con el fin de adquirir la energía suficiente para inducir un cambio en la velocidad de una reacción química.

**Fotocatalizadores:** material usado como catalizador capaz convertir energía lumínica en química, gracias a la presencia de especies fotogeneradas.

**Especies fotogeneradas:** en fotocátalisis son las especies que se generan cuando un fotocatalizador adsorbe la cantidad de energía suficiente en fotones para provocar el salto de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción. Existe dos tipos de especies fotogeneradas: el electrón y el hueco.

**Fotones:** paquete fundamental de energía electromagnética, capaz de comportarse como una partícula o como una onda.

**Glucosa:** aldosa y monosacárido de fórmula  $C_6H_{12}O_6$ , junto con la fructosa forman la sacarosa o azúcar común.

**Hemicelulosa:** polisacárido de diferente tipo de monómeros unidos por enlaces  $\beta$  1-4, está compuesto fundamentalmente por xilosa, galactosa, manosa, glucosa y ácido glucorónico.

**Lignina:** polímero natural de estructura aromática y muy rígido.

**Longitud de onda:** distancia entre dos crestas consecutivas de una onda. Matemáticamente se puede expresar como la velocidad de propagación de la onda dividido su frecuencia.

**Luffa Cylíndrica:** planta tropical de la familia de las cucurbitáceas, sus frutos fibrosos son ampliamente utilizados en tratamientos de belleza y aseo.

**Luz UV:** radiación electromagnética con longitud de onda entre 400 y 15 nm. Puede ser producida por los rayos del sol o por lámparas fluorescentes de luz negra.

**Semiconductor:** son materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura, pero es significativamente menor a la de los metales. En fotocátalisis, estos materiales tienen la propiedad de generar pares de electrón-hueco.

## RESUMEN

Se evaluó el efecto del pretratamiento fotocatalítico con ilmenita en la producción de Etanol a partir de *Luffa Cylindrica*. Un diseño tipo Box-Behnken permitió determinar las condiciones óptimas de pH, tiempo de irradiación UV y cantidad de Ilmenita para la obtención de azúcares reductores después de hidrólisis ácida. Se obtuvo un modelo con 95% de confiabilidad y un óptimo de azúcares reductores de 1,211 mg / ml después de 3 horas de irradiación UV, pH 7 y 0,1 gramos de ilmenita. La fermentación con *Saccharomyces Cerevisiae* alcanzó un rendimiento de 5,78% respecto a la *Luffa Cylindrica*. El pretratamiento fotocatalítico fue eficaz para la producción de azúcares reductores y la producción de Etanol.

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La alta demanda de energía en el mundo ha causado que fuentes de energía no renovables, como los combustibles fósiles, resulten ser inadecuados e insuficientes (1). Además, los impactos ambientales derivados de su uso, como la emisión de gases efecto invernadero y el agotamiento en las reservas de estos combustibles, han generado la necesidad de buscar nuevas fuentes de energía. Frente a este problema, algunos gobiernos y organizaciones en el mundo están apoyando el desarrollo de investigaciones enfocadas a encontrar fuentes de energías limpias, duraderas y económicas.

En Colombia particularmente, el uso de biocombustibles se ha convertido en una buena alternativa a la demanda de combustibles fósiles, debido a que son económicos y sus mezclas con los mismos reducen el impacto ambiental (1). Por esta razón, desde el 2001 el gobierno colombiano ha emitido una serie de leyes que buscan asegurar las condiciones adecuadas para la producción de alcohol carburante a gran escala. Entre los estímulos que el gobierno ha otorgado están la eliminación de impuestos a los productores de etanol y la obligatoriedad de usar mezclas etanol-gasolina en las ciudades que superen los 500.000 habitantes (2).

Como resultado, la producción de bioetanol en Colombia ha aumentado rápidamente en la última década (2) superando el millón de litros diarios en el 2008 (3). A pesar de ello, la meta estipulada en la ley 693 del 2001, la cual establecía que para el 2005 se debería usar una mezcla de 10% de etanol con gasolina en las grandes ciudades del país, no se ha logrado cumplir y en la actualidad a penas se está utilizando una mezcla del 8% (4). Esto se debe a que la mayor parte de la producción de bioetanol proviene del sector azucarero del país, el cual ha tenido pérdidas considerables debido a las inundaciones de los dos últimos años y además aún no tiene la capacidad suficiente para producir todo el alcohol que el país necesita.

A pesar de esto, la demanda de alcohol continúa creciendo y el gobierno colombiano ya ha señalado que en la siguiente década se debe alcanzar una mezcla de por lo menos 15% de alcohol en la gasolina (4), por esta razón, es necesario buscar nuevas fuentes de etanol. Una de alternativas es la producción de alcohol a partir de remolacha azucarera, sin embargo, en Colombia no se cuenta con regiones e infraestructura especializadas para este tipo de cultivo,

lo que generaría altos costos por capacitación y adecuación para poder cultivarse a gran escala. También se ha considerado la producción de alcohol a partir de cultivos como maíz, trigo o tubérculos (yuca, papa, ñame, etc.) (5), pero, por tratarse de productos básicos en la dieta de los colombianos podrían generarse un impacto negativo en la oferta de dichos alimentos. Finalmente, la fermentación de los azúcares presentes en la biomasa (material lignocelulósico) es una de las soluciones que se han planteado para suplir la demanda de etanol, ya que es abundante y no afecta la oferta de alimentos en el país.

Con respecto a éste último, la producción de bioetanol a partir de material lignocelulósico presenta algunos inconvenientes. Por ejemplo, los bajos rendimientos que se obtienen en el proceso y los altos tiempos de reacción, especialmente durante el rompimiento de enlaces o hidrólisis la cual tiene como función principal generar azúcares fermentables (6) a partir de una matriz compleja de tres polímeros (celulosa, hemicelulosa y lignina). La lignina es el compuesto que debido a sus propiedades químicas genera mayores problemas ya que no es fácilmente hidrolizable y por ello es considerada como la barrera que impide obtener resultados satisfactorios en la obtención de alcohol a partir de fuentes de biomasa (7).

Por esta razón, se están estudiando nuevos tratamientos. Por ejemplo, los pretratamientos (físicos, químicos y biológicos) parecen ofrecer importantes beneficios (7), especialmente en el aseguramiento de las condiciones más favorables en la hidrólisis de la lignocelulosa. Entre los pretratamientos biológicos se destaca el uso de enzimas producidas por hongos (7). En los pretratamientos fisicoquímicos se ha investigado la trituración de la materia prima, el uso de vapor (explosión de vapor) (7), fluidos súper críticos, soluciones alcalinas, líquidos iónicos, sólidos ácidos (8), dilución ácida, enfriamiento con amoníaco (explosión fría), uso de dióxido de carbón, oxidación húmeda (7) y el empleo de fotocatalizadores (9).

En cuanto al empleo de fotocatalizadores, específicamente el pretratamiento con  $\text{TiO}_2$ , no se ha demostrado un aumento significativo en la producción de azúcares reductores, pero, si se ha comprobado que disminuye el tiempo de reacción tanto en la reacción de hidrólisis como en la fermentación para la producción de bioetanol a partir de material lignocelulósico (9). A pesar de ello, aún no se cuenta con información suficiente y por eso las condiciones óptimas del proceso son aún un tema de estudio.

Otro aspecto a considerar es el material lignocelulósico. Por ejemplo, se han realizado investigaciones sobre el uso de madera (10), pasto (11) y residuos agrícolas como tallos de maíz, afrecho de arroz, cascarilla de algodón, cáscara de cacao, bagazo de caña, resinas, entre otros (10) como fuentes lignocelulósicas para la producción de etanol en Colombia.

La *Luffa Cylíndrica*, conocida como estropajo, es una opción para la producción de alcohol celulósico debido a su alto contenido de lignocelulosa (alrededor de 90%) (12), se encuentra en abundancia (13), no afecta la alimentación, se puede producir a bajo costo, no dependen de otras industrias y posee un bajo consumo de recursos en su producción (14). La *Luffa Cylíndrica* se ha utilizado tradicionalmente en medicina alternativa, artesanías, como material adsorbente y tratamientos de belleza (14). No obstante, aún no se ha reportado información sobre su utilización como residuo lignocelulósico para la producción de azúcares reductores.

## JUSTIFICACIÓN

Frente a la alta demanda interna de alcohol en Colombia, se ha propuesto producir bioetanol a partir de material lignocelulósico ya que se considera una fuente abundante, económica y amigable con el medio ambiente. Sin embargo, para poder implementar este proceso a escala industrial es necesario considerar aspectos como la composición química de éste y el tipo de tratamiento necesario para obtener un producto de calidad y económicamente viable.

La lignocelulosa es una estructura bastante estable por lo cual se necesita de procesos tales como la hidrólisis para modificarla y promover la liberación de la hemicelulosa y celulosa. Estas últimas son las responsables de la formación de azúcares reductores y finalmente mediante fermentación producir etanol. La hidrólisis del material lignocelulósico requiere condiciones particulares para promover dicha transformación, las cuales no son económicas. Es por ello que se utilizan pretratamientos como la explosión con vapor, tratamientos mecánicos o el uso de fluidos supercríticos para aliviar las condiciones de operación, aumentar rendimientos y por ende hacer más económico el proceso.

El pretratamiento fotocatalítico del material lignocelulósico surge como una posibilidad para promover la obtención de azúcares reductores a condiciones de operación más suaves y ambientalmente amigables. El uso de un semiconductor inocuo promueve la transformación de la molécula generando mejores condiciones para la obtención de azúcares. Para obtener un mejor rendimiento se suele dopar el semiconductor ya que se amplía el rango de adsorción de fotones, no obstante, dicho procedimiento es costoso lo cual afecta la economía del proceso.

La Ilmenita es un material con buenas características de semiconductor, adsorbe fotones en un intervalo más amplio, está naturalmente dopado, no genera residuos peligrosos y es económico, ya que es un residuo de la industria minera. Por otra parte, la *Luffa Cylíndrica* es un material económico que contiene un alto porcentaje de lignocelulosa; se produce en diferentes regiones del país, no posee alta demanda por parte de otras industrias y se considera desecho en varias zonas del país. En el presente trabajo se evaluará el efecto del pretratamiento catalítico, usando ilmenita como semiconductor, en la producción de alcohol a partir de *Luffa Cylíndrica*.



## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Evaluar el pretratamiento fotocatalítico con ilmenita como semiconductor bajo irradiación UV para la obtención de alcohol celulósico a partir de *Luffa Cylíndrica*

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Identificar las propiedades físicas y químicas de la *Luffa Cylíndrica* como material lignocelulósico para la obtención de azúcares reductores

Evaluar el efecto de variables como la concentración de catalizador, tiempo de irradiación y pH en el pretratamiento fotocatalítico con ilmenita para la producción de azúcares reductores

Evaluar la cinética de la producción de alcohol a partir de los azúcares reductores obtenidos en el pretratamiento fotocatalítico con ilmenita.

## 1. MARCO TEÓRICO

En los últimos años, las investigaciones científicas enfocadas a la búsqueda de fuentes de energéticas renovables, limpias y con la disponibilidad suficiente para suplir la creciente demanda de energía, han centrado su atención en el bioetanol ya que posee características que lo hacen un combustible con un potencial económico y ambiental prometedor (15). Sin embargo, la mayor parte del bioetanol se obtiene a partir de cultivos de alimentos, lo cual supone que su desarrollo a gran escala es insostenible. No obstante, la fermentación de azúcares derivados de lignocelulosa para la producción de etanol (7) ha venido tomando gran interés, básicamente porque la lignocelulosa es económica, se encuentra en grandes cantidades (16) y no supone un riesgo para la alimentación humana.

