



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"

# UNIVERSIDAD DE SONORA

---

---

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
Y METALURGIA

**"MODELO HETEROGÉNEO DE LA HIDRÓLISIS ÁCIDA  
DE *Cenchrus ciliaris*."**

TESIS

Para obtener el Título de:

**INGENIERO QUÍMICO**

Presenta :

**Paula Laprada López**

Hermosillo, Sonora

Febrero de 2019

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos  
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## DEDICATORIA

*A mis padres por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida, por su incondicional apoyo perfectamente mantenido a través del tiempo.*

*Todo este trabajo ha sido posible gracias a ellos.*

## CONTENIDO

VOTOS APROBATORIOS .....	i
DEDICATORIA .....	ii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	v
ÍNDICE DE TABLAS .....	vi
RESUMEN .....	viii
<b>1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS .....</b>	<b>1</b>
1.1 Introducción .....	1
1.2 Objetivos .....	2
1.2.1 Objetivo General .....	2
1.2.2 Objetivos Específicos .....	2
<b>2. ANTECEDENTES .....</b>	<b>3</b>
2.1 Cenchrus Ciliaris .....	3
2.2 Hidrólisis con ácido diluido .....	5
2.3 Clasificación de las reacciones químicas. ....	6
2.4 Modelos Cinéticos .....	10
2.4.1 Modelo Cinético Integrado .....	10
2.4.2 Modelo Cinético Diferencial .....	10
2.4.3 Modelos Cinéticos Homogéneos .....	10
2.4.4 Modelos Cinéticos Heterogéneos .....	11
2.5 Relación entre velocidad de reacción ( $rH$ ) y grado de reacción ( $\alpha$ ) .....	13
<b>3. METODOLOGÍA .....</b>	<b>14</b>
3.1 Determinación del grado de reacción .....	14
3.2 Ajuste de los datos experimentales a los Modelos Cinéticos Heterogéneos Integrados .....	14
3.3 Ajuste de los datos experimentales al Modelo Cinético Heterogéneo Sigmoidal de Avrami-Erofeev .....	16

<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	19
<b>4.1 Cálculo de los grados de conversión de los datos experimentales</b> .....	19
<b>4.2 Aplicación de los modelos heterogéneos linealizados a los datos experimentales</b> .....	22
<b>4.3 Aplicación del modelo sigmoidal de Avrami-Erofeev a los datos experimentales</b> .....	26
<b>4.4 Análisis de resultados</b> .....	28
<b>4.4.1 Modelos Heterogéneos Linealizados</b> .....	28
<b>4.4.1.1 Modelo de Jander</b> .....	30
<b>4.4.1.2 Modelo de Ginstling-Brounshtein</b> .....	35
<b>4.4.1.3 Modelo de Cilindro de Núcleo Decreciente</b> .....	39
<b>4.5 Modelo Heterogéneo Sigmoidal de Avrami-Erofeev</b> .....	44
<b>4.6 Comparación de los cuatro modelos en la descripción de experimentos seleccionados</b> .....	48
<b>4.7 Modelo empírico de velocidad de hidrólisis ácida de <i>Cenchrus Ciliaris</i></b> ... 51	
<b>5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b> .....	52
<b>5.1 Conclusiones</b> .....	52
<b>5.2 Recomendaciones</b> .....	52
<b>APÉNDICE</b> .....	53
<b>A. Experimentos de Hidrólisis Ácida</b> .....	53
<b>B. Datos experimentales de la Hidrólisis Ácida</b> .....	54
<b>REFERENCIAS</b> .....	57

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Imagen del <i>Cenchrus ciliaris</i> [1] .....	3
Figura 2: Imagen tomada por el microscopio electrónico de barrido de las fracciones tamizadas: 0.16 mm .....	39
Figura 3: Ajuste de los Modelos Cinéticos Heterogéneos seleccionados para el experimento 3.....	49
Figura 4: Ajuste de los Modelos Cinéticos Heterogéneos seleccionados para el experimento 10.....	50

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Composición química (% de la materia seca) del forraje del zacate buffel común y nueve zacates nativos de noroeste de México [3]. .....	4
Tabla 2: Modelos Cinéticos Homogéneos .....	11
Tabla 3: Modelos Cinéticos Heterogéneos.....	12
Tabla 4: Modelos Cinéticos linealizados para el Ajuste de los Datos Experimentales .....	15
Tabla 5: Valores obtenidos del grado de conversión.....	20
Tabla 6: Valores de los coeficientes de correlación y de pendientes de los Modelos Heterogéneos linealizados .....	22
Tabla 7: Valores de los Coeficientes de Correlación y k del Modelo Integrado Sigmoidal de Avrami-Erofeev .....	27
Tabla 8: Valores de los coeficientes de correlación y pendientes de los Modelos Heterogéneos linealizados con mejor ajuste .....	28
Tabla 9: Valores de las pendientes y constantes del Modelo de Jander Linealizado .....	31
Tabla 10:Valores de las pendientes del Modelo de Ginstling-Brounshtein Linealizado .....	35
Tabla 11: Resultados del Modelo de Cilindro de Núcleo Decreciente.....	40

Tabla 12: Resultados del ajuste del Modelo Sigmoidal de Avrami-Erofeev .....	44
Tabla 13: Experimentos de Hidrólisis ácida utilizando 10 gramos de <i>Cenchrus ciliaris</i> en 1000 ml de solución ácida. ....	53
Tabla 14: Composición de los productos de Hidrólisis Ácida con respecto al tiempo de los 12 experimentos .....	54

## RESUMEN

Se realizó un estudio de los datos experimentales de hidrólisis ácida de *Cenchrus ciliaris* (zacate buffel). Tejidos de esta planta fueron sometidos a diferentes condiciones de proceso variando el tamaño de partícula, temperatura y concentración de ácido. En base a dichos datos se probaron modelos empíricos para describir el grado de conversión en función del tamaño de partícula, la concentración de ácido y la temperatura utilizada.

Los datos de grado de conversión obtenidos en base a la información experimental fueron analizados mediante los Modelos Cinéticos Heterogéneos de Jander, de Ginstling-Brounshtein, de Cilindro de Núcleo Decreciente y de Avrami-Erofeev, con el objetivo de determinar un modelo empírico que describiera la velocidad de reacción de la hidrólisis ácida ( $r_H$ ) en función del tamaño de partícula (<0.053 y 0.16 mm), concentración del ácido (0.05 y 0.15 M) y temperatura utilizada (120, 135 y 150°C), donde el modelo de Cilindro de Núcleo Decreciente fue el que tuvo mejor ajuste a los datos experimentales.

## 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

### 1.1 Introducción

En el trabajo de maestría desarrollado por Kareen Krizzan Encinas Soto titulado “Estudio cinético de la formación de xilosa por hidrólisis con ácido sulfúrico diluido de *Cenchrus ciliaris*” (2010) fue realizada una serie de experimentos que cubrió las temperaturas de 120, 135 y 150 grados centígrados, concentraciones de ácido sulfúrico de 0.05 y 0.15 M y tamaños de partícula menores a 0.053 mm y en el rango de 0.147 a 0.173 mm; utilizando en cada uno de ellos 10 gramos de *Cenchrus ciliaris* en 1000 mL de solución ácida. Como resultados de estos estudios fueron obtenidos datos de concentración de xilosa, glucosa, arabinosa y furfural en función del tiempo; de los cuales solo las concentraciones de xilosa fueron de interés en el trabajo citado.

Las concentraciones de los carbohidratos xilosa ( $C_5H_{10}O_5$ ), glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) y arabinosa ( $C_5H_{10}O_5$ ) provienen de la hidrólisis ácida de la hemicelulosa de *Cenchrus ciliaris*; el cual contiene 31.8% de hemicelulosa, 35.3% de celulosa y 8% de lignina en base seca. El furfural ( $C_5H_4O_2$ ) es obtenido por la degradación consecutiva de la xilosa en medio ácido y a altas temperaturas.

En los procesos de hidrólisis ácida de biomasa es deseable saber la velocidad de reacción de degradación de hemicelulosa ( $r_A$ ); si la hemicelulosa es eliminada, la fracción de celulosa –polímero de glucosa- es expuesta al medio para su subsecuente degradación. Con la información obtenida en el trabajo citado se propone obtener una correlación empírica de la forma:

$$r_H = f(\alpha, \varphi, H^+, T) \quad (1)$$

Donde la velocidad de reacción de hidrólisis de la Hemicelulosa ( $r_H$ ) será función de la concentración de ácido ( $\alpha$ ), el tamaño de partícula ( $\phi$ ), la temperatura (T) y el tiempo ( $\theta$ ).

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo General**

Determinar el modelo empírico que describe los datos experimentales de la hidrólisis ácida de hemicelulosa de *Cenchrus ciliaris* en función la concentración de ácido, el tamaño de partícula, la temperatura y el tiempo.

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

1. Calcular el grado de conversión
2. Probar diferentes modelos empíricos
3. Evaluar las constantes de los modelos empíricos por regresión no lineal
4. Seleccionar el modelo empírico de hidrólisis ácida que describa adecuadamente los datos experimentales.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 *Cenchrus Ciliaris*

El zacate buffel común (*Cenchrus ciliaris* L) es originario de África y fue introducido a México en los años 50. En el norte su distribución es muy amplia, al grado de considerarlo como una planta nativa de estas regiones, además soporta periodos largos de sequía y ha probado tener una calidad nutricional por encima o comparable al promedio de los zacates de clima cálido. Sin embargo, una de las limitantes del zacate buffel común es que no es muy resistente al frío, lo cual es restrictivo para la producción de forraje de buena calidad nutritiva en los agostaderos del norte de México a finales del otoño e invierno [3]. En la Figura 1 se muestra una imagen del zacate *Cenchrus ciliaris* [1].

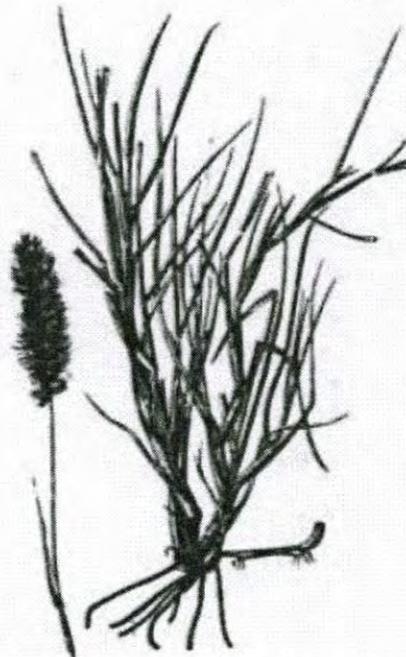


Figura 1: Imagen del *Cenchrus ciliaris* [1]

En la tabla 1 se observa la composición química del *Cenchrus ciliaris*, el cual está integrado por un 35.3% en materia seca de celulosa, un 31.8% de hemicelulosa y 8% en materia seca de lignina.

Tabla 1: Composición química (% de la materia seca) del forraje del zacate buffel común y nueve zacates nativos de noroeste de México [3].

Zacates	MO	PC	FDN	CEL	HEM	LIG	CI
<i>Aristida spp</i>	92.6	5.8	88.2	27.9	40.8	9.1	10.4
<i>B. gracilis</i>	87.6	9.2	89.6	30.3	46.5	8.0	4.9
<i>C. ciliaris</i>	88.4	10.0	74.4	35.3	31.8	5.3	2.1
<i>C. insertus</i>	85.8	9.5	72.8	24.4	34.1	8.3	6.1
<i>Ch. ciliata</i>	89.4	8.3	77.5	23.5	39.4	8.1	6.5
<i>D. californica</i>	89.2	13.2	74.9	25.7	35.5	8.3	5.5
<i>H. belangeri</i>	87.6	6.5	80.7	27.9	37.0	7.1	8.7
<i>P. hallii</i>	89.4	9.3	68.0	25.3	31.3	7.5	3.9
<i>S. macrostachya</i>	89.7	9.4	79.1	30.9	35.1	9.2	3.9
<i>T. miticus</i>	92.3	5.5	79.0	38.7	27.0	10.1	3.3
<b>Media</b>	89.2	8.7	79.1	29.0	36.5	8.1	5.5
<b>Error estándar</b>	0.4	0.2	1.8	1.1	1.7	0.9	0.8
<b>Probabilidad</b>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
MO= Materia orgánica; PC= Proteína cruda; FDN= Fibra detergente neutro; CEL= Celulosa; HEM= Hemicelulosa; LIG= Lignina detergente ácido; CI= Cenizas insolubles en ácido							

## 2.2 Hidrólisis con ácido diluido

Esta hidrólisis es de las tecnologías más antiguas para convertir biomasa lignocelulósica en bioetanol [4]. En la hidrólisis ácida diluida, la fracción de hemicelulosa es despolimerizada a menor temperatura que la fracción celulósica. El ácido sulfúrico diluido se mezcla con biomasa para hidrolizar la hemicelulosa a xilosa y otros azúcares [5].

