

UNIVERSIDAD DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA
CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA



**DISEÑO DE UN PROCESO PARA LA OBTENCIÓN
DE NANOFIBRAS DE CELULOSA A PARTIR DE
*STIPA ICHU***

TESIS

Para optar el título profesional de Ingeniero Químico

AUTOR

Victor Ramos Nazario (ORCID: 0000-0002-3790-5829)

ASESORA

Ph.D Diana Carolina Parada Quinayá (ORCID: 0000-0002-9928-5127)

Lima – Perú

2023

Dedicatoria:

Dedico esta tesis a mis papás, hermano y profesores durante toda mi carrera universitaria, por los cuales siento un gran afecto. Dedico también este trabajo a toda mi familia, amigos y mi amor incondicional, quienes están conmigo a pesar de los malos momentos y se quedaron conmigo después de varias adversidades.

Victor Ramos Nazario

Agradecimientos:

Agradezco al Fondo Nacional de Desarrollo Científico, Tecnológico y de Innovación Tecnológica, por sus siglas, FONDECYT, Convenio 141–2020, Proyecto: “Elaboración y caracterización de biopolímeros antibacteriales reforzados con nanofibras de celulosa, obtenidos a partir de plantas endémicas del Perú, para ser utilizados como empaque de alimentos”, por el financiamiento recibido. A mi asesora, Diana Carolina Parada, a mi profesora, Elena Flores, a la profesora Karen Garces, a mi compañera de investigación, Bitia Chavez, y, demás personas involucradas; gracias por su colaboración y paciencia.

TABLA DE CONTENIDO

| | Pág. |
|-----------------------------------------------------------------|------|
| RESUMEN | 10 |
| ABSTRACT | 11 |
| INTRODUCCIÓN | 12 |
| Objetivo General | 14 |
| Objetivos Específicos..... | 14 |
| CAPÍTULO I | 15 |
| MARCO TEÓRICO..... | 15 |
| 1.1. Composición de <i>Ichu</i> (<i>Stipa Ichu</i>)..... | 15 |
| 1.2. Nanocelulosa | 15 |
| 1.3. Proceso de obtención de nanofibras de celulosa (NFC) | 16 |
| 1.3.1. Pretratamiento | 16 |
| 1.3.2. Explosión de vapor | 16 |
| 1.3.3. Modelamiento de la cinética de la autohidrólisis..... | 17 |
| 1.4. Rentabilidad de procesos químicos | 18 |
| 1.4.1. Indicadores | 18 |
| CAPÍTULO II..... | 20 |
| ESTADO DEL ARTE | 20 |
| 2.1. Producción de nanofibras de celulosa..... | 20 |
| 2.1.1. Nanofibras de celulosa | 20 |
| 2.2. Aplicaciones de nanofibras de celulosa como refuerzo | 26 |
| 2.3. Industria de nanofibras de celulosa | 29 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.3.1. Volumen de producción | 29 |
| 2.3.2. Análisis técnico-económicos..... | 30 |
| CAPÍTULO III | 31 |
| METODOLOGÍA..... | 31 |
| 3.1. Determinación de la capacidad de producción | 31 |
| 3.2. Simulación de la cinética de hidrólisis | 31 |
| 3.3. Descripción del proceso..... | 32 |
| 3.3.1. Reducción de tamaño de fibra..... | 33 |
| 3.3.2. Blanqueamiento | 33 |
| 3.3.3. Diseño del reactor principal para obtención de pulpa de celulosa | 34 |
| 3.4. Balance de masa..... | 36 |
| 3.5. Consumo energético | 36 |
| 3.6. Lista y especificación de equipos..... | 37 |
| 3.7. Elaboración del PFD | 37 |
| 3.8. Evaluación económica | 38 |
| 3.8.1. Costos de capital (CAPEX)..... | 38 |
| 3.8.2. Costos operativos (OPEX) | 38 |
| 3.8.3. Factibilidad económica | 39 |
| 3.9. E-factor | 39 |
| CAPÍTULO IV | 40 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 40 |
| 4.1. Determinación de la capacidad de producción y base de diseño..... | 40 |
| 4.2. Simulación de la cinética de hidrólisis por explosión de vapor para pasto varilla | 40 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.3. Validación del modelo | 43 |
| 4.3.1. Ajuste de parámetros cinéticos..... | 44 |
| 4.4. Modelamiento del reactor de pretratamiento | 48 |
| 4.5. Dimensionamiento de autoclave 1 (reactor de pretratamiento) y consideraciones de diseño | 50 |
| 4.6. Balances de masa y demanda energética..... | 52 |
| 4.6.1. Balance de masa..... | 52 |
| 4.6.2. Demanda energética | 54 |
| 4.7. Descripción del proceso..... | 55 |
| 4.8. Lista y especificación de equipos..... | 61 |
| 4.9. Evaluación Económica | 62 |
| 4.9.1 Análisis de sensibilidad | 67 |
| 4.10. Análisis de Riesgos..... | 69 |
| 4.11. E-factor | 70 |
| CAPÍTULO V | 71 |
| CONCLUSIONES | 71 |
| RECOMENDACIONES | 73 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 74 |

ÍNDICE DE TABLAS

Pág.

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <u>Tabla 1. Composición de la fibra de Stipa Ichu en peso húmedo. Fuente: extraído de [19].</u> | <u>15</u> |
| <u>Tabla 2. Producción de nanofibras de celulosa mediante explosión de vapor y/o tratamiento ácido-básico.</u> | <u>21</u> |
| <u>Tabla 3. Aplicación de nanofibras de celulosa para empaques de productos y alimentos en bioplásticos derivados de almidón.</u> | <u>28</u> |
| <u>Tabla 4. Empresas productoras a nivel industrial o piloto al 2018 y los precios reportados al 2020 [38].</u> | <u>29</u> |
| <u>Tabla 5. Matriz de experimentación para evaluar las condiciones de reacción en la explosión de vapor.</u> | <u>35</u> |
| <u>Tabla 6. Composición inicial de Stipa Ichu experimental de muestra en Cusco, Perú, para el modelamiento del reactor.</u> | <u>35</u> |
| <u>Tabla 7. Requisito energético específico para la trituración de biomasa seleccionada al 12% y 8% (peso de contenido de humedad) [46].</u> | <u>37</u> |
| <u>Tabla 8. Resultados del análisis de suma de cuadrados residuales para la comparación entre los modelos de [28] y el realizado.</u> | <u>44</u> |
| <u>Tabla 9. Parámetros cinéticos ajustados y el error asociado según la concentración de lignina aparente.</u> | <u>45</u> |
| <u>Tabla 10. Resultados de la simulación del modelo ajustado del reactor tipo batch para diferentes condiciones iniciales.</u> | <u>48</u> |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <u>Tabla 11. Resumen de la composición de cada flujo de entrada o salida global para la base de procesamiento de 60 kg de Stipa Ichu. La numeración de las corrientes es consistente con la Figura 17. Reactivos no reaccionantes.</u> | <u>57</u> |
| <u>Tabla 12. Lista y especificación de equipos principales.</u> | <u>61</u> |
| <u>Tabla 13. Costo de compra de los equipos principales.....</u> | <u>63</u> |
| <u>Tabla 14. Demanda y costo de materias primas por lote de producción. *Representa a todos los tanques agitados.....</u> | <u>64</u> |
| <u>Tabla 15. Resumen de evaluación de riesgos general en cada una de las operaciones.....</u> | <u>69</u> |
| <u>Tabla 16. Datos y resultados del cálculo del E-Factor.</u> | <u>70</u> |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Pág. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <u>Figura 1. Esquema propuesto para la obtención de NFC a partir de pulpa de remolacha azucarera (SBP) por explosión de vapor [22].</u> | <u>23</u> |
| <u>Figura 2. Relación de porcentaje de celulosa, hemicelulosa, y lignina con el producto sin modificar después de proceso de explosión de vapor (EPF), hidrólisis (MWF) y producto final (NFC) [23].</u> | <u>23</u> |
| <u>Figura 3. Imagen de barrido de emisión de campo de las nanofibras de celulosa obtenidas mediante explosión de vapor asistida por ácido cítrico [32].</u> | <u>25</u> |
| <u>Figura 4. Relación proporcional entre la cantidad de NFC (CNF en la gráfica) en la matriz y las propiedades mecánicas: módulo de tensión y fuerza de fluencia [31], tomando como comparación el almidón termoplástico (por sus siglas en inglés: TPS).</u> | <u>26</u> |
| <u>Figura 5. Metodología general para el diseño de proceso.</u> | <u>31</u> |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <u>Figura 6. Diagrama de flujo de bloques del proceso.</u> | <u>33</u> |
| <u>Figura 7. Diagrama de flujo para la selección de condiciones de operación en el reactor mediante simulación.</u> | <u>34</u> |
| <u>Figura 8. Resultados obtenidos para el aumento de lignina aparente (total), remoción de hemicelulosa y redistribución de lignina a 205°C en la fibra de celulosa.</u> | <u>41</u> |
| <u>Figura 9. Resultados de los perfiles de concentración de lignina aparente en el tiempo de dos fuentes bibliográficas [28][15] y valores de <i>Stipa Ichu</i> peruana.</u> | <u>43</u> |
| <u>Figura 10. Comparación entre los resultados de [33] y el modelo para el perfil de concentración de lignina aparente y hemicelulosa.</u> | <u>44</u> |
| <u>Figura 11. Comparación del modelo cinético a 200°C en pasto varilla ajustado (EXP para pseudolignina y hemicelulosa) con la curva de regresión polinómica de datos de la literatura (verde y morado).</u> | <u>46</u> |
| <u>Figura 12. Perfil de concentraciones dentro de la explosión por vapor del modelo después del ajuste de los parámetros cinéticos para pasto varilla a 200°C.</u> | <u>47</u> |
| <u>Figura 13. Comparación del modelo cinético ajustado con datos experimentales de fibra de <i>Stipa Ichu</i> de Cusco, Perú a 130°C.</u> | <u>47</u> |
| <u>Figura 14. Rendimiento de la lignina condensable en un reactor de explosión de vapor para valores de temperatura (150 a 225°C) y concentración de ácido acético (0.1 a 0.3 g/g de fibra).</u> | <u>49</u> |
| <u>Figura 15. Perfil de concentraciones de la reacción de explosión de vapor del pretratamiento a las fibras de <i>Stipa Ichu</i> a 150°C y con concentración de ácido acético de 0.1 g/g de fibra.</u> | <u>50</u> |
| <u>Figura 16. PFD preliminar propuesto para la producción de NFCs a escala piloto a partir de fibra de <i>Stipa Ichu</i>.</u> | <u>58</u> |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <u>Figura 17. Scheduling del proceso a partir de Stipa Ichu Madre para el procesamiento de 14.01 kg diarios de NFC.</u> | <u>60</u> |
| <u>Figura 18. Distribución de los costos de producción.....</u> | <u>65</u> |
| <u>Figura 19. Flujo de caja económico.....</u> | <u>66</u> |
| <u>Figura 20. Análisis de sensibilidad según los componentes más importantes del proceso..</u> | <u>67</u> |
| <u>Figura 21. Análisis de sensibilidad para el precio de venta de nanofibras de celulosa.</u> | <u>68</u> |

ÍNDICE DE ANEXOS

| | Pág. |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <u>ANEXO 1: Código de Matlab para la simulación de la cinética.....</u> | <u>82</u> |
| <u>ANEXO 2: Balance masa por etapa.</u> | <u>83</u> |
| <u>ANEXO 3: Balance Energético.....</u> | <u>87</u> |
| <u>ANEXO 4: CAPEX (USD) y Flujo de caja económico en millones de dólares.</u> | <u>89</u> |

LISTA DE ACRÓNIMOS

CMC: Celulosa microcristalina (*Cellulose microcristaline*)

CNC: Celulosa nanocristalina (*Cellulose nanocrystalline*)

NFC: Nanofibras de celulosa (*Cellulose nanofibers*)

CNW: Celulosa de microbastones (*Cellulose nanowhiskers*)

EPF: Producto después de la explosión de vapor

FESEM: Microscopía electrónica de barrido

MCC: Celulosa microcristalina (*Cellulose microcristaline*)

MFC: Microfibras de celulosa (*Cellulose microfibers*)

MWF: Producto después de la hidrólisis

NCC: Celulosa nanocristalina (*Cellulose nanocrystalline*)

PBP: Periodo de recuperación de inversión

PCL: Policaprolactona

PEG: Polietilenglicol

PET: Tereftalato de polietileno

PI: Factor de severidad

PLA: Ácido poliláctico

PVA: Alcohol polivinílico

ROI: Retorno de inversión

Wh: Celulosa de microbastones (*Cellulose nanowhiskers*)

WS: Producto sin modificar

Xylan: Hemicelulosa

RESUMEN

Se realizó el diseño de un proceso a escala piloto para la obtención de nanofibras de celulosa, a partir de fibras de *Stipa Ichu* de Perú. La etapa de pretratamiento de las fibras mediante explosión de vapor asistida por ácido acético fue considerada como la reacción principal. Esta etapa fue simulada bajo distintas concentraciones de solución de ácido acético y temperaturas para evaluar el rendimiento de redistribución de lignina. El modelo cinético de primer orden, para material lignocelulósico en condiciones de vapor, fue tomado de la literatura y se realizó el ajuste como parte de la validación en esta investigación. Se realizaron simulaciones del reactor para un rango de temperatura de 150 a 220°C y con concentraciones de ácido acético de 0.1 a 0.3 g/g de fibra seca dentro de la explosión por vapor. Se obtuvo el mejor resultado de redistribución del 92% de lignina de la fibra a 150°C, con una concentración de ácido acético de 0.1 g/g de fibra seca y un tiempo de residencia de 14 minutos. A partir de estos resultados se dimensionó el autoclave (reactor) principal y se establecieron consideraciones de diseño y operación del blanqueamiento, hidrólisis ácida, separación y concentración de las nanofibras de celulosa con el objetivo de producir nanoestructuras de ancho de 25 nm. Se diseñó un reactor de pretratamiento con capacidad de 600 L para tratar 15 kg de fibra in natura por lote. Con base en el análisis económico a 10 años, con producción de 5 toneladas anuales de nanofibras de celulosa, se determinó un VAN de 2.73 millones USD, TIR de 20% y un periodo de recuperación de 8 años. Se obtuvo un precio mínimo viable de 524 USD/kg. Y se determinó un e-factor de 108 para un rendimiento global de nanofibras del 23%.

PALABRAS CLAVES:

Nanofibras de celulosa, *Stipa Ichu*, Remoción de Lignina, Explosión de Vapor, Modelo de Pseudolignina, Diseño de proceso piloto

ABSTRACT

PROCESS DESIGN FOR THE OBTENTION OF *STIPA ICHU* CELULLOSE NANOFIBERS

A process design to obtain cellulose nanofibers on a pilot scale was carried out, from Peruvian Stipa Ichu. The pretreatment of the fibers by steam explosion assisted by acetic acid was considered as the main reaction. This stage was simulated under different concentrations of acetic acid solution and temperatures to evaluate the performance of lignin rearrangement after adjustment and validation of the first order kinetic model from literature. For main reactor design, simulations were carried out for a temperature range of 150 to 220°C and with acetic acid concentrations of 0.1 to 0.3 g/g of dry fiber within the steam explosion. The best result of rearrangement of 92% of lignin in the fiber was obtained at 150°C, with an acetic acid concentration of 0.1 g/g of dry fiber and 14 minutes. Based on these results, the main reactor operation, considerations for bleaching, acid hydrolysis, separation and concentration of cellulose nanofibers were established with the aim of producing nanostructures with a width of 25 nm. A pretreatment reactor with a capacity of 600 L was designed to treat 15 kg of natural fiber per batch. Based on the 10-year economic analysis, with a production of 5 tons of cellulose nanofibers per year, a NPV of 2.73 million USD, TIR of 20% and a payback period of 8 years were determined. A viable minimum price of 524 USD/kg was obtained. And an e-factor of 108 was determined for a global nanofiber yield of 23%.

KEY WORDS:

Nanofiber cellulose, Stipa Ichu, Lignin treatment, Steam Explosion, Pseudo-lignin model, Pilot-scale process

INTRODUCCIÓN

Los plásticos son ampliamente usados debido a sus buenas propiedades mecánicas y bajo costo [1]. Sin embargo, el plástico se ha convertido en foco central de los esfuerzos para la reducción de desechos y su gestión adecuada [2]. En los últimos años hubo un incremento mundial de desechos plásticos de alrededor de 250 millones de toneladas, en donde, los empaques representan más del 30% del total [2] y son en su mayoría destinados a empaques de alimentos perecibles [3][4]. Estos plásticos son a menudo fabricados con diversidad de resinas [5] y demoran de 100 hasta 450 años para descomponerse naturalmente [6].

Ante este panorama, la industria plástica sigue en la búsqueda de alternativas para la producción de materiales biodegradables, como los bioplásticos, gracias a que presentan características eco-amigables, bajo costo y se pueden producir a partir de recursos renovables [7]. Por otro lado, los empaques biodegradables reforzados con nanofibras de celulosa demuestran ser más resistentes con notorias mejoras en la resistencia a la tensión (incrementos de hasta 50%) y módulo de tracción (incrementos de hasta 34%), con respecto a biopolímeros de almidón sin reforzamiento [7]–[9]; así como mejoras en sus propiedades de barrera [9], [10].

El mercado de la nanofibras de celulosa es un mercado emergente dada la proyección de crecimiento de 297 millones USD en el 2020 a 783 millones USD para el 2025 [11], de la mano con la tendencia del uso de materiales degradables en procesos industriales sostenibles bajo el esquema de la bioeconomía [12]. Las nanofibras de celulosa tienen gran potencial, debido a sus notables propiedades y carácter renovable, ya que se pueden utilizar residuos agrícolas (como la *Stipa Ichu*) para producirlas. Las características físicas y químicas de estas están relacionadas con su tamaño (nm), morfología fibrilar y gran área superficial [13].

En cuanto al proceso, el pretratamiento de la biomasa es sumamente importante debido a que las fibras lignocelulósicas son recalcitrantes y este último tiene como objetivo hacer que la celulosa quede accesible al proceso de hidrólisis para reducir su tamaño sin la degradación de los azúcares a compuestos inutilizables (como la pseudolignina o furfural)

[14], [15]. De allí, la necesidad de estudiar, diseñar y optimizar sistemas de pretratamiento que sean eficientes dentro de la estructura de la biomasa, usados en la industria (en escala piloto), y, sobretodo que estén alineados con la reducción de impacto ambiental, como lo es la explosión de vapor [15]. Además, la eficiencia y la selectividad de estos pretratamientos dependen en gran medida de la materia prima y las condiciones aplicadas. Por último, se busca fomentar el uso de ácidos orgánicos para obtener materiales nanocelulósicos con una buena estabilidad coloidal y térmica [12].

De modo que, el objetivo de la presente tesis es diseñar un proceso para obtener nanofibras de celulosa a partir de *Stipa Ichu*, una fibra vegetal endémica de Perú con un bajo costo de cosecha (~0.15 USD/kg) [17], evaluando su factibilidad técnica y económica. El diseño y análisis de viabilidad del proyecto servirá como primer paso hacia una posible implementación en la industria plástica dando un aporte en la fase de pretratamiento para evaluar los procesos de producción de nanofibras de celulosa. Al mismo tiempo se ofrece una alternativa para revalorizar una fibra endémica abundante en el país que actualmente no posee un valor económico fuera de su uso tradicional como alimento de ganado, y que, por el contrario, es una fuente de riesgo forestal por su inflamabilidad [16]. En cuanto al alcance de la tesis, se contempla el diseño del proceso para la obtención de nanofibras de celulosa por explosión de vapor, así como su evaluación técnico-económica.