### 1.1 MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

Existe una gran variedad de fuentes de lignocelulosa que abarca desde residuos forestales hasta cultivos energéticos diseñados para tal fin, en todo caso su elección depende de criterios técnicos y económicos (17). Particularmente, en los países tropicales es común encontrar fuentes de lignocelulosa con gran potencial para ser usadas en la producción de biocombustibles. Por ejemplo, se ha obtenido alcohol utilizando productos tales como residuos de madera, bagazo de caña, paja, cascarilla de arroz, residuos de algodón, entre otros (10).

*La Luffa Cylíndrica*, esponja vegetal de la familia *Cucurbitacea* considerada maleza en algunos países, posee un alto contenido de celulosa y se encuentra en gran cantidad en climas tropicales y subtropicales (18). En Colombia se puede conseguir en abundancia en las regiones del eje cafetero y el Valle del Cauca (13). Además, la *Luffa Cylíndrica* posee características físicas que la hacen adecuada para el uso en procesos de adsorción de colorantes, tratamiento de aguas (19) e incluso como medio inmovilizante de células para la producción de alcohol (20). Asimismo, se utiliza en cosmetología y para la elaboración de artesanías. Sin embargo, no se tiene información de su uso como fuente primaria para la producción de bioetanol a pesar de que algunas investigaciones han reportado que su composición química, rica en celulosa (18), sería apropiada para tal fin.

## 1.2 OBTENCIÓN DE ALCOHOL A PARTIR DE MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

La biomasa lignocelulósica está compuesta por celulosa, hemicelulosa, lignina, extractos orgánicos (mezcla de diferentes compuestos orgánicos) y algunos componentes inorgánicos, los cuales se convierten en cenizas después de la combustión (21). La lignocelulosa no se descompone fácilmente debido a que posee una estructura compleja y fuertemente unida (7). Para solucionar este problema, aparte de la fermentación de azúcares, en el proceso se debe hacer tratamientos que involucran el uso de ácidos (hidrólisis ácida), bases (hidrólisis alcalina), o catalizadores con el fin de reducir la celulosa a azúcares fermentables (22) de los cuales se puede obtener etanol.

### 1.2.1 PRETRATAMIENTO

Es un paso opcional en el proceso de producción de alcohol a partir de biomasa, sin embargo es ampliamente usado ya que contribuye a aumentar el rendimiento de los procesos posteriores. El objetivo del pretratamiento es desorganizar la matriz (celulosa, hemicelulosa, lignina) que compone la biomasa, con el fin de liberar los substratos hidrolizables y aumentar la porosidad del material (23), evitando la formación de compuestos inhibidores de la hidrólisis o la fermentación (7). Por ser el pretratamiento el paso en el cual se busca incentivar a la formación de azúcares fermentables es considerado un punto clave en la producción de biocombustibles celulósicos (7).

No obstante, el pretratamiento es también una de las etapas más costosas en el proceso (24) ya que comúnmente se realiza con ácidos o bases, que a pesar de ser económicos y abundantes, requieren de tiempos de reacción altos (9). Por esta razón, los pretratamientos deben partir de material económico, fácilmente separable o que su presencia no afecte los procesos posteriores, alta capacidad química para romper la matriz celulósica y generar un bajo porcentaje de residuos. Existe gran variedad de pretratamientos, pero se pueden clasificar en físicos, químicos, mixtos y biológicos (23).

**1.2.1.1 Físicos:** este grupo engloba los procesos como picar, moler o triturar que buscan reducir de tamaño el material lignocelulósico, con ello se reduce la posibilidad de

polimerización y se aumenta el área superficial (7). Este tipo de pretratamientos mejora la transferencia de masa y calor en los procesos subsiguientes, lo cual reduce los costos por material, energía y tiempo. Por ejemplo, un tratamiento físico ampliamente estudiado es la pirolisis, en la cual a temperaturas por encima de los 300 °C se descompone la celulosa, se eliminan compuestos volátiles y con procesos complementarios se puede recuperar glucosa, asimismo, con el fin de disminuir el tiempo de operación se suele llevar a cabo al vacío (23).

1.2.1.2 **Químicos:** el uso de ácidos, bases, solventes orgánicos y líquidos iónicos han tenido gran éxito en la industria por su capacidad para romper el material lignocelulósico a un bajo costo por volumen de reactivos. Las bases como NaOH, KOH, Ca (OH)<sub>2</sub> e hidracina pueden incrementar la superficie interna del material y reducir la cristalización y polimerización (7). Son más efectivos cuando el material contiene poco porcentaje de lignina, ya que está adsorbe mayor cantidad de base.

De igual forma, el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico y el ácido fosfórico a bajas concentraciones (menos de 4% en peso) son eficientes para romper las cadenas de la matriz en pequeños trozos y dejar disponible la celulosa para la hidrólisis posterior (7). Sin embargo, se debe neutralizar los ácidos con bases para evitar problemas de corrosión o generación de residuos peligrosos.

Por otra parte, el uso de catalizadores ha despertado interés en este campo. Por ejemplo, Yasuda y colaboradores (9) estudiaron el efecto del pretratamiento de TiO<sub>2</sub> sobre la producción de etanol, encontrando que el uso de este fotocatalizador resulta ser muy efectivo en la disminución del tiempo de sacarificación y fermentación. Sin embargo, debido a los pocos estudios que se han realizado sobre esta tecnología aún no se cuenta con la información suficiente para poder implementar este proceso a escala industrial.

1.2.1.3 **Mixtos:** existe una gran variedad de este tipo de pretratamiento (ver Tabla 1) ya que incorporan los beneficios de los pretratamientos físicos y de los pretratamientos químicos.

**Tabla 1.** Pretratamiento mixtos más usados en la producción de etanol a partir de material lignocelulósico

TIPO DE PRETRATAMIENTO	CARACTERÍSTICAS
Explosión de vapor	Es uno de los métodos más usados, especialmente cuando la fuente son residuos agrícolas o maderas duras (23). En él la biomasa se somete a altas presiones (5 MP) y temperaturas (160 a 260 °C), seguida de una descompresión que causa la ruptura de las células y libera la celulosa y lignocelulosa (21). Se suele agregar HSO <sub>4</sub> , SO <sub>2</sub> o CO <sub>2</sub> para mejorar la hidrólisis (21). Sin embargo, en este proceso se forman compuestos inhibidores de la fermentación.
Fraccionamiento acuoso	También conocido como pretratamiento con agua líquida caliente (LHW, por sus siglas en ingles). Usa el mismo principio que en la explosión de vapor, pero en fase acuosa. Utiliza temperaturas más bajas lo que evita la formación de inhibidores de la fermentación (180 a 190 °C). Es económico porque el solvente es agua que no requiere ser separada. No obstante, demanda gran cantidad de energía debido a los volúmenes de agua requeridos (7).
Explosión fría de amoniaco	Se genera una descompresión para liberar el material de interés. Sin embargo, las temperaturas de operación son menores a 90 °C debido a la alcalinidad del amoniaco, además se obtiene una reducción significativa en el tiempo del pretratamiento (10 a 60 minutos), comparada con la explosión de vapor y el fraccionamiento acuoso (7).
Cal	La cal a bajas temperaturas (25 a 130 °C) y presiones (1 a 3 atmosferas) disuelve la hemicelulosa y lignocelulosa. La cal es económica, segura de manejar y fácil de recuperar (7). No obstante, se requiere cerca de dos horas para llevar a cabo el pretratamiento alcalino, no es selectivo y los rendimientos son bajos (7). Por otra parte, se ha propuesto el uso de oxígeno (conocido como oxidación húmeda) a altas presiones (14 atmosferas) con el fin de mejorar los rendimientos, el proceso requiere de una temperatura de 85 a 150 °C y entre 3 a 6 horas. Aun así, hay un incremento en el costo del proceso por procesos de lavado posteriores y neutralización de la corriente.
Organosolv	En este pretratamiento se hace una extracción de la lignina usando diferentes solventes orgánicos con o sin catalizadores, generalmente ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. Se manejan un intervalo de temperaturas amplio (100 a 250 °C) dependiendo del tipo de solvente (21). Es un tratamiento selectivo, pero costoso debido al volumen de solventes y catalizadores empleados.

1.2.1.4 **Biológicos:** el uso de hongos productores de enzimas que no solamente rompen la matriz del material lignocelulósico sino que además hidrolizan la lignina, han tomado gran fuerza en las últimas décadas (7). Desafortunadamente, los altos tiempos de residencia (10 a 14 días) y las delicadas condiciones de crecimiento han impedido que pueda ser implementado industrialmente y por eso aún es tema de investigación (25).

## 1.2.2 HIDRÓLISIS

En la hidrólisis la celulosa y la hemicelulosa, liberadas durante el pretratamiento, se descomponen en azúcares fermentables. Existen dos tipos de hidrólisis:

1.2.2.1 **Enzimática:** las celulasas son enzimas capaces de hidrolizar las cadenas de celulosa liberando moléculas de glucosa, celobiosa y polisacáridos de bajo peso molecular (26). Estas enzimas son producidas por diversas especies de hongos como *Aspegillus* y *Penicillun* o por bacterias del grupo *Cellulomonas*, *Thermobifida* y *Clostridium* (26). El proceso se puede realizar a temperaturas moderadas (50 °C) y en algunos casos (27) en conjunto con la fermentación.

Por otra parte, cierto tipo de organismos productores de celulasas pueden producir pequeñas cantidades de hemicelulasas, necesarias para degradar la hemicelulosa. Sin embargo, es más común el uso de microorganismos como la *Escherichia coli*, *Zymomonas mobilis* y la *Thermoanaerobacter mathranii* ya que son capaces de producir mayor cantidad de hemicelulasas (26).

Algunos problemas con la hidrólisis enzimática están relacionados con la baja actividad por el producto (glucosa), las bajas conversiones (26) y los altos costo por el uso de microorganismos. Además, algunas enzimas, como la hemicelulasas, requieren condiciones especiales que no siempre son fáciles de asegurar (28).

1.2.2.2 **Química:** debido a su precio y baja toxicidad, en comparación con otros ácidos, el ácido sulfúrico es utilizado en la hidrólisis de material celulósicos (27). El proceso se puede llevar a cabo usando ácido concentrado (mayor al 70%) lo cual disminuye la

temperatura de operación (40 °C) y se obtiene una alta conversión (cerca al 90%). Sin embargo, se consume una gran cantidad de ácido, se requieren altos tiempos de reacción (2 a 6 horas) y, debido a su naturaleza, la recuperación es costosa y peligrosa.

Por otro lado, se puede usar ácido diluido lo que requiere de una mayor temperatura (superior a 100 °C), pero el tiempo de reacción es menor, se disminuye la peligrosidad de la operación y se reduce los costos por seguridad y mantenimiento. Además, bajo estas condiciones se puede hidrolizar cerca del 80% de la lignocelulosa (27). No obstante, la conversión de celulosa a glucosa disminuye (entre 40 y 60%) y se pueden generar productos inhibidores de la fermentación.

### **1.2.3 FERMENTACIÓN DE AZUCARES REDUCTORES**

La fermentación es uno de los procesos finales en la producción de alcohol y también uno de los más estudiados. La temperatura, la presión y el contenido biológico han sido algunos de los temas más tratados (22). Asimismo, se ha propuesto el uso de métodos alternativos para mejorar el proceso tradicional, por ejemplo, el uso de bioingeniería con el fin de manipular el metabolismo de los organismos productores de las enzimas (29) o la integración del proceso a sistemas de producción conocidos como bio-refinerías (27).

En la fermentación se suele utilizar levaduras de la especie *Sacharomice Cerevisiae* (30). Este tipo de levaduras producen una enzima llamada *invertasa*, que actúa como catalizador ayudando a convertir los azúcares en glucosa y fructosa. La fructosa y la glucosa reaccionan con una enzima llamada *Zimasa*, que también está presente en la levadura, para producir etanol y dióxido de carbono.