El ácido diluido implica una solución de alrededor de 1% la concentración de ácido sulfúrico en un reactor de flujo continuo a alta temperatura (alrededor de 215°C) [4]. La mayoría de los procesos de ácido diluido se limitan a una eficiencia de recuperación de azúcar de alrededor del 50% [6]. El principal desafío para los procesos de hidrólisis ácida diluida es como aumentar la producción de glucosa superior a 70% en un proceso económicamente viable, manteniendo una alta tasa de hidrólisis de celulosa y minimizar la descomposición de la glucosa. Reactores de percolación se han utilizado en la mayoría de los procesos de azúcar de madera [7]. Los ácidos fuertes pueden reducir la región cristalina, pero degradan la glucosa [8].

La hidrólisis ácida diluida se produce en dos etapas para tomar ventaja de las diferencias entre la hemicelulosa y la celulosa. La primera etapa se realiza a baja temperatura para maximizar el rendimiento de la hemicelulosa y la segunda etapa de mayor temperatura, esta optimizada para la hidrólisis de la porción de celulosa de la materia prima [9]. La primera etapa se realiza en las condiciones moderadas del proceso para recuperar los azúcares de 5 carbonos, mientras que la segunda etapa se realiza en condiciones más difíciles para recuperar los azúcares, 6 carbonos [10,11].

En la actualidad se han encontrado diversos trabajos acerca del pretratamiento con diferentes tipos de materiales mediante la hidrólisis ácida diluida por lo que la investigación de Encinas Soto se enfocó en emplear este tipo de pretratamiento, ya que la eliminación de hemicelulosa mediante la adición con ácido sulfúrico diluido

esta entre las opciones más prometedoras comparando con otros pretratamientos [12].

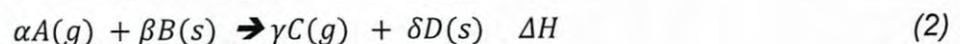
La hidrólisis con ácido sulfúrico diluido ha sido uno de los pretratamientos más usados para diferentes especies de biomasa. Algunos materiales lignocelulósicos en los que se ha utilizado hidrólisis con concentraciones de ácido sulfúrico de 0.025, 0.05 y 0.01 M han sido paja de trigo, residuos de maíz, y en maderas como álamo, roble rojo del sur, álamo temblón, bálsamo, tilo, arce rojo [13].

### 2.3 Clasificación de las reacciones químicas.

El estudio de las reacciones químicas es de suma importancia tanto como a nivel laboratorio como a nivel industrial, ya que estas representan el proceso mediante el cual se lleva a cabo la transformación de uno o varios compuestos en otros. Existen diversos tipos de clasificaciones, pero las más importantes son presentadas a continuación, con ayuda de una reacción genérica.

En general la mayoría de las reacciones, pese a escribirse con una simple ecuación estequiométrica no transcurren en una sola etapa, sino que en realidad son el resultado de una serie de reacciones denominadas reacciones elementales que conforman el denominado mecanismo de reacción.

Se tiene la siguiente reacción general:



En donde:

- A y B son reactantes
- C y D son productos

- $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$  son coeficientes estequiométricos
- $\Delta H$  es la entalpía de la reacción
- (g) y (s) indican estado de agregación de reactantes y productos
- $\rightarrow$  indica reacción irreversible

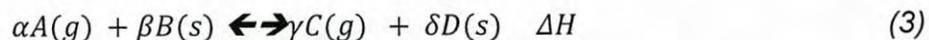
Dicha reacción genérica se puede clasificar según:

Según el sentido de la reacción:

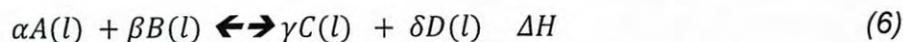
#### I. Reacción reversible

Es aquella donde la reacción ocurre en ambos sentidos ( $\leftrightarrow$ ). Generalmente se lleva a cabo en un sistema cerrado, entonces los productos que se forman interactúan entre sí para reaccionar en sentido inverso ( $\leftarrow$ ) y regenerar los productos. Luego de cierto tiempo, la velocidad de reacción directa ( $\rightarrow$ ) e inversa ( $\leftarrow$ ) se igualan, estableciéndose entonces el equilibrio químico.

##### Reacción Reversible Heterogénea



##### Reacción Reversible Homogénea



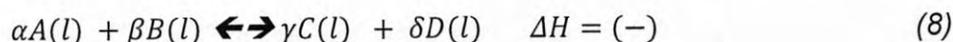
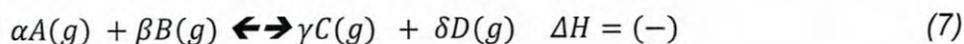
## II. Reacción Irreversible

Ocurren en un solo sentido ( $\rightarrow$ ) hasta que la reacción sea completa, es decir hasta que se agote uno o todos los reactantes. Generalmente ocurren cuando se forman precipitados, se liberan gases en recipientes abiertos o se forman productos muy estables que no reaccionan para formar las sustancias iniciales o reactantes.

Según la energía calorífica involucrada:

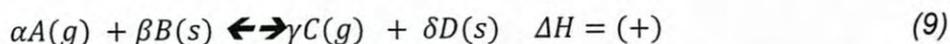
## III. Reacción Exotérmica

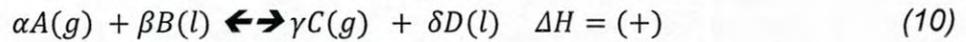
Es aquella reacción química que libera energía calorífica hacia el medio que lo rodea conforme transcurre, por lo tanto, aumenta la temperatura de los alrededores del sistema donde ocurre la reacción.



## IV. Reacción Endotérmica

Es aquella reacción que absorbe energía conforme se lleva a cabo. Son reacciones que no ocurren naturalmente a condiciones ambientales, por lo tanto, no son espontáneas. En este grupo se encuentran las reacciones de descomposición térmica o pirolisis.

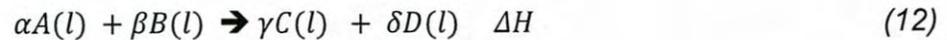
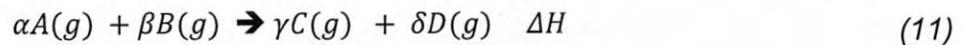




Según el estado de agregación de los reactantes:

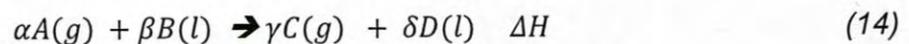
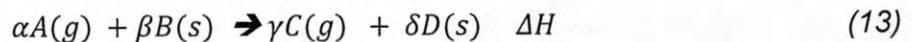
#### V. Reacción Homogénea

Son aquellas que tienen lugar en una sola fase, es decir fase gaseosa o en fase líquida.



#### VI. Reacción Heterogénea

Se producen en más de una fase. El tipo de reacción más común tiene una rapidez que depende del área de la superficie expuesta a la mezcla de reacción. Esta superficie puede ser la pared interna del recipiente de reacción o la de un catalizador sólido. Si la reacción es homogénea la rapidez de reacción no se ve afectada por el área de superficie expuesta a la mezcla de reacción.



## **2.4 Modelos Cinéticos**

Son funciones que relacionan el cambio de las concentraciones de reactantes o el grado de reacción con el tiempo los modelos cinéticos pueden ser usados en su forma integrada o diferencial.

### **2.4.1 Modelo Cinético Integrado**

Este modelo corresponde a la integración del modelo diferencial desde un tiempo cero hasta un tiempo  $t$  y desde una concentración o grado de reacción inicial hasta uno final. Al realizar la integración, se obtiene una expresión para la concentración o grado de reacción; posteriormente esta expresión se puede linealizar. Al linealizar la expresión para la concentración o grado de reacción se obtiene que la variable independiente es el tiempo, se obtiene la variable dependiente y la pendiente; la cual está relacionada con la constante de velocidad de reacción.

### **2.4.2 Modelo Cinético Diferencial**

Todos los modelos cinéticos integrados tienen su forma diferencial. Existen modelos que representan el cambio de concentración de reactivo, grado de reacción o conversión fraccional respecto al tiempo en función de una constante y funciones algebraicas de concentración o grado de reacción que no tienen integral analítica. Cuando se desea usar estos modelos para describir resultados experimentales es necesario resolverlos para algún método numérico como el método de Euler o el método de Runge Kutta de cuarto orden.

### **2.4.3 Modelos Cinéticos Homogéneos**

Los modelos cinéticos homogéneos describen a las reacciones más sencillas; algunos de los más comunes son mostrados en la Tabla 2 en su forma diferencial y en su forma integrada linealizada.

Tabla 2: Modelos Cinéticos Homogéneos

Orden	Forma diferencial	Forma Integral
Cero	$\frac{dC_A}{dt} = -k$	$C_A = C_{A0} - kt$
Primer	$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A$	$\ln(C_A) = -kt + \ln(C_{A0})$
Segundo concentraciones iguales	$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^2$	$\frac{1}{C_A} = kt + \frac{1}{C_{A0}}$
Segundo concentraciones diferentes	$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A C_B$	$\frac{\ln(C_{B0}(1-f))}{C_{A0} - C_{B0}} - \frac{\ln(C_{B0} - C_{A0}f)}{C_{A0} - C_{B0}} = kt$
Orden superior	$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^n$	$\frac{C_A^{n+1}}{n+1} = kt + \frac{C_{A0}^{n+1}}{n+1}$

#### 2.4.4 Modelos Cinéticos Heterogéneos

Los modelos cinéticos heterogéneos describen a las reacciones más complejas; en las cuales reactantes y productos están en diferentes estados de agregación. Algunos de los más comunes en términos del grado de reacción son mostrados en la Tabla 3 en su forma diferencial o en su forma integrada linealizada cuando es posible.

Tabla 3: Modelos Cinéticos Heterogéneos

Orden	Forma diferencial $\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha)$ , donde $f(\alpha)$ es:	Forma Integral
Ley exponencial*	$\alpha$	$\ln(\alpha) = kt + \ln(\alpha_0)$
De segundo orden*	$(1-\alpha)^2$	$\frac{1}{1-\alpha} = kt + \frac{1}{1-\alpha_0}$
De tercer orden*	$(1-\alpha)^3$	$\frac{1}{(1-\alpha)^2} = 2kt + \frac{1}{(1-\alpha_0)^2}$
Cilindro de núcleo decreciente*	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$(1-\alpha)^{0.5} = -kt + (1-\alpha_0)^{0.5}$
Esfera de núcleo decreciente*	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$(1-\alpha)^{1/3} = -kt + (1-\alpha_0)^{1/3}$
Difusión bidimensional*	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha = kt + (1-\alpha_0)\ln(1-\alpha_0) - \alpha_0$
Difusión tridimensional*	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$\ln\left (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}+1\right  = \left(\frac{k}{2}\right)t + \ln\left (1-\alpha_0)^{\frac{1}{3}}+1\right $
Modelo de Zhuralev, Lesokin y Tempelman**	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{4/3}\left\{\left[\frac{1}{(1-\alpha)^{1/3}}\right]-1\right\}^{-1}$	$\frac{2(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}+1}{(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}} = kt + \frac{2(1-\alpha_0)^{\frac{1}{3}}+1}{(1-\alpha_0)^{\frac{2}{3}}}$
Modelo de Jander**	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^{-1}$	$\left((1-\alpha)^{\frac{1}{3}}+1\right)^2 = -kt + \left((1-\alpha_0)^{\frac{1}{3}}+1\right)^2$
Modelo de Ginstling-Brounshtein**	$\frac{3}{2}\left[(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}-1\right]^{-1}$	$(1-\alpha)^{4/3} + \frac{4\alpha}{3} = 2kt + (1-\alpha_0)^{4/3} + \frac{4\alpha_0}{3}$
Modelo sigmoidal de Avrami-Erofeev*	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	No tiene solución analítica, es necesario solución numérica
Modelo sigmoidal de Avrami-Erofeev	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	No tiene solución analítica, es necesario solución numérica