Objetivo General

- Diseñar un proceso para la producción de nanofibras de celulosa a partir de fibras de *Stipa Ichu* contemplando su pretratamiento.

Objetivos Específicos

- Modelar y simular el reactor principal del proceso de producción de nanofibras de celulosa para su diseño.
- Elaborar un balance de masa, energético y que esté vinculado a un diagrama de flujo de proceso de producción de nanofibras de celulosa a partir de fibras de *Ichu* a escala piloto.
- Seleccionar los equipos principales del proceso de producción de nanofibras de celulosa siguiendo metodologías para el diseño de procesos, de acuerdo con la escala, número de lotes y bases de diseño.
- Evaluar la factibilidad económica del proceso de producción de nanofibras de celulosa a través de indicadores no rigurosos (ROI, PBP) y rigurosos (VAN, TIR), así como un análisis de sensibilidad.
- Realizar un análisis de E-factor y análisis de riesgos.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1.1. Composición de *Ichu* (*Stipa Ichu*)

La especie *Stipa Ichu* (*Ichu*) es un pasto natural, de la familia *poaceae*, que abunda en las regiones andinas del Perú (sobre los 3000 msnm). Su potencial radica en su composición in natura con un alto contenido de celulosa de acuerdo con la región de cosecha (mayor al 40%), la celulosa es el polímero más abundante en la tierra y es la principal fuente de reforzamiento en la pared celular de las plantas [18]. En la **Tabla 1** se muestra una composición de fibras de *Stipa Ichu*.

| Componente | Composición promedio |
|--------------|----------------------|
| Humedad | 17.7 |
| Celulosa | 45.9 |
| Lignina | 18.2 |
| Otros | 18.2 |

Tabla 1. Composición de la fibra de *Stipa Ichu* en peso húmedo. Fuente: extraído de [19].

La celulosa presenta una red cristalina fuerte y resistente ante el ataque químico [20], ideal para las aplicaciones en los bioplásticos o la biomedicina, es importante purificar la fibra y remover la lignina y la hemicelulosa que son compuestos más amorfos, menor índice de cristalinidad y con baja resistencia química y térmica [21].

1.2. Nanocelulosa

La nanocelulosa es la celulosa procesada en forma de nanoestructuras en el rango de 1 a 100 nm, de allí que se busque que el producto final tenga como máximo una apariencia de entre 5-60 nm [21]. Según la definición dada, existen tres tipos de nanocelulosa: la celulosa nanocristalina y las nanofibras de celulosa, las cuales poseen funciones, aplicaciones y rutas de obtención diferentes, medidas por equipos de barrido electrónico (FESEM), de difracción (DRX), o, imágenes a escala nanométrica [13]. En la celulosa nanocristalina el

diámetro de la fibra varía de 5 a 70 nm y la longitud se encuentra entre 100-125 nm con índices de cristalinidad del 90%. Por otro lado, las nanofibras de celulosa (NFC) tienen un diámetro de 5 a 60 nm con un largo en el rango de las micras con índices de cristalinidad del 70%.

1.3. Proceso de obtención de nanofibras de celulosa (NFC)

Existen diversos métodos para la obtención de celulosa en forma de nanofibras partiendo de biomasa vegetal. Dentro de estas vías, la explosión de vapor se destaca por ser una de las de menor impacto ambiental [22][23][24]. Primero, se seleccionan las fibras, luego, se encuentra la etapa de reducción de tamaño, donde se utilizan molinos o cortadoras, para después pasar al pulpeado, en donde se emplean agentes químicos o condiciones de presión, y, blanqueamiento en donde se busca reducir considerablemente el contenido de lignina, hemicelulosa y extractivos (tratamientos empleados para materiales lignocelulósicos). Por último, se tiene la hidrólisis de celulosa en nanofibras de celulosa y la etapa de sonicación para dispersar las nanofibras de celulosa.

1.3.1. Pretratamiento

El pulpeado, refinamiento que está directamente relacionado al de la producción de papel [25], para este fin existen una serie de operaciones como el blanqueamiento, tratamiento alcalino o por solventes, entre otros. En cuanto al pretratamiento alcalino, varios tipos de reactivos se han empleado como el hidróxido de sodio, calcio y amonio, donde el primero es el más estudiado [13]. El pretratamiento (según el tipo) se puede realizar a condiciones ambientales y con la fibra sin reducción de tamaño previo, pero el tiempo de proceso es más largo (horas o días en lugar de minutos o segundos).

1.3.2. Explosión de vapor

El tratamiento de explosión de vapor induce un fenómeno autohidrolítico (proceso de autohidrólisis) con una desorganización mecánica de la fibra gracias a la descompresión súbita, en el que se busca solubilizar lignina y hemicelulosa [26]. El factor severidad, o severidad de manera general, es la relación de tiempo, temperatura, que atribuye el grado ataque a las fibras, además, de ser una variable de control de seguridad [15], [27]. Gracias a

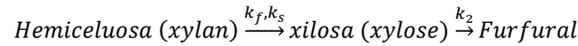
la severidad, de las condiciones y a la descompresión súbita que sufre la fibra es posible solubilizar hemicelulosa casi en su totalidad y despolimerizar y desestructurar la lignina [26].

1.3.3. Modelamiento de la cinética de la autohidrólisis

Durante el proceso de autohidrólisis catalizado por un ácido orgánico débil, lo que sucede según el modelo propuesto por [28], es una reducción del peso molecular del compuesto lignina que produce su solubilización en agua. Esta reducción de peso molecular busca precipitar la lignina y derivados (p. ej. pseudolignina) y es inducida por condiciones altas de presión y temperatura.

Para la descripción de la cinética por los autores [28] hacen uso de otros fenómenos cinéticos conocidos como la despolimerización de xilano, pulpa acetosolv de lignina, despolimerización al proceso de explosión de vapor (autohidrólisis) y pseudolignina formada por la reacción entre lignina de bajo peso molecular y furfural.

La degradación de hemicelulosa en la autohidrólisis mediante un ácido orgánico diluido se puede representar de la siguiente manera:



Donde las tres reacciones se asumen de primer orden y tienen dependencia con la temperatura según la ley de Arrhenius [28]. Las ecuaciones que describen la cinética de la despolimerización de hemicelulosa se muestran en las ecuaciones 1-4:

$$\frac{d(\text{hemicelulosa})_{\text{rápida}}}{dt} = -k_f(\text{hemicelulosa})_{\text{rápida}} \quad (1)$$

$$\frac{d(\text{hemicelulosa})_{\text{lenta}}}{dt} = -k_s(\text{hemicelulosa})_{\text{lenta}} \quad (2)$$

$$\frac{d(\text{xilosa})}{dt} = k_f(\text{hemicelulosa})_{\text{rápida}} + k_s(\text{hemicelulosa})_{\text{lenta}} - k_2(\text{xilosa})_{\text{liquida}} \quad (3)$$

$$\frac{d(\text{furfural})}{dt} = k_2(\text{xilosa})_{\text{liquida}} \quad (4)$$

Integrando las ecuaciones 1-2:

$$x_R = x_f + x_s = x_{f_0} * e^{-k_f t} + x_{s_0} * e^{-k_s t} \quad (5)$$

Donde: x_R es el porcentaje de xilosa equivalente total de hemicelulosa, t es el tiempo, k_s y k_f son constantes cinéticas, y x_f y x_s (también en tiempo 0) son porcentajes de conversión de hemicelulosa. También la ley de Arrhenius según la ecuación 6:

$$k = A_o * C_a^n * e^{-\frac{E}{RT}} \quad (6)$$

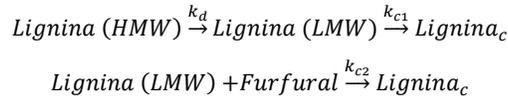
Donde: frecuencia (A), constante de gases ideales (R), temperatura absoluta (T), energía de activación (E), y la concentración de ácido (Ca). Para la xilosa solubilizada, la cual es representada mediante la ecuación 7:

$$\frac{dx_L}{dt} = k_f x_f + k_s x_s - k_2 x_L \quad (7)$$

Donde x_L es el porcentaje de rendimiento neto de azúcar xilosa en líquido. La conversión de xilosa en furfural está representada por la ecuación número 8:

$$L = 100 - [x_R + x_L] \quad (8)$$

Ahora bien, la producción de lignina o pseudolignina se puede representar de la siguiente manera, siguiendo la línea de Lignina HMW (alto peso molecular), Lignina LMW (bajo peso molecular) y lignina condensable (c):



Y las ecuaciones que las describen son las ecuaciones 9-11:

$$\frac{dC_{ls}}{dt} = k_d C_l - k_{c1} C_{ls} - k_{c2} C_{ls} C_f \quad (9)$$

$$\frac{dC_{lc}}{dt} = k_{c1} C_{ls} + k_{c2} C_{ls} C_f \quad (10)$$

$$\frac{dC_f}{dt} = k_2 x_L - k_{c2} C_{ls} C_f \quad (11)$$

Donde C_l es la concentración de lignina, C_f es la concentración de furfural, C_{ls} es la concentración de lignina soluble y C_{lc} es la concentración de lignina condensable.

1.4. Rentabilidad de procesos químicos

Los indicadores son empleados para comparar alternativas durante las primeras etapas de diseño del proceso, particularmente durante la síntesis del proceso [29]. También para obtener un margen de factibilidad económica en periodos de tiempo cortos (1-10 años).

1.4.1. Indicadores

El ROI es la tasa de interés anual obtenida por las ganancias de la inversión original según [29]. Y se calcula de la siguiente manera:

$$\text{ROI} = \frac{\text{Ganancias netas}}{\text{Inversión de capital total}} \quad (12)$$

El período de recuperación (por su siglas en inglés: PBP) es el tiempo requerido para que las ganancias anuales sean igual a la inversión original según [29]. Y se calcula de la siguiente manera:

$$\text{PBP} = \frac{\text{Capital Total depreciable}}{\text{Flujo de Caja}} \quad (13)$$

Una medida potencial de la rentabilidad que tiene en cuenta los flujos de caja futuros en el presente es el VAN (CF: flujo de caja, t: tiempo de proyecto, i: tasa de interés):

$$\text{VAN} = \sum_{n=1}^{n=t} \frac{CF_n}{(1+i)^n} \quad (14)$$

Por último, la tasa interna de retorno TIR según [29], se calcula de la siguiente manera:

$$0 = \sum_{n=1}^{n=t} \frac{CF_n}{(1+TIR)^n} \quad (15)$$

CAPÍTULO II

ESTADO DEL ARTE

2.1. Producción de nanofibras de celulosa

Los procesos de síntesis de nanofibras comienzan con la remoción de hemicelulosa y lignina, continúan con un tratamiento fisicoquímico, y finalizan con separación y purificación según la aplicación.

2.1.1. Nanofibras de celulosa

La producción de nanofibras de celulosa está dividida en métodos convencionales y no convencionales en donde destaca la producción por explosión de vapor [26]. Para este tipo de proceso se contempla una etapa de reducción de tamaño de fibra, pretratamiento (ácido o básico) y la misma operación de explosión de vapor considerada como una alternativa verde [24]. De acuerdo con esto diversos autores han estudiado la obtención de NFC mediante este proceso y estos se detallan en la **Tabla 2**.

| Materia Prima | Procesos | Condición de explosión | Resultados | Fuente |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Fibras de plátano | Explosión de vapor y NaOH + blanqueamiento + hidrólisis ácida + agitación a alta velocidad. | Presión de 20 lb a 120°C y por 1 hora. | Las NFC mostraron una temperatura de degradación de hasta 380°C. Hubo una reducción de tamaño de diámetro de 25 µm a 10 µm después del tratamiento con explosión de vapor. | [30] |
| Fibra de trigo | Explosión de vapor y NaOH + blanqueamiento + hidrólisis ácida + homogenización. | Presión de 20 bar a 200°C por 4 horas. | Las NFC mostraron un tamaño promedio de 35 nm, índice de cristalinidad de 80% y una temperatura de degradación de 360°C. | [31] |

| Materia Prima | Procesos | Condición de explosión | Resultados | Fuente |
|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Fibra de yute | Explosión de vapor con ácido cítrico. | Presión 20 lb, 115°C por 30 min y ácido al 72% v/v. | Aumento de índice de cristalinidad del 43% al 63% y tamaño de fibras de 55 nm en promedio. | [32] |
| Pulpa de remolacha azucarera | Explosión de vapor + blanqueamiento + agitación a alta velocidad + ultrasonido. | Presión de 2.4 Mpa a 220°C por 35 minutos. | NFC con un diámetro de 22 nm. Temperatura de degradación de 346.4°C e índice de cristalinidad de 62.3%. | [22] |
| Paja de trigo | Explosión de vapor + hidrólisis + microondas + microfluidización. | Presión de 3.0 MPa a 100°C por 2 minutos. | NFC con diámetros promedio de 5 nm, cristalinidad de 58.64% y temperaturas de degradación de 367.2°C. | [23] |
| Fibras de hojas de piña | Explosión de vapor. | Explosión por 5 minutos para presiones (16 y 20 kgf cm ⁻²), este proceso fue repetido 1, 3 y 5 veces. | Cristalinidad de las microfibras fueron de 87.8% con diámetros promedio de hasta 3 micrómetros. | [24] |
| Fibras de hojas de piña | Explosión de vapor. | Explosión de vapor con ácido oxálico al 11% en autoclave por 15 min a 20 lb. | Las nanofibras tuvieron índices de cristalinidad de 73.62% y rango de ancho de 5-25 nm. | [21] |
| Alfa grass (<i>Stipa tenacissima</i>) | Blanqueamiento y tratamiento básico + procedimiento TEMPO + homogenización. | - | Tamaños de ancho de partículas de 5 a 80 nm y un rendimiento del 90%. | [33] |

Tabla 2. Producción de nanofibras de celulosa mediante explosión de vapor y/o tratamiento ácido-básico.

Los autores Yang et al. [22], Liu et al. [23], Tanpichai et al. [24], Deepa et al. [30], Kaushik et al. [31], Manhas et al. [32], y Chaker et al. [33], hacen, en su mayoría, uso del proceso de explosión de vapor como pretratamiento, o proceso principal, de fibras con el objetivo de solubilizar lignina y hemicelulosa, reducir el tamaño de partículas y aumentar su área superficial para los pasos siguientes.

Deepa et al. [30], tuvieron como objetivo estudiar la morfología y las propiedades térmicas de las NFC luego de la explosión de vapor. El proceso también comprendió la hidrólisis ácida posterior con ácido oxálico y con un agitador de alta velocidad (8000 rpm). Teniendo como resultado con una temperatura de degradación de 380°C y, con respecto al contenido de celulosa de las fibras, se incrementó del 64% al 95%, mientras que el contenido de hemicelulosa y lignina disminuyó significativamente a 0,4% y 1,9%, respectivamente. Finalmente concluyeron que este procedimiento es eficaz para la producción de nanofibras de celulosa como materia de refuerzo en matrices bio-poliméricas [30]. Al igual que Yang et al., [22], donde se estudió la explosión de vapor (2.4 MPa a 220°C por 35 minutos), blanqueamiento y finalmente ultrasonido para producir nanofibras. Se concluyó que los tratamientos posteriores con peróxido de hidrógeno, agitación rápida y ultrasonido son ideales para obtener NFC con tamaños de aproximadamente 20 nm de diámetro y con temperatura de degradación de 346.4°C e índice de cristalinidad de 62.3%. Ambas características, el tamaño y las propiedades, fundamentales para la aplicación como refuerzos. Un esquema del proceso empleado por estos últimos autores se muestra en la **Figura 1**. El proceso inicia con un pretratamiento con explosión de vapor (S), luego pasa a un blanqueamiento con peróxido de hidrógeno (B), pasa por un proceso de reducción de tamaño en licuadora (H) y por último por un proceso de ultrasonido. Las distribuciones de tamaños relativos se pueden apreciar en cada etapa del proceso [22].

Por otro lado, Kaushik et al., [31], detallaron el procedimiento para producir NFC a partir de fibra de trigo usando explosión de vapor seguido por un proceso de blanqueamiento, lavado ácido (HCl al 10%) y finalmente pasaron por un homogeneizador. Las condiciones de operación para la reacción fueron de 20 bares y 200°C durante un periodo de 4 horas.

Como resultado se recuperaron NFC con un tamaño promedio de 35 nm, un índice de cristalinidad de 80% y una temperatura de degradación de 360°C [31].

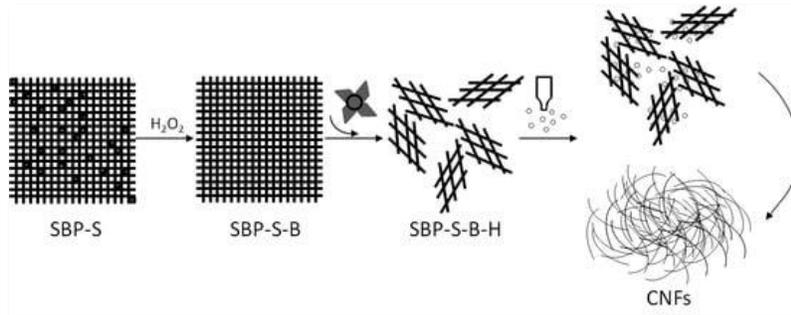


Figura 1. Esquema propuesto para la obtención de NFC a partir de pulpa de remolacha azucarera (SBP) por explosión de vapor [22].

Otros autores que emplean la explosión de vapor seguido de un post procesamiento mecánico y/o químico son Liu et al., [23]. Los autores detallan la producción de NFC con un post procesamiento mediante hidrólisis asistida por microondas. La hidrólisis se realizó a 140°C y por 20 minutos y la microfluidización a 159 MPa. Los resultados arrojan un aumento de porcentaje de celulosa de 44% a 94% y temperatura de degradación de 367.2°C, los porcentajes de los componentes se muestran en la **Figura 2** y concluyen que las propiedades de las NFC obtenidas favorecen su aplicación industrial. A medida que los procesos de explosión de vapor, hidrólisis y tratamiento mecánico se dan, los contenidos en lignina hemicelulosa y otros compuestos no deseados se reducen [23].

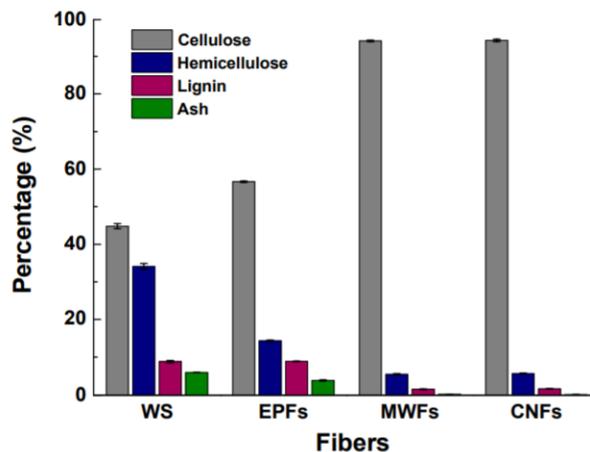


Figura 2. Relación de porcentaje de celulosa, hemicelulosa, y lignina con el producto sin modificar después de proceso de explosión de vapor (EPF), hidrólisis (MWF) y producto final (NFC) [23].