Algunos problemas al fermentar material de biomasa son la baja concentración de azúcares fermentables (aproximadamente 70 g/l de mezcla), la alta cantidad de sólidos (cerca del 10% en peso) y la posible existencia de inhibidores (27). Para disminuir estos inconvenientes, se suelen hacer procesos previos como evaporaciones al vacío, filtraciones o mayores controles tanto en el pretratamiento como en la hidrólisis, especialmente para evitar la formación de inhibidores, lo que evidentemente incrementa el costo del proceso.

#### **1.2.4 SEPARACIÓN DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS**

Finalmente, el producto se somete a un proceso de separación del alcohol en varias etapas. En la primera de ellas (destilación flash) se remueve los gases producidos durante la reacción, luego se remueve el material biológico y demás sólidos (filtraciones). Posteriormente, se concentra el alcohol haciéndolo pasar el fluido por columnas de destilación, de las cuales se obtiene un alcohol con aproximadamente un 95% de pureza, y finalmente se deshidrata para obtener un alcohol al 99,9%. La deshidratación puede llevarse a cabo por destilación azeotrópica, tamices moleculares, adsorción, entre otros.

### **1.3 FOTOCATÁLISIS**

Los fotocatalizadores son materiales capaces de convertir la energía solar en energía química con el fin de oxidar o reducir otros compuestos (31). Específicamente, el uso de fotocatalizadores heterogéneos, es decir, aquellos que se encuentran en una fase diferente a la de los reactivos, se ha extendido durante la última década debido a que en la mayoría de los casos se logra reducir costos en comparación con otros procesos catalíticos, tienen mayor estabilidad química, no son tóxicos y disminuyen el impacto ambiental.

Algunos de los factores que se deben considerar para diseñar procesos fotocatalíticos son el pH, el tipo de semiconductor, temperatura, la intensidad de radiación y las sustancias a tratar (concentración y naturaleza) (32).

#### **1.3.1 MECANISMO FOTOCATALÍTICO**

El primer paso en el proceso de fotocatalisis es la adsorción de una cantidad suficiente de fotones (energía), dicha cantidad es propia de cada semiconductor ya que depende de su ancho de banda electrónica (32), cuando esto ocurre, un electrón en la banda de valencia salta a la banda de conducción del semiconductor, generando un vacancia electrónica, también llamada "hueco" (33). Tanto el electrón como el "hueco" se conocen como portadores de carga fotogenerados (31) e inmigran a la superficie de semiconductor.



El segundo paso es la formación de radicales hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ) generados por la reacción entre los “huecos” y moléculas de agua o sustancias con grupos  $-\text{OH}$  adsorbidas en la superficie. Estos radicales son altamente reactivos y contribuyen a la oxidación de compuestos orgánicos (33). Por su parte, los electrones en la banda de conducción reducen el oxígeno presente formando radicales superóxidos ( $\text{O}_2\cdot^-$ ) que pueden generar más radicales hidroxilo.

Finalmente, se presenta una desorción de los productos de las reacciones de oxidación. Tanto los radicales como los portadores de carga participan en la catálisis generando enlaces temporales de corta duración (de milésimas de segundos).

### 1.3.2 SEMICONDUCTORES PARA FOTOCATÁLISIS

Son materiales capaces de crear portadores de carga fotogenerados (hueco y electrón) al adsorber luz. Los más utilizados son óxidos metálicos como  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{CeO}_2$  o sulfuros como  $\text{CdS}$  y  $\text{ZnS}$ . Sin embargo, hay una gran cantidad de minerales que se cree poseen propiedades fotocatalíticas, pero que aún no se han estudiado a fondo. Las principales características que debe tener un semiconductor se relacionan en la Tabla 2 (32).

**Tabla 2.** Características de los materiales semiconductores utilizados en fotocatalisis

CARACTERÍSTICA	EXPLICACIÓN
Inercia química	Alta resistencia a la foto-corrosión, al ataque químico de los reactivos y a la insolubilidad en agua.
Potencial redox de las bandas	Un potencial redox suficientemente positivo en la banda de conducción para oxidar los hidroxilos y un potencial redox negativo en la banda de valencia para reducir oxígeno.
Ancho de banda	Debe ser el adecuado para poder activarse con luz visible (400 a 700 nm) o ultravioleta de onda larga (UVA) (320 a 400 nm)
Baja Toxicidad	Para reducir costos en seguridad y medio ambiente
Bajo costo	Por viabilidad económica en su implementación a gran escala.

Además, por ser un proceso de adsorción, el área, la estructura, el tamaño, el volumen y la forma del poro del material son características que se deben tener en cuenta en el proceso.

1.3.2.1 **TiO<sub>2</sub>**: en estado cristalino este óxido posee una buena actividad óptica, eléctrica y magnética, por esta razón es uno de los materiales más utilizados en la elaboración de dispositivos ópticos, sensores y procesos fotocatalíticos (32). Se encuentra en la naturaleza en minerales como rutilo, anatasa y brookita, por lo que es necesario procesos de extracción y purificación para obtenerlo. Requiere 3.2 eV para que el electrón salte de la banda de valencia a la de conducción (33), lo cual es una cantidad pequeña de energía comparada con la requerida por otros óxidos fotocatalíticos.

1.3.2.2 **Ilmenita**: es un mineral abundante que se encuentra a la orilla de mares y ríos (34). La composición química de la ilmenita varía de acuerdo a la procedencia, un depósito de este material puede tener entre 6 al 15% de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), 10 a 11% de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), cerca de 30% sílice (SiO<sub>2</sub>) y óxidos de manganeso, magnesio, calcio, entre otros (35). Sin embargo, la ilmenita separada es un fundamentalmente FeTiO<sub>3</sub>. Este mineral se usa principalmente para obtener pigmentos de TiO<sub>2</sub>. No obstante, la mayor parte de este mineral se considera un desperdicio de la minería y no se aprovecha totalmente.

## 2. DISEÑO METODOLÓGICO

### 2.1 MATERIA PRIMA

#### 2.1.1 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LA *Luffa Cylíndrica*

Las pruebas físicas y químicas que se realizarán a la *Luffa Cylíndrica* se muestran en la Tabla 3. El porcentaje de humedad en el material celulósico es importante por razones económicas, especialmente cuando se hacen pretratamientos físicos como secado, maceración o corte. Por su parte, la lignina es un polímero que no hidroliza fácilmente y es un inhibidor durante la fermentación. Finalmente, la determinación del porcentaje de celulosa permite determinar el potencial del material lignocelulósico para producir azúcares reductores.

**Tabla 3.** Análisis fisicoquímicos que se realizarán a la *Luffa Cylíndrica*

PROPIEDAD	MÉTODO DE DETERMINACIÓN
Humedad	Norma técnica colombiana (NTC) 334 del 2004 (36)
Contenido de lignina	Método propuesto por Yasuda y colaboradores (9)
Determinación de celulosa	Norma técnica colombiana (NTC) 697 del 2003 (37)

#### 2.1.2 MATERIALES Y EQUIPOS

En la Tabla 4 se relacionan los materiales y equipos que se requieren para hacer la identificación de propiedades fisicoquímicas de la *Luffa Cylíndrica* de acuerdo a los métodos presentados en la Tabla 3.

**Tabla 4.** Materiales y equipos utilizados para la determinación de las propiedades fisicoquímicas de la *Luffa Cylíndrica*

<b>CANTIDAD (UNIDADES)</b>	<b>MATERIAL/EQUIPO</b>
1	Balanza analítica con precisión de 1 mg
5	Balones aforados de 250 mL
1	Baño de María regulable a 20 °C
1	Bomba a vacío
1	Centrifuga para múltiple muestra de 9000 rpm
1	Crisol con capacidad de 30 mL
1	Cronómetro
1	Desecador
5	Erlenmeyer de 250 mL
1	Estufa de secado de temperatura constante con capacidad para alcanzar más de 127 °C.
1	Matraz
1	Molino de cuchillas
1	Peachímetro
1	Probeta graduada de 10 mL
1	Termómetro
20	Tubos tipo Falcon 20 mL.
3	Vasos de precipitado de 100 mL.
5	Vasos de precipitado de 250 mL
20	Vasos de precipitado de 50 mL.

### 2.1.3 PREPARACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

La *Luffa Cylíndrica* se cortará en trozos pequeños y secará durante 12 horas a 110 °C. Posteriormente, se molerá en molinos de cuchillas hasta que el 90% de la masa alcance un tamaño promedio inferior a 2 mm. Para cada uno de los experimentos se usará 1 g de *Luffa*

*Cilíndrica* cortada y se dejará un volumen de agua destilada constante (200 ml), a la cual se le ajustará el pH de acuerdo a lo señalado en el conjunto de experimentos (Tabla 5) generados para el análisis según la MSR (ver numeral 2.2.1...).

#### **2.1.4 FOTOCATALIZADOR**

Se retirará las impurezas más grandes de la ilmenita a través de un tamizado con malla Mesh 20 (0,841 mm de abertura), retirando con pinzas aquellas impurezas que aún sean visibles y que pudieron haber atravesado el tamiz. Luego se someterá la ilmenita a un proceso de trituración en molinos de cuchillas por intervalos de 10 minutos y se pasará por un tamiz de malla Mesh 40 (0,355 mm de abertura), el procedimiento se repetirá hasta que el 90% de la masa total haya atravesado el tamiz de malla Mesh 40. El polvo obtenido deberá almacenarse en un lugar fresco, oscuro y con baja humedad. La Ilmenita en polvo se activará en cada uno de los experimento con luz UV a una longitud de onda de 263 UW/m<sup>2</sup>, se variará la cantidad de ilmenita y el tiempo de irradiación de acuerdo al conjunto de experimentos (ver Tabla 5) generados para el análisis según la MSR (ver numeral 2.2.1...).

## **2.2 EVALUACIÓN DE LAS VARIABLES EN EL PRETRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO**

Para evaluar el efecto del pretratamiento catalítico con ilmenita en la hidrólisis ácida, en la obtención de azúcares reductores y en la producción de alcohol se desarrollará un estudio de superficie de respuesta con el fin de analizar la incidencia de las variables de entrada.

### **2.2.1 DISEÑO DE LA METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA (MSR)**

La MSR un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para modelar y analizar problemas en los cuales una respuesta de interés es influida por varias variables y el objetivo es optimizar dicha respuesta. Es posible representar gráficamente la superficie de respuesta como una superficie sólida en un espacio tridimensional, a través de la cual se pueden determinar las condiciones de operación óptimas para un sistema, o determinar la región del espacio de los factores en la que se satisfacen las condiciones de operaciones (38). El análisis

estadístico de los datos obtenidos en el diseño se realizará mediante el empleo del paquete estadístico Design Expert 7.1 versión de prueba.

**Tabla 5.** Conjunto de experimentos aleatorios

<b>EXPERIMENTO</b>	<b>FACTOR 1 ILMENITA (G)</b>	<b>FACTOR 2 TIEMPO DE IRRADIACIÓN (H)</b>	<b>FACTOR 3 pH</b>
1	0,20	2,0	5
2	0,15	2,0	7
3	0,10	2,0	5
4	0,15	2,0	7
5	0,20	2,0	9
6	0,15	2,0	7
7	0,15	1,0	5
8	0,15	2,0	7
9	0,15	2,0	7
10	0,10	2,0	9
11	0,20	3,0	7
12	0,20	1,0	7
13	0,10	3,0	7
14	0,15	3,0	9
15	0,15	3,0	5
16	0,10	1,0	7
17	0,15	1,0	9

Conjunto de experimentos generados con el software Design Expert 7.1 versión de prueba

Con el fin de realizar el análisis de acuerdo a la metodología MSR se fijó como variables de entrada (factores) la concentración de ilmenita, el tiempo de irradiación y pH, ya que de acuerdo a estudios anteriores en fotocatalisis son algunas de las variables que más afectan el proceso (9). Luego se creó un conjunto de experimentos aleatorios de tres niveles con ayuda del software Design Expert 7.1 versión de prueba (ver Tabla 5) tomando un diseño de Box-

Behnken con composición central cuadrático. La variable de respuesta será la cantidad de azúcares reductores obtenidos después de la hidrólisis ácida.