## 2.5 Relación entre velocidad de reacción ( $r_H$ ) y grado de reacción ( $\alpha$ )

La velocidad de hidrólisis de hemicelulosa se define como el cambio de la cantidad de hemicelulosa respecto al tiempo.

$$r_H = -\frac{dC_H}{dt} \quad (15)$$

El grado de reacción se define como la cantidad de moles de hemicelulosa reaccionada entre la cantidad de moles de hemicelulosa inicial

$$\alpha = \frac{H_{reaccionada}}{H_0} \quad (16)$$

La hemicelulosa reaccionada es igual a la hemicelulosa inicial menos la hemicelulosa presente en un cierto instante

$$\frac{H_{reaccionada}}{H_0} = \frac{H_0 - H}{H_0} = \alpha \quad (17)$$

Aplicando algebra

$$H_0 - H = \alpha H_0 \quad (18)$$

Diferenciando

$$-dH = H_0 d\alpha \quad (19)$$

Dividiendo la ecuación (19) que muestra el diferencial de moles de hemicelulosa entre el volumen y entre el diferencial de tiempo, se obtiene la relación entre la velocidad de hidrólisis de hemicelulosa y el grado de reacción.

$$r_H = -\frac{dC_H}{dt} = C_{H0} \frac{d\alpha}{dt} \quad (20)$$

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1 Determinación del grado de reacción

El cálculo del grado de reacción fue en base a 10 gramos de *Cenchrus ciliaris* el cual tiene 31.2% en peso. La fórmula empírica de la hemicelulosa determinada por Encinas Soto es de 16 unidades de glucosa, 42 de xilosa y 23 de arabinosa. El peso molecular empírico es de 11194.21 g/mol. De acuerdo con la información anterior en 10 gramos de *Cenchrus ciliaris* están  $2.84075 \times 10^{-4}$  mol de hemicelulosa. La cantidad de hemicelulosa reaccionada fue obtenida sumando la producción de xilosa y la producción de furfural dividido entre 42. El grado de reacción se obtuvo dividiendo la hemicelulosa reaccionada obtenida entre la cantidad de hemicelulosa contenida en 10 gramos de *Cenchrus ciliaris* ( $2.84075 \times 10^{-4}$  mol). Dicho procedimiento fue aplicado de la misma manera para todos los experimentos estudiados.

#### 3.2 Ajuste de los datos experimentales a los Modelos Cinéticos Heterogéneos Integrados

La relación entre la velocidad de reacción de hidrólisis de hemicelulosa y el grado de reacción fue establecido en la sección 2.5 mediante la siguiente ecuación:

$$r_H = C_{H_0} \frac{d\alpha}{dt} \quad (21)$$

El cambio del grado de reacción respecto al tiempo es:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (22)$$

Donde  $t$  es tiempo,  $\alpha$  el grado de reacción,  $k$  es la constante de velocidad en unidades de tiempo a las menos uno y  $f(\alpha)$  una expresión que depende del grado de conversión. En la tabla 3 se presentan los diferentes modelos cinéticos probados para el ajuste de los datos experimentales a utilizar. En la tabla 4 se presenta la linealización de los modelos de la tabla 3 mostrando las cantidades que representan la variable independiente, la dependiente y la relación que guarda la pendiente con la constante de velocidad.

Tabla 4: Modelos Cinéticos linealizados para el Ajuste de los Datos Experimentales

Nombre	Variable independiente	Variable dependiente	Pendiente
Ley exponencial*	$t$	$\ln(\alpha)$	$k$
De segundo orden*	$t$	$\frac{1}{(1-\alpha)}$	$k$
De tercer orden*	$t$	$\frac{1}{(1-\alpha)^2}$	$2k$
Cilindro de núcleo decreciente*	$t$	$(1-\alpha)^{0.5}$	$-k$
Esfera de núcleo decreciente*	$t$	$(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$	$-k$
Difusión bidimensional*	$t$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$	$k$
Difusión tridimensional*	$t$	$\ln\left (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} + 1\right $	$\frac{k}{2}$
Modelo de Zhuralev, Lesokin y Tempelman**	$t$	$\frac{2(1-\alpha)^{\frac{1}{3}} + 1}{(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}}$	$k$
Modelo de Jander**	$t$	$\left((1-\alpha)^{\frac{1}{3}} + 1\right)^2$	$-k$
Modelo de Ginstling-Brounshtein**	$t$	$(1-\alpha)^{4/3} + \frac{4\alpha}{3}$	$2k$

### 3.3 Ajuste de los datos experimentales al Modelo Cinético Heterogéneo Sigmoidal de Avrami-Erofeev

Para la descripción del cambio del grado de reacción respecto al tiempo fue utilizado el Modelo sigmoidal de Avrami-Erofeev; el cual está representado por la ecuación 21, con:

$$f(\alpha) = 4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{\frac{3}{4}} \quad (23)$$

Para la solución de este modelo se requiere una solución numérica, en este caso el método utilizado fue el de Runge-Kutta de cuarto orden con incrementos de 0.005 minutos.

Con la solución numérica fue posible predecir el grado de conversión  $\alpha$ . El método indica que el error total acumulado es proporcional a  $h^4$ , de manera que la reducción del tamaño de paso por un factor de  $\frac{1}{10}$  da lugar a cuatro dígitos más de exactitud, y, por tanto, a un mayor grado de precisión.

Los métodos de Runge-Kutta (RK) logran la exactitud del procedimiento de la serie de Taylor sin necesitar el cálculo de derivadas de orden superior. Existen muchas variantes, pero todas tienen la forma generalizada de la ecuación:

$$y_{i+1} = y_i + \gamma(x_i, y_i, h)h \quad (24)$$

Donde  $\gamma(x_i, y_i, h)$  se conoce como *función incremento*, la cual puede interpretarse como una pendiente representativa en el intervalo. La función incremento se escribe en forma general como:

$$\gamma = a_1k_1 + a_2k_2 + \dots + a_nk_n \quad (25)$$

Donde las  $a$  son constantes y las  $k$  son:

$$k_1 = f(x_i, y_i) \quad (26)$$

$$k_2 = f(x_i + p_1 h, y_i + q_{11} k_1 h) \quad (27)$$

$$k_3 = f(x_i + p_2 h, y_i + q_{21} k_1 h + q_{22} k_2 h) \quad (28)$$

$$k_n = f(x_i + p_{n-1} h, y_i + q_{n-1,1} k_1 h + q_{n-1,2} k_2 h + \dots + q_{n-1,n-1} k_{n-1} h) \quad (29)$$

Donde las  $p$  y las  $q$  son constantes. Las  $k$  son relaciones de recurrencias, es decir,  $k_1$ , aparece en la ecuación  $k_2$ , la cual aparece en la ecuación  $k_3$ , etcétera. Como cada  $k$  es una evaluación funcional, esta recurrencia vuelve eficientes a los métodos RK para cálculos en computadora. Como se mencionó anteriormente el método de Runge-Kutta utilizado fue el de cuarto orden. En este caso se utilizó la versión más comúnmente usada la cual se denomina *método clásico de RK de cuarto orden*.

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)h \quad (30)$$

Donde:

$$k_1 = f(x_i, y_i) \quad (31)$$

$$k_2 = f\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_1 h\right) \quad (32)$$

$$k_3 = f\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_2 h\right) \quad (33)$$

$$k_4 = f(x_i + h, y_i + k_3 h) \quad (34)$$

A partir de los datos obtenidos se calcularon los valores del grado de reacción ( $\alpha$ ) para cada uno de los experimentos.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Cálculo de los grados de conversión de los datos experimentales

Los distintos grupos de experimentos fueron analizados y clasificados según su tamaño de partícula, concentración de ácido y temperatura, esto con la finalidad de calcular los grados de reacción para cada uno, en la tabla 5 se muestran los resultados para cada uno de los grupos mencionados a continuación.

El primer grupo está conformado por los experimentos 1, 5 y 9, en los cuales se utilizó el tamaño de partícula 0.147-0.173 mm y una concentración de ácido de 0.05 M bajo las temperaturas de 120, 135 y 150°C. El segundo grupo está conformado por los experimentos 2, 6 y 10, en los cuales se utilizó el tamaño de partícula <0.053 mm y una concentración de ácido de 0.05 M bajo las temperaturas de 120, 135 y 150°C. El tercer grupo está conformado por los experimentos 3, 7 y 11, en los cuales se utilizó el tamaño de partícula 0.147-0.173 mm y una concentración de ácido de 0.15 M bajo las temperaturas de 120, 135 y 150°C. El cuarto y último grupo está conformado por los experimentos 4, 8 y 12, en los cuales se utilizó el tamaño de partícula <0.053 mm y una concentración de ácido de 0.15 M bajo las temperaturas de 120, 135 y 150°C.

Dentro de los grupos de experimentos se puede observar el comportamiento de los datos conforme los parámetros cambian, para el caso de los experimentos en donde el tamaño de partícula fue el más pequeño y las condiciones de temperatura y concentración de ácido fueron las más agresivas se puede observar como el grado de reacción aumenta bruscamente, obteniéndose valores del grado reacción muy por encima de la unidad, como ejemplo este es el caso del experimento 11.

Tabla 5: Valores obtenidos del grado de conversión

	Experimento 1	Experimento 5	Experimento 9
Tiempo (min)	$\alpha$ ( $\varphi$ de 0.147-0.173 mm y H <sup>+</sup> de 0.05 M)		
	<b>120°C</b>	<b>135°C</b>	<b>150°C</b>
0	0	0.0493	0.3888
10	0.0269	0.4318	0.8643
20	0.1307	0.6717	1.039
30	0.2789	0.8123	1.014
40	0.3933	0.8409	1.094
50	0.4831	0.8977	0.9948
60	0.4771	0.9204	0.9211

	Experimento 2	Experimento 6	Experimento 10
Tiempo (min)	$\alpha$ ( $\varphi$ de <0.053 mm y H <sup>+</sup> de 0.05 M)		
	<b>120°C</b>	<b>135°C</b>	<b>150°C</b>
0	0.0211	0.5279	0.5726
10	0.0781	0.8151	0.9683
20	0.1899	0.8360	0.9063
30	0.3339	0.9794	1.009
40	0.4589	1.017	0.9931
50	0.5384	0.9244	1.034
60	0.6099	0.8817	0.9856

	Experimento 3	Experimento 7	Experimento 11
Tiempo (min)	$\alpha$ ( $\varphi$ de 0.147-0.173 mm y H <sup>+</sup> de 0.15 M)		
	<b>120°C</b>	<b>135°C</b>	<b>150°C</b>
0	0.1997	0.0813	0.3025
10	0.4052	0.3051	0.5112
20	0.6379	0.4543	0.7769
30	0.6933	0.6561	1.102
40	0.7795	0.7111	1.294
50	0.7791	0.8094	1.465
60	0.7643	0.8935	1.523

	Experimento 4	Experimento 8	Experimento 12
Tiempo (min)	$\alpha$ ( $\varphi$ de 0.147-0.173 mm y H <sup>+</sup> de 0.15 M)		
	<b>120°C</b>	<b>135°C</b>	<b>150°C</b>
0	0.0688	0.3888	0.645
10	0.2494	0.8643	0.9085
20	0.6058	1.039	0.9743
30	0.9301	1.015	1.081
40	0.8979	1.094	0.9923
50	0.8266	0.9948	1.051
60	0.8111	0.9211	0.9681

#### 4.2 Aplicación de los modelos heterogéneos linealizados a los datos experimentales

Se realizó el análisis de los datos experimentales con los Modelos Heterogéneos Linealizados, los cuales en su mayoría arrojaron coeficientes de correlación buenos, aproximados a la unidad.

La exactitud de cada ajuste se determinó a partir de la sumatoria de los valores de los coeficientes de correlación, ya que el valor de  $R^2$  debe ser igual a la unidad, por lo tanto, al ser 12 experimentos la sumatoria del modelo que mejor se aproximara al valor de 12 sería el que tiene mejor ajuste a los datos.