Dos artículos destacan el proceso de obtención de nanofibras de celulosa mediante la explosión de vapor como proceso principal en los últimos años [21],[24],[32]. Cherian et al., utilizaron explosión de vapor con ácido oxálico al 11% por quince minutos a condiciones de 20 lb de presión para obtener NFC con un índice de cristalinidad de 73.62% y un diámetro de 5 a 22 nm [21]. Además, la metodología tuvo en cuenta las siguientes etapas: *i)* Reducción de tamaño de partícula a 10 μm , *ii)* Explosión de vapor con catalizador básico, *iii)* Blanqueamiento con ácido acético, *iv)* Explosión de vapor con ácido oxálico y, *v)* Dispersión de las partículas por agitación.

Por su parte Tanpichai et al., detallan que a partir de hojas de piña decorticada y posteriormente tratadas sólo por explosión de vapor a varias presiones (16 a 20 kgf/cm^2) y repeticiones (1, 3 y 5 veces) se obtiene NFC con un alto contenido en celulosa. Concluyen que la presión de 20 kgf/cm^2 y con una repetición tiene los mejores resultados no observándose una relación de mejora a más repeticiones [24]. Otros resultados reportados son, un aumento del contenido de celulosa considerable para cada caso estudiado, observándose una relación entre este aumento y la aplicación de una mayor presión de vapor, la cristalinidad de las NFC obtenidas fue de 87.8% y su diámetro promedio de hasta 3 micrómetros [24].

Así mismo, Manhas et al., proponen una explosión de vapor asistida por ácido cítrico obtenido de limón. Las condiciones fueron, ácido cítrico al 72% v/v, 20 lb de presión y 115°C por 30 minutos. Los resultados fueron, aumento en el índice de cristalinidad de 43 a 63% y un tamaño de fibra de 55 nm en promedio [32]. Ellos reportaron resultados relacionados a la eliminación de reactivos tóxicos en proceso y la baja energía requerida (1440 kJ) con un tiempo de procesamiento completo de 2 horas comparado a otros procesos de hasta 96 horas. Los autores aplican las nanofibras en compuestos de polivinilo (por sus siglas en inglés: PVA) [32]. La caracterización morfológica de las fibras mediante microscopio de barrido se muestra en la **Figura 3**. La imagen demuestra una buena dispersión y el tamaño relativo según la escala de 500 nm.

Por último, Chaker et al. [33], proponen un proceso para la obtención de nanofibras con un pretratamiento alcalino con NaOH, seguido de pulpeado asistido con hipoclorito de

sodio y ácido acético y un último proceso de blanqueamiento. El tratamiento químico consistió en el procedimiento TEMPO y se obtuvo NFC, luego de homogeneizar la muestra a ultrasonido. El contenido de celulosa alcanzó el 86%. Los autores concluyeron que la hemicelulosa juega un papel importante al hacer que la fibrilación sea más simple [33].

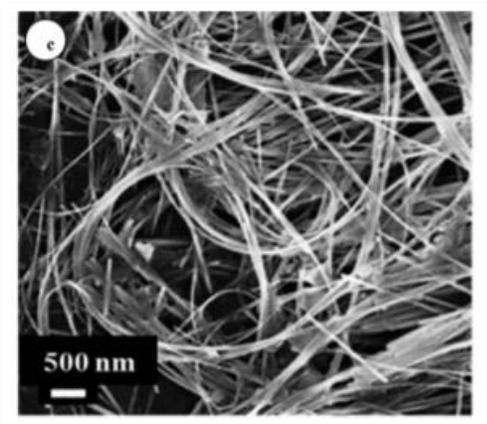


Figura 3. Imagen de barrido de emisión de campo de las nanofibras de celulosa obtenidas mediante explosión de vapor asistida por ácido cítrico [32].

En cuanto al modelo cinético que permite describir la autohidrólisis de lignina y hemicelulosa en la explosión de vapor para la producción de nanofibras, destaca el estudio propuesto por estos autores Lam et al., [28]. Este estudio presenta un análisis para la explosión de vapor con ácido orgánico, demuestran el grado de hidrólisis de los compuestos no deseados en materiales lignocelulósicos (lignina y hemicelulosa) y también toman en cuenta la conversión de estos compuestos en nuevos como la pseudolignina o el furfural dentro de las condiciones que presenta el reactor [28]. Si bien es cierto el proceso de explosión de vapor inició como pretratamiento para la obtención de pulpa de celulosa de materiales lignocelulósicos (biomasa o madera), como se ha desarrollado en este subcapítulo, también se han propuesto procesos que contienen la explosión de vapor asistida por ácidos diluidos y/o repeticiones para obtener NFC (en otros casos hidrólisis y explosión de vapor). Sin embargo, la calidad del producto terminado aún sigue siendo estudiada para su aplicación en la industria, pese a ser un método alternativo a la hidrólisis ácida [26].

2.2. Aplicaciones de nanofibras de celulosa como refuerzo

Las aplicaciones de nanofibras de celulosa son diversas según su vía de obtención, propiedades y proporción según la matriz que se requiera reforzar. Las aplicaciones para empaques (alimentos o láminas) se revisaron y se han sintetizado en la siguiente **Tabla 3**.

Lo que se logra apreciar en la mayoría de aplicaciones en compuestos biopoliméricos es que la inserción de nanofibras de celulosa en las matrices resulta en un aumento de las propiedades mecánicas y de barrera. La proporción de matriz y nanofibras de celulosa va a depender de la vía de síntesis, aunque, usualmente existe una buena dispersión e interacción entre nanofibras de celulosa y matrices de almidón [10]. Por otro lado, la proporción de nanofibras de celulosa en las matrices va a depender de la materia prima disponible y la aplicación, inclusive para aplicaciones antimicrobianas [32]. A medida que se aumenta la proporción de refuerzo se incrementa la resistencia mecánica como se puede inferir mediante la gráfica que desarrollaron Kaushik et al., partiendo de almidón termoplástico (por sus siglas en inglés: TPS) mostrada en la **Figura 4**.

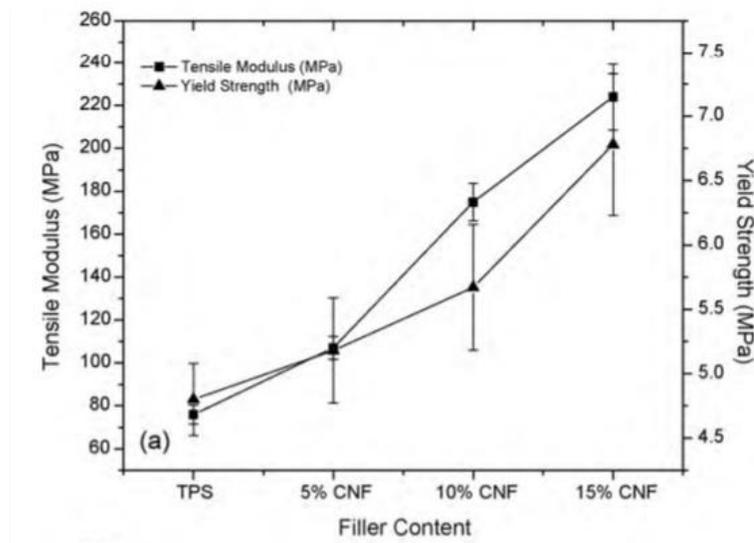


Figura 4. Relación proporcional entre la cantidad de NFC (CNF en la gráfica) en la matriz y las propiedades mecánicas: módulo de tensión y fuerza de fluencia [31], tomando como comparación el almidón termoplástico (por sus siglas en inglés: TPS).

| Nanofibras de celulosa | Aplicación | Proporción | Resultados | Materia Prima | Fuente |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------|
| NFC | Matriz de termoplástico de almidón | 5, 10, 15% por peso seco de nanocompuesto. | Aumento en tensión de 76 a 224 MPa y fuerza de fluencia de 4.8 a 6.78 MPa. Disminución de permeabilidad hasta 10% en peso. | Paja de trigo | [31] |
| NFC | Matriz de ácido poliláctico (PLA) y compatibilizador PEG. | 3% basado en el contenido de polímeros total. | Mejores resultados en conjunto con el compatibilizador PEG, aumento de módulo de tensión en 60% a comparación de la matriz nanofibras de celulosa PLA sola, 56.7%. | Pulpa de madera | [34] |
| NFC | Matriz de PVA | 0-60% peso en peso. | Valores de módulo de tensión y Young de hasta 55.6 y 1022 MPa (1800%) respectivamente en la matriz al 60% en peso. | Pulpa de papel | [35] |
| NFC | Copolímero de polietileno | 0-90% peso en peso. | Aumento de módulo Young de hasta 15 900% al 90% de NFC. | Pulpa de eucalipto | [36] |
| CNC | Material de papel + PEG | 100% en peso. | Mejora de propiedades de barrera (disminución de la permeabilidad intrínseca en un 90%) y de superficie (mayor reflexión a la luz hasta un 14%). Al ser un método de adición superficial el material no presenta mejoras mecánicas. | Pulpa de madera | [37] |
| CNC | Matriz de termoplástico de almidón | 0, 1, 1.5% en peso. | Una baja o moderada proporción de nanocristales es más efectiva dependiendo del tipo de matriz polimérica (papa o almidón), concentraciones más altas inducen aglomeración de los nanocristales. | Fibras de coco | [7] |

| | | | | | |
|-----|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------|
| CNC | Matriz de termoplástico de almidón | Ratio de almidón-refuerzo 100:2.5, 100:5, 100:10 y 100:15 basado en peso seco. | Mejora en fuerza de tensión y módulo (15 y 439 MPa) cuando la relación almidón-CNC es 100: 5. | Raíz de ajo. | [9] |
| CNC | Matriz de termoplástico de almidón | 3% peso seco. | El refuerzo genera disminución de la hidrofiliicidad,70%, y mejora en las propiedades de barrera (aumento en el módulo de tensión de 2.8 MPa a 17.4 Mpa). | Bagazo de azúcar | [10] |
| CNC | Matriz de termoplástico de almidón | Ratio de almidón-refuerzo 100:2.5, 100:5, 100:10 y 100:15 basado en peso seco. | Aumento proporcional del módulo de tensión y Young según proporción de CNC (Mejoras de hasta un 200%) y con menor hidrofiliicidad (captación de humedad de hasta 10%, comparado con la matriz sin refuerzo de 13%). | Paja de arroz | [8] |

Tabla 3. Aplicación de nanofibras de celulosa para empaques de productos y alimentos en bioplásticos derivados de almidón.

2.3. Industria de nanofibras de celulosa

Diez empresas están posicionadas por producir nanofibras de celulosa a escala industrial o piloto: el Laboratorio de Productos Forestales (FPL) (en cooperación con la Universidad de Maine), Paper Logic, Borregaard (Noruega), Innventia (Suecia), American Process (EE. UU.), Nippon Paper, Oji Paper (ambos japoneses), Holmen Paper (Suecia), CTP / FCBA (Francia) y otros [13].

2.3.1. Volumen de producción

Las principales empresas productoras tanto para las nanofibras y celulosa nanocristalina se muestran en la **Tabla 4**. Los precios de las nanofibras en el 2020 según lo citado en los catálogos de la Universidad de Maine son de 150 USD/kg (solución 3% peso) y para la celulosa nanocristalina de Celluforce, en el mismo año, de 50 USD/kg (seco) y 175 USD/20 L (solución 6% peso), las demás empresas no ofrecen un precio de sus productos de manera directa. La tendencia indica que, a escala industrial o pre-industrial, la producción de NFC está más desarrollada.

| NFC | | NCC | |
|-------------------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------|
| Productor | Capacidad (t/año) | Productor | Capacidad (t/año) |
| Nippon Paper, Japón | 560 | Celluforce, Canada | 260 |
| University of Maine, USA | 260 | American Process, USA | 130 |
| American Process, USA | 130 | Melodea, Suecia | 35 |
| Cellucomp, UK | 100 | Alberta Innovates, Canada | 5 |
| Chuetsu Pulp and Paper, Japón | 100 | U.S. Forest Products Lab, USA | 3 |
| Oji Paper, Japón | 40 | Blue Goose Biorefineries, Canada | 2 |

Tabla 4. Empresas productoras a nivel industrial o piloto al 2018 y los precios reportados al 2020 [38].

2.3.2. Análisis técnico-económicos

Para analizar el panorama en cuanto a la producción industrial se toman en cuenta los costos de manufactura y precios mínimos (no siendo precios finales de venta) de investigaciones para la nanofibras de celulosa, la mayoría en un contexto de biorrefinerías. De Assis et al., [39], determinaron precios de producción de 3.6 a 4.2 USD/kg aproximadamente y precios mínimos viables de 4.8 a 6 USD/kg aproximadamente [39]. Todos estos precios con una producción de 50 t/día y con un TIR de 16%. Otros costos de producción se dividen en, promedios según una recopilación de investigaciones y procesos industriales y van desde 7 a 12 USD/kg y otros análisis técnicos económicos de 4.68 a 11 USD/kg para la producción de nanofibras de celulosa a nivel industrial a partir de pulpa de madera [40], [41]. Por último, una predicción propone que los precios finales de venta de nanofibras de celulosa se reduzcan hasta 18 USD/kg (de 50 USD/kg) en procesos de hidrólisis con ácido sulfúrico [42].

Específicamente para las nanofibras de celulosa (NFC), se pudieron extraer sólo para el pretratamiento a un costo de producción de 11 a 16.3 USD/kg en España el 2017 [43]. También se realizó un análisis técnico económico con precios de venta mínimos de 1.8 hasta 2.4 USD/kgNFC en el 2018 [44]. Por último, un análisis tecno económico de obtención de nanofibras de celulosa a partir de pulpa de celulosa de eucalipto con ácido cítrico concluyó en el 2020 que el precio mínimo viable es de 1.6 USD /kg NFC seco teniendo en cuenta que es un proyecto adjunto a una biorrefinería [12].

Frente a todo lo observado, se concluye que la explosión por vapor es un método verde y eficiente a la hora pretratar una fibra lignocelulósica, a la vez, que permite obtener nanofibras de celulosa en la etapa de síntesis. Así mismo, se refiere que las etapas de explosión por vapor deben ser asistidas tanto por catalizadores como por otros procesos fisicoquímicos (p. ej.: blanqueamiento) para poder cumplir con la etapa de reforzamiento sobre todo en aplicaciones con alimentos. Con todo ello, se establece que las características del producto deben tener un índice de cristalinidad de 70%, un diámetro de fibra de 5 a 22 nanómetros y que puedan reforzar a diversos almidones termoplásticos.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

Este capítulo tiene como objetivo especificar la metodología seguida durante el desarrollo de la tesis. Se tomó como base la revisión de la literatura presentada en los capítulos anteriores y así mismo, se siguieron los lineamientos para el diseño de procesos químicos del departamento de Ingeniería Química – UTEC. La **Figura 5** muestra un diagrama general de flujo de las etapas propuestas.

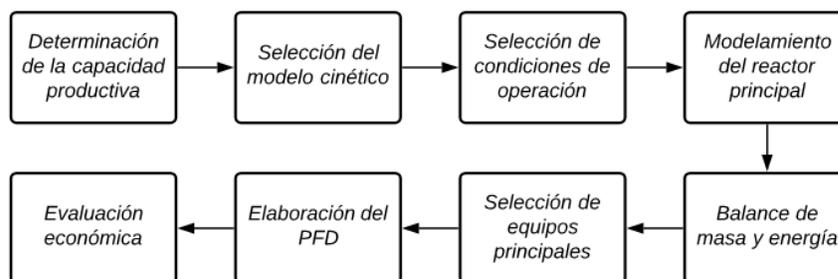


Figura 5. Metodología general para el diseño de proceso.

3.1. Determinación de la capacidad de producción

La capacidad productiva se calculó a través de un análisis general del mercado actual, considerando que las principales aplicaciones para las NFC son el refuerzo de empaques biodegradables para alimentos, así como insumo en la industria de papel y cartón. También se consideró que existe una limitante relacionada con la disponibilidad de materia prima [45].

3.2. Simulación de la cinética de hidrólisis

Debido a la falta de modelos que describan la cinética para la autohidrólisis de hemicelulosa y lignina de fibras de *Stipa Ichu*, se considera el modelo propuesto por [28]

para el modelamiento de la cinética de hidrólisis de hemicelulosa y de formación de pseudo lignina en la explosión de vapor para madera de álamo junto con los parámetros cinéticos.

Para validar el modelo cinético por Lam et al., [28], se simuló utilizando Matlab y se procesaron los datos en Excel para obtener gráficos. Dado que este modelo originalmente describe el proceso usando madera como materia prima y debido a que no se cuenta con una base de datos específica para las fibras de *Stipa Ichu*, la data experimental seleccionada pertenece a fibras de *Panicum Virgatum*, un tipo de pasto de la misma familia que la *Stipa Ichu* [15]. La proximidad en esta comparación se realizó a través del método de diferencia de cuadrados de los residuos (SSE, por sus siglas en inglés), método usado también en investigaciones similares para explosión de vapor (dado el tipo de puntos específicos extraíbles de la experimentación) [28]. Este ensayo sirve para evaluar la cercanía de la variable independiente del modelo comparado con la teoría y se expresa a través de la **Ecuación 16**.

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (16)$$

Donde:

y : representa los valores observados

\hat{y} : representa los valores estimados por el modelo

Teniendo en cuenta el error asociado a 4 puntos, y la data experimental, se procedió a ajustar los parámetros cinéticos en base a iteración buscando un ajuste en la tendencia de concentración de lignina aparente y concentración de hemicelulosa. Se usará error según la suma de cuadrados para los mismos puntos tanto en la data experimental, la primera simulación con los parámetros sin modificar, y la simulación con los parámetros óptimos.

3.3. Descripción del proceso

La **Figura 6** muestra un diagrama de bloques que representa el proceso de producción de nanofibras, con las etapas.

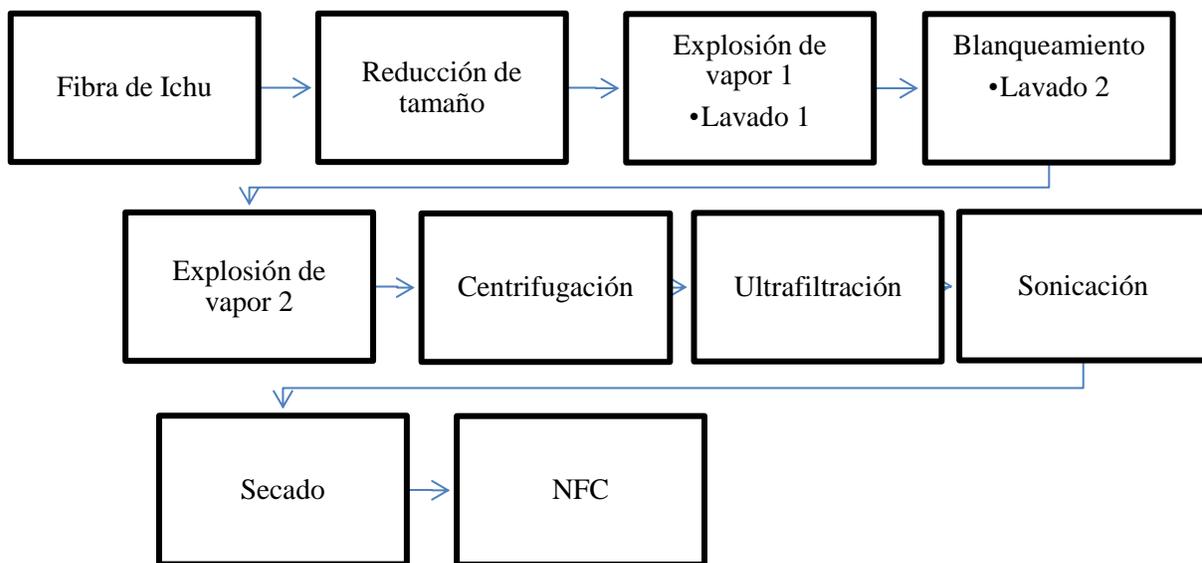


Figura 6. Diagrama de flujo de bloques del proceso.