### **2.2.2 HIDRÓLISIS DE LA *Luffa Cylíndrica***

Al finalizar los experimentos establecido en la Tabla 5, se dejarán las muestras decantando por una hora y luego se retirará los residuos sólidos del material por medio de filtración. Posteriormente, con el fin de evaluar el efecto del pretratamiento fotocatalítico sobre la producción de azúcares reductores, se realizará hidrólisis ácida la cual se llevará a cabo para todos los casos a 125 °C, pH 2 y por 60 minutos. Los azúcares reductores serán determinados mediante el método de ácido dinitrosalisílico (DNS) con glucosa como estándar; las lecturas de absorbancia se medirán en un espectrofotómetro Thermo Scientific Genesys 105 a 540 nm.

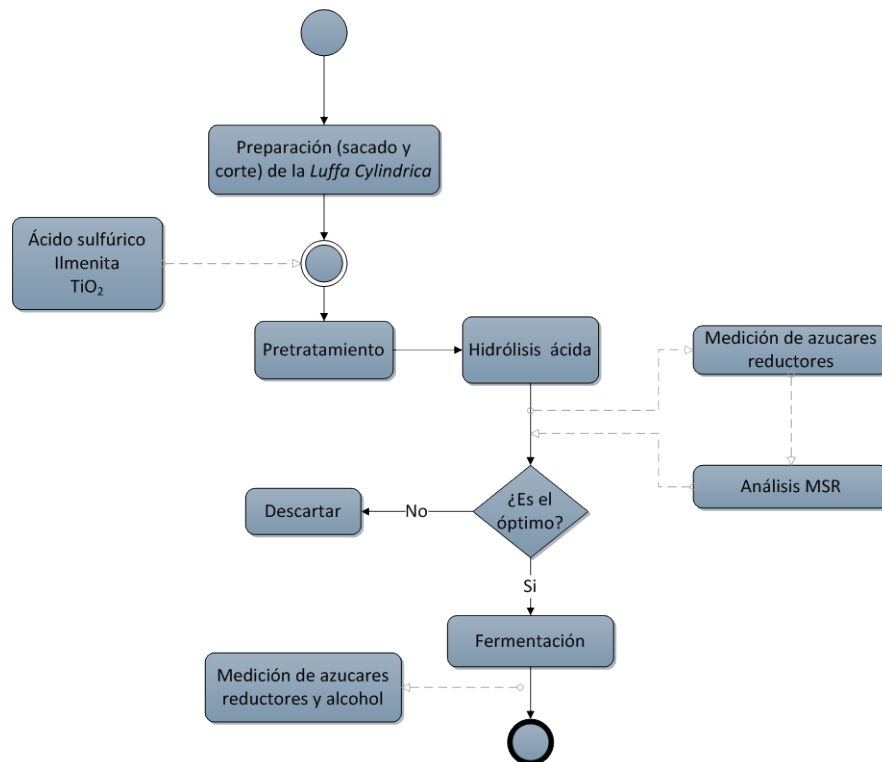
## **2.4 EVALUACIÓN CINÉTICA DE LA PRODUCCIÓN DE ETANOL**

Una vez se han obtenido las condiciones óptimas para el pretratamiento fotocatalítico, se procederá a la fermentación y producción de alcohol de los azúcares reductores obtenidos. Para tal fin se realizará una fermentación alcohólica a partir de *Sacharomyces Cerevisiae* inmovilizada en alginato de calcio. La producción de alcohol dentro del proceso se cuantificará mediante oxidación con  $K_2Cr_2O_7$  en medio ácido (39). Además, se medirá la disminución en la cantidad de azúcares reductores durante todo el proceso de fermentación (36 horas) mediante el método de ácido dinitrosalisílico (DNS) con glucosa como estándar. Las muestras serán tomadas durante la primera hora cada 15 minutos, posteriormente cada 30 minutos, 60 minutos y 120 minutos para completar un set de 19 mediciones. Se determinará la cinética de la reacción de acuerdo al consumo de sustrato.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Las etapas de la parte experimental de proyecto y los puntos donde se tomaron muestras para cuantificación química y análisis estadísticos se esquematizan en la Figura 1.

**Figura 1.** Diagrama simplificado de las etapas del proyecto



#### 3.1 MATERIA PRIMA

##### 3.1.1 SELECCIÓN DE LA *Luffa Cylíndrica*

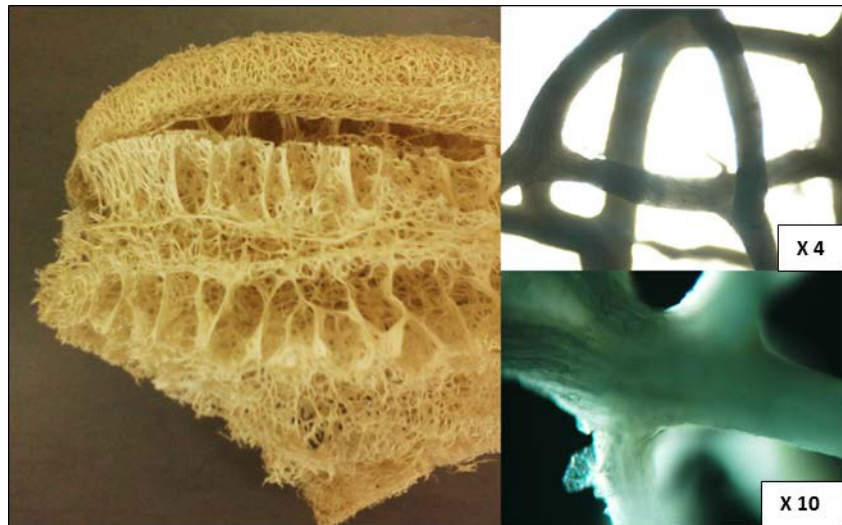
La *Luffa Cylíndrica* utilizada en el proyecto se adquirió en la central de mercado de Paloquemao de la ciudad de Bogotá y provenía del Tolima. Se eligieron unidades de *Luffa Cylíndrica* con dimensiones, dureza, textura y aspecto similar (ver apartado 3.1.2...), se tuvo preferencia por una *Luffa* de color levemente oscuro que no hubiera sido tratada con exceso de hipoclorito de sodio y de olor característico no muy fuerte.



### 3.1.2 PROPIEDADES FÍSICAS DE LA *Luffa Cylíndrica*

Se adquirieron dos unidades de *Luffa Cylíndrica*, cada una de las cuales tenían en promedio una longitud de 73,2 cm, un diámetro de 17,3 cm en la parte más gruesa, 124 gramos y con forma cilíndrica definida. Con ayuda de un microscopio *Nikon Digital Sigh*, se identificó que la *Luffa Cylíndrica* está compuesta por una serie de capas fibrosas, flexibles y fuertes las cuales se unen en el centro del fruto formando una estructura ramificada de fibras más gruesas, porosas y resistentes (ver Figura 2). Esta característica hace que la *Luffa Cylíndrica* sea un material adsorbente, voluminoso y difícil de cortar.

**Figura 2.** Aspecto físico de la *Luffa Cylíndrica* sin cortar



Asimismo, debido a su estructura fibrosa y porosa este material es propenso a adquirir fácilmente impurezas del ambiente. Con el fin de preparar la *Luffa Cylíndrica* para el pretratamiento fotocatalítico y el pretratamiento ácido fue necesario hacer cortes manuales para retirar las impurezas visibles y facilitar el corte con el molino. Posteriormente, se dejó secar la *Luffa Cylíndrica* durante 18 horas a 90 °C y se cortó en un molino de cuchillas *Ika Werke MF 10 basic*.

Después del corte mecánico se obtuvieron trozos de *Luffa Cylíndrica* con un tamaño inferior a los 2 mm, aumentando significativamente el área superficial del material. Además, estos

trozos se observaron en un microscopio *Nikon Digital Sigh* (ver Figura 3) detectándose irregularidad en el grosor y forma de los trozos, sin embargo, en todos los casos se observó una superficie porosa y con gran cantidad de filamentos delgados. Un estudio detallado de las propiedades mecánicas de la *Luffa Cylíndrica* fue publicado por Siqueira y colaboradores (12).

**Figura 3.** Aspecto físico de la *Luffa Cylíndrica* cortada con molino de cuchillas *Ika Werke MF 10 basic*



El porcentaje de humedad en la *Luffa Cylíndrica* de acuerdo al procedimiento establecido en la norma técnica colombiana (NTC) 334 del 2004 (36) fue de  $17.21\% \pm 0.6$ . En la Tabla 6 se hace una comparación entre el porcentaje de humedad de algunos materiales lignocelulósicos. Por otra parte, Navarrete y colaboradores (40) reportaron una humedad de 7,6% para una *Luffa Cylíndrica* proveniente del Valle del Cauca.

**Tabla 6.** Porcentaje de humedad en diferentes materiales lignocelulósicos

MATERIAL	% HUMEDAD
Madera dura (16)	47,4
<b>Luffa Cylíndrica</b>	<b>17,21</b>
Eucalipto (23)	14,5
Cascara de arroz (41)	4,6

La humedad de la *Luffa Cylíndrica* depende de variables como el tipo de planta, la región donde se cultiva, la intensidad del secado en los centros de producción (42), las condiciones de transporte y almacenamiento, entre otras. En general, la cantidad de agua en los materiales lignocelulósicos no afecta el rendimiento en la producción de alcohol. Sin embargo, en el caso de la *Luffa Cylíndrica* se debe asegurar un bajo contenido de humedad debido a que la flexibilidad y resistencia de las fibras aumenta con la cantidad de agua presente, provocando enredos en las cuchillas de los molinos y disminuyendo su capacidad de adsorción.

### 3.1.3 PROPIEDADES QUÍMICAS DE LA *Luffa Cylíndrica*

Se determinó el contenido celulosa de acuerdo a la norma técnica Colombiana (NTC) 697 del 2006 y el contenido de lignina de acuerdo al procedimiento propuesto por Yasuda y colaboradores (9), los resultados se presentan en la Tabla 7 junto con valores reportados en otras investigaciones.

**Tabla 7.** Porcentaje de lignina y celulosa en base seca de la *Luffa Cylíndrica*

FUENTE	% LIGNINA	% CELULOSA
Resultados propios	17,45 ± 0,2	54,40 ± 1
Siqueira et al. (12)	15,2	65,5
Tanobe et al. (18)	11,2	63,0

Como se puede observar en la Tabla 7 la *Luffa Cylíndrica* posee un alto porcentaje de celulosa comparada con otros materiales lignocelulósicos comúnmente usados en la producción de alcohol (ver Tabla 8). Por otra parte, el porcentaje de lignina en la *Luffa Cylíndrica* se encuentra entre los valores promedios reportados para otras fuentes lignocelulósicas (ver Tabla 8), lo cual indica que el contenido de lignina en la *Luffa Cylíndrica* no representa una desventaja significativa frente a estos materiales lignocelulósicos. Estas dos características químicas confirman que la *Luffa Cylíndrica* es una fuente prometedora para la producción de alcohol celulósico.