Los modelos que más exactos fueron, son los de Cilindro de Núcleo Decreciente, Modelo de Jander y Modelo de Ginstling-Brounshtein, los resultados obtenidos se muestran a continuación en la tabla 6.

Tabla 6: Valores de los coeficientes de correlación y de pendientes de los Modelos Heterogéneos linealizados

Experimento	Ley Exponencial	Segundo Orden	Tercer Orden
1	$R^2=0.0789$ $m=0.0532$	$R^2=0.9731$ $m=0.018$	$R^2=0.9631$ $m=0.0526$
2	$R^2=0.8623$ $m=0.0529$	$R^2=0.9777$ $m=0.0264$	$R^2=0.9515$ $m=0.0911$
3	$R^2=0.8524$ $m=0.0326$	$R^2=0.9863$ $m=0.0815$	$R^2=0.9528$ $m=0.4583$
4	$R^2=0.9534$ $m=0.0869$	$R^2=0.83$ $m=0.4094$	$R^2=0.7878$ $m=6.164$
5	$R^2=0.5846$ $m=0.0373$	$R^2=0.9767$ $m=0.1922$	$R^2=0.9045$ $m=2.449$
6	$R^2=0.8219$	$R^2=0.8186$	$R^2=0.8966$

	m=0.0145	m=1.403	m=88.57
7	R <sup>2</sup> =0.7738 m=0.0342	R <sup>2</sup> =0.9051 m=0.122	R <sup>2</sup> =0.7916 m=1.145
8	R <sup>2</sup> =0.6026 m=0.0298	R <sup>2</sup> =0.967 m=0.0885	R <sup>2</sup> =0.9432 m=0.6537
9	R <sup>2</sup> =0.7254 m=0.0306	R <sup>2</sup> =1 m=0.5736	R <sup>2</sup> =0.8428 m=140.6
10	R <sup>2</sup> =0.6475 m=0.0163	R <sup>2</sup> =0.2762 m=0.417	R <sup>2</sup> =0.7771 m=293.3
11	R <sup>2</sup> =0.9917 m=0.0429	R <sup>2</sup> =0.9451 m=0.15248	R <sup>2</sup> =0.8683 m=2.925
12	R <sup>2</sup> =0.8738 m=0.0161	R <sup>2</sup> =0.9529 m=1.807	R <sup>2</sup> =0.3304 m=18.31
$\sum R^2$	9.479	10.6	10.01

Experimento	Cilindro de Núcleo Decreciente	Esfera de Núcleo Decreciente	Difusión Bidimensional
1	R <sup>2</sup> =0.9518 m=-0.0057	R <sup>2</sup> = 0.9581 m=-0.0038	R <sup>2</sup> =0.9109 m=0.0027
2	R <sup>2</sup> =0.9889 m=-0.0065	R <sup>2</sup> =0.9881 m=-0.0046	R <sup>2</sup> =0.933 m=0.0042
3	R <sup>2</sup> =0.963 m=-0.0106	R <sup>2</sup> =0.9705 m=-0.0081	R <sup>2</sup> =0.9805 m=0.0108
4	R <sup>2</sup> =0.9397 m=-0.0234	R <sup>2</sup> =0.9153 m=-0.0186	R <sup>2</sup> =0.8384 m=0.0243
5	R <sup>2</sup> =0.9104 m=-0.0111	R <sup>2</sup> =0.9376 m=-0.009	R <sup>2</sup> =0.9441 m=0.0125
6	R <sup>2</sup> =0.9258 m=-0.0165	R <sup>2</sup> =0.9174 m=-0.0153	R <sup>2</sup> =0.9272 m=0.0221
7	R <sup>2</sup> =0.8619 m=-0.015	R <sup>2</sup> =0.9933 m=-0.0081	R <sup>2</sup> =0.975 m=0.0109
8	R <sup>2</sup> =0.8711 m=-0.0087	R <sup>2</sup> =0.8891 m=-0.0068	R <sup>2</sup> =0.9205 m=0.0092
9	R <sup>2</sup> =1 m=-0.0413	R <sup>2</sup> =0.8471 m=-0.0413	R <sup>2</sup> =1 m=0.0505
10	R <sup>2</sup> =0.4984 m=-0.0173	R <sup>2</sup> =0.7784 m=-0.0276	R <sup>2</sup> =0.4992 m=0.0237
11	R <sup>2</sup> =0.9795 m=-0.0181	R <sup>2</sup> =0.7689 m=-0.0424	R <sup>2</sup> =0.9401 m=0.0195
12	R <sup>2</sup> =0.9614 m=-0.0217	R <sup>2</sup> =0.8913 m=-0.0357	R <sup>2</sup> =0.9568 m=0.0301
$\sum R^2$	10.85	10.84	10.84

<b>Experimento</b>	<b>Difusión Tridimensional</b>	<b>Modelo de Zhuralev, Lesokin y Tempelman</b>	<b>Modelo de Jander</b>	<b>Modelo de Ginstling-Brounshtein</b>
1	R <sup>2</sup> =0.8086 m=0.0574	R <sup>2</sup> =0.9532 m=0.0201	R <sup>2</sup> =0.9582 m=-0.0144	R <sup>2</sup> =0.9137 m=0.0011
2	R <sup>2</sup> =0.8856 m=0.0578	R <sup>2</sup> =0.973 m=0.0275	R <sup>2</sup> =0.9889 m=-0.0173	R <sup>2</sup> =0.9384 m=0.0017
3	R <sup>2</sup> =0.8878 m=0.0413	R <sup>2</sup> =0.9849 m=0.0684	R <sup>2</sup> =0.9642 m=-0.0287	R <sup>2</sup> =0.9783 m=0.0041
4	R <sup>2</sup> =0.9862 m=0.1073	R <sup>2</sup> =0.756 m=0.2414	R <sup>2</sup> =0.9357 m=-0.0637	R <sup>2</sup> =0.8614 m=0.0088
5	R <sup>2</sup> =0.6656 m=0.0472	R <sup>2</sup> =0.9903 m=0.1179	R <sup>2</sup> =0.9357 m=-0.0304	R <sup>2</sup> =0.9503 m=0.0045
6	R <sup>2</sup> =0.912 m=0.0361	R <sup>2</sup> =0.74 m=0.49641	R <sup>2</sup> =0.916 m=-0.0469	R <sup>2</sup> =0.927 m=0.0073
7	R <sup>2</sup> =0.8444 m=0.043	R <sup>2</sup> =0.9109 m=0.0855	R <sup>2</sup> =0.92439 m=-0.028	R <sup>2</sup> =0.9832 m=0.004
8	R <sup>2</sup> =0.667 m=0.0372	R <sup>2</sup> =0.9378 m=0.0667	R <sup>2</sup> =0.992 m=-0.0263	R <sup>2</sup> =0.9141 m=0.0034
9	R <sup>2</sup> =0.8626 m=0.0733	R <sup>2</sup> =1 m=0.3935	R <sup>2</sup> =0.8741 m=-0.104	R <sup>2</sup> =1 m=0.0185
10	R <sup>2</sup> =0.7938 m=0.0457	R <sup>2</sup> =0.163 m=0.2418	R <sup>2</sup> =0.7885 m=-0.0699	R <sup>2</sup> =0.5377 m=0.0082
11	R <sup>2</sup> =0.96 m=0.083	R <sup>2</sup> =0.9234 m=0.1245	R <sup>2</sup> =0.8402 m=-0.1044	R <sup>2</sup> =0.9492 m=0.0074
12	R <sup>2</sup> =0.9714 m=0.0502	R <sup>2</sup> =0.9661 m=0.6728	R <sup>2</sup> =0.9547 m=-0.0821	R <sup>2</sup> =0.9377 m=0.0097

$\sum R^2$	10.25	10.30	11.01	10.89
------------	-------	-------	-------	-------

#### 4.3 Aplicación del modelo sigmoidal de Avrami-Erofeev a los datos experimentales

Otro modelo Cinético utilizado fue el Sigmoidal de Avrami-Erofeev mediante el cual se obtuvieron Coeficientes de Correlación muy cercanos a la unidad, siendo 0.843845151 el valor más pequeño obtenido, por lo que se puede determinar que dicho modelo se ajusta excelente a los datos experimentales.

Los valores del coeficiente de correlación y de k obtenidas para cada experimento se muestran a continuación en la tabla 7.

Tabla 7: Valores de los Coeficientes de Correlación y k del Modelo Integrado Sigmoidal de Avrami-Erofeev

Experimento	R <sup>2</sup>	k (min <sup>-1</sup> )
1	0.9702	0.01
2	0.9673	0.0084
3	0.9404	0.0104
4	0.9958	0.0245
5	0.9393	0.0159
6	0.9412	0.0141
7	0.9665	0.0102
8	0.8438	0.0092
9	0.9965	0.035
10	0.9757	0.02
11	0.9948	0.0165
12	0.9976	0.0226

## 4.4 Análisis de resultados

### 4.4.1 Modelos Heterogéneos Linealizados

A partir del análisis de los resultados se obtuvo que los Modelos Heterogéneos linealizados que mejor se ajustaban a los datos experimentales eran los Modelos de Jander, de Ginstling-Brounshtein y el de Cilindro de Núcleo Decreciente, en cada uno de los modelos mencionados se obtuvo que la sumatoria de los coeficientes de correlación fue muy cercana a 12, es decir, dichos coeficientes fueron muy cercanos a la unidad en cada uno de los experimentos, en la tabla 8 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 8: Valores de los coeficientes de correlación y pendientes de los Modelos Heterogéneos linealizados con mejor ajuste

Experimento	Modelo de Jander	Modelo de Ginstling-Brounshtein	Cilindro de Núcleo Decreciente
1	$R^2=0.9582$ $m=-0.0144$	$R^2=0.9137$ $m=0.0011$	$R^2=0.9518$ $m=-0.0057$
2	$R^2=0.9889$ $m=-0.0173$	$R^2=0.9384$ $m=0.0017$	$R^2=0.9889$ $m=-0.0065$
3	$R^2=0.9642$ $m=-0.0287$	$R^2=0.9783$ $m=0.0041$	$R^2=0.963$ $m=-0.0106$
4	$R^2=0.9357$ $m=-0.0637$	$R^2=0.8614$ $m=0.0088$	$R^2=0.9397$ $m=-0.0234$
5	$R^2=0.9357$ $m=-0.0304$	$R^2=0.9503$ $m=0.0045$	$R^2=0.9104$ $m=-0.0111$
6	$R^2=0.9161$ $m=-0.0469$	$R^2=0.927$ $m=0.0073$	$R^2=0.9258$ $m=-0.0165$

7	R <sup>2</sup> =0.9243 m=-0.028	R <sup>2</sup> =0.9832 m=0.004	R <sup>2</sup> =0.8619 m=-0.015
8	R <sup>2</sup> =0.992 m=-0.0263	R <sup>2</sup> =0.9141 m=0.0034	R <sup>2</sup> =0.8711 m=-0.0087
9	R <sup>2</sup> =0.8741 m=-0.104	R <sup>2</sup> =1 m=0.01850689	R <sup>2</sup> =1 m=-0.0413
10	R <sup>2</sup> =0.7885 m=-0.0699	R <sup>2</sup> =0.5377 m=0.0082	R <sup>2</sup> =0.4984 m=-0.0173
11	R <sup>2</sup> =0.8402 m=-0.1044	R <sup>2</sup> =0.9492 m=0.0074	R <sup>2</sup> =0.9795 m=-0.0181
12	R <sup>2</sup> =0.9547 m=-0.0821	R <sup>2</sup> =0.9377 m=0.0097	R <sup>2</sup> =0.9614 m=-0.0217
$\sum R^2$	11.01	10.89	10.85

A partir de los resultados obtenidos se determinaron modelos empíricos para describir el comportamiento de la hidrólisis ácida de *Cenchrus ciliaris*, el cual está en función del tamaño de partícula ( $\phi$ ), la concentración del ácido ( $H^+$ ) y de la temperatura (T). Los experimentos fueron agrupados en cuatro clasificaciones, en las cuales el tamaño de partícula y la concentración de ácido fueron los factores en común, mientras que la temperatura era el factor variable.