3.3.1. Reducción de tamaño de fibra

Para la obtención de nanofibras de celulosa a partir de *Stipa Ichu* es necesario el pretratamiento de las fibras por medio de una etapa de molienda. Teniendo como referencia la metodología para selección de equipos propuesta por Naimi et al., se seleccionó el equipo considerando el tipo de biomasa, estructura, finalidad, composición y tamaño de partícula requerida, entre otros factores [15]. De igual manera, otras correlaciones para la molienda de *pasto varilla* (o “*switchgrass*”), también fueron tomadas en cuenta para la selección de este equipo [20], [46].

3.3.2. Blanqueamiento

La etapa de blanqueamiento propuesto está basada en la metodología planteada por [21] para retirar color y componentes restantes de lignina, hemicelulosa, extractivos, cenizas y otros contaminantes. Lo que plantean los autores es el uso de hipoclorito de sodio y ácido acético glacial para remover mayor cantidad de lignina y hemicelulosa [21]. Otros autores han detallado otros métodos de blanqueamiento que no involucran reacción de cloración [15], sin embargo, se utiliza hidróxido de sodio, como reactivo principal.

3.3.3. Diseño del reactor principal para obtención de pulpa de celulosa

El diseño para la operación en el reactor principal se realizó mediante corridas de simulación en donde se buscó variar las condiciones iniciales de temperatura y concentración de ácido acético, como catalizador, dentro del equipo. Es importante destacar, que las simulaciones parten todas de 0.1 g/g de fibra de concentración de ácido acético por su formación en la explosión de vapor que está relacionado al contenido de cenizas [28], una concentración mayor significa que se ha hecho uso de una solución con ácido acético. El principal objetivo fue aumentar el rendimiento o en este caso, aumentar la hidrólisis de lignina y hemicelulosa como se muestra en la **Figura 7**.

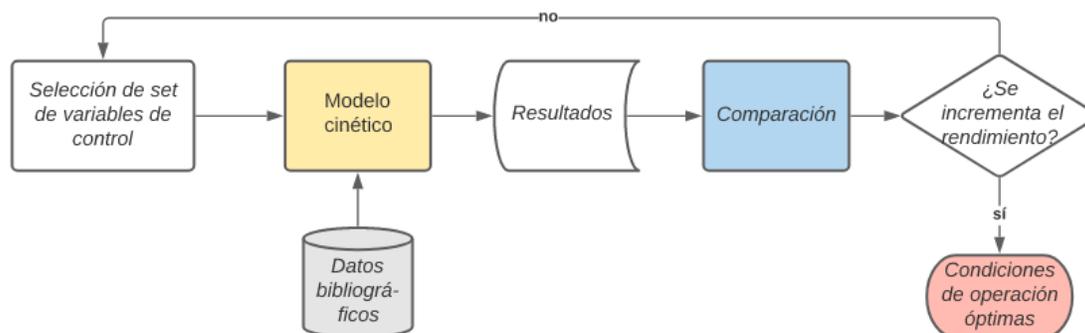


Figura 7. Diagrama de flujo para la selección de condiciones de operación en el reactor mediante simulación.

El rendimiento para la remoción de lignina está definido en este caso por la siguiente **Ecuación 17**:

$$\% \text{ rendimiento cond lignina} = \frac{Clc \text{ (lignina condensada)}}{Lignina \text{ aparente total}} * 100 \quad (17)$$

Para este caso, el grado de avance de la reacción fue medido por la cantidad de lignina condensable en la explosión de vapor en un tiempo (t_{max}). El tiempo “ t_{max} ” está definido como el tiempo en donde el porcentaje de rendimiento alcanza su valor máximo. Como parte del modelo cinético, de mecanismo de generación de pseudolignina a partir furfural, la cantidad condesada se compara con la cantidad de lignina aparente en cada tiempo (t). El modelo del reactor se hará bajo un reactor del tipo batch y se usará la matriz

de experimentación mostrada en la **Tabla 5** con dos variables independientes: temperatura y concentración de ácido acético, y dos variables de respuesta: tiempo max y rendimiento.

| Corrida | Condiciones | | Resultados | |
|---------------|------------------|---------------------------------------|--------------|-----------------|
| | Temperatura (°C) | Concentración de ácido (g/g de fibra) | Tiempo (min) | Rendimiento (%) |
| 150°C - [0.1] | 150 | 0.1 | - | - |
| 175°C - [0.1] | 175 | 0.1 | - | - |
| 200°C - [0.1] | 200 | 0.1 | - | - |
| 225°C - [0.1] | 225 | 0.1 | - | - |
| 150°C - [0.2] | 150 | 0.2 | - | - |
| 175°C - [0.2] | 175 | 0.2 | - | - |
| 200°C - [0.2] | 200 | 0.2 | - | - |
| 225°C - [0.2] | 225 | 0.2 | - | - |
| 150°C - [0.3] | 150 | 0.3 | - | - |
| 175°C - [0.3] | 175 | 0.3 | - | - |
| 200°C - [0.3] | 200 | 0.3 | - | - |
| 225°C - [0.3] | 225 | 0.3 | - | - |

Tabla 5. Matriz de experimentación para evaluar las condiciones de reacción en la explosión de vapor.

Además de las condiciones también se partió de la composición química inicial de la fibra de *Stipa Ichu*, teniendo como base los parámetros cinéticos ya ajustados previamente. La composición inicial se muestra en la **Tabla 6**, y representa a la muestra de *Stipa Ichu* tomada en Cusco para la fase experimental.

| Componente | Composición Química (%) | Desviación Estándar |
|--------------|-------------------------|---------------------|
| Celulosa | 29.54 | 0.76 |
| Hemicelulosa | 27.57 | 1.38 |
| Lignina | 23.76 | 0.521 |
| Extractivos | 9.53 | 0.58 |
| Humedad | 7.03 | 0.15 |
| Cenizas | 3.52 | 0.05 |

Tabla 6. Composición inicial de *Stipa Ichu* experimental de muestra en Cusco, Perú, para el modelamiento del reactor.

Una vez obtenidos los resultados de la Tabla 3.2, se seleccionaron las condiciones de operación que permitieron un mayor rendimiento en base a los compuestos no deseados (lignina y hemicelulosa). Además de exponer dichas condiciones bajo sólo un mecanismo

de comparación. Las condiciones pueden compararse bajo la **Ecuación 18**, que indica el nivel de fuerza fisicoquímica sobre las fibras.

$$Severity\ factor\ (RO) = tiempo * e^{\frac{T^{\circ}C-100}{14.75}} \quad (18)$$

3.4. Balance de masa

El balance de masa se realizó de forma manual usando *Excel*, para automatizar los cálculos. Se partió de la composición conocida de la fibra de *Stipa Ichu*, con la cual se estableció una base de cálculo para recalculer etapa por etapa el balance. Cada etapa del proceso se trabajó de forma independiente y se obtuvieron los balances de cada sustancia de acuerdo con los rendimientos observados en laboratorio. Por último, se contempló el uso de los datos de la simulación de la reacción principal del proceso. Para los cálculos que involucren densidad se utilizaron datos experimentales de fibra lignocelulósica y un porcentaje de sólidos del 6% aproximadamente (promedio de todo el proceso).

En este balance se controlaron principalmente los seis componentes mostrados en la **Tabla 6** con el fin de visualizar indirectamente la conversión en nanofibras de celulosa durante el proceso y su eliminación para la purificación del producto final.

3.5. Consumo energético

Para el cálculo de consumo energético se trabajó en función a la potencia que se consumiría en cada una de las principales etapas del proceso. En este sentido, se utilizaron datos experimentales y correlaciones aplicables para los equipos de mayor escala, como los equipos reductores de tamaño y agitadores. Los datos obtenidos de las pruebas experimentales fueron extrapolados según el escalamiento del proyecto planteado. Los valores según las correlaciones siguieron metodologías para aproximar el consumo de energía según el tipo de equipo. Para el caso del equipo de molienda se consideró los valores de energía específica por tipo de biomasa [46] mostrados en la **Tabla 7**. Donde, E es la energía específica requerida en KJ/g y S es el tamaño de pantalla según el molino en mm.

| Biomasa | Contenido de Humedad | |
|---------------|------------------------|-----------------------------------|
| | 8% | 12% |
| Pasto varilla | $E = -16.45 S + 76.52$ | $E = -9.16 S^2 + 24.22 S + 43.12$ |

| | | |
|----------------|------------------------|----------------------------------|
| Paja de cebada | $E = -16.30 S + 65.08$ | |
| Paja de trigo | $E = -16.78 S + 64.38$ | $E = -4.07 S^2 + 7.48 S + 41.95$ |
| Tallo de maíz | $E = -6.14 S + 25.99$ | $E = 5.31 S^2 - 30.86 S + 55.45$ |

Tabla 7. Requisito energético específico para la trituración de biomasa seleccionada al 12% y 8% (peso de contenido de humedad) [46].

En la tabla anterior se indica una variable de humedad al pasar por el proceso de molienda que será empleada según la caracterización de la materia prima empleada en las pruebas en laboratorio.

Para el caso de los agitadores se estimó la potencia de agitación mediante variables reológicas y tipo de agitadores, siguiendo la metodología propuesta por [47]. Del mismo modo, para las unidades de separación se utilizaron relaciones y estimaciones, consultadas en la literatura, que son apropiadas para estimar el consumo energético seccional y global [12], [48].

3.6. Lista y especificación de equipos

La lista de los equipos seleccionados se basa en las etapas propuestos para el proceso, teniendo en cuenta el objetivo de producción. Esta se construyó sobre la descripción del proceso con las etapas y subetapas para la producción de nanofibras. Para las especificaciones de los equipos se siguió la metodología de los autores [49] de selección de equipos (materiales y heurística) y se tuvieron en cuenta los parámetros de operación más importantes. La misma metodología sirvió como base para la estimación del costo asociado a estos equipos. Equipos no referenciados por literatura especializada en ingeniería química fueron dimensionados tomando en cuenta otras investigaciones técnico-económicas actuales de producción de nanofibras. Todos los equipos están referenciados con un factor de flete del 14% según [49]. El costo de los equipos se actualizó al precio del presente año utilizando la inflación promedio anual (5%).

3.7. Elaboración del PFD

La elaboración de PFD se realizó a partir de los balances de masa de proyecto, la lista de equipos empleados, parámetros de operación y las especificaciones del producto terminado. Para esto se empleó la herramienta de visualización de *DRAW.IO*, en su formato virtual gratuito.

3.8. Evaluación económica

La evaluación económica del proyecto pretende estimar los costos principales del proceso diseñado, incluyendo una evaluación de estos. Para eso, se inició con el cálculo principal de costos (CAPEX y OPEX) y, con esos resultados, se realizó una evaluación que englobe la economía del proceso, analizando no solo su factibilidad sino también la sensibilidad de este frente diferentes variables.

3.8.1. Costos de capital (CAPEX)

El CAPEX en el proyecto se calculó tomando en cuenta el costo de los equipos principales (PC), adicionalmente, se determinaron los costos directos (DC), costos indirectos (IC) y otros costos (OC) [48]. Estimaciones como costo del terreno no fueron tomadas en cuenta por la escala del proceso. Anteriores cálculos suman el capital fijo. Luego se determina el costo total de inversión (CTI). El capital de trabajo se determinó de tal manera que represente el 15% del CTI [48].

3.8.2. Costos operativos (OPEX)

Para calcular los costos variables de manufactura se incluyó los costos de la materia prima y recursos cuyo requerimiento se calculó a partir de los balances de materia. Los costos fijos de manufactura representan los suministros, purificación de agua, entre otros. Junto con el “Plant Overhead Cost (POC)”, estos representan los costos operativos o de operación. Otros costos se calcularon de la siguiente manera como lo proponen [48]:

- La mano de obra (LC) tiene un costo base de 6 USD/h y el costo asociado con los beneficios, supervisión, suministros y administrativos se aproxima como el 30% del costo de mano de obra en su conjunto.
- Se asume un costo logístico del 10% del gasto total.
- Los costos de venta/transferencia de insumos y servicios, y, el POC se determinaron como 10% y 15% de los costos fijos y variables, respectivamente.
- El costo asociado con el mantenimiento se asume como el 10% del PC.

Todos los anteriores, representan al OPEX total (antes de la deducción de impuestos, depreciación y otros descuentos del flujo de caja).

3.8.3. Factibilidad económica

El cálculo para los indicadores económicos se realizó mediante las ecuaciones 12-15, del marco teórico. Conjuntamente se realizó un flujo de caja correspondiente con valores de costo de servicio y energía para el año correspondiente (2022). Se tomaron las siguientes consideraciones:

- Se toman en cuenta 10 años de funcionamiento sin contar año 0.
- La depreciación se asume lineal del 10% del PC.
- La tasa de impuesto a la renta es de 29.5%.
- Tasa de descuento del 10%.
- Inflación promedio de 5% durante los 10 años.

Una vez aplicada la tasa de impuesto a la renta se puede obtener el costo de producción por kg de producto terminado (sin tomar en cuenta el año 0), sumando el impuesto al OPEX y dividiéndolo entre la producción anual. Se realizó también un conjunto de escenarios siguiendo lo propuesto por [49] con cambios de + 20% y -20% en las variables de: precio de venta, equipos, consumo de reactivos y teniendo como variables independientes a los indicadores económicos.

3.9. E-factor

Para evaluar el E-factor del proceso, un tipo de EIA cuantitativa que relaciona la métrica de residuos (mayormente sólidos) generados con la cantidad de producto obtenido, se usa la **Ecuación 19** y su rango aceptable es de 5 a 50 [50].

$$E_{factor} = \frac{\text{Cantidad anual de residuos generados}}{\text{Cantidad anual de producto obtenido}} \quad (19)$$

La medición del impacto ambiental depende de todas las tareas involucradas en el proceso, sin embargo, la adición de una etapa de recuperación de ácido en la explosión de vapor como una etapa opcional, puede reducir este factor y mejorar el proceso en términos ambientales.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Determinación de la capacidad de producción y base de diseño

El mercado de las nanofibras de celulosa es un mercado emergente dada la proyección de crecimiento de 297 millones USD en el 2020 a 783 millones USD para el 2025 [11]. Actualmente, el mercado global de nanocelulosa tiene una proyección de crecimiento de 486 millones de dólares para el 2025. De acuerdo con RISI, el tamaño del mercado de la nanocelulosa dentro de la categoría de refuerzos para materiales compuestos representaba un 2% hasta el 2014, con un valor potencial de 23 millones de toneladas anuales.

Dado que la fibra de *Stipa Ichu* in natura, tiene una composición de celulosa entre 30% - 40% [45], y el pretratamiento tiene una mínima pérdida de celulosa [19]; se espera un rendimiento global de al menos 20% por cada kg de fibra tratada [32]. También se sabe que la producción potencial de la materia prima (*Stipa Ichu*) en las regiones andinas (no sólo en Perú) es de 70000 toneladas anuales, con una disposición en la región de Cusco de sólo un 1% [17]. Esto tiene a su vez un aprovechamiento real (por inaccesibilidad y aplicaciones de alimento para ganado del pasto) de alrededor del 4% del total de producción potencial en la región Cusco. Por tanto, se tiene una disponibilidad de materia prima de unas 30 toneladas de *Stipa Ichu* anuales. Dado lo anterior, se podría producir unas 5 toneladas anuales de nanofibras de celulosa con la materia prima disponible, procesando 60 Kg de fibra in natura por día.

4.2. Simulación de la cinética de hidrólisis por explosión de vapor para pasto varilla.

Se simuló la cinética para la transformación de lignina, en lignina soluble, pseudolignina y en productos intermedios. El código se muestra en el **Anexo 1**. La simulación predice la pseudolignina, que se redeposita en la misma fibra, y soluble (que no requiere de

un ataque químico más fuerte para retirarla como veremos posteriormente). El modelo cinético usado es para madera dura [28], sin embargo, la madera también es un material lignocelulósico, como la *Stipa Ichu*. En la **Figura 8** se muestran los resultados obtenidos para la formación de pseudolignina. Los resultados arrojados por la simulación describen la hidrólisis parcial de lignina y hemicelulosa presente en las fibras de *Stipa Ichu* a lo largo del tiempo (a condiciones de vapor). En esta etapa se hidroliza la mayor cantidad de hemicelulosa selectivamente. Por otro lado, se desestructura la lignina insoluble, en lignina soluble y/o condensable para el blanqueamiento. Esto mientras que la cantidad de celulosa en las fibras permanece no se transforma, esto es el pulpeado [52]. Por lo tanto, por las características de la cinética y los datos de simulación que el pulpaje (remoción y redistribución de componentes no deseados), el pulpeado (pretratamiento) es la reacción principal para efectos de la síntesis de nanofibras de celulosa a partir de *Stipa Ichu*.

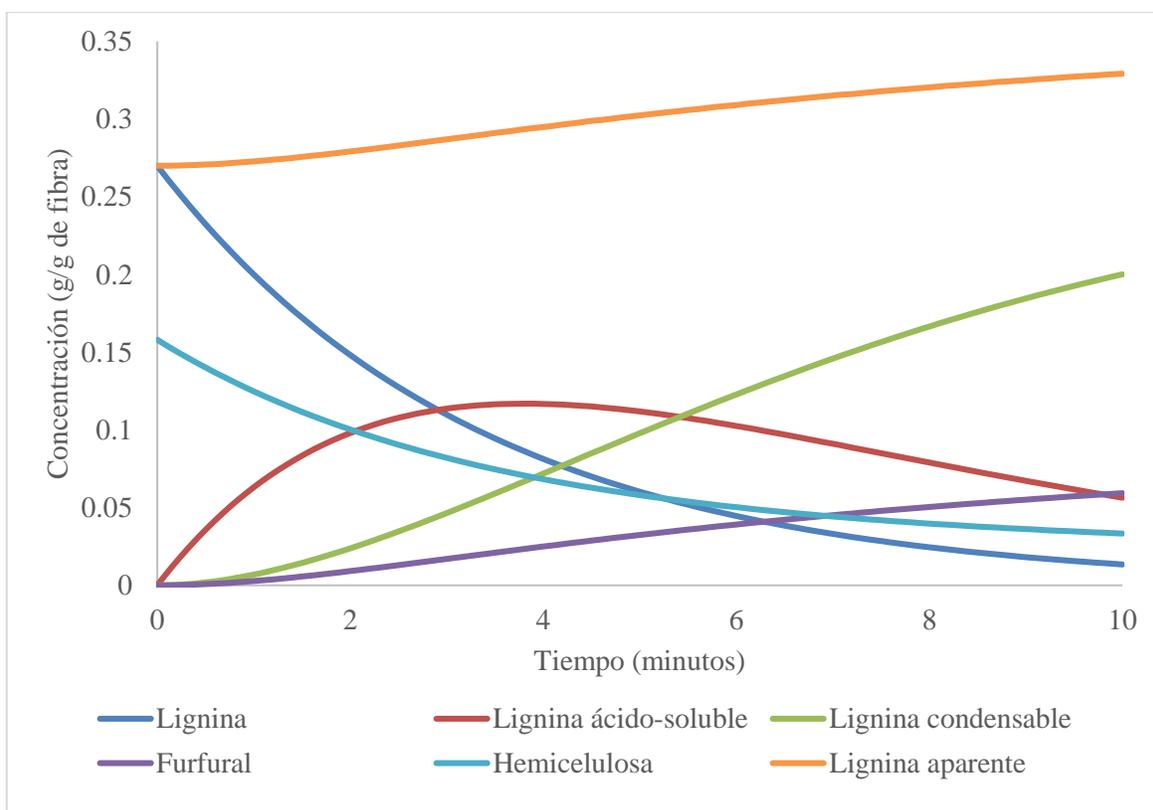


Figura 8. Resultados obtenidos para el aumento de lignina aparente (total), remoción de hemicelulosa y redistribución de lignina a 205°C en la fibra de celulosa.