**Tabla 8.** Porcentaje de lignina y celulosa en base seca de diferentes materiales lignocelulósicos.

<b>MATERIAL</b>	<b>% LIGNINA</b>	<b>% CELULOSA</b>
Cascara de arroz celulosa (41)	15.8	36.8
Residuos de plátanos (41)	22.4	31.6
Bagazo de caña (6)	12.86	52.2
Residuos de piña (30)	4.7	19.4
Residuos orgánicos municipales (30)	17.7	47.4
Residuos de maíz (23)	19.8	36.8
Paja brava (43)	21,2	34,4
Algodón (12)	-	82,7
Madera Dura (12)	26	45,0

### **3.2 EFECTO DE LAS VARIABLES EN EL PRETRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO**

#### **3.2.1 PRETRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO**

Se realizó el montaje de cada uno de los experimentos propuestos para el análisis del efecto del pretratamiento sobre la producción de azúcares reductores y la determinación de sus condiciones óptimas. Se varió la cantidad de ilmenita, el tiempo de irradiación y el pH de acuerdo al conjunto de experimentos mostrados en la Tabla 5. En cada caso la activación del catalizador se llevó a cabo en la cámara *Lutron* de luz UV a una longitud de onda de 263 UW/m<sup>2</sup> y agitación contante (150 rpm). Se llevó a cabo hidrólisis ácida a 125 °C, pH 2 y durante 65 minutos (ver Figura 4) a las 17 muestras. Finalmente, se determinaron los azúcares reductores mediante el método de ácido dinitrosalisílico (DNS) con glucosa como estándar.

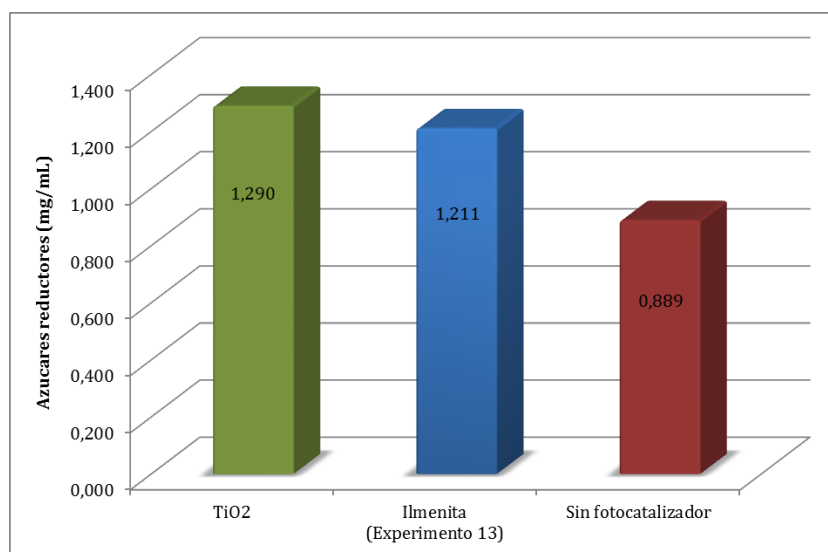
**Figura 4.** Montajes empleados en cada una de las etapas experimentales del proyecto



De izquierda a derecha: Irradiación UV en cámara *Lutron*; hidrólisis ácida en plancha *Schott instruments*; y fermentación con *Sacharomyces Cerevisiae* en incubadora *Selecta*.

En la Tabla 9 se pueden ver los resultados obtenidos para el conjunto de experimentos propuestos para el análisis MSR (ver Tabla 5). Bajo las condiciones del Experimento 13 (ver Tabla 9) se obtuvo la mayor concentración de azúcares reductores (1,211 mg/ml), lo cual es 26,6 % mayor a la concentración obtenida de la muestra sin Ilmenita y 6,5% menos que la muestra tratada con  $\text{TiO}_2$  (ver Figura 5).

**Figura 5.** Azúcares reductores obtenidos después de la hidrólisis ácida



**Tabla 9.** Azúcares Reductores obtenidos luego el pretratamiento y la hidrólisis ácida en el conjunto de experimentos para análisis MSR

EXPERIMENTO	FACTOR 1 ILMENITA (g)	FACTOR 2 TIEMPO DE IRRADIACIÓN (H)	FACTOR 3 pH	RESPUESTA Azúcares reductores (mg/ml)
1	0,20	2	5	0,849
2	0,15	2	7	0,892
3	0,10	2	5	0,913
4	0,15	2	7	0,901
5	0,20	2	9	0,929
6	0,15	2	7	0,935
7	0,15	1	5	0,898
8	0,15	2	7	0,842
9	0,15	2	7	0,918
10	0,10	2	9	0,888
11	0,20	3	7	0,840
12	0,20	1	7	0,879
<b>13</b>	<b>0,10</b>	<b>3</b>	<b>7</b>	<b>1,211</b>
14	0,15	3	9	0,877
15	0,15	3	5	0,918
16	0,10	1	7	1,146
17	0,15	1	9	0,870

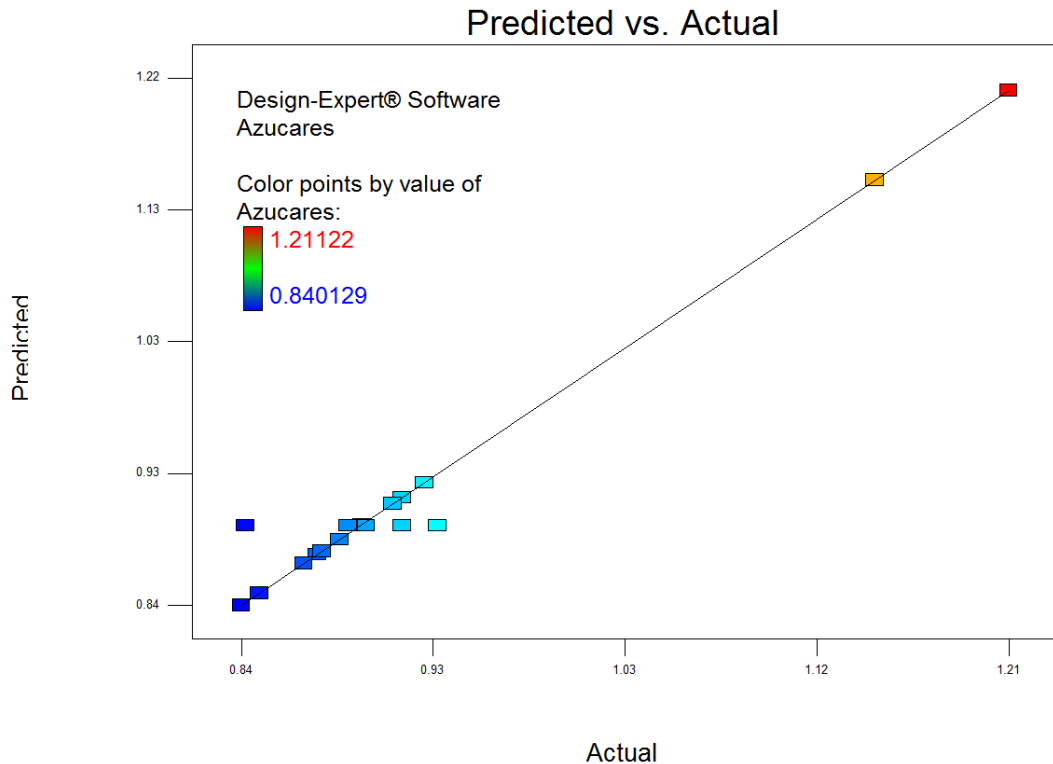
### 3.2.2 METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA (MSR)

Se realizó un estudio estadístico de análisis de varianza (ANOVA) con el software Design Expert 7.1 versión de prueba. Se deseaba construir un modelo matemático para los resultados obtenidos, por ello se estableció un sistema de orden 3 (cúbico) para modelar los datos obtenidos de acuerdo a una corrida preliminar realizada con el software. El modelo encontrado resultó ser estadísticamente significativo para el conjunto de datos ingresado, con un 95 % de confiabilidad y un  $R^2$  de 0,97.

En la Figura 6, generada en el software Design Expert 7.1 versión de prueba, se compara los valores de respuesta reales con los valores de respuesta previstos a través del modelo. Se

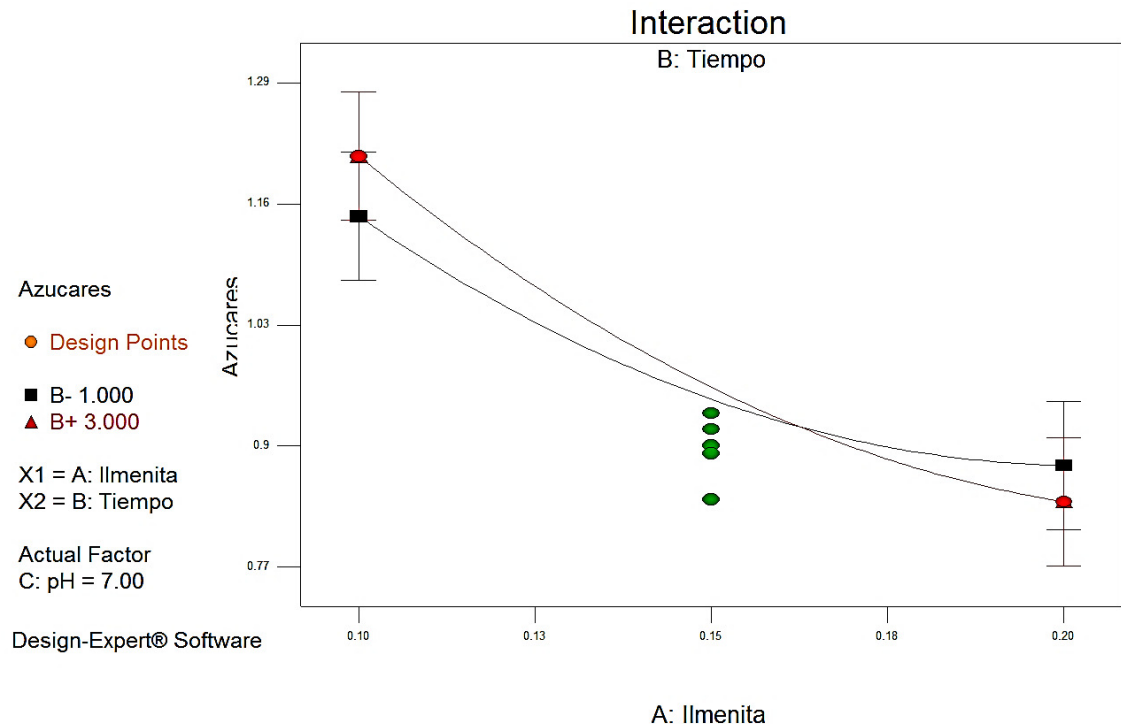
puede ver que solo las concentraciones de azúcares reductores entre el intervalo de 0,86 – 0,90 son difíciles de predecir a través del modelo; es necesario tener en cuenta que para estos casos existe un porcentaje de error de alrededor del 3%.

**Figura 6.** Comparación entre valores de respuesta reales y predichos a través del modelo hallado.



La figura 7 generada en el software Design Expert 7.1 versión de prueba, muestra la interacción entre las variables Tiempo, concentración de Ilmenita y la producción de azúcares reductores (manteniendo el pH constante en 7). La existencia de un punto de intersección de las dos líneas indica que hay una relación mutua e inversa entre la variable tiempo de irradiación y cantidad de Ilmenita, por lo tanto el efecto de un factor depende directamente del nivel del otro. En otras palabras, a medida que disminuye la concentración de ilmenita y el tiempo de irradiación aumenta, la concentración de azúcares reductores se ve favorecida gradualmente.