- Grupo 1: Conformado por los experimentos 1,5 y 9 con un diámetro promedio de partícula de 0.16 mm, una concentración de ácido de 0.05 M y a temperaturas de 120,135 y 150°C.
- Grupo 2: Conformado por los experimentos 2, 6 y 10 con un diámetro promedio de partícula de 0.053 mm, una concentración de ácido de 0.05 M y a temperaturas de 120,135 y 150°C.
- Grupo 3: Conformado por los experimentos 3, 7 y 11 con un diámetro promedio de partícula de 0.16 mm, una concentración de ácido de 0.15 M y a temperaturas de 120,135 y 150°C.

- Grupo 4: Conformado por los experimentos 4, 8 y 12 con un diámetro promedio de partícula de 0.16 mm, una concentración de ácido de 0.15 M y a temperaturas de 120, 135 y 150°C.

#### 4.4.1.1 Modelo de Jander

En base al Modelo Cinético de Jander linealizado se determinó un modelo empírico que describe el comportamiento de la hidrólisis ácida de *Cenchrus ciliaris*, el cual depende del tamaño de partícula ( $\varphi$ ), la concentración del ácido ( $H^+$ ) y de la temperatura (T). Dicho modelo se utilizó debido a que los coeficientes de correlación obtenidos fueron en su mayoría cercanos a la unidad y los valores de las pendientes fueron lógicos, a partir de los resultados obtenidos se obtuvieron los valores de las constantes, dichos valores se muestran en la tabla 9 a continuación.

$$f(\alpha) = \frac{3}{2}(1-\alpha)^{\frac{2}{3}} \left[ 1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} \right]^{-1} \quad (35)$$

Tabla 9: Valores de las pendientes y constantes del Modelo de Jander Linealizado

Modelo de Jander		
Experimento	m	k (min <sup>-1</sup> )
1	-0.0144	0.0144
2	-0.0173	0.0173
3	-0.0287	0.0287
4	-0.0637	0.0637
5	-0.0304	0.0304
6	-0.0461	0.0461
7	-0.0280	0.0280
8	-0.0236	0.0236
9	-0.1040	0.1040
10	-0.0699	0.0699
11	-0.0104	0.0104
12	-0.0821	0.0821

Los experimentos fueron analizados en diferentes clasificaciones donde el tamaño de partícula y la concentración de ácido fueron los factores en común mientras que la temperatura era el factor variante.

Se obtuvieron las ecuaciones de la recta de los gráficos de ln (k) en función de 1/T para cada grupo las cuales son:

- Grupo 1:  $\ln k = \frac{-10892.6034}{T} + 23.3820514$  con  $R^2 = 0.9736$
- Grupo 2:  $\ln k = \frac{-7751.17767}{T} + 15.7509902$  con  $R^2 = 0.9523$
- Grupo 3:  $\ln k = \frac{-7057.41798}{T} + 14.1793282$  con  $R^2 = 0.7153$
- Grupo 4:  $\ln k = \frac{-1248.85631}{T} + 0.6355268$  con  $R^2 = 0.0292$

La ecuación de Arrhenius permitió expresar la funcionalidad de la constante cinética del Modelo de Jander con la temperatura de la siguiente manera:

$$k = Ae^{-\frac{EA}{RT}} \quad (36)$$

A partir de la ecuación se obtuvo una funcionalidad que relaciona las variables del tamaño de partícula, concentración de ácido con los valores del factor pre-exponencial y de energía de activación obtenidas para los grupos 1,2,3 y 4.

$$A = f_1(H^+, \varphi) \quad (37)$$

$$Ea = f_2(H^+, \varphi) \quad (38)$$

El valor de la constante k en función de la temperatura para cada grupo experimental es:

- Grupo 1:  $k = e^{23.3820514} e^{-\frac{10892.6034}{T}}$  (39)

- Grupo 2:  $k = e^{15.7509902} e^{-\frac{7751.17767}{T}}$  (40)

- Grupo 3:  $k = e^{14.1793282} e^{-\frac{7057.41798}{T}}$  (41)

- Grupo 4:  $k = e^{0.06355268} e^{-\frac{1248.85631}{T}}$  (42)

Después de analizar los datos de factor pre-exponencial obtenidos para los grupos 1,2, 3 y 4, y probar varias funcionalidades para su descripción, fue propuesto el siguiente modelo empírico para la obtención de A, el factor exponencial en la ecuación de Arrhenius:

$$\ln A = C_1 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.8}} \right)^2 + C_2 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.8}} \right) + C_3 \quad (43)$$

Los datos de  $\ln(A)$  fueron ajustados a un polinomio de primer grado usando Microsoft Excel ® 2013 en función de la variable independiente  $\frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.8}}$  obteniendo una  $R^2=0.9952$ . Como resultado fue obtenida la siguiente ecuación:

$$\ln A = 5.2903 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.8}} \right)^2 - 26.558 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.8}} \right) + 28.765 \quad (44)$$

$$A = e^{\left[ 5.2903 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.8}} \right)^2 - 26.558 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.8}} \right) + 28.765 \right]} \quad (45)$$

De forma análoga, después de analizar los datos de energía de activación obtenidas para los grupos 1, 2, 3 y 4 y probar varias funcionalidades para su descripción, fue propuesto el siguiente modelo empírico para la obtención la energía de activación ( $Ea$ ) dividida entre  $R$  –la constante de los gases en términos de energía:

$$-\frac{Ea}{R} = C_5 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.8}} \right)^2 + C_6 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.8}} \right) + C_7 \quad (46)$$

Los datos de  $-\frac{Ea}{R}$  fueron ajustados a un polinomio de primer grado usando Microsoft Excel ® 2013 en función de la variable independiente  $\frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.8}}$  obteniendo una  $R^2=0.9986$ . Como resultado fue obtenida la siguiente ecuación:

$$-\frac{Ea}{R} = -2223.8 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.8}} \right)^2 + 11052 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.8}} \right) - 13137 \quad (47)$$

En el siguiente modelo empírico propuesto se puede evaluar un rango de tamaño de partícula de 0.053 a 0.16 mm, una concentración de ácido de 0.05 a 0.15 M y una temperatura de 120 a 150 °C.

$$k = A([H^+, \varphi]) e^{\left[ -\frac{Ea}{R} \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.8}} \right) \right]} \quad (48)$$

Sustituyendo la información obtenida;

$$k = e^{\left[5.2903\left(\frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.8}}\right)^2 - 26.558\left(\frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.8}}\right) + 28.765\right]} e^{\left[\frac{-2223.8\left(\frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.8}}\right)^2 + 11052\left(\frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.8}}\right) - 13137}{T}\right]} \quad (49)$$

#### 4.4.1.2 Modelo de Ginstling-Brounshtein

De manera análoga a partir de los resultados de los coeficientes de correlación y de las pendientes, cuyos valores se muestran en la tabla 10, se decidió utilizar el Modelo de Ginstling-Brounshtein linealizado para encontrar una funcionalidad entre los parámetros utilizados; del tamaño de partícula ( $\varphi$ ), la concentración del ácido ( $H^+$ ) y de la temperatura (T), con la finalidad de realizar un modelo empírico que describa la hidrólisis acida de *Cenchrus ciliaris*.

$$f(\alpha) = \frac{3}{2} \left[ (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} - 1 \right]^{-1} \quad (50)$$

Tabla 10: Valores de las pendientes del Modelo de Ginstling-Brounshtein Linealizado

Modelo de Ginstling-Brounshtein		
Experimento	m	k (min <sup>-1</sup> )
1	0.0011	5.785E <sup>-4</sup>
2	0.0017	8.666E <sup>-4</sup>
3	0.0041	2.086E <sup>-3</sup>
4	0.0088	4.429E <sup>-3</sup>
5	0.0045	2.258E <sup>-3</sup>
6	0.0073	3.662E <sup>-3</sup>
7	0.004	2.038E <sup>-3</sup>
8	0.0034	1.734E <sup>-3</sup>
9	0.0185	9.253E <sup>-3</sup>
10	0.0082	4.139E <sup>-3</sup>
11	0.0074	3.732E <sup>-3</sup>
12	0.0097	4.880E <sup>-3</sup>

Se analizaron los distintos grupos de experimentos clasificados según su tamaño de partícula, concentración de ácido y temperatura de la manera mencionada anteriormente. Se obtuvieron las siguientes ecuaciones de la recta de los gráficos de Ln (k) en función de 1/T para cada grupo las cuales son:

- Grupo 1:  $\ln k = \frac{-15363.3621}{T} + 31.5984993$  con  $R^2 = 0.999$
- Grupo 2:  $\ln k = \frac{-8757.309228}{T} + 15.42626451$  con  $R^2 = 0.8248$
- Grupo 3:  $\ln k = \frac{-3180.6357}{T} + 1.813694786$  con  $R^2 = 0.7010$
- Grupo 4:  $\ln k = \frac{-406.311937}{T} - 4.70315247$  con  $R^2 = 0.0041$

La ecuación de Arrhenius permitió expresar la funcionalidad de la constante cinética de la ecuación de Ginstling-Brounshtein con la temperatura:

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (51)$$

De la misma manera a partir de dicha ecuación se obtendrá una funcionalidad que relacione las variables del tamaño de partícula y de la concentración del ácido con los valores de factor pre-exponencial y de energía de activación obtenidas para los grupos 1,2, 3 y 4.

$$A = f_1(H^+, \varphi) \quad (52)$$

$$Ea = f_2(H^+, \varphi) \quad (53)$$

El valor de la constante k en función de la temperatura para cada grupo experimental es:

- Grupo 1:  $k = e^{31.5984993} e^{-\frac{15363.3621}{T}}$  (54)

- Grupo 2:  $k = e^{15.42626451} e^{-\frac{8757.309228}{T}}$  (55)

- Grupo 3:  $k = e^{1.813694786} e^{\frac{-3180.6357}{T}}$  (56)

- Grupo 4:  $k = e^{-4.70315247} e^{\frac{-406.311937}{T}}$  (57)

Después de analizar los datos de factor pre-exponencial obtenidos para los grupos 1, 2, 3 y 4, y probar varias funcionalidades para su descripción, fue propuesto el siguiente modelo empírico para la obtención de A, el factor exponencial en la ecuación de Arrhenius:

$$\ln A = C_1 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right)^2 + C_2 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right) + C_3 \quad (58)$$

Los datos de Ln(A) fueron ajustados a un polinomio de segundo grado usando Microsoft Excel ® 2013 en función de la variable independiente  $\frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}}$  obteniendo una  $R^2=0.9948$  Como resultado fue obtenida la siguiente ecuación:

$$\ln A = 189.56 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right)^2 - 214.29 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right) + 54.602 \quad (59)$$

$$A = e^{\left[ 189.56 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right)^2 - 214.29 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right) + 54.602 \right]} \quad (60)$$

De forma análoga, después de analizar los datos de energía de activación obtenidas para los grupos 1, 2, 3 y 4 y probar varias funcionalidades para su descripción, fue propuesto el siguiente modelo empírico para la obtención la energía de activación (Ea) dividida entre R –la constante de los gases en términos de energía:

$$-\frac{Ea}{R} = C_5 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right)^2 + C_6 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right) + C_7 \quad (61)$$

Los datos de  $\frac{Ea}{R}$  fueron ajustados a un polinomio de segundo grado usando Microsoft Excel ® 2013 en función de la variable independiente  $\frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}}$  obteniendo una  $R^2=0.9949$ . Como resultado fue obtenida la siguiente ecuación:

$$-\frac{Ea}{R} = -76795 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right)^2 + 87279 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right) - 24737 \quad (62)$$

En el siguiente modelo empírico propuesto se puede evaluar un rango de tamaño de partícula de 0.053 a 0.16 mm, una concentración de ácido de 0.05 a 0.15 M y una temperatura de 120 a 150 °C.

$$k = A([H^+, \varphi]) e^{\left[ -\frac{Ea}{R}([H^+], \varphi) \left( \frac{1}{T} \right) \right]} \quad (63)$$

Sustituyendo la información obtenida:

$$k = e^{\left[ 189.56 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right)^2 - 214.29 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right) + 54.602 \right]} e^{\left[ \frac{-76795 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right)^2 + 87279 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right) - 24737}{T} \right]} \quad (64)$$

#### 4.4.1.3 Modelo de Cilindro de Núcleo Decreciente

En la figura 1 se observa una imagen de las partículas de *Cenchrus ciliaris* antes de los experimentos de hidrólisis ácida [2], en la cual se puede apreciar la forma prácticamente cilíndrica de las partículas.