Toda la composición inicial (celulosa, lignina, extractivos, etc.) de Lam et al. [28], fue cambiada a los valores iniciales en las fibras de pasto varilla expuestas por Bonfiglio et al. [15] para el ajuste (por ejemplo, de: 31.2 y 25% en peso de lignina y hemicelulosa respectivamente). El porcentaje de celulosa y demás componentes que expone este autor también son similares a otros trabajos de investigación sobre pastos [53]. Para los datos no experimentales, los valores fueron tomados directamente de [28], los autores explican que estos parámetros pueden ser empleados en otras especies de madera e incluso en pastos y álamos describiendo de manera correcta la conversión a lo largo de la explosión de vapor así la caracterización de lignina y hemicelulosa no sean iguales entre especies. Una posible explicación de por qué sucede esto, incluso entre especies, es que la degradación de hemicelulosa y lignina son procesos o mecanismos intrínsecos y que no dependen de la especie de biomasa [28]. Por su parte también, el porcentaje presente de cenizas en las fibras de *Stipa Ichu* es similar a la cantidad de cenizas en madera "*Populus alba*", 3.2 a 2.67% en peso seco respectivamente [15]. Con esto se puede dar una idea, de la aplicabilidad inicial del modelo a la *Stipa Ichu*. Las cenizas de *Stipa Ichu* consisten en elementos inorgánicos, sílice y otros [54].

La hidrólisis de los componentes mayoritarios de hemicelulosa y lignina es catalizada por ácidos y álcalis [20]; y, ambos catalizadores son empleados en la explosión de vapor, sin embargo, de por sí, en el proceso de explosión de vapor con fibras sin tratar se generan ácidos orgánicos (principalmente ácido acético) [28]. La concentración del ácido acético a partir de cenizas varía durante el proceso, sin embargo, se puede considerar constante durante todo el proceso mediante una media (y se asumió como tal en la simulación) y se ha definido como 0.1 g/g de fibra [28]. Por último, una etapa previa de preimpregnación o remojo en agua pueden ser tomados en cuenta sobre todo cuando la fibra se encuentra seca antes del proceso [28], [15].

La lignina condensable en los primeros minutos es en su mayoría lignina pura y no pseudolignina (formada a partir de lignina de bajo peso molecular o soluble y furfural). La pseudolignina aparece por las condiciones en las que ocurre no solo la explosión de vapor sino la hidrólisis en general [55]–[57]. Si seguimos avanzando en el tiempo la formación de

pseudolignina se hace más notable, esto se puede corroborar según la gráfica con la transformación de lignina soluble en pseudolignina cada vez más rápida (a partir del minuto 4 o 5) y el decaimiento de la concentración de hemicelulosa. La lignina aparente, la suma de la lignina inicial, la lignina soluble y pseudolignina, aumenta a lo largo del proceso, en la simulación inicial hay un aumento de 5% en su contenido total y la validación con pasto existe un aumento de lignina aparente de aproximadamente 12%. La **Figura 9** muestra los resultados obtenidos de fuentes bibliográficas y valores experimentales en Cusco, Perú para lignina aparente.

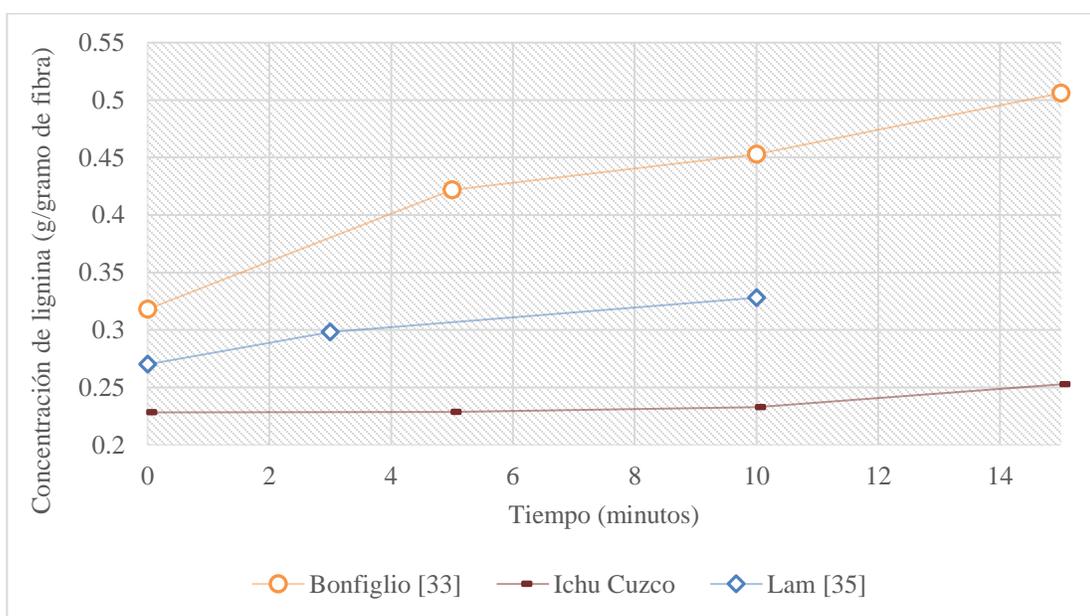


Figura 9. Resultados de los perfiles de concentración de lignina aparente en el tiempo de dos fuentes bibliográficas [28][15] y valores de *Stipa Ichu* peruana.

4.3. Validación del modelo

Para la validación del modelo se utilizó el error de suma de cuadrados residuales. Utilizando la **Ec.16** se obtuvo los resultados mostrados en la **Tabla 8** tanto para lignina aparente como para hemicelulosa para cada punto experimental de pasto o *switchgrass* y los puntos obtenidos en la simulación [15].

| Compuesto | SSE (Suma de cuadrados residuales) |
|------------------|------------------------------------|
| Lignina aparente | 0.011 |

| | |
|--------------|--------|
| Hemicelulosa | 0.0025 |
|--------------|--------|

Tabla 8. Resultados del análisis de suma de cuadrados residuales para la comparación entre los modelos de [28] y el realizado.

Los valores de SSE obtenidos en este ensayo para la lignina aparente son centesimales y de orden de las milésimas en la concentración de hemicelulosa. Esto indica que el modelo seleccionado sí representa matemáticamente los valores de concentración solo de hemicelulosa. En la **Figura 10** se muestran de forma gráfica ambas tendencias; simulación y data experimental (Bonfiglio) en lignina aparente y hemicelulosa respectivamente.

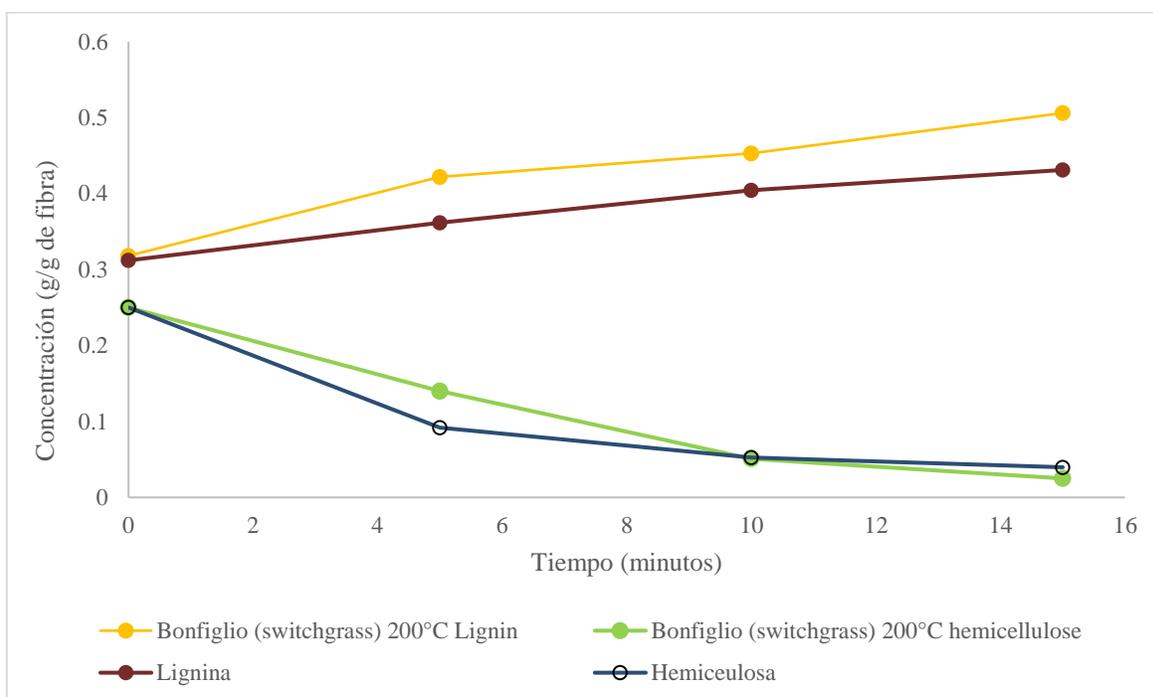


Figura 10. Comparación entre los resultados de [33] y el modelo para el perfil de concentración de lignina aparente y hemicelulosa.

4.3.1. Ajuste de parámetros cinéticos

Se ajustaron los parámetros cinéticos de pseudolignina de forma iterativa hasta que las tendencias se aproximaron y el error disminuyó significativamente. Los parámetros cinéticos que se cambiaron y los iniciales están representados en la **Tabla 9**. Es importante destacar que el parámetro de lignina condensable es el mecanismo que más influencia tiene

para el para predecir de mejor manera la concentración de lignina aparente. Otros factores de generación como el de hemicelulosa lenta, pseudolignina, furfural y lignina soluble, no influyen de manera sustancial en el perfil de concentraciones para lignina aparente.

| Parámetros cinéticos | | | |
|-----------------------------|--------|------------------------|---------|
| Modelo inicial | | Modelo ajustado | |
| ks | 0.0306 | Ks | 0.0306 |
| kf | 0.31 | kf (ajustado) | 0.6 |
| kd | 0.3 | kd (ajustado) | 0.3 |
| kc1 | 0.2 | kc1 (ajustado) | 1.8 |
| kc2 | 0.9 | kc2 (ajustado) | 0.9 |
| k2 | 0.171 | k2 | 0.171 |
| Error (SSE) | 0.0116 | Error (SSE) | 0.00115 |

Tabla 9. Parámetros cinéticos ajustados y el error asociado según la concentración de lignina aparente.

Como se observa en la tabla anterior, por medio del error de suma cuadrados (SSE), disminuyó el error en una décima o en uno en una escala logarítmica. El error presentado en la tabla ajustada es el asociado para lignina aparente. Las tendencias finales se pueden observar en la **Figura 11** de los datos, y los resultados del modelo. En la gráfica se puede observar que la tendencia de concentración de lignina aparente es muy similar hasta el minuto 15 (líneas azul y verde). Se observa también que la separación de ambas concentraciones se ajusta más a partir de 6 minutos en adelante. Por el contrario, la tendencia del decaimiento en la concentración de hemicelulosa no ha sufrido mayor variación y se mantiene con un error moderado, teniendo en cuenta que se calculó que el error (SSE) para la concentración de hemicelulosa inicial y el ajustado fue de 0.00254 y 0.00649, respectivamente.

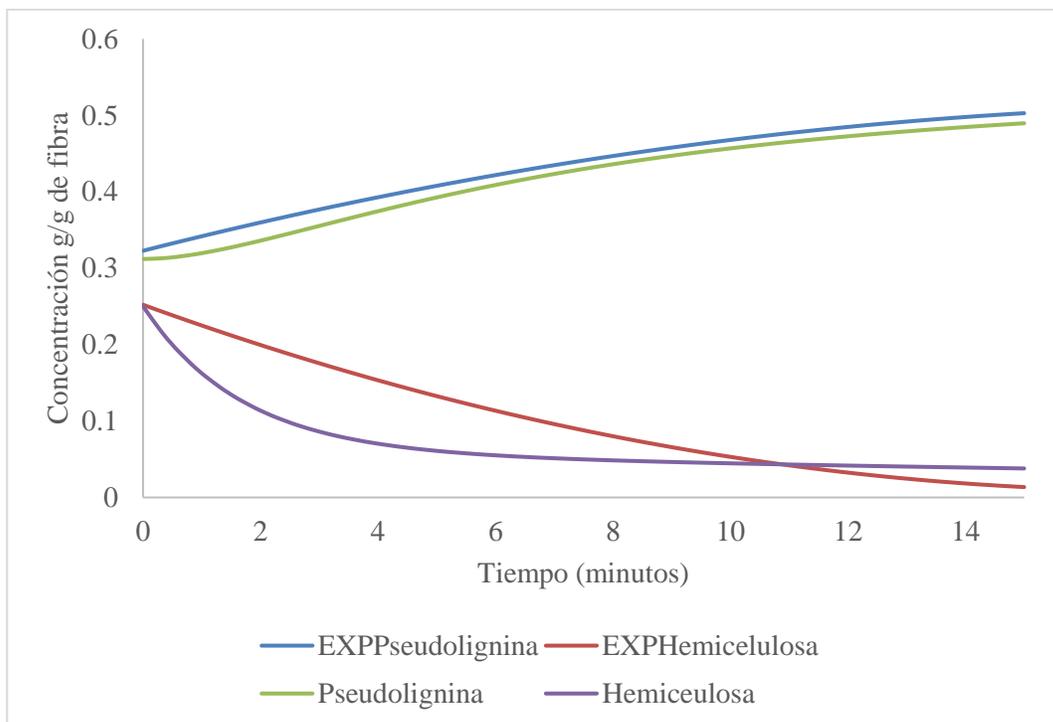


Figura 11. Comparación del modelo cinético a 200°C en pasto varilla ajustado (EXP para pseudolignina y hemicelulosa) con la curva de regresión polinómica de datos de la literatura (verde y morado).

Con el modelo cinético ajustado se procedió a modelar el perfil de concentraciones de todos los componentes y estos están representados en la **Figura 12**. Se puede notar en la gráfica que el contenido en lignina aparente aumenta conforme el tiempo por la generación de componentes intermedios como el furfural.

Así mismo, y con los datos experimentales provistos, se hace una segunda validación del conjunto de reacciones, pero con fibras específicas de *Stipa Ichu* de Cusco, como parte de una investigación paralela, a 130°C (nótese que la temperatura de trabajo es mucho menor). Esta segunda actividad indica una robustez del modelo hasta cierto tiempo (15 minutos), pues como se observa en la **Figura 13** los datos predichos por el modelo también se ajustan a las concentraciones experimentales a una menor temperatura (130°C) con un SSE, de 0.00182; la cual está en el mismo factor que la primera validación.

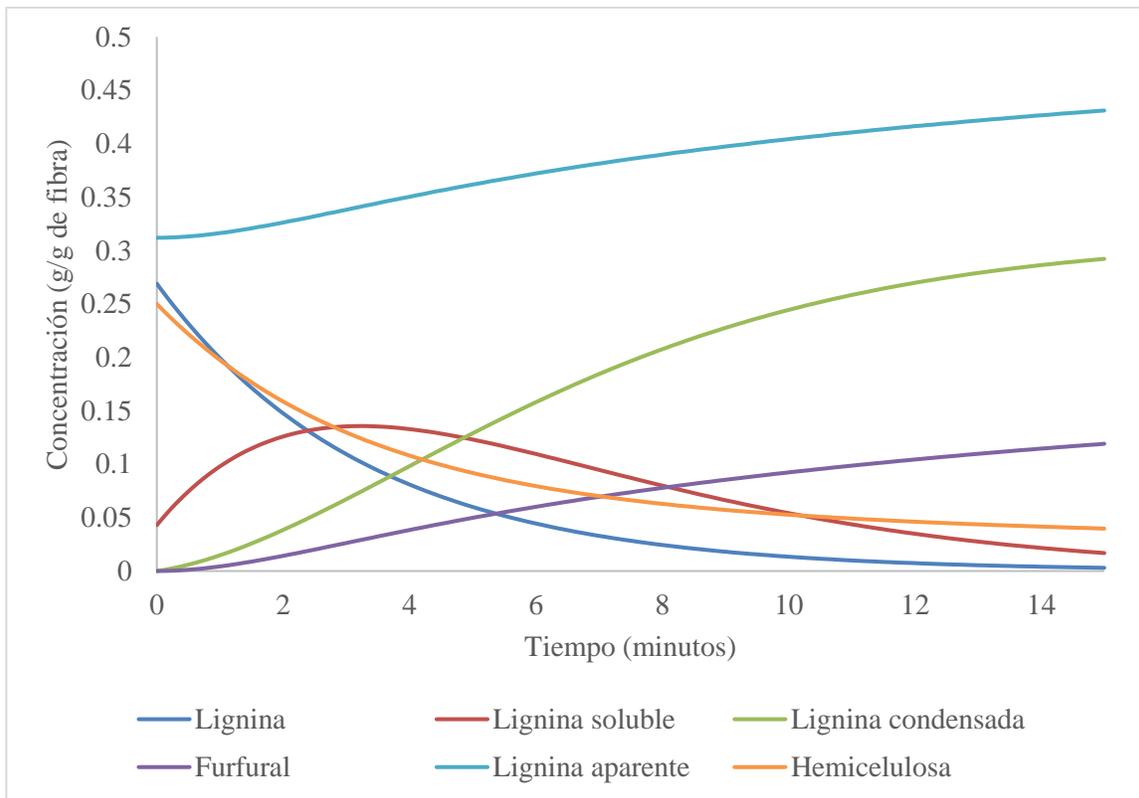


Figura 12. Perfil de concentraciones dentro de la explosión por vapor del modelo después del ajuste de los parámetros cinéticos para pasto varilla a 200°C.