**Figura 7.** Interacción entre las variables tiempo, concentración de Ilmenita y la producción de azúcares reductores.

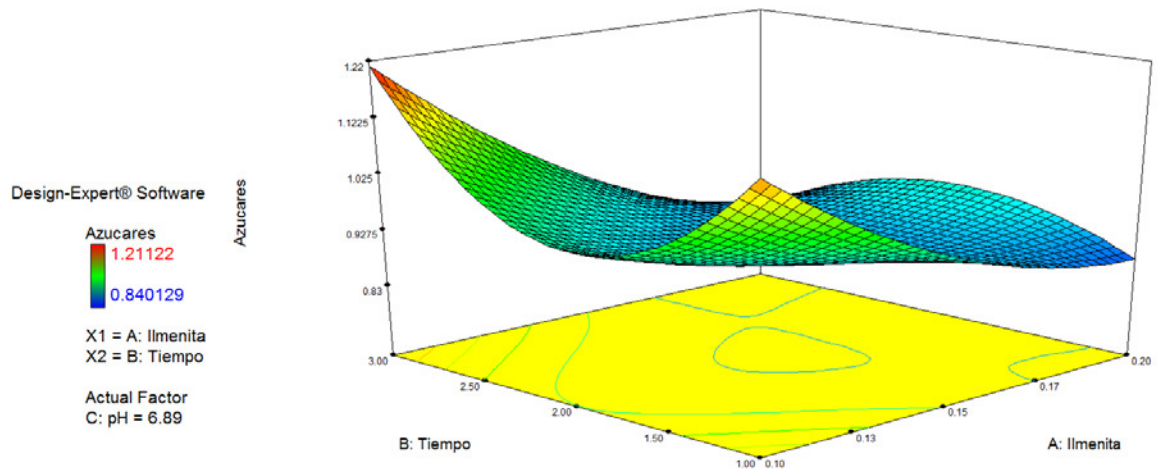


### 3.2.3 OPTIMIZACIÓN DE LA CANTIDAD DE AZÚCARES REDUCTORES OBTENIDOS

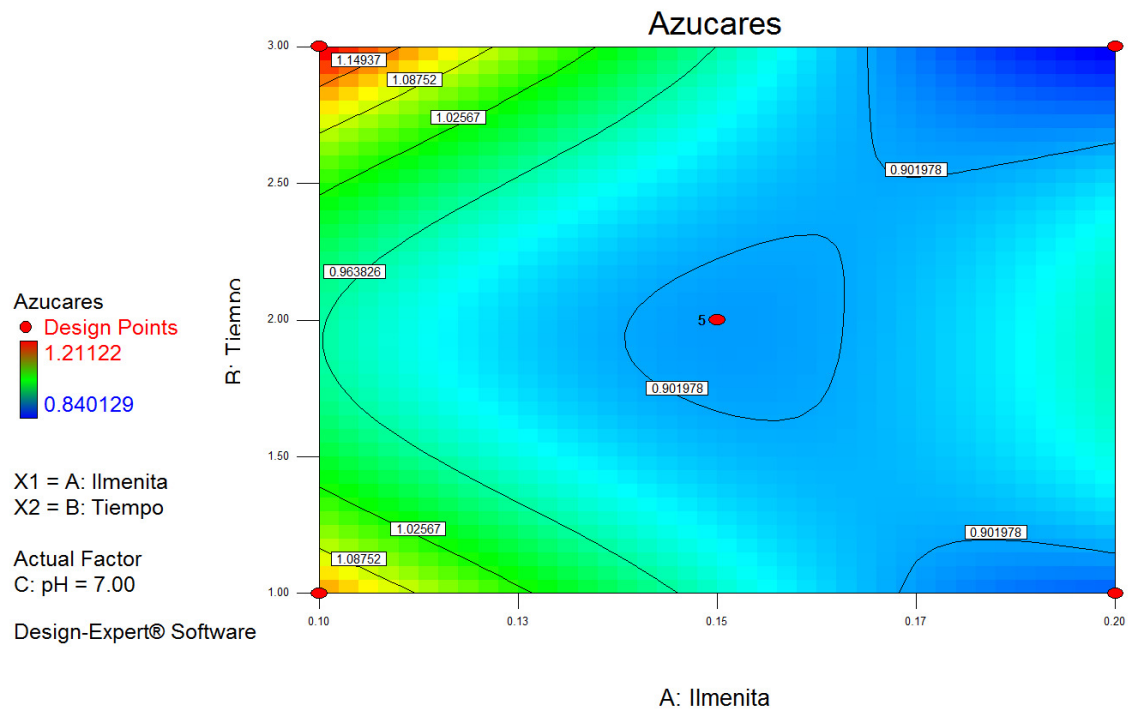
Las condiciones óptimas halladas después de la optimización con el software Design Expert 7.1 versión de prueba, fueron pH 6,89, tiempo de irradiación 3 horas y concentración de Ilmenita 0,1 (ver Figura 8 generada en el software Design Expert 7.1 versión de prueba). En la Figura 9, se puede ver la superficie de contorno con las condiciones óptimas encontradas para la producción de azúcares reductores, se encontraron dos zonas (Color Rojo) donde la producción de azúcares es la más alta (superiores a 1.087), en los dos casos es para bajas concentraciones de Ilmenita y tiempos de irradiación de 1 y 3 horas.



**Figura 8.** Superficie de Respuesta (MSR)



**Figura 9.** Superficie de contorno



La ecuación que modela el sistema de forma adecuada (confiabilidad del 95 %) es:

### ***Azúcares Reductores***

$$\begin{aligned} &= 0,8975 - 0,00593312 * \text{Ilmenita} + 0,00647249 * \text{Tiempo} - 0,01725998 \\ &* \text{pH} - 0,02588997 * \text{Ilmenita} * \text{pH} + 0,02642934 * \text{Ilmenita} * \text{pH} \\ &- 0,00323625 * \text{Tiempo} * \text{pH} + 0,06272923 * \text{Ilmenita}^2 + 0,05895361 \\ &* \text{Tiempo}^2 - 0,06564186 * \text{pH}^2 + 0,03074434 * \text{Ilmenita}^2 * \text{pH} - 0,15372168 \\ &* \text{Ilmenita} * \text{Tiempo}^2 \end{aligned}$$

Dónde:

$$0,1 \leq \text{Ilmenita} \leq 0,3$$

$$1 \leq \text{Tiempo de Irradiación} \leq 3$$

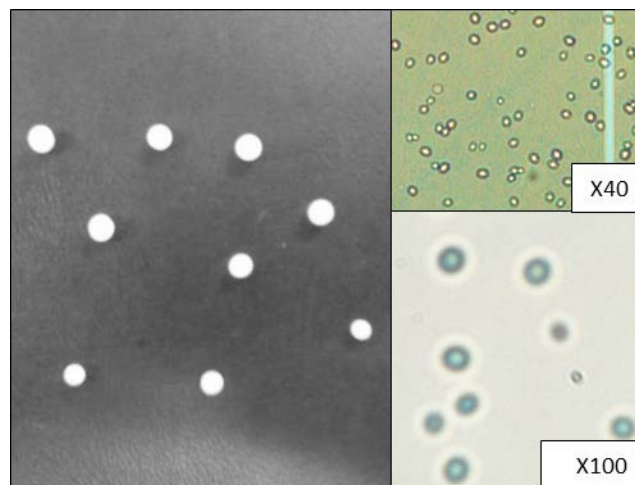
$$5 \leq \text{pH} \leq 9$$

## **3.3 EVALUACIÓN CINÉTICA DE LA PRODUCCIÓN DE ETANOL**

### **3.3.1 FERMENTACIÓN CON *Sacharomyces Cerevisiae***

Para llevar a cabo la fermentación de los azúcares reductores obtenidos después de la hidrólisis acida se inmovilizaron las células de *Sacharomyces Cerevisiae* en alginato de calcio y se realizó conteo celular en cámara de *Neubauer* en un *Nikon Digital Sight* (ver Figura 10).

**Figura 10.** *Sacharomyces Cerevisiae* empleadas en el proyecto



El medio de cultivo se preparó con 200 mL de muestra, 0,2 gramos de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y 0,2 de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . Además, se agregó en promedio a cada muestra 42 gramos de levadura inmovilizadas, es decir, alrededor de 437 esferas o  $4,42 \cdot 10^{10}$  células. Se dejó fermentar durante 30 horas en una cámara de incubación *Selecta Celmag-L* a 30 °C y 150 rpm (ver Figura 4), se tomaron muestras de 2 mL en diferentes tiempos (ver Tabla 10).

**Tabla 10.** Tiempos de muestreo durante la fermentación

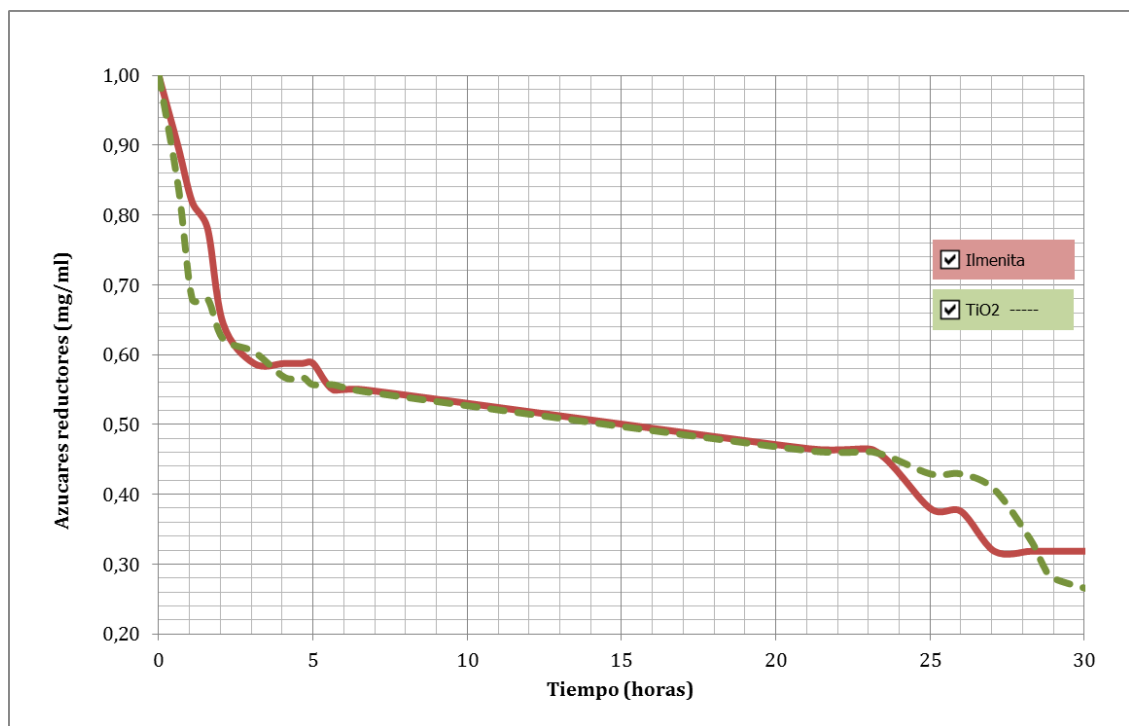
Muestra	Tiempo de Fermentación (h)
1	0
2	0,6
3	1,1
4	1,6
5	2,1
6	3,1
7	4,1
8	4,7
9	5,0
10	5,7
11	6,7
12	21,1
13	23,2
14	25,0
15	26,0
16	27,1
17	28,3
18	28,7
19	29,0
20	30,3

### 3.3.2 DISMINUCIÓN DE AZUCARES REDUCTORES Y PRODUCCIÓN DE ALCOHOL

Se midió la disminución de azúcares reductores a lo largo de la fermentación mediante el método de ácido dinitrosalísílico (DNS) con glucosa como estándar. En la Figura 11, se pueden ver los resultados obtenidos para las muestras con pretratamiento fotocatalítico con Ilmenita y con  $\text{TiO}_2$ .