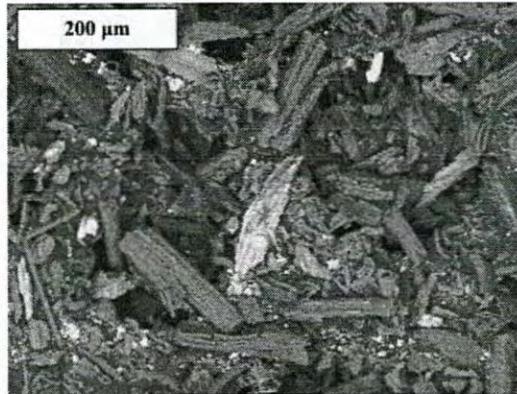


Figura 2: Imagen tomada por el microscopio electrónico de barrido de las fracciones tamizadas: 0.16 mm

A partir de la forma de las partículas se predijo que el modelo que mejor se ajustaría a los datos experimentales sería el de cilindro de núcleo decreciente.

$$f(\alpha) = 2(1-\alpha)^{1/2} \quad (65)$$

En base a los resultados obtenidos de las pendientes fue posible calcular los valores de las constantes para cada uno de los experimentos los cuales se presentan a continuación en la tabla 11.

Tabla 11: Resultados del Modelo de Cilindro de Núcleo Decreciente

Modelo de Cilindro de Núcleo Decreciente		
Experimento	m	k (min <sup>-1</sup> )
1	-0.0057	0.0057
2	-0.0065	0.0065
3	-0.0106	0.0106
4	-0.0234	0.0234
5	-0.0111	0.0111
6	-0.0165	0.0165
7	-0.015	0.015
8	-0.0087	0.0087
9	-0.0413	0.0413
10	-0.0173	0.0173
11	-0.0181	0.0181
12	-0.0217	0.0217

A continuación, se presenta el ajuste de los datos utilizando el modelo previamente mencionado. A partir de los resultados obtenidos se determinará un modelo empírico para describir el comportamiento de la hidrólisis ácida de *Cenchrus ciliaris*, el cual dependerá del tamaño de partícula ( $\varphi$ ), la concentración del ácido ( $H^+$ ) y de la temperatura (T). Las ecuaciones de la recta de los gráficos de Ln(k) en función de 1/T para cada grupo las cuales son:

- Grupo 1:  $\ln k = \frac{-10850.2736}{T} + 22.3300745$  con  $R^2 = 0.9559$
- Grupo 2:  $\ln k = \frac{-5512.99098}{T} + 9.12330188$  con  $R^2 = 0.8041$
- Grupo 3:  $\ln k = \frac{-2949.9303}{T} + 2.98507682$  con  $R^2 = 0.9792$
- Grupo 4:  $\ln k = \frac{528.533917}{T} - 5.40375801$  con  $R^2 = 0.0075$

Se sabe que la cinética de la reacción está regida ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (66)$$

A partir de dicha ecuación se obtendrá una funcionalidad que relacione las variables del tamaño de partícula y de la concentración del ácido con los valores de factor pre-exponencial y de energía de activación obtenidas para los grupos 1,2, 3 y 4.

$$A = f_1(H^+, \varphi) \quad (67)$$

$$Ea = f_2(H^+, \varphi) \quad (68)$$

El valor de la constante k en función de la temperatura para cada grupo experimental es:

- Grupo 1:  $k = e^{22.3300745} e^{-\frac{10850.2736}{T}}$  (69)

- Grupo 2:  $k = e^{9.12330188} e^{-\frac{5512.99098}{T}}$  (70)

- Grupo 3:  $k = e^{2.98507682} e^{-\frac{2949.9303}{T}}$  (71)

- Grupo 4:  $k = e^{-5.40375801} e^{\frac{528.533917}{T}}$  (72)

Después de analizar los datos de factor pre-exponencial obtenidos para los grupos 1,2, 3 y 4, y probar varias funcionalidades para su descripción, fue propuesto el siguiente modelo empírico para la obtención de A, el factor exponencial en la ecuación de Arrhenius:

$$\ln A = C_1 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.7}} \right)^2 + C_2 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.7}} \right) + C_3 \quad (73)$$

Los datos de Ln(A) fueron ajustados a un polinomio de segundo grado usando Microsoft Excel® 2013 en función de la variable independiente  $\frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.7}}$  obteniendo una  $R^2=0.9994$ . Como resultado fue obtenida la siguiente ecuación:

$$\ln A = 41.575 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.7}} \right)^2 - 84.049 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.7}} \right) + 36.008 \quad (74)$$

$$A = e^{\left[ 41.575 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.7}} \right)^2 - 84.049 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.7}} \right) + 36.008 \right]} \quad (75)$$

De forma análoga, después de analizar los datos de energía de activación obtenidas para los grupos 1, 2, 3 y 4 y probar varias funcionalidades para su descripción, fue propuesto el siguiente modelo empírico para la obtención la energía de activación ( $Ea$ ) dividida entre R –la constante de los gases en términos de energía:

$$-\frac{Ea}{R} = C_4 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.7}} \right)^2 + C_5 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.7}} \right) + C_6 \quad (76)$$

Los datos de  $-\frac{Ea}{R}$  fueron ajustados a un polinomio de segundo grado usando Microsoft Excel® 2013 en función de la variable independiente  $\frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.7}}$  obteniendo una  $R^2=0.9996$ . Como resultado fue obtenida la siguiente ecuación:

$$-\frac{Ea}{R} = 16818 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.7}} \right)^2 + 34173 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.7}} \right) + 16425 \quad (77)$$

En el siguiente modelo empírico propuesto se puede evaluar un rango de tamaño de partícula de 0.053 a 0.16 mm, una concentración de ácido de 0.05 a 0.15 M y una temperatura de 120 a 150 °C.

$$k = A([H^+, \varphi]) e^{\left[-\frac{Ea}{R}([H^+], \varphi) \left(\frac{1}{T}\right)\right]} \quad (78)$$

Sustituyendo la información obtenida;

$$k = e^{\left[41.575 \left(\frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.7}}\right)^2 - 84.049 \left(\frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.7}}\right) + 36.008\right]} e^{\left(\frac{\left[16818 \left(\frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.7}}\right)^2 + 34173 \left(\frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.7}}\right) + 16425\right]}{T}\right)} \quad (79)$$

#### 4.5 Modelo Heterogéneo Sigmoidal de Avrami-Erofeev

De manera análoga se realizó el ajuste de los datos experimentales obtenidos con el modelo cinético de Avrami Erofeev:

$$f(\alpha) = 4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{\frac{3}{4}} \quad (80)$$

El cual es simple y a partir del mismo se obtienen curvas sigmoidales, es por eso por lo que es frecuentemente escogido para estudiar curvas experimentales independientemente del tipo de transformación [14]. En base al análisis de este modelo se obtuvieron los valores de las constantes de cada uno de los experimentos, dichos resultados se muestran en la tabla 12.

Tabla 12: Resultados del ajuste del Modelo Sigmoidal de Avrami-Erofeev

Modelo Sigmoidal de Avrami-Erofeev	
Experimento	k (min <sup>-1</sup> )
1	0.0102
2	0.0084
3	0.0104
4	0.0245
5	0.0159
6	0.0141
7	0.0102
8	0.0092
9	0.0357
10	0.0200
11	0.0165
12	0.0226

Los mismos grupos de experimentos fueron utilizados en donde, como se mencionó anteriormente, fueron clasificados según su tamaño de partícula, concentración de

ácido y temperatura. Se obtuvo que la ecuación de la recta de los gráficos de  $\ln(k)$  en función de  $1/T$  para cada grupo las cuales son:

- Grupo 1:  $\ln k = \frac{-6909.59772}{T} + 12.9271948$  con  $R^2 = 0.9667$
- Grupo 2:  $\ln k = \frac{-4790.65981}{T} + 7.43254458$  con  $R^2 = 0.9921$
- Grupo 3:  $\ln k = \frac{-2531.03767}{T} + 1.79361447$  con  $R^2 = 0.7104$
- Grupo 4:  $\ln k = \frac{567.091725}{T} - 5.45248705$  con  $R^2 = 0.0088$

La ecuación de Arrhenius permitió expresar la funcionalidad de la constante cinética de la ecuación de Avrami Erofeev con la temperatura:

$$k = Ae^{\frac{Ea}{RT}} \quad (81)$$

De la misma manera a partir de dicha ecuación se obtendrá una funcionalidad que relacione las variables del tamaño de partícula y de la concentración del ácido con los valores de factor pre-exponencial y de energía de activación obtenidas para los grupos 1,2, 3 y 4.

$$A = f_1(H^+, \varphi) \quad (82)$$

$$Ea = f_2(H^+, \varphi) \quad (83)$$

El valor de la constante  $k$  en función de la temperatura para cada grupo experimental es:

$$\bullet \text{ Grupo 1: } k = e^{12.9271948} e^{\frac{-6909.59772}{T}} \quad (84)$$

$$\bullet \text{ Grupo 2: } k = e^{7.43254458} e^{\frac{-4790.65981}{T}} \quad (85)$$

$$\bullet \text{ Grupo 3: } k = e^{1.79361447} e^{\frac{-2531.03767}{T}} \quad (86)$$

$$\bullet \text{ Grupo 4: } k = e^{-5.45248705} e^{\frac{567.091725}{T}} \quad (87)$$

Después de analizar los datos de factor pre-exponencial obtenidos para los grupos 1,2, 3 y 4, y probar varias funcionalidades para su descripción, fue propuesto el siguiente modelo empírico para la obtención de A, el factor exponencial en la ecuación de Arrhenius:

$$\ln A = C_1 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right)^2 + C_2 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right) + C_3 \quad (88)$$

Los datos de Ln(A) fueron ajustados a un polinomio de segundo grado usando Microsoft Excel ® 2013 en función de la variable independiente  $\frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}}$  obteniendo una  $R^2=0.9974$ . Como resultado fue obtenida la siguiente ecuación:

$$\ln A = 37.606 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right)^2 - 63.465 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right) + 19.988 \quad (89)$$

$$A = e^{\left[ 37.606 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right)^2 - 63.465 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right) + 19.988 \right]} \quad (90)$$

De forma análoga, después de analizar los datos de energía de activación obtenidas para los grupos 1, 2, 3 y4 y probar varias funcionalidades para su descripción, fue propuesto el siguiente modelo empírico para la obtención la energía de activación ( $Ea$ ) dividida entre R –la constante de los gases en términos de energía:

$$-\frac{Ea}{R} = C_5 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right)^2 + C_6 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right) + C_7 \quad (91)$$

Los datos de  $\frac{Ea}{R}$  fueron ajustados a un polinomio de segundo grado usando Microsoft Excel ® 2013 en función de la variable independiente  $\frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}}$  obteniendo una  $R^2=0.9978$ . Como resultado fue obtenida la siguiente ecuación:

$$-\frac{Ea}{R} = -13029 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right)^2 + 24077 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right) - 9609.3 \quad (92)$$

En el siguiente modelo empírico propuesto se puede evaluar un rango de tamaño de partícula de 0.053 a 0.16 mm, una concentración de ácido de 0.05 a 0.15 M y una temperatura de 120 a 150 °C.

$$k = A([H^+, \varphi])e^{\left[-\frac{Ea}{R}([H^+], \varphi)\left(\frac{1}{T}\right)\right]} \quad (93)$$

Sustituyendo la información obtenida;

$$k = e^{\left[37.606\left(\frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}}\right)^2 - 63.465\left(\frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}}\right) + 19.988\right]} e^{\left[\frac{-13029\left(\frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}}\right)^2 + 24077\left(\frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}}\right) - 9609.31}{T}\right]} \quad (94)$$

#### **4.6 Comparación de los cuatro modelos en la descripción de experimentos seleccionados**

Con la finalidad de comparar los Modelos Heterogéneos utilizados para el ajuste de los datos experimentales se escogieron los experimentos 3 y 10, los cuales se llevaron a cabo bajo diferentes condiciones. El experimento 3 se realizó con un tamaño de partícula promedio de 0.15 mm, una concentración de ácido de 0.15 M y una temperatura de 120°C, mientras que en el experimento 10 se utilizó un tamaño de partícula promedio de 0.053 mm, una concentración de ácido de 0.05 M y una temperatura de 150°C. Se comparó el valor del grado de reacción experimental con los valores del grado de reacción calculados a partir de cada uno de los modelos con respecto al tiempo, para el experimento 3 se pudo observar que los cuatro modelos seleccionados tienen un buen ajuste, mientras que para el experimento 10 el ajuste dejó de ser lógico a partir de los 30 minutos del comienzo de la reacción debido a las condiciones utilizadas.