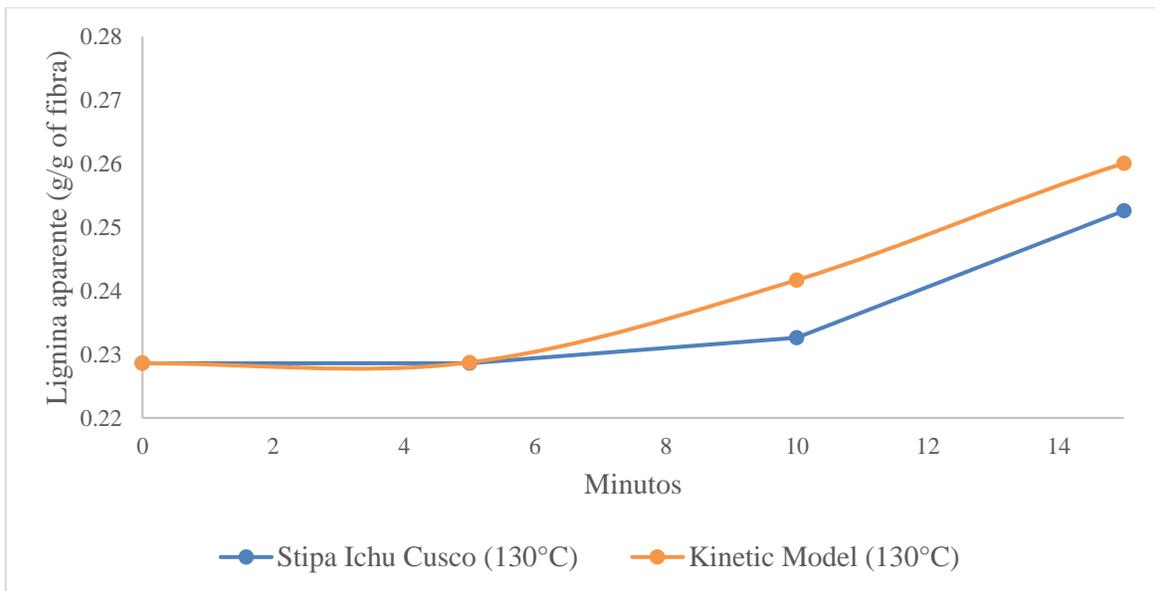


Figura 13. Comparación del modelo cinético ajustado con datos experimentales de fibra de *Stipa Ichu* de Cusco, Perú a 130°C.

4.4. Modelamiento del reactor de pretratamiento

Se modeló el reactor principal del proceso mediante las ecuaciones que describen la cinética de hidrólisis por explosión de vapor y usando los parámetros cinéticos ajustados según cada componente. Los resultados están expuestos en la **Tabla 10**, donde se añadió también el factor de severidad para cada caso. El factor de severidad es una medición de las condiciones combinadas de temperatura y tiempo de residencia [15], [27] [58].

| Corrida | Condiciones | | Resultados | | |
|---------------|------------------|------------------------------------|--------------|-----------------|---------------------|
| | Temperatura (°C) | Concentración de ácido (g/g fibra) | Tiempo (min) | Rendimiento (%) | Factor de severidad |
| 150°C - [0.1] | 150 | 0.1 | 14 | 0.92 | 2.62 |
| 175°C - [0.1] | 175 | 0.1 | 11 | 0.79 | 3.25 |
| 200°C - [0.1] | 200 | 0.1 | 9 | 0.61 | 3.90 |
| 225°C - [0.1] | 225 | 0.1 | 15 | 0.49 | 4.86 |
| 150°C - [0.2] | 150 | 0.2 | 15 | 0.90 | 2.65 |
| 175°C - [0.2] | 175 | 0.2 | 10 | 0.82 | 3.22 |
| 200°C - [0.2] | 200 | 0.2 | 9 | 0.56 | 3.91 |
| 225°C - [0.2] | 225 | 0.2 | 11 | 0.51 | 4.72 |
| 150°C - [0.3] | 150 | 0.3 | 14 | 0.89 | 2.62 |
| 175°C - [0.3] | 175 | 0.3 | 15 | 0.58 | 3.38 |
| 200°C - [0.3] | 200 | 0.3 | 15 | 0.54 | 4.12 |
| 225°C - [0.3] | 225 | 0.3 | 20 | 0.49 | 4.98 |

Tabla 10. Resultados de la simulación del modelo ajustado del reactor tipo batch para diferentes condiciones iniciales.

El rendimiento (de lignina condensable) a lo largo del tiempo y para los casos más representativos están representados en la **Figura 14**. La gráfica representa un pico de rendimiento en un tiempo determinado, es este tiempo el que se tomó en cuenta para elaborar la **Tabla 10**. La gráfica, también, permite señalar tres aspectos que se mencionan a continuación.

El primero, que las condiciones en las que existe mayor severidad, bien por tiempo o por la temperatura, el rendimiento es menor. Por el contrario, con severidades bajas, el rendimiento de desestructuración es muy superior. Es predecible que, a mayores tiempos y condiciones más severas exista una afectación en la redistribución de lignina, generando mayor contenido en pseudoliginina (que queda presente en la fibra) o furfural, que son

subproductos no deseados en un pretratamiento de este tipo. En segundo lugar, a partir de los 15 minutos, el rendimiento decae, presumiblemente por la generación de las mencionadas subespecies [28]. Como tercer punto, es importante comentar sobre el contenido de ácido acético en la explosión de vapor. Al centrar el análisis en la temperatura de 150°C, se comprueba que aumentar la concentración de ácido involucra una reducción en el rendimiento, por la generación de pseudolignina. Se presume que disminuyendo la concentración de ácido a 0, se llegaría a mayores rendimientos, sin embargo, una disminución de concentración de ácido a este valor no sería posible pues esta concentración está ligada al contenido de cenizas presentes en las fibras lignocelulósicas [28].

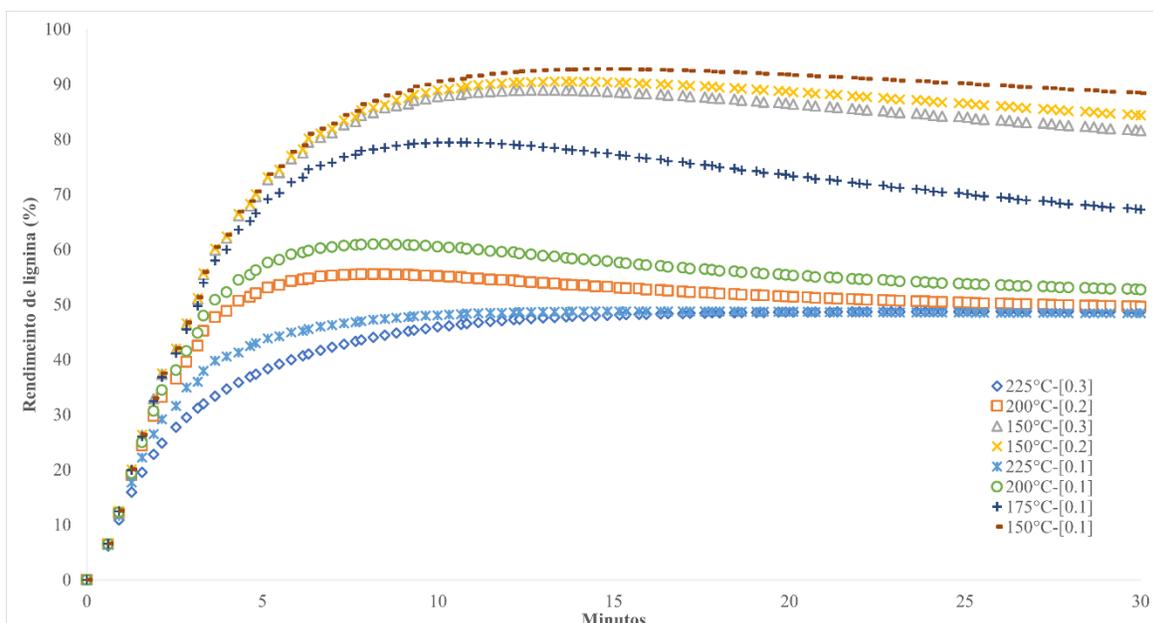


Figura 14. Rendimiento de la lignina condensable en un reactor de explosión de vapor para valores de temperatura (150 a 225°C) y concentración de ácido acético (0.1 a 0.3 g/g de fibra).

Es así como las condiciones óptimas de reacción planteadas para esta operación en base de lignina condensable son 14 minutos de operación, 150°C de temperatura y sin ninguna adición de catalizador ácido ni básico (sólo se asume una concentración de 0.1 g/g de fibra según el porcentaje de cenizas de la fibra [28]). Estas condiciones cumplen con un factor de severidad de 2.6, lo cual significa que opera a unas condiciones moderadas siendo un proceso seguro para los operadores a comparación a los demás escenarios.

El perfil de concentraciones obtenido se presenta en la **Figura 15**. Se visualiza como el contenido en furfural es casi mínimo (baja producción del subproducto) y se ha conseguido redipositar prácticamente toda la lignina presente en la fibra y todo el contenido de hemicelulosa que será removido en su totalidad junto al proceso unitario de blanqueamiento, lo que generaría un menor uso de reactivos para dicho tratamiento. Contenidos en pseudolignina y hemicelulosa no reaccionada, aunque mínimos, también serán retirados de la fibra en ese proceso unitario. El licor, luego de ser precipitado, con alto contenido de lignina puede ser aprovechado para su comercialización en forma de otros productos, como por ejemplo carbón de lignina, con un valor comercial en el mercado [59].

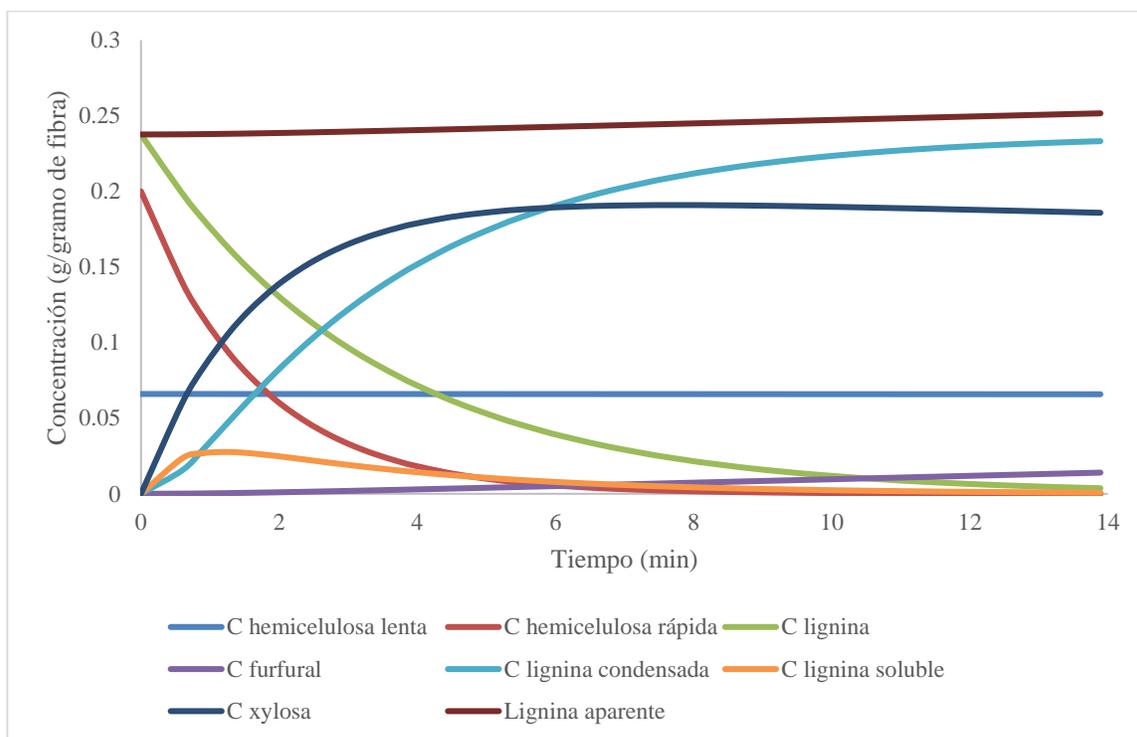


Figura 15. Perfil de concentraciones de la reacción de explosión de vapor del pretratamiento a las fibras de *Stipa Ichu* a 150°C y con concentración de ácido acético de 0.1 g/g de fibra.

4.5. Dimensionamiento de autoclave 1 (reactor de pretratamiento) y consideraciones de diseño

Como se señaló en la sección 4.1, la meta de producción para este tipo de proceso a escala piloto es de 5 toneladas de NFC por año. Sin embargo, es necesario realizar un

pretratamiento a la materia prima minimizando las condiciones de severidad (tiempo y temperatura) a la pulpa de celulosa así poder mejorar el segundo proceso de explosión de vapor (segunda explosión por vapor para la síntesis de nanofibras), facilitando el acceso del catalizador (ácido oxálico). El pretratamiento consiste en una primera explosión de vapor seguida de un blanqueamiento el primero presentó un rendimiento del 92% con relación a la remoción de lignina y una concentración final de celulosa en la fibra pretratada de 53%. Tomando como referencia estos resultados provenientes del modelo cinético, se procesan 60 kg/día de fibra sin tratar, y fraccionando este peso total en 4 lotes. Considerando que la relación en peso de fibra/agua en el reactor principal es de 1:20 (5-6 % contenido de sólidos), se procesan aproximadamente 550 kilogramos por lote en este reactor al 50% de su capacidad, o su equivalente en volumen de suspensión (600 litros). La relación de aspecto del reactor estará contemplada según la autoclave comercial a adquirir (preferiblemente de 2:1, para la base y altura). Se tendrá en cuenta que la aplicación de este equipo son fibras lignocelulósicas con un tamaño promedio de 10 mm [60].

Algunas consideraciones que deben ser tomadas en cuenta para el diseño del reactor presurizado son las siguientes [61]:

- El reactor debe contar con serpentines internos para calentamiento de la suspensión (resistencias), así como un sistema de control de temperatura para regular el flujo a través de este con el fin de mantener la temperatura dentro del rango deseado ($150 \pm 3^{\circ}\text{C}$).
- El material de construcción debe ser altamente resistente a la corrosión, como acero inoxidable cromado.
- Es necesario contar con una válvula de alivio de presión para evitar la acumulación excesiva de vapor dentro del reactor y así evitar problemas de seguridad de rango de trabajo (presión máxima de 0.25 ± 0.1 MPa). En conjunto con un sistema de medición de presión o manómetro.

- Para asegurar que el recipiente sea hermético y no permita el ingreso de sustancias no deseadas al reactor los accesorios deben estar sellados adecuadamente y las juntas deben ser soldadas (no roscadas).

4.6. Balances de masa y demanda energética

4.6.1. Balance de masa

El balance de masa se realizó punto por punto en cada etapa de acuerdo con los rendimientos de cada proceso. El **Anexo 2** muestra la matriz resuelta de *Excel*, donde en cada punto se obtiene la variación de los seis componentes principales de la fibra y, como resultado, la cantidad final de masa total en cada proceso. De este balance se determinó que el rendimiento global del proceso a escala piloto es de 23.27%, valor cercano al encontrado por [62]. Para realizar este balance se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:

Etapa 1: Reducción de tamaño:

- Se asumió una pérdida de masa del 3%, valor dentro de lo sugerido por [63] para trituración de biomasa con cuchillos.
- La biomasa ingresada tiene la composición indicada en la tabla 3.3 sección 3.3.4.

Etapa 2: Explosión de vapor (1):

- Se asume rediposición de lignina aparente en lignina condensable total del 92% como es estimado en la simulación del proceso.
- Contenido de sólidos es del 5%.
- El rendimiento general de celulosa para el resto de las componentes se considera del 99.6% de acuerdo con los resultados a nivel laboratorio observados.

Etapa 3: Tanque de agitación 1 – lavado:

- Se asume una pérdida general de masa del 4.2% de acuerdo con lo observado a nivel laboratorio durante el lavado hasta pH neutro (2 lavados).
- Este, y los demás lavados tienen un contenido de sólidos de 6%.

Etapa 4: Tanque de agitación 2 – Blanqueamiento y remojo:

- Se asume una pérdida general de masa del 92.5%, mayormente lignina y hemicelulosa.
- En esta etapa se añade ácido acético glacial e hipoclorito de sodio a la solución 1:10 diluido.

Etapa 5: Tanque de agitación 3 – Lavado 2:

- En esta etapa se considera una pérdida de 4.3% de masa general hasta lograr un pH neutro nuevamente (2 lavados).

Etapa 6: Explosión de vapor (2) – Síntesis de NFC:

- En esta etapa se consideró una conversión de celulosa y hemicelulosa del 92% a NFC y una pérdida general de componentes del 0.5% [21].

Etapa 7: Centrifugado:

- Para esta etapa se asume un rendimiento del 93% general en toda la masa por el tipo de operación.

Etapa 8: Diálisis y ultrafiltración:

- En esta etapa se asume un porcentaje de eliminación de contaminantes del 98% por ser selectivo con estos componentes.

Etapa 9: Secado final:

- En esta etapa se elimina el 89% de la humedad restante en el producto para obtener fibras al 5% de humedad.

4.6.2. Demanda energética

En esta etapa se obtuvo la demanda energética de cada una de las etapas del proceso. Similar al balance de masa, para esta sección se realizaron los cálculos y el **Anexo 3** muestra la matriz resuelta para cada subproceso en consumo diario.

— Reducción de tamaño:

La energía específica para un flujo considerado de 3.34 kg/h, con un tamaño de pantalla de 10mm [60], con una humedad relativa (in natura) de la fibra de 8%, según la Tabla 7: se tiene un consumo específico de 87.98 KJ/g. Con una potencia de 81.63 kW.

— Explosión de vapor (1) y (2):

- Para el cálculo de consumo en estas etapas se consideró el calor necesario para elevar la temperatura del fluido desde 20°C a 150°C en la explosión uno, con un diferencial de temperatura de 130°C; para la explosión dos la temperatura objetivos es de 130°C. Para la primera explosión de vapor se consideró un tiempo a condiciones de vapor de catorce (14) minutos determinados en el capítulo anterior, mientras que para la segunda uno de treinta (30) en dos repeticiones [21].

Para la primera explosión de vapor se obtiene según lo observado en el **Anexo 3** un consumo de 44.24 kWh, mientras que, para la segunda se obtuvo un consumo de 164.96 kWh.

– Agitación:

Para las etapas de agitación en el proceso se realizó el cálculo considerando un agitador de placas planas de 1.5 metros de largo dado los volúmenes de mezcla a agitar, utilizando las **Ecuaciones 21** y **22** (ambos números adimensionales), así como el gráfico presentado en el **Anexo 3**.

$$N_{Re} = \frac{D^2 N \rho}{\mu} \quad (21)$$

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \quad (22)$$

Donde: D es diámetro de la fibra (m), N es la velocidad (rps), ρ es la densidad (kg/m^3), P es la potencia externa (Kgf m/s) y μ la viscosidad (Pa.s),

Para esto se realizó el cálculo considerando una densidad de la suspensión de 636 kg/m^3 [64] y una viscosidad dinámica de 0.01048 Pa.s [65] considerando que de acuerdo al balance de masa se tiene aproximadamente un 5% de sólido en suspensión al ingreso del primer agitador. El consumo obtenido es de 91.13 kWh .

Se asume que la potencia de este será la mayor para las tres agitaciones ya que es el que procesa una masa con mayor presencia de sólido suspendido. Por este motivo, se asume la potencia calculada tres veces para obtener el total de potencia en los procesos de agitación.

Para las operaciones de separación líquido/sólido siguientes (centrifugación, secador, etc) se consideró la potencia especificada y una estimación por extrapolación de otras investigaciones sobre “suministros”. Ver **Anexo 3**.

4.7. Descripción del proceso

En la **Figura 16** se presenta el diagrama de flujo de proceso preliminar para la obtención de NFC. El diagrama representa el flujo del proceso desde la etapa de reducción de tamaño de la fibra, el pretratamiento, la explosión de vapor y la etapa de separación líquido/sólido y secado.