Como se puede observar en la Figura 11, no se identifica una diferencia significativa en la disminución de azúcares reductores durante las primeras 27 horas de fermentación entre las muestras tratadas con Ilmenita y las muestras tratadas con  $\text{TiO}_2$ . Estos resultados podrían indicar que el dopaje natural de la Ilmenita le permite tener una actividad fotocatalítica muy similar a la del  $\text{TiO}_2$  en el pretratamiento de la *Luffa Cylíndrica*. Después de 30 horas de fermentación el porcentaje total de disminución de azúcares reductores en las muestras pre-tratadas con Ilmenita parece alcanzar su máximo de 68,1%, mientras que en las muestras pre-tratadas con  $\text{TiO}_2$  a este mismo tiempo ya se ha disminuido en un 75,9% la cantidad de azúcares reductores. Esta diferencia de 7,8% puede deberse a que la Ilmenita posee impurezas que podrían llegar a inhibir la fermentación.

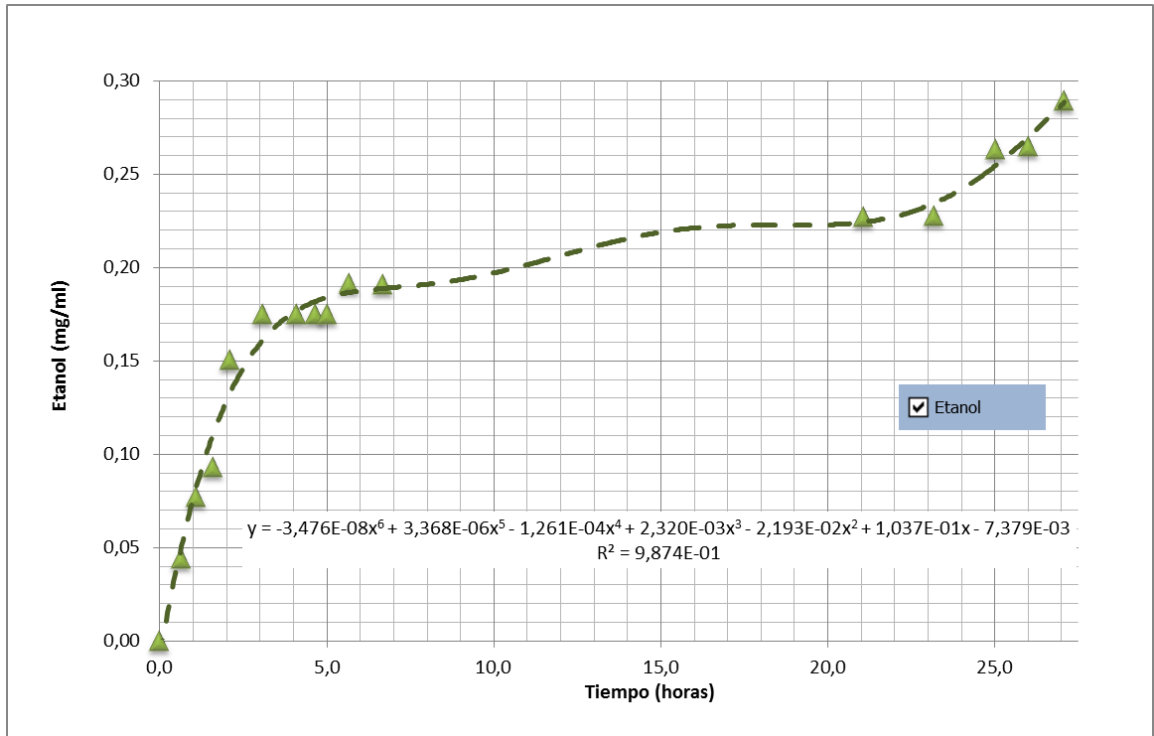
**Figura 11.** Consumo de azúcares reductores durante la fermentación en las muestras con pretratamiento fotocatalítico (Ilmenita y  $\text{TiO}_2$ ).



Por otra parte, por estequiometria se calculó la cantidad de alcohol teórico producido de acuerdo a la disminución de azúcares reductores para las muestras pre-tratadas con Ilmenita (ver Figura 12). Se puede ver que la cinética muestra un comportamiento característico de

una cinética de primer orden durante las primeras 20 horas. Pasado éste tiempo, se nota un aumento en la producción de alcohol de manera exponencial, lo cual puede estar relacionado con la posible existencia de inhibidores de la fermentación en la Ilmenita

**Figura 12.** Producción de alcohol en pretratamiento con Ilmenita



Con el fin de conocer la concentración de alcohol ([Etanol]) en un tiempo determinado ( $t$ ) se hizo regresión a un polinomio de sexto orden con ayuda del software Microsoft Excel 2010, obteniéndose la siguiente ecuación:

$$[Etanol]\left(\frac{mg}{ml}\right) \cong -3,476 * 10^{-8}t^6 + 3,368 * 10^{-6}t^5 - 1,261 * 10^{-4}t^4 + 2,320 * 10^{-3}t^3 - 2,193 * 10^{-2}t^2 + 1,037 * 10^{-1}t - 7,379 * 10^{-3}$$

Donde  $t$  está en horas y cumple que  $0 \leq t \leq 30$ . Con un  $R^2$  de 0,9874

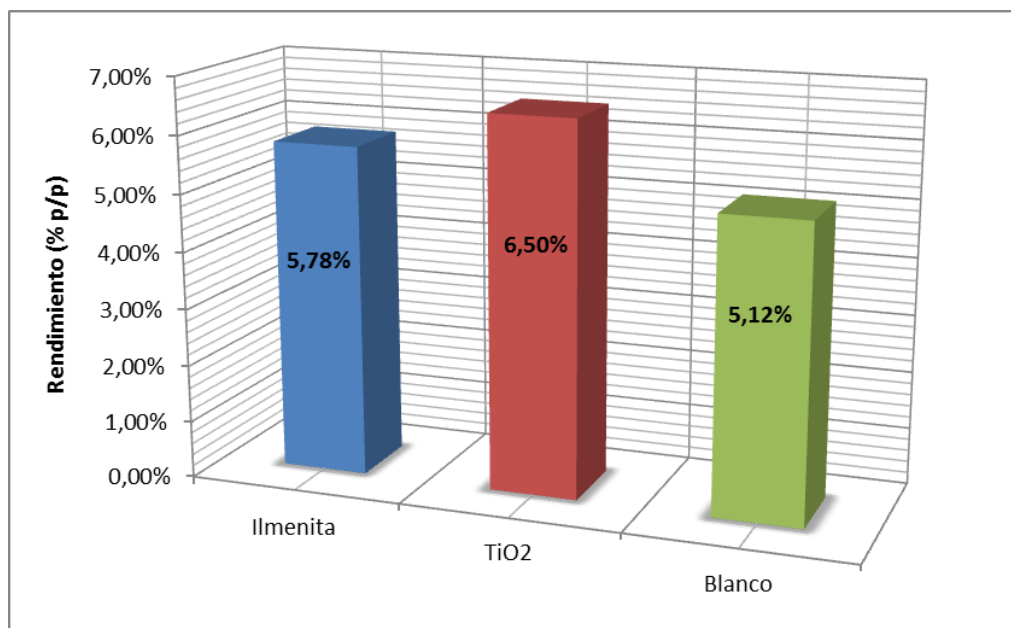
Al derivar la ecuación anterior es posible obtener modelo matemático aproximado de la velocidad de producción de alcohol a partir de *Luffa Cylíndrica* pre-tratada con Ilmenita ([Etanol]/dt):

$$\frac{[Etanol]}{dt} \cong -2,09 * 10^{-7}t^5 + 1,68 * 10^{-5}t^4 - 5,04 * 10^{-4}t^3 + 6,96 * 10^{-3}t^2 - 4,39 * 10^{-2}t + 0,104$$

Donde  $t$  está en horas y cumple que  $0 \leq t \leq 30$ .

En la figura 13, se observan los rendimientos de producción de alcohol (% p/p base seca) respecto a la *Luffa Cylíndrica*, la concentración final obtenida de etanol a partir de la muestra con pretratamiento fotocatalítico con Ilmenita fue de 0,289 mg/ml, lo cual es un 11,49 % más que el obtenido con la muestra que no tuvo pretratamiento fotocatalítico y 12,3 % menos que el obtenido con el pretratamiento con  $TiO_2$ . Yasuda y colaboradores reportaron un rendimiento (% p/p) de producción de alcohol a partir de *Napiiergrass* pre-tratado con  $TiO_2$  de 5,5 % (9).

**Figura 13.** Rendimiento de alcohol respecto a la *Luffa Cylíndrica* (% p/p base seca)



## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se evaluó el pretratamiento fotocatalítico con ilmenita como semiconductor bajo irradiación UV para la obtención de alcohol celulósico a partir de *Luffa Cylíndrica*. Se obtuvo un rendimiento de 5,78 % p/p base seca respecto a la cantidad de *Luffa Cylíndrica* inicial, lo cual es 11,49 % más que el obtenido con la muestra que no tuvo pretratamiento fotocatalítico y 12,3 % menos que el obtenido con el pretratamiento con TiO<sub>2</sub>.

Mediante caracterización física y química de la *Luffa Cylíndrica* se determinó que posee una humedad de 17,21% y 17,45 % de lignina. Además, contiene 54,4 % de celulosa, el cual es un valor alto en comparación con otros materiales lignocelulósicos usados regularmente en la producción de etanol por esta vía.

Se obtuvo un modelo de tercer orden que se ajusta a los resultados obtenidos con un 95 % de confiabilidad y un óptimo para producción de azúcares reductores de 1,211 mg/ml cuando el pH es 7, el tiempo de irradiación es de 3 horas y la cantidad de ilmenita es de 0,1 g/g de *Luffa Cylíndrica*.

Se evaluó la cinética de la producción de alcohol a partir de los azúcares reductores obtenidos en el pretratamiento fotocatalítico, se observó un comportamiento característico de una cinética de primer orden durante las primeras 20 horas. Pasado éste tiempo, se nota un aumento en la producción de alcohol de manera exponencial.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos se recomienda mejorar la preparación de la materia prima con procedimientos como hinchamiento del material (*Luffa Cylíndrica*), ya que facilitaría el proceso fotocatalítico. Además, se debería realizar un estudio de la producción de azúcares reductores en las regiones cercanas a los óptimos encontrados. Finalmente, realizar la caracterización de la Ilmenita para identificar posibles inhibidores de la fermentación.

## BIBLIOGRAFÍA

1. *Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel.* **BALAT, Mustafa y BALAT, Havva, OZ, Cahide.** 2009, Applied Energy 86 , págs. 2273–2282.
2. **CUE, Consorcio.** *Evaluación del ciclo de vida de la cadena de producción de biocombustibles en Colombia.* Medellín, Colombia : Ministerio de minas y energía , 2012.
3. *Modelo de equilibrio general computable para la producción de azúcar y bioetanol en Colombia.* **MANRIQUE, Luis Carlos, GUTIÉRREZ, Edgar y GONZÁLEZ, Gloria.** 28, Bogotá : Revista de ingeniería, Universidad de los Andes, 2008. 0121-4993.
4. **ACOSTA, Amylkar.** Fedebiocombustibles (Federación nacional de biocombustibles de Colombia). *El Etanol: Avances y Tropiezos.* [En línea] 2011. [Citado el: 21 de 09 de 2012.] <http://www.fedebiocombustibles.com>.
5. **QUINTERO, Quelbis y VILLAMIZAR, Henry.** Biocombustibles. *La remolacha forrajera como fuente azucarada para obtención de bioetanol .* [En línea] 2007. [Citado el: 21 de 09 de 2012.] <http://www.biocombustiblescolombia.com>.
6. *Cinética de la hidrólisis ácida de bagacillo de caña de azúcar.* **FERRER, J. R., y otros, y otros.** 1, Caracas : Revista Fac. Agron, 2002, Vol. 19.
7. *Biomass pretreatment: Fundamentals toward application.* **AGBOR, Valery, y otros, y otros.** 2011, Journal Biotechnology Advances 29 , págs. 675-685.
8. *Hemicelluloses for fuel ethanol: A review.* **GIRIO, F., y otros, y otros.** 4775–4800, Lisboa : Bioresource Technology, 2010, Vol. 101.
9. *The effect of TiO<sub>2</sub>-photocatalytic pretreatment on the biological production of ethanol from lignocellulose.* **YASUDA, Masahide, y otros, y otros.** 195–199 : 2011, 2011, Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry 220, págs. 195 - 199.
10. **AVELLA, Oscar René.** Etanol celulósico a partir de residuos agrícolas. *Instituto de estudios ambientales IDEA.* [En línea] 2009. [Citado el: 24 de 09 de 2012.] <http://www.idea.unal.edu.co>.