En base a los resultados obtenidos se determinó que los cuatro modelos seleccionados tuvieron muy buen ajuste en el experimento 3, de manera gráfica y numérica se puede determinar que el que mejor describió el comportamiento de la reacción bajo las condiciones previamente mencionadas fue el Modelo Cinético Heterogéneo de Ginstling-Brounshtein, en cuanto al experimento 10 los cuatro modelos tuvieron una buena aproximación los primeros 30 minutos a partir del comienzo de la reacción, el que mejor describió dicho comportamiento fue el Modelo Cinético Heterogéneo Sigmoidal de Avrami-Erofeev, sin embargo, después de ese determinado tiempo ninguno de los modelos fue capaz de describir la reacción debido a la velocidad de la misma.

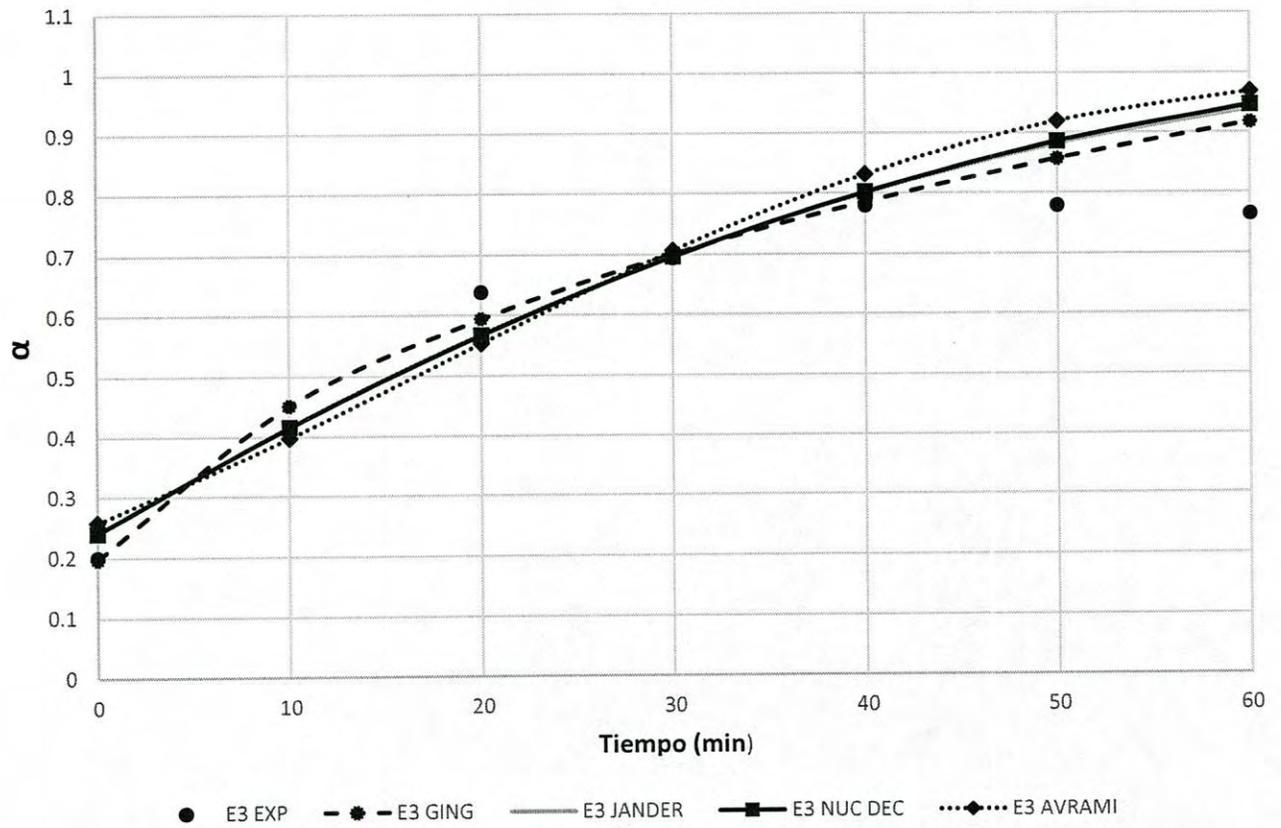


Figura 3: Ajuste de los Modelos Cinéticos Heterogéneos seleccionados para el experimento 3

R. T 190247

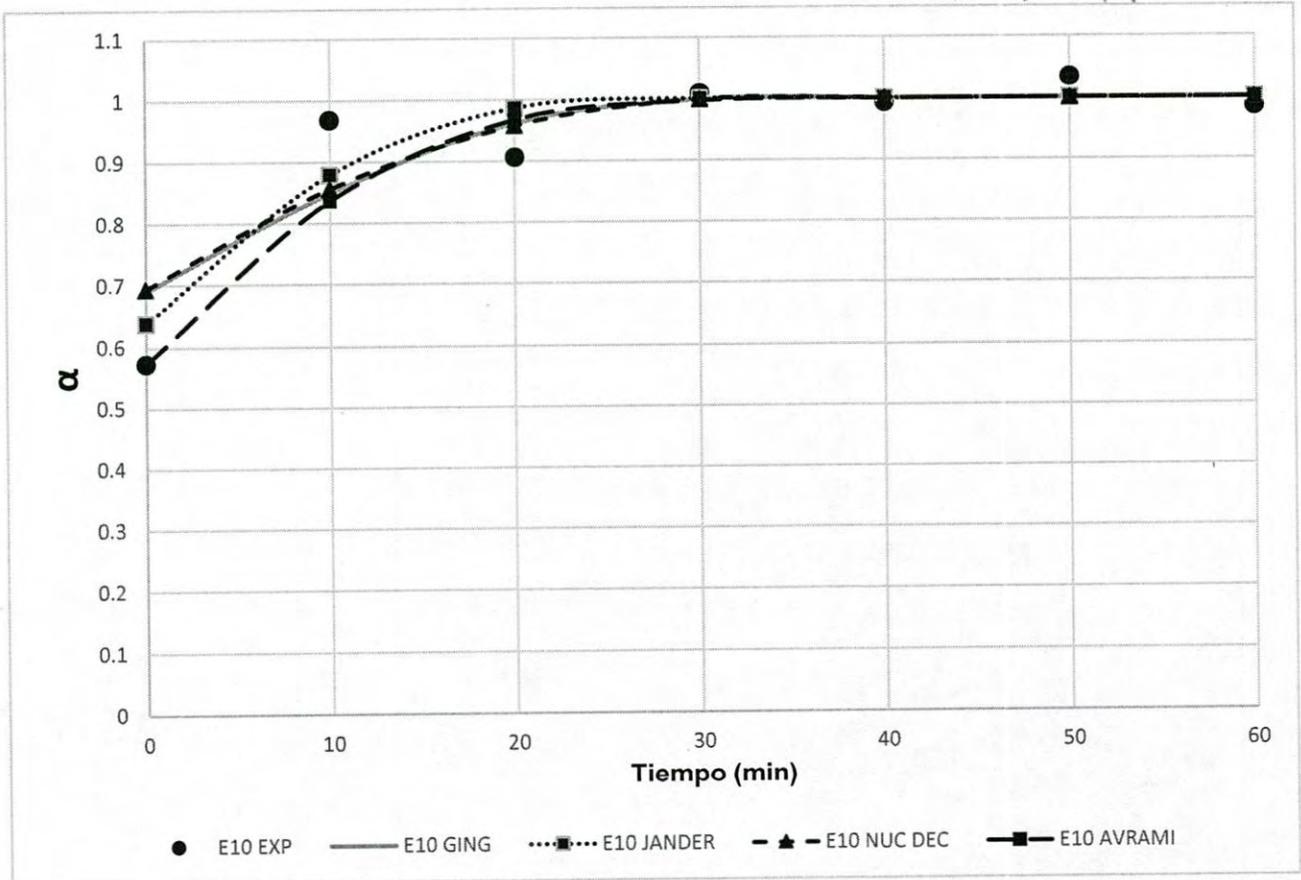


Figura 4: Ajuste de los Modelos Cinéticos Heterogéneos seleccionados para el experimento 10

#### 4.7 Modelo empírico de velocidad de hidrólisis ácida de *Cenchrus Ciliaris*

A partir de las expresiones obtenidas fue posible determinar la velocidad de reacción para cada uno de los modelos seleccionados, siendo esta velocidad de la siguiente forma.

$$r_H = C_{H0} k(\varphi, H^+, T) f(\alpha) \quad (95)$$

Para Modelo de Jander

$$r_H = C_{H0} e^{\left[ 5.2903 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.8}} \right)^2 - 26.558 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.8}} \right) + 28.765 \right]} e^{\left[ \frac{-2223.8 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.8}} \right)^2 + 11052 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.8}} \right) - 13137}{T} \right]} \left( \frac{3}{2} (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} \left[ 1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} \right]^{-1} \right) \quad (96)$$

Para Modelo de Ginstling-Brounshtein

$$r_H = C_{H0} e^{\left[ 189.56 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right)^2 - 214.29 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right) + 54.602 \right]} e^{\left[ \frac{-76795 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right)^2 + 87279 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right) - 24737}{T} \right]} \left( \frac{3}{2} \left[ (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} - 1 \right]^{-1} \right) \quad (97)$$

Para Modelo de Cilindro de Núcleo Decreciente

$$r_H = C_{H0} e^{\left[ 189.56 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right)^2 - 214.29 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right) + 54.602 \right]} e^{\left[ \frac{-76795 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right)^2 + 87279 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right) - 24737}{T} \right]} \left( \frac{3}{2} \left[ (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} - 1 \right]^{-1} \right) \quad (98)$$

Para Modelo Sigmoidal de Avrami-Erofeev

$$r_H = C_{H0} e^{\left[ 37.606 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right)^2 - 63.465 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right) + 19.988 \right]} e^{\left[ \frac{-13029 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right)^2 + 24077 \left( \frac{[H^+]}{[\varphi]^{0.5}} \right) - 9609.31}{T} \right]} (4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}) \quad (99)$$

## **5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

### **5.1 Conclusiones**

Los resultados del presente trabajo se pueden resumir a continuación:

1. Se evaluó de un total de 12 Modelos Cinéticos para el ajuste de datos con el fin de describir el comportamiento del grado de conversión en un cierto rango de tamaño de partícula, concentración de ácido y de temperatura utilizada para la hidrólisis.
2. Se determinaron Modelos Empíricos de la velocidad de reacción de hidrólisis acida a partir de los Modelos Cinéticos Heterogéneos seleccionados.
3. Se obtuvo que el Modelo Cinético Heterogéneo con mejor ajuste de los datos experimentales fue el de Cilindro de Núcleo Decreciente.

### **5.2 Recomendaciones**

Se recomienda repetir la experimentación con otro material que contenga una cantidad similar de hemicelulosa, celulosa y materia seca de lignina, y probar su comportamiento.

## APÉNDICE

### A. Experimentos de Hidrólisis Ácida

Los experimentos de hidrólisis ácida de *Cenchrus ciliaris* realizados en el trabajo de maestría desarrollado por Kareen Krizzan Encinas Soto titulado “Estudio cinético de la formación de xilosa por hidrólisis con ácido sulfúrico diluido de *Cenchrus ciliaris*” (2010) son mostrados en la Tabla 1.

Tabla 13: Experimentos de Hidrólisis ácida utilizando 10 gramos de *Cenchrus ciliaris* en 1000 ml de solución ácida.