La fibra de *Stipa Ichu* se recibe y se corta utilizando el molino P-01 (desde aproximadamente 5 cm de longitud), posteriormente se lava para eliminar suciedad, impurezas y reducir la dificultad del corte posterior. En este equipo se busca reducir la distribución de longitud de fibra a aproximadamente 10 mm [60]. Para este proceso el molino necesita de energía mecánica con una capacidad de al menos 2.5 kg/h para procesar 60 kg diarios de fibra in natura. Seguidamente el material fibroso pasará a al tanque T-01.

Después del proceso de reducción de tamaño se procede con el pretratamiento de la fibra de *Stipa Ichu*, mediante la etapa de pretratamiento a presión por explosión de vapor.

Las condiciones del pretratamiento y los reactivos empleados han sido estudiados y optimizados con anterioridad [60],[66] tanto para elaborar pulpa de celulosa a partir de madera como para materiales lignocelulósicos, en este caso de *Stipa Ichu*. Los pretratamientos en su mayoría siguen los protocolos de la industria del papel propuestas por TAPPI [60]. En la autoclave RX-01 se realiza la primera explosión de vapor, pretratamiento con presión para el pulpaje, junto con la fibra (relación fibra, solución 1:20) con un tiempo de residencia de 14 minutos. Luego se procede con un lavado con agua en el tanque TA-01 y posterior filtración semicontinua (F-01 con malla de 4.76 mm). El filtrado tiene un alto contenido de lignina.

Posteriormente, se realiza el blanqueamiento, en el tanque TA-02, de la fibra a 70°C, para obtener la pulpa de celulosa de *Stipa Ichu* (parcialmente libre de hemicelulosa y lignina). Aquí, la fibra, post pretratamiento, se trata con hipoclorito de sodio y ácido acético con requerimientos de 8.4 g y 3.4 mL por cada 10 gramos de fibra respectivamente [66].

| Masa (kg) y Fracción másica por día (base de 60 kg de <i>Stipa Ichu</i>) | |
|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ingresos globales | Salidas globales |
| 1: 60 (~29% Cel, 27% Hem, 23% Lig, 9.5 Ex, 8% H ₂ O, 3.5% Cen) | 2: 1.8 (~29% Cel, 27% Hem, 23% Lig, 9.5 Ex, 7% H ₂ O, 3.5% Cen) |
| 5, 7, 15, 21, 28: ~3880 H ₂ O | 6: ~126 (~100% H ₂ O) |
| 12, 13: ~558 (~8.7% NaClO, 3.5 CH ₃ COOH, 88% H ₂ O) | 10: 1348 (~0.05% Cel, 0.05% Hem, 0% Lig, 0 Ex, 0% Cen, 99.8% H ₂ O) |
| 20: ~60 (C ₂ H ₂ O ₄) | 17: ~1513 (~1% Hem, 5.9% Lig, 93% H ₂ O) |
| | 22, 24: ~1281 (~96% H ₂ O, 4% C ₂ H ₂ O ₄) |
| Hot air: ~4.6 (<i>Air</i>) | 26: ~128 (~0.068% Cel, 0.023% Hem, 0.055% Lig, 0.078% NFC, 0.02 Ex, 0.01% Cen, 0.25% C ₂ H ₂ O ₄ , 0.01% NaClO, 98.7% H ₂ O) |
| | 29: ~7 (~15% Cel, 5.3% Hem, 12.3% Lig, 0.0% NFC, 4% Ex, 1.83% Cen, 56% C ₂ H ₂ O ₄ , 2.9% NaClO, 1% H ₂ O) |
| | 32: ~144 (3% Air, 97% H ₂ O) |
| | 33: ~15.1 (~0.02% Cel, 0.06% Hem, 0.13 Lig, 93% NFC, 0.05% Ex, 0.01% C ₂ H ₂ O ₄ , 6.8% H ₂ O) |
| Total in: 4562 kg | Total out: 4562 kg |

Tabla 11. Resumen de la composición de cada flujo de entrada o salida global para la base de procesamiento de 60 kg de *Stipa Ichu*. La numeración de las corrientes es consistente con la Figura 17. Reactivos no reaccionantes.

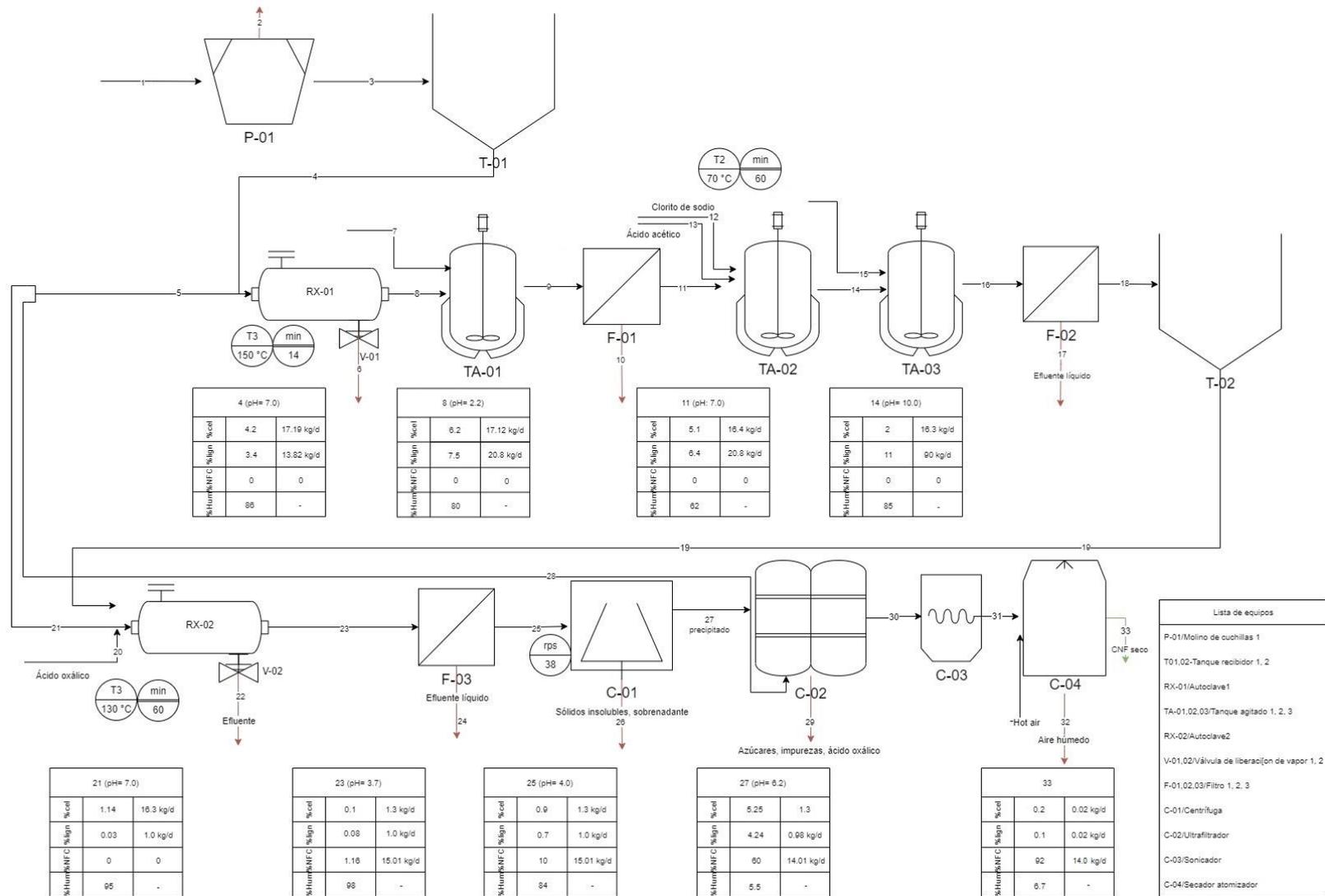


Figura 16. PFD preliminar propuesto para la producción de NFCs a escala piloto a partir de fibra de *Stipa Ichu*.

La relación sólido/líquido es 1:3 y el tiempo de residencia en el TA-02 es de 1 hora [66]. Por último, se procede con un lavado, en el tanque TA-03, seguido de la filtración semicontinua (malla 4.76 mm) en F-02 antes de entrar a la segunda etapa de explosión de vapor. La torta generada entra al tanque receptor T-02.

La segunda explosión de vapor se realiza con vapor a una presión de 20 Psig y ácido oxálico como catalizador para formar una solución acuosa al 8% en peso durante 30 minutos en la autoclave RX-02 (existe una entrada de agua y catalizador). En este proceso se solubilizan los restos de lignina y hemicelulosa, lo cual incide en las fibras, provenientes del blanqueamiento, haciendo que reduzcan su tamaño a la escala nanométrica [67]. Posterior a este tratamiento las fibras en solución pasan por filtración en el equipo semicontinuo F-03 (45 μ m). El filtrado tiene un alto contenido en ácido oxálico que se puede recuperar mediante el tratamiento propuesto por [68], el cual consiste en la extracción con etanol y evaporación parcial. Sin embargo, esta etapa será analizada sólo como un escenario económico en la sección 4.9.1.

Luego del proceso de filtración se prosigue con el equipo C-01, donde el sólido insoluble corresponde a las nanofibras, mientras que el sobrenadante (corriente 25) corresponde a las partículas de pulpa no reaccionadas y de la solución con contenidos residuales de ácido oxálico y extractivos.

Por otro lado, las fibras separadas pasan a diálisis en el equipo C-02 con el fin de eliminar trazas contaminantes de las anteriores etapas [12]. Por último, las fibras se dispersan mediante un ultrasonicador (C-03). Por último, se secan en un secador por lotes del tipo “spray” o atomizador (C-04). Esta última etapa de secado facilita el transporte de las fibras para su posterior comercialización.

Para concluir con la descripción del proceso, una descripción esquemática de los tiempos, por lote, que cada equipo requiere para su funcionamiento, carga, descarga y limpieza se aprecia en la **Figura 17**. Los distintos colores representan cada lote de 15 kg de *Stipa Ichu* sin procesar correspondiente a los 60 kg diarios en 4 lotes separados con un tiempo de lote de 1590 minutos u 26.5 horas. Al término del día el objetivo del *scheduling* es procesar 60 kg de pasto.

| Equipo | Tiempo (min) | Horas-día | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------|--------------|-----------|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 | 19 | 21 | 23 | | | | | | | |
| P-01 | 300 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | | | | |
| T-01 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| RX-01 | 240 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 | | | |
| TA-01 | | | | | | 1 | | | 2 | | | | 3 | | | 4 | | | | |
| F-01 | | | | | | 1 | | | 2 | | | | 3 | | | 4 | | | | |
| TA-02 | | | | | | 1 | | | 2 | | | | 3 | | | 4 | | | | |
| TA-03 | | | | | | 1 | | | 2 | | | | 3 | | | 4 | | | | |
| F-02 | | | | | | 1 | | | 2 | | | | 3 | | | 4 | | | | |
| T-02 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| RX-02 | 360 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | |
| F-03 | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | | 2 | |
| C-01 | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | | 2 | |
| C-02 | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | | 2 | |
| C-03 | 250 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | |
| C-04 | 120 | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | 1 |
| Total por Lote | 1270 | LOT | 1 | 2 | 3 | 4 | | | | | | | | | | | | | | |

Figura 17. Scheduling del proceso a partir de *Stipa Ichu* Madre para el procesamiento de 14.01 kg diarios de NFC.

El *scheduling* presentado, parte de los equipos necesarios en el PFD y también de las capacidades que se requirieren para el procesamiento y el mismo presenta ya una optimización del proceso. Los equipos que presentan cuellos de botella por su capacidad inicial y por el tiempo de procesamiento son el RX-02 y el C-03, equipo aguas abajo. Debido al funcionamiento de las autoclaves batch (RX), alcanzar la temperatura y presión (150°C para la primera explosión) toma un tiempo determinado (aproximadamente 2 horas); entonces se tiene una operación real de cuatro horas entre limpieza y descarga (horas similares, sin contar tiempo en explosión de vapor, para el RX-02). Para ello se ha propuesto que estos equipos casi no presenten tiempos muertos y que funcionen durante toda la jornada de producción. Lo que se logró es que el equipo C-03 pase de un funcionamiento descrito de 200 L/día a tener 10 veces su capacidad de operación. Otros equipos como en el caso del C-02, P-01 operan de manera semicontinua, y con tiempos de operación que toman en cuenta el cambio de filtrados y cambio de cuchillas respectivamente. Es importante destacar que algunos equipos de separación, concentración y tanques de agitación no presentarán mayor inconvenientes al aumentar la capacidad de producción hasta un 75%.

En base a este *scheduling* y al balance de masa se cumpliría con la meta de producción de 5 toneladas de NFC al 98.6% sin contar con periodos de producción extra que puedan planificarse.

4.8. Lista y especificación de equipos

En la **Tabla 11** se muestra el listado de los equipos principales para el proceso y sus respectivas dimensiones según la unidad de medida de mayor relevancia para su uso. Los equipos han sido dimensionados según esta característica a partir del balance de masa y la meta de producción según su capacidad y funcionamiento. Para la determinación de la capacidad de cada equipo se darán detalles de los equipos por lotes.

| Ítem | Dimensión real | Unidad | Cantidad |
|---------------------------------------------------|----------------|----------------|----------|
| Molino de cuchillas P-01 | 3.34 | kg/h | 1 |
| Tanque recibidor 1 T-01 | 1.1 | m ³ | 1 |
| Autoclave 01 RX-01 | 600 | L | 1 |
| Tanque agitado 1 TA-01 | 1.5 | m ³ | 1 |
| Tanque agitado 2 TA-02 | 3.5 | m ³ | 1 |
| Tanque agitado 3 TA-03 | 2 | m ³ | 1 |
| Tanque recibidor 2 T-02 | 1 | m ³ | 1 |
| Autoclave 02 RX-02 | 1142 | L | 1 |
| Filtro prensa semicontinuo (3) F | 5.6 | kg/h | 3 |
| Centrífuga semicontinua C-01 | 7.25 | kg/h | 1 |
| Diálisis/Ultrafiltración semicontinua C-02 | 2 | kg/h | 1 |
| Sonicador batch C-03 | 200 | L/día | 1 |
| Secador "atomizador" batch C-04 | 1.1 | kg/h | 1 |

Tabla 12. Lista y especificación de equipos principales.

En cuanto al autoclave 1 este tiene una capacidad de 600 litros (aproximadamente 500 litros de agua y 60 kilogramos de fibra por día) y con un funcionamiento específico de 14 minutos. El equipo está ligeramente sobredimensionado (80% de su capacidad) permitiendo entre 3 a 4 batch más de operación. Este sobredimensionamiento no debería afectar en el proceso, más aún, si se tiene una capacidad de uso de fibra aún mucho mayor que la meta producción. La autoclave número 2 también presenta un sobre dimensionamiento (esta característica en ambos equipos principales se discute en el siguiente capítulo), y, tiene una mayor capacidad debido a la solución acuosa de ácido oxálico al 8% en peso que cataliza la reacción.

Posterior a las etapas de explosión por vapor, siguen los equipos de separación líquido sólido y de concentración. El equipo de centrífuga opera con un nivel de fuerza de 2603g, o

por una velocidad de vórtice de 38 rps. Este equipo tiene un tiempo de residencia de 10 minutos hasta separar los sólidos insolubles (contiene las nanofibras) [12]. Luego, está el equipo de diálisis con ultrafiltración. El equipo tiene una capacidad de 2 kg/h, porque el proceso se realiza semicontinuo con agua desionizada, (aproximadamente hasta obtener un pH neutro en la solución).

Desarrollando el equipo de sonicación este tiene una capacidad de 20 L, una potencia de 2000 W y que mediante la frecuencia de 20 kHz produce sondas de sonido capaces de quebrar y dispersar las nanofibras. El tiempo de sonicación es de 30 minutos, por lo cual, sería capaz de sonicar 10 lotes por día. De modo que, una capacidad diaria de 200 L es suficiente para el proceso y sólo se requiere de un equipo con este volumen (el equipo presenta dimensiones de 7x15x18.25") [69]. Por último, se tiene el secador de tipo atomizador, en donde se busca concentrar la solución de nanofibras hasta una pureza de 95% en peso [12]. Este equipo tiene una capacidad de 1.3 L/h con un caudal de flujo de secado de 700 L/h.

4.9. Evaluación Económica

Para el cálculo de la inversión de capital (CAPEX) fue necesario determinar primero el costo de compra de los equipos principales (PC: Purchase Cost). Estos costos se muestran en la **Tabla 12**. Los costos fueron calculados según material de estudio de ingeniería química, catálogos e investigaciones para procesos similares. El costo representado por la Tabla 4.9.1 está actualizado al 2021 y teniendo en cuenta el costo de flete hacia Sudamérica.

| Ítem | Dimensión real | Unidad | Cantidad | Precio | Referencia |
|-------|----------------|----------------|----------|-------------------|------------|
| P-01 | 3.34 | kg/h | 1 | USD 49,671.27 | [61] |
| T-01 | 1.1 | m ³ | 1 | USD 9,192.46 | [70] |
| RX-01 | 600 | L | 1 | USD 274,364.07 | [61] |
| TA-01 | 1.5 | m ³ | 1 | USD 29,716.63 | [70] |
| TA-02 | 3.5 | m ³ | 1 | USD 18,118.07 | [70] |

| | | | | | |
|----------------------------|------|----------------|---|-------------------|------|
| TA-03 | 2 | m ³ | 1 | USD 22,552.84 | [70] |
| T-02 | 1 | m ³ | 1 | USD 4,335.93 | [70] |
| RX-02 | 1142 | L | 1 | USD 309,006.00 | [61] |
| Filtro prensa (F) (3) | 5.6 | kg/h | 3 | USD 77,046.28 | [12] |
| C-01 | 7.25 | kg/h | 1 | USD 9,270.62 | [12] |
| C-02 | 2 | kg/h | 1 | USD 58,134.92 | [12] |
| C-03 | 200 | L/día | 1 | USD 11,514.00 | [69] |
| C-04 | 1.1 | kg/h | 1 | USD 830,530.07 | [12] |
| Sistema de Rec. de Lignina | 30 | ton/año | 1 | USD 14,603.33 | [71] |
| TOTAL | | | | USD 1,718,056.49 | |

Tabla 13. Costo de compra de los equipos principales.

Sobresale el costo del equipo secador tipo atomizador con un valor de 831000 USD. Este tipo de equipos suele ser uno de los más altos en procesos similares, si no es el más alto, y que es determinante para la factibilidad del proyecto. Según [12], el secador también representa un costo significativamente alto para la pureza y especificación de su producto, similares especificaciones que requiere el presente proceso. El mismo autor detalla que al no contar con este secador su precio mínimo de venta podría reducirse en un 10%. Ahora, si no se contara con un secador, las nanofibras se tendrían que vender en solución (alrededor del 80% en peso); aunque, eso significase problemas de coste logístico y una reducción en el precio de venta [12] y [39]. Los dos equipos siguientes son las autoclaves y que están al límite de su capacidad. Otros equipos representan el costo (precios menores a 100 000 USD) según la escala de proceso.

El cálculo total del CAPEX se realizó mediante la suma de adquisición de equipos y otros costos directos (como equipos no listados, instalación, etc), costos indirectos y otros costos teniendo en cuenta que es un proceso a escala piloto. El CAPEX total del proyecto se estimó en 6.59 millones USD.