11. *Obtaining of Reducing Sugars from Kikuyu Grass.* **LÓPEZ, Andrés, ORTEGÓN, Gabriel y ROBLES, Fredy.** 13, Bogotá : AVANCES Investigación en Ingeniería, 2010. ISSN: 1794-4953.
12. *Luffa cylindrica as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose and cellulose nanocrystals.* **SIQUEIRA, Gilberto, BRAS, Julien y DUFRESNE, Alain.** 727 - 740, Rio de Janeiro : Peer reviewed article, 2010, Vol. 5 (2).
13. *El estropajo.* **VEGAS, Carolina.** Bogotá : Revista semana, 2006 , Vol. Junio 6.
14. **ÁVILA, Lina y DÍAZ, José Andrés.** Sondeo del mercadomundial del estropajo (luffa cilíndrica). Bogotá : Instituto de investigación de recursos biológicos- Alexander Von Humboldt, 2002. 17.
15. *Acid and enzyme hydrolysis to covert pretreated lignocellulosic materials into glucose for ethanol producction.* **EL-ZAWAWY, Waleed K., y otros, y otros.** 2011, Carbohydrate polymers, págs. 865-871.
16. *A techno-economy comparison between two technologies for bioetanol production from lignocelluloses.* **PICCOLO, C. y BEZZO, F.** 2009, Journal Biomass and bio-energy 33, págs. 478-481.
17. *Optimizing on-farm pretreatment of perennial grasses for fuel ethanol production.* **DIGMAN, Matthew F., y otros, y otros.** 2010, Bioresource Technology 101, págs. 5305 - 5314.
18. *A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge-gourds (Luffa cylindrica).* **TANOBEA, Valcineide, y otros, y otros.** 2005, Polymer Testing 24, págs. 474 - 482.
19. *Dye adsorption behavior of Luffa cylindrica fibers.* **DEMIR, H., y otros, y otros.** 2008, Journal of Hazardous Materials 153, págs. 389 - 394.
20. *Ethanol production from mahula (Madhuca latifolia L.) flowers with immobilized cells of Saccharomyces cerevisiae in Luffa cylindrica L. sponge discs.* **BEHERA, Shuvashish, MOHANTY, Rama y RAY, Ramesh.** 2011, Applied Energy 88, págs. 212 - 215.
21. *Ethanol from lignocellulosic biomass.* **ABRIL, Diana y ABRIL, Alejandro.** 177 - 190, s.l. : Cien. Inv. Agr., 2009, Vol. 36 (2).

22. *Bio-ethanol: Status, perspectives and challenges in Malaysia*. **SHENG, Chun, y otros, y otros**. 2010, Journal Bio-resource technology 101, págs. 4834 - 4841.
23. *Comparación de pretratamientos en residuos forestales para laproducción de bioetanol de segunda generación: Hidrólisis ácida y líquidos iónicos* . **CORTÍNEZ, Victoria A.** Santiago de Chile : Universidad de chile, 2010.
24. **HUMMBIRD, D., y otros, y otros**. *Process design and economics for biochemical conversion of lignocellulosic biomass to ethanol*. Golden, Colorado : National renewable energy laboratory (NREL), 2011. Technical report.
25. *Direct hydrogen production from cellulosic waste materials with a single-step dark fermentation process*. **MAGNUSSON, L., y otros, y otros**. 5398, s.l. : Hydrogen Energy, 2008, Vol. 33.
26. *Bioetanol de paja de trigo: estrategias de integración de las etapas del proceso*. **TOMÁS, Elia M.** Madrid : Universidad complutense, 2009. 978-84-693-4098- 1.
27. *Review: Continuous hydrolysis and fermentation for cellulosic ethanol production*. **BRETHAUER, Simone y WYMAN, Charles**. 2010, Journal Bio-resource technology 101, págs. 4862 – 4874.
28. *A review of the production of ethanol from softwood*. **GALBE, M. y ZACCHI, G.** 6, s.l. : Applied microbiology and biotechnology, 202, Vol. 59. 10.1007/s00253-002-1058-9.
29. *Optimization of metabolic pathways for bioconversion of lignocelluloses to ethanol through genetic engineering* . **CHEN, Jienan, y otros, y otros**. 2009, Journal Biotechnology Advances 27, págs. 593-598.
30. *Hemicelluloses for fuel ethanol: A review*. **GÍRIO, F., y otros, y otros**. 4775–4800, s.l. : Bioresource Technology, 2010, Vol. 101.
31. *TiO2 photocatalysis: Disign and applications*. **NAKATA, Kazuya y FUJISHIMA, Akira**. 169–189, s.l. : Journal of Photochemistry and Photobiology C, 202, Vol. 13.

32. **PORTELA, Raquel.** Eliminación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S en aire mediante TiO<sub>2</sub> soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A. Santiago de Compostela, España : Universidad de Santiago de Compostela (USC), 2008. págs. 19-21.
33. **NUDELMAN, Norma.** *Química sustentable.* Santa Fé : Ediciones UNL, 2004. págs. 182-184.
34. **SÁENZ, Hermann.** Ilmenita, mineral prometedor para purificar el agua. *Uniperiódico.* Diciembre 10 de 2011, 2011, 151.
35. *Mineralogical and textural constraints on mineral processing of the Koivusaarenneva ilmenite ore, Kalvia, western Finland.* **CHERNET, Tegin.** 153–165, Espoo, Finland : Int. J. Miner. Process, 1999, Vol. 57.
36. **Instituto colombiano de normas técnicas y certificación (ICONTEC).** *NTC 334: Método para determinar la humedad en pulpa, papel y cartón.* s.l. : ICONTEC, 2004.
37. —. NTC 697; Pulpas para papel. Método para determinar las celulosas Alfa, beta y gama. ICONTEC : s.n., 1973.
38. **LÓPEZ VÁSQUEZ, Andres Felipe.** *Obtención de alcohol celulósico a partir de Luffa Cylindrica.* FALTA.
39. *Oxidation of ethanol by chromium(VI). A kinetics experiment for freshmen.* **FINLAYSON, Muriel y DONALD, Lee.** 473, s.l. : Jurnal of chemical education , 1971, Vol. 48.
40. *Caracterización preliminar del estropajo "Luffa Cylindrica" como posible materia prima para la contrucción .* **NAVARRETE, Luisa, MARTÍNEZ, Deisy y DUARTE, Edwar.** Bogotá : Avances investigación en ingeniería , 2009, Vol. 11.
41. *Pretreatment of rice straw with ammonia and ionic liquid for lignocellulose conversion to fermentable sugars.* **NGUYEN, Tam-Anh, y otros, y otros.** 7432–7438, s.l. : Bioresource Technology, 2010, Vol. 101.
42. **ÁVILA, Lina y DÍAZ, Jose.** Sondeo del mercado mundial de estropajo (luffa Cylindrica). Bogotá : Instituto de Investigación de Recursos Biológicos Alexander von Humboldt, 2002. 17.

43. *Steam pretreatment and fermentation of the straw material "Paja Brava" using simultaneous saccharification and co-fermentation.* **CARRASCO, Cristhian, y otros, y otros.** 167-174, s.l. : Journal of Bioscience and Bioengineering, 2011, Vol. 111.
44. *Determination of optimal pre-treatment condition for ethanol production from olive - pruning debris by simultaneous saccharification and fermentation.* **CUEVAS, Manuel, y otros, y otros.** 2010, Journal Fuel 89, págs. 2891 - 2896.
45. *Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fue.* **BALAT, Mustafa y BALAT, Havva.** 2009, Applied Energy 86 , págs. 2273-2282.
46. **Colombia, Federación Nacional de Biocombustibles.** Alzas en Etanol y Biodiésel se debe a altos precios en materias primas. [En línea] <http://www.fedebiocombustibles.com/v2/nota-web-id-661.htm>.
47. *Synthesis and catalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photochemical oxidation of concentrated chlorophenols under direct solar radiation.* **BA-ABBAD, Muneer, y otros, y otros.** 2012, International Journal of electrochemical science, págs. 4871 - 4888 .

## ÍNDICE

- Absorbancia, 31  
Ácido, 19, 20, 23  
Adsorción, 16, 18, 24  
Alcohol, 13, 14  
Alimentación, 15  
Alimentos, 14  
Azúcares fermentables, 14, 19, 23  
Azúcares reductores, 27, 31  
Bagazo de caña, 15, 18  
Banda de conducción, 25  
Bases, 19  
Biocombustibles, 13  
Bioetanol, 13, 14, 18  
Biomasa, 14  
Cascarilla de arroz, 18  
Catalizadores, 20  
Celulosa, 18, 19, 22, 27  
Colombia, 16, 18  
Combustible, 13, 18  
Composición química, 16, 18  
Cristalización, 20  
Destilación, 24  
Dilución ácida, 14  
DNS, 31, 44  
Dureza, 32  
Electrón, 25  
Energía, 13, 18, 20, 21, 24, 26  
Enfriamiento con amoníaco, 14  
Enzimas, 22  
Espectrofotómetro, 31  
Estadístico, 30  
Estropajo. *Véase luffa cylíndrica*  
Etanol, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 23  
Experimentos aleatorios, 30  
Explosión con vapor, 16, 21  
Factores, 24  
Fermentación, 14, 19, 22  
Fisicoquímicos, 14  
Fluidos súper críticos, 14  
Fotocatálisis, 24  
Fotocatalizadores, 14, 24  
Fotogenerados. *Véase fotocatalisis*  
Fotones, 16  
Gasolina, 13  
Glucosa, 20, 31  
Hemicelulosa, 19  
Heterogéneos, 24  
Hidrólisis, 14, 19, 22  
Hueco, 24  
Humedad, 27, 34  
Ilmenita, 16, 26, 29  
Impactos, 13  
Intensidad de radiación, 24  
Levaduras, 23  
Lignina, 14, 19, 20, 27, 35  
Lignocelulosa, 19, 21  
Lignocelulósico, 14, 16, 19, 20, 21, 22, 27  
Longitud de onda, 29, 36  
*Luffa Cylíndrica*, 15, 18, 27, 32, 33, 34  
Luz UV, 29, 36  
Material lignocelulósico, 15  
Matriz, 19  
Microorganismos, 22  
Mineral, 26  
Moléculas, 25  
MSR, 29  
Oxidación, 25  
pH, 29, 30  
Pirolisis, 20  
Porosidad, 19  
Pretratamiento, 14, 19, 21, 27  
Pureza, 24  
Radicales, 25  
Residuos agrícolas, 15, 18  
Semiconductor, 16, 24  
Sólidos, 24  
Soluciones alcalinas, 14  
Substratos hidrolizables, 19  
Sustrato, 31  
Tiempo, 20  
Toxicidad, 22  
Transferencia de masa, 20