EXPERIMENTO	Tamaño de Partícula (mm)	Concentración de ácido sulfúrico (M)	Temperatura (°C)
1	0.147 – 0.173	0.05	120
2	<0.053	0.05	120
3	0.147 – 0.173	0.15	120
4	<0.053	0.15	120
5	0.147 – 0.173	0.05	135
6	<0.053	0.05	135
7	0.147 – 0.173	0.15	135
8	<0.053	0.15	135
9	0.147 – 0.173	0.05	150
10	<0.053	0.05	150
11	0.147 – 0.173	0.15	150
12	<0.053	0.15	150

## B. Datos experimentales de la Hidrólisis Ácida

Tabla 14: Composición de los productos de Hidrólisis Ácida con respecto al tiempo de los 12 experimentos

DATOS DEL EXPERIMENTO 1							
$(\varphi$ de 0.147-0.173 mm, $H^+$ de 0.15 M y T de 120°C)							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	1.12E-03	9.98E-04	8.31E-04	8.56E-04	6.03E-04	4.44E-04	8.67E-04
Xilosa (mol/L)	5.46E-03	5.58E-03	4.53E-03	3.17E-03	1.56E-03	3.22E-04	0.00E+00
Arabinosa (mol/L)	7.35E-04	1.76E-03	1.56E-03	1.33E-03	1.10E-03	6.13E-04	0.00E+00
Furfural (mol/L)	2.33E-04	1.84E-04	1.63E-04	1.58E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

DATOS DEL EXPERIMENTO 2							
$(\varphi$ de <0.053 mm, $H^+$ de 0.05 M y T de 120°C)							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	2.07E-03	1.74E-03	1.44E-03	1.13E-03	1.03E-03	7.38E-04	5.72E-04
Xilosa (mol/L)	7.07E-03	6.23E-03	5.29E-03	3.81E-03	2.10E-03	7.74E-04	1.11E-04
Arabinosa (mol/L)	2.27E-03	2.27E-03	2.10E-03	1.87E-03	1.65E-03	1.01E-03	3.73E-04
Furfural (mol/L)	2.07E-04	1.94E-04	1.86E-04	1.75E-04	1.66E-04	1.59E-04	1.41E-04

DATOS DEL EXPERIMENTO 3							
$(\varphi$ de 0.147 mm, $H^+$ de 0.15 M y T de 120°C)							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	1.09E-03	4.02E-03	2.86E-03	2.30E-03	1.81E-03	1.06E-03	1.17E-03
Xilosa (mol/L)	8.15E-03	8.73E-03	8.94E-03	8.03E-03	7.40E-03	4.66E-03	2.24E-03
Arabinosa (mol/L)	5.69E-03	2.54E-03	1.21E-03	1.04E-03	1.15E-03	9.66E-04	2.28E-03
Furfural (mol/L)	9.63E-04	5.66E-04	3.61E-04	2.42E-04	2.11E-04	1.75E-04	1.43E-04

DATOS DEL EXPERIMENTO 4							
$(\varphi$ de <0.053 mm, $H^+$ de 0.15 M y T de 120°C)							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	6.18E-03	5.91E-03	6.02E-03	5.33E-03	2.84E-03	1.10E-03	5.36E-04
Xilosa (mol/L)	9.33E-03	9.53E-03	1.04E-02	1.08E-02	7.03E-03	2.82E-03	6.78E-04
Arabinosa (mol/L)	2.37E-03	2.32E-03	2.55E-03	2.14E-03	1.71E-03	1.45E-03	7.60E-04
Furfural (mol/L)	3.48E-04	3.33E-04	2.93E-04	2.78E-04	1.99E-04	1.56E-04	1.43E-04

DATOS DEL EXPERIMENTO 5							
$(\varphi$ de 0.147-0.173 mm, $H^+$ de 0.15 M y T de 135°C)							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	4.57E-03	4.31E-03	3.83E-03	3.42E-03	1.67E-03	9.45E-04	4.50E-04
Xilosa (mol/L)	1.04E-02	1.03E-02	9.72E-03	9.43E-03	7.82E-03	4.98E-03	4.37E-04
Arabinosa (mol/L)	2.77E-03	2.63E-03	2.50E-03	2.47E-03	2.36E-03	2.28E-03	3.30E-04
Furfural (mol/L)	5.82E-04	4.11E-04	3.13E-04	2.62E-04	1.95E-04	1.72E-04	1.52E-04

DATOS DEL EXPERIMENTO 6							
$(\varphi$ de <0.053 mm, $H^+$ de 0.05 M y T de 135°C)							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	6.79E-03	7.59E-03	8.15E-03	7.80E-03	6.37E-03	4.94E-03	2.30E-03
Xilosa (mol/L)	8.84E-03	9.62E-03	1.09E-02	1.07E-02	9.35E-03	9.33E-03	6.07E-03
Arabinosa (mol/L)	2.18E-03	2.49E-03	2.87E-03	2.74E-03	2.43E-03	2.30E-03	1.60E-03
Furfural (mol/L)	1.68E-03	1.41E-03	1.24E-03	9.86E-04	6.25E-04	3.96E-04	2.29E-04

DATOS DEL EXPERIMENTO 7							
$(\varphi$ de 0.147 mm, $H^+$ de 0.15 M y T de 135°C)							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	4.28E-03	4.24E-03	3.22E-03	3.03E-03	1.28E-03	8.54E-04	7.30E-04
Xilosa (mol/L)	1.03E-02	9.40E-03	8.24E-03	7.71E-03	5.25E-03	3.50E-03	8.20E-04
Arabinosa (mol/L)	3.02E-03	3.14E-03	2.60E-03	2.70E-03	2.23E-03	2.11E-03	1.04E-03
Furfural (mol/L)	3.61E-04	2.58E-04	2.44E-04	1.19E-04	1.71E-04	1.40E-04	1.51E-04

DATOS DEL EXPERIMENTO 8							
$(\varphi$ de <0.053 mm, $H^+$ de 0.15 M y T de 135°C)							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	5.04E-03	4.60E-03	3.88E-03	3.82E-03	1.66E-03	1.44E-03	7.65E-04
Xilosa (mol/L)	9.76E-03	9.54E-03	8.59E-03	9.02E-03	6.11E-03	5.72E-03	8.32E-04
Arabinosa (mol/L)	2.89E-03	2.87E-03	2.78E-03	3.16E-03	2.76E-03	2.97E-03	8.70E-04
Furfural (mol/L)	2.92E-04	2.69E-04	2.26E-04	1.92E-04	1.65E-04	1.57E-04	1.41E-04

<b>DATOS DEL EXPERIMENTO 9</b>							
<b>(<math>\varphi</math> de 0.147-0.173 mm, H<sup>+</sup> de 0.15 M y T de 150°C)</b>							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	4.40E-03	4.72E-03	5.20E-03	4.69E-03	4.67E-03	3.33E-03	8.98E-04
Xilosa (mol/L)	8.37E-03	9.80E-03	1.15E-02	1.12E-02	1.18E-02	9.99E-03	4.49E-03
Arabinosa (mol/L)	2.11E-03	3.41E-03	3.43E-03	2.85E-03	2.90E-03	2.45E-03	1.64E-03
Furfural (mol/L)	2.62E-03	2.07E-03	1.56E-03	9.09E-04	6.07E-04	3.23E-04	1.50E-04

<b>DATOS DEL EXPERIMENTO 10</b>							
<b>(<math>\varphi</math> de &lt;0.053 mm, H<sup>+</sup> de 0.05 M y T de 150°C)</b>							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	8.18E-03	8.74E-03	7.90E-03	8.30E-03	6.98E-03	7.07E-03	2.07E-03
Xilosa (mol/L)	9.72E-03	1.06E-02	1.06E-02	1.08E-02	9.99E-03	1.10E-02	6.62E-03
Arabinosa (mol/L)	4.93E-03	4.11E-03	3.81E-03	3.67E-03	2.55E-03	3.45E-03	2.37E-03
Furfural (mol/L)	2.04E-03	1.74E-03	1.25E-03	1.25E-03	8.24E-04	5.54E-04	2.12E-04

<b>DATOS DEL EXPERIMENTO 11</b>							
<b>(<math>\varphi</math> de 0.147 mm, H<sup>+</sup> de 0.15 M y T de 150°C)</b>							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	4.75E-03	5.25E-03	5.19E-03	5.78E-03	5.95E-03	5.67E-03	5.27E-03
Xilosa (mol/L)	1.08E-02	1.05E-02	8.57E-03	7.65E-03	5.61E-03	3.96E-03	2.49E-03
Arabinosa (mol/L)	1.66E-03	1.88E-03	1.52E-03	1.39E-03	1.47E-03	1.03E-03	1.23E-04
Furfural (mol/L)	7.38E-03	6.99E-03	6.88E-03	5.51E-03	3.66E-03	2.14E-03	1.12E-03

<b>DATOS DEL EXPERIMENTO 12</b>							
<b>(<math>\varphi</math> de &lt;0.053 mm, H<sup>+</sup> de 0.15 M y T de 150°C)</b>							
Tiempo (min)	60	50	40	30	20	10	0
Glucosa (mol/L)	8.31E-03	8.66E-03	7.62E-03	8.77E-03	7.48E-03	6.42E-03	2.30E-03
Xilosa (mol/L)	9.64E-03	1.08E-02	1.05E-02	1.19E-02	1.09E-02	1.04E-02	7.49E-03
Arabinosa (mol/L)	4.40E-03	4.40E-03	3.56E-03	4.07E-03	3.43E-03	3.06E-03	2.54E-03
Furfural (mol/L)	1.91E-03	1.74E-03	1.34E-03	9.99E-04	7.25E-04	4.40E-04	2.06E-04

## REFERENCIAS

- [1] Kareen Krizzan Encinas Soto (2010) "Estudio cinético de la formación de xilosa por hidrólisis con ácido sulfúrico diluido de *Cenchrus ciliaris*" Tesis de maestría.
- [2] Kareen K. Encinas-Soto, Abraham R. Martin-García, and Manuel Perez-Tello. (2015). Kinetic Study on the Acid Hydrolysis of *Cenchrus ciliaris* Particles for the Production of Xylose and Other Monosaccharides. En *Industrial & Engineering Chemistry Research* (10)
- [3] *Valor nutricional y degradabilidad ruminal del zacate buffel y nueve zacates nativos del NE de México*. Roque Gonzalo Ramírez Lozano, Alfredo Enríquez Martell, Fernando Lozano González. CIENCIA UANL/ Vol. IV, No. 3, 2011.
- [4] *Oregon cellulose-ethanol study: an evaluation of the potential for ethanol production in Oregon using cellulose based feedstocks*. Graf A, Koehler T. Salem, Oregon, USA: Oregon Dept of Energy, June 2000.
- [5] *Economics and environmental impact of bioethanol production technologies: an appraisal*. Chandel AK, Es C, Rudravaram R, Narasu ML, Rao LV, Ravindra P. *Biotechnol Molec Biol Rev* 2007, Volume 2, Pages 14–32.
- [6] *Ethanol from cellulose: a general review*. Badger PC. In: Janick J, Whipkey A, editors. *Trends in new crops and new uses*. Alexandria, VA: ASHS Press; 2002, Pages 17–21.
- [7] *Kinetics of glucose decomposition during dilute-acid hydrolysis of lignocellulosic biomass*. Xiang Q, Lee YY, Torget RW. *Biochem. Biotechnol* 2004, Volume 113–116, Pages 1127–1138.
- [8] *Oxidation of sugarcane Bagasse using a combination of hypochlorite and peroxide*. Lee YJ. Master's Thesis, Department of Food Science, Graduate Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, 2005.

- [9] *Ethanol as a transportation fuel*. Farooqi R, Sam AG. Centre for Applied Business Research in Energy and the Environment (CABREE) Climate Change Initiative. University of Alberta, Canada, 2004. [Cited; available from: [/www.business.ualberta.ca/cabreeS](http://www.business.ualberta.ca/cabreeS)].
- [10] *Global biofuel strategies*. Demirbas A. Energy Edu Sci Technol, 2006, Volume 17, Pages 32–63.
- [11] *Progress and recent trends in biofuels*. Demirbas A. Prog Energy Combust Sci 2007, Volume 33, Pages 1–18.
- [12] *Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies*. Charles E. Wyman, Bruce E. Dale, Richard T. Elander, Mark Holtzapple, Michael R. Ladisch, Y.Y. Lee. Bioresource Technology, February 2005, Volume, Pages 1959–1966.
- [13] *Kinetic characterization for dilute sulfuric acid hydrolysis of timber varieties and switchgrass*. Shu Chiang Yat, Alan Berger, David R. Shonnard. Bioresource Technology, Volume 99, Issue 9, June 2008, Pages 3855-3863.
- [14] *Inorganic and Miscellaneous Materials*. Michael Brown, Patrick Gallagher. Applications to Inorganic and Miscellaneous Materials, Volume 2, 2003, Pages 40-45.