Para determinar los costos variables se usó el requerimiento según el balance de masa para cada lote y la meta de producción anual de toneladas de NFC. Un factor determinante es la electricidad para la viabilidad, sobre todo en un proceso a esta escala, como se detalla más adelante en el análisis de sensibilidad. Todos los costos variables se muestran en la **Tabla 13**.

| | Cantidad | Precio | Unidad | Total | Cambio/Ref |
|--------------------------|-------------------------------|--------|-----------|-------|------------|
| <i>Stipa Ichu</i> | 15.0 | 0.15 | [kg] | 2.3 | [USD][17] |
| Agua | 4.4 | 1.65 | [m3] | 7.3 | [USD][72] |
| Hipoclorito de sodio | 49.0 | 0.9 | [kg] | 44.1 | [USD][73] |
| Ácido acético | 19.5 | 0.69 | [kg] | 13.5 | [USD][74] |
| Ácido Oxálico | 60.0 | 0.89 | [kg] | 53.4 | [USD][75] |
| Electricidad | 1154 | 0.12 | [kWh] | 138.4 | [USD][76] |
| | P-01: 90.8 | | | [kWh] | |
| | RX-01: 39.1 | | | [kWh] | |
| | RX-02: 220.1 | | | [kWh] | |
| | *TA: 60.7 | | | [kWh] | |
| | Otros (Separación): 744 | | | [kWh] | |
| Sistema agua desionizada | 4.4 | 132 | [USD/m3] | 5.8 | [USD][77] |
| Efluentes | 5.0 | 0.53 | [USD/ton] | 2.7 | [USD][48] |

Tabla 14. Demanda y costo de materias primas por lote de producción. *Representa a todos los tanques agitados.

Cabe mencionar que el costo asociado a los equipos de desmineralización de agua no está representado en el costo de equipamiento tecnológico, pero si en los equipos no listados como parte del CAPEX total, sin embargo, si se detalla en la lista el costo asociado al proceso. Para el cálculo del costo de mano de obra se consideraron 20 operadores trabajando durante cuatro turnos de seis horas en un día laboral, durante 351 días al año (factor de operación: 0.96). Con lo cual se obtuvo una demanda anual de 42 120 horas-hombre. Como el costo base de mano de obra se estipuló 6 USD/h en promedio entre especializada y no especializada, se calculó un costo total de mano de obra de 252 720 USD. En la **Figura 18** se muestra la distribución disgregada de los costos, donde se observa que los costos operativos representan el 40%, los costos de mano de obra el 23% y otros costos 37% (mantenimiento, venta, etc.). Es complicado comparar dichos valores económicos con otras

investigaciones por el tipo de proceso involucrado (piloto), sin embargo, tomando en cuenta la producción de nanofibras en piloto los porcentajes de red eléctrica, materia prima y reactivos son comparables con los que obtuvieron en [44]. Estos últimos autores parten de la pulpa de celulosa, de ahí un precio tan elevado para la materia prima, en otras palabras, el diseño global con pretratamiento permite trabajar con una materia prima que tiene un costo mínimo (simbólico) y genera por sí mismo que el proceso encuentre una factibilidad temprana. Sin embargo, sus costos energéticos representan el segundo tipo costo de operación más elevado, situación que se observa de manera similar en los procesos involucrados con nanofibras por la necesidad de aplicar energía mecánica a las fibras.



Figura 18. Distribución de los costos de producción.

Para determinar la viabilidad económica se realizó un flujo de caja económico para un proceso de 10 años de vida que se muestra en la **Figura 19** y con mayor detalle en el **Anexo 4**.

| | 2022 | 2023 | 2024 | 2025 | 2026 | 2027 | 2028 | 2029 | 2030 | 2031 | 2032 |
|-------------------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Ingresos | | 3.06 | 3.06 | 3.06 | 3.06 | 3.06 | 3.06 | 3.06 | 3.06 | 3.06 | 3.06 |
| Egresos | | | | | | | | | | | |
| Costos operativos | 0.00 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.43 |
| Costo mano de obra (LC) | 0.00 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| Costos logísticos | 0.00 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| Costos de venta/transferencia | 0.00 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| Mantenimiento | 0.00 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.17 |
| Costos administrativos | 0.00 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 |
| Depreciación lineal | 0.00 | 0.56 | 0.56 | 0.56 | 0.56 | 0.56 | 0.56 | 0.56 | 0.56 | 0.56 | 0.56 |
| Renta neta | 0.00 | 1.42 | 1.42 | 1.42 | 1.42 | 1.42 | 1.42 | 1.42 | 1.42 | 1.42 | 1.42 |
| Impuesto a la renta | 0.00 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 |
| Utilidad neta | -6.59 | 1.56 |

Figura 19. Flujo de caja económico.

Para el precio de venta (analizando principalmente a las nanofibras) se usó como referencia el precio publicado por la empresa Nanografi Nano Technology de 885.57 USD/kg NFC seco [78] y teniendo en cuenta una reducción de este precio del 30% para comercialización de mayor escala (volúmenes mayores que 1 kg). Esto da 620 USD/kg. Del flujo de caja económico se obtiene un OPEX anual de 1.08 Millones de USD como la suma de costos operativos (POC), salarios, mantenimiento, logísticos, venta. Para el cálculo de OPEX por lote se relacionan los cuatro lotes diarios de 14 kg de NFC dando 766 USD/lote. Por último, un costo de producción de 303.4 USD/kg teniendo en cuenta también el impuesto a la renta puede ser calculado (en base a 4928 kg de producción). El flujo de caja, indica una ganancia a partir del segundo año de 1 560 000 USD bajo la meta de producción de 5 toneladas anuales aproximadamente. El precio de producción es bastante competitivo si lo comparamos con otros precios mínimos viables y de producción para un proceso fisicoquímico o que emplea ácidos orgánicos, 12.54 USD/kg seco [12]. Esta comparación es bajo la premisa que en este último estudio el análisis económico es para un proceso de escala piloto. Después se tiene una inversión inicial (Costo total de inversión: CAPEX) de 6.59 millones de dólares. El análisis de factibilidad arroja los siguientes resultados:

- Retorno de inversión de 13.7%.
- Periodo de retorno de inversión de 8 años.
- VAN: 2.73 Millones USD.

- TIR: 20%.

Estos indicadores determinan una factibilidad del proyecto a 10 años y para una planta piloto que produce hasta 5 toneladas de nanofibras secas por año. Una producción mayor de nanofibras, no necesariamente, sugeriría un acierto económico como la apreciada para este proyecto, ya que como según comenta [79], precios de equipos como las autoclaves tienden a presentar un aumento logarítmico según un aumento de capacidad y modo de funcionamiento.

4.9.1 Análisis de sensibilidad

Para el análisis de sensibilidad se tomaron en cuenta 5 puntos importantes como el precio de adquisición de equipos PC, precio de venta de las nanofibras, costos fijos, otros costos variables y suministros. Estos fueron variados desde un -20% hasta un +20% y midiendo su impacto en el TIR o tasa interna de retorno. Los resultados del análisis se muestran en la **Figura 20**.

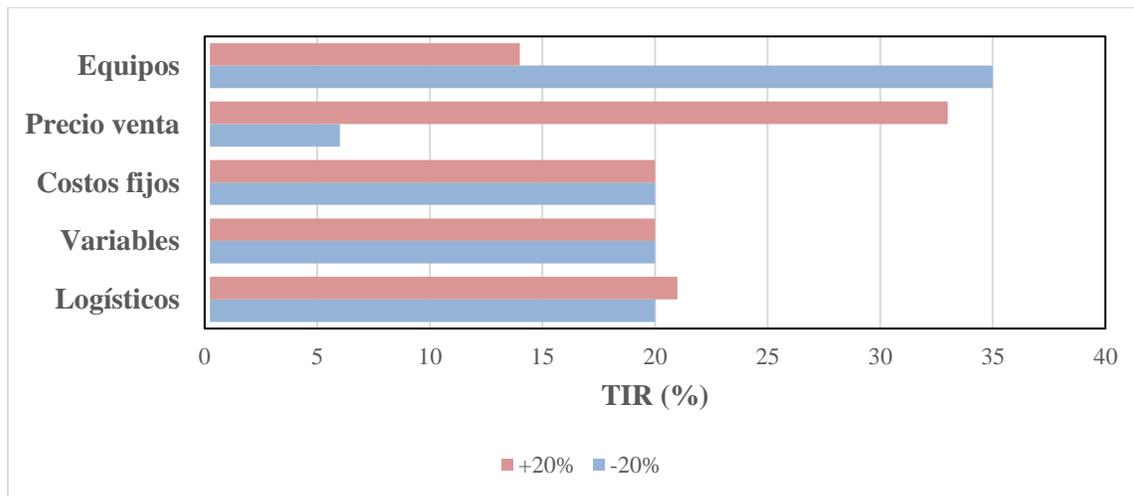


Figura 20. Análisis de sensibilidad según los componentes más importantes del proceso.

Según la Figura 20 el TIR es más sensible a la variación del costo del equipamiento tecnológico y los costos fijos sin volverlo negativo, no factible (modifican el TIR en un máximo de 30% aproximadamente). En otras palabras, se pueden adquirir equipos redundantes con mejor instrumentación y control para mejorar operación, aumentar la seguridad del proceso y el malfuncionamiento de equipos durante cada lote de producción.

Además, se puede predecir que para los siguientes pasos de ingeniería el proceso seguiría siendo rentable pese a que se determinen estos costos con mayor grado de especificación. Para los costos variables y suministros, un contacto directo (negociación) con los distribuidores de servicios y productos químicos finos haría que el proceso se vea menos afectado por estos factores, sobre todo, en periodos de volatilidad económica.

Un análisis más profundo del precio de venta de las nanofibras y su impacto en la rentabilidad se puede realizar con lo mostrado en la **Figura 21**.

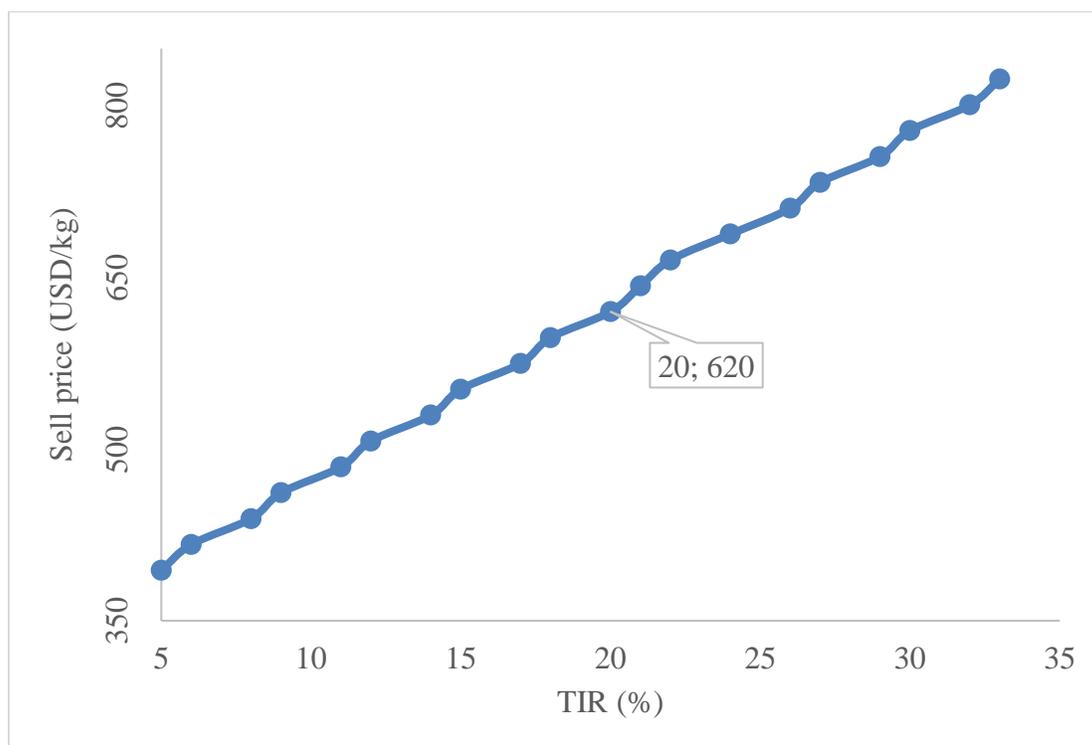


Figura 21. Análisis de sensibilidad para el precio de venta de nanofibras de celulosa.

El precio de venta de las nanofibras es un factor determinante para la rentabilidad del proceso. Un precio de venta menor que 524 USD/kg NFC seco (reducción del 7-8%) dejaría el proceso con un TIR menor al 16% haciéndolo poco atractivo para la inversión. Mientras que valores por encima de 800 USD/kg harían de proceso demasiado rentable, pero con precios poco competitivos. Obteniendo un precio mínimo de venta de 524 USD/kg. El precio de venta también fue determinante para la rentabilidad de los procesos propuestos por [39],

[41]. El primero detalla que el mercado aún es muy volátil y que nuevos productos de distinto procesamiento reducirían el precio de venta para los próximos años. Para ello la búsqueda de nuevas materias primas y el optar por biomasa correspondería a una buena decisión. Para un análisis de sensibilidad teniendo en cuenta una opción de recuperación de ácido oxálico en la segunda explosión de vapor, se tuvo en cuenta el costo anualizado del proceso. Los costos asociados a la recuperación de ácido oxálico fueron extrapolados del proceso de [12]. Este costo fue de 105 000 USD para la recuperación de ácido oxálico y por ende no contempló el requerimiento de ácido. Los resultados del flujo de caja arrojaron un aumento en el TIR de un 1%. Si bien existe un aumento ligero en la rentabilidad por sí mismo el adicionar una etapa de recirculación y recuperación de ácido oxálico no es justificable para el proceso. Un aumento en el precio del ácido oxálico en el tiempo o agregando EIA (estudio de impacto ambiental) al proceso podría dar mejores factores de decisión.

4.10. Análisis de Riesgos

La **Tabla 14** muestra un resumen de la evaluación de riesgos realizada.

| | Operaciones | Evaluación de riesgos | | |
|------------------------------------|----------------------|-----------------------|----------|---------|
| | | Grave | Probable | Crítico |
| Síntesis de nanofibras de celulosa | Reducción de tamaño | P | B | S |
| | Explosión de vapor 1 | LP | B | S |
| | Lavado 1 | LP | B | A |
| | Blanqueamiento | LP | B | M |
| | Lavado 2 | LP | B | A |
| | Explosión de vapor 2 | LP | B | S |
| Downstream | Centrifugación | LP | B | M |
| | Diálisis | LP | B | M |
| | Sonicación | LP | B | M |
| | Secado | LP | B | M |
| | Almacenamiento | LP | A | M |

P: Perjudicial; LP: Levemente Perjudicial; B: Baja; A: Alta; S: Sustancial; M: Moderado;

Tabla 15. Resumen de evaluación de riesgos general en cada una de las operaciones.

Se observó que las actividades que implican un mayor riesgo son las que corresponden a la etapa de síntesis. Esto se debe a que en esta sección del proceso se da la

transformación de la materia prima a producto, lo cual implica el uso de procesos unitarios, los cuales están relacionados con peligros químicos. Además de los riesgos implicados a la manipulación de reactivos para los procesos, también se debe considerar el riesgo de su manejo y disposición; así como la exposición del personal a los reactivos. En esta línea también se tienen los peligros mecánicos relacionados con las explosiones de vapor, las cuales llegan a temperaturas y presiones relativamente altas; así como el de la etapa de reducción de tamaño donde se utiliza una molienda de cuchillas.

Por otro lado, en el proceso *downstream* solo se observan peligros físicos relacionados con la alta tensión que requieren los equipos para operar, lo cual puede ser controlado con el uso de equipo de protección personal adecuado.

4.11. E-factor

A partir del balance de masa se obtuvo la cantidad de residuos sólidos (<95% en composición de agua) producidos por kg de producto, este cálculo se hizo en base la producción anual considerando la **ecuación 18**. La **Tabla 15** muestra los resultados.

| Residuos anuales [kg] | Producto obtenido [kg] | E-Factor |
|-----------------------|------------------------|----------|
| ~533 000 | ~4900 | ~108 |

Tabla 16. Datos y resultados del cálculo del E-Factor.

Si analizamos a este proceso como un proceso de química fina o farmacéutica, por la cantidad de residuos generados (química fina se considera con residuos de hasta 10000 toneladas anuales y farmacéutica con hasta 1000 toneladas) el rango aceptado es de 5-100 [80]. Como se observa en la Tabla 4.11.1, el proceso no cumple con el rango de factor ambiental por un margen de 8, analizándolo desde el marco de un proceso piloto. Se reconoce que en el proceso existe una generación considerable de residuos por unidad de producto sintetizado, esto se da, principalmente, en los procesos de lavado y separación, dado que el producto que se busca es de alta pureza. Medidas de recuperación y/o recirculación de agua además de un aumento en la producción podrían reducir el e-factor.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

- De acuerdo con la simulación del modelo cinético, las mejores condiciones en el reactor de explosión de vapor para el pretratamiento de *Stipa Ichu* in natura se presentan a 150°C sin presencia de catalizador (0.1 g/gramo de fibra) y con duración de 14 minutos. Bajo estas condiciones se tiene un 92% de rendimiento para la remoción de lignina según el modelo cinético seleccionado (cinética de pseudolignina).
- Se realizó un balance de masa y energía y de acuerdo con la producción de 5 toneladas anuales de nanofibras de celulosa obteniendo un rendimiento global de nanofibras del 23%. Además, de una utilización de fibra in natura por lote de 15 kg, de agua de 4.4 m³ y demanda energética de 1154 kWh.
- Se dimensionaron ambos autoclaves de explosión a vapor con una capacidad real de 600 L para la autoclave 1 y una capacidad de 1142 L para la autoclave 2. El equipo con un mayor costo de adquisición fue el secador tipo atomizador que permite tener nanofibras secas con 831 000 USD, en segundo lugar, la autoclave 2 con 309 000, y, por último, la autoclave 1 con 274 000 USD.
- El proceso de obtención de nanofibras a partir de *Stipa Ichu* es rentable según los indicadores. El ROI del proceso es de 13.7%, el periodo de recuperación de inversión es de 8 años, un VAN de 2.73 millones de USD y un TIR de 20%. El análisis de sensibilidad arroja un precio de venta mínimo viable de 525 USD/kg siendo el precio de venta el factor más importante para la rentabilidad del proceso, de acuerdo con el análisis económico.
- De acuerdo con el parámetro E-factor, de 108, el proceso no está dentro de los rangos mínimos (5-100) para ser considerado un proceso sostenible, esto refleja que la cantidad de residuos generados es ligeramente superior a la cantidad de producto. Es importante considerar que el proceso elegido representa una ruta más sostenible en

términos de reactivos; y que se analizó como un proceso a escala piloto y/o de química fina para estos fines.

- Se encontró que la mayor fuente de peligros en el proceso se ubica en la línea de síntesis, donde se encuentran peligros de tipo mecánico, físico y químicos en los equipos.

RECOMENDACIONES

- Es recomendable evaluar nuevos modelos cinéticos que describan la cinética para la síntesis de nanofibras con catalizadores orgánicos o inorgánicos, ya que un cambio en el funcionamiento y capacidades en los reactores de explosión de vapor podría afectar de manera drástica la rentabilidad del proceso. Las operaciones siguientes no presentarían cambios significativos.
- Se recomienda obtener valores experimentales de las propiedades reológicas con partículas (fibras) de *Stipa Ichu* suspendidas en agua, para lograr un análisis del proceso con diferentes tipos de agitadores.
- Se recomienda un análisis exhaustivo para la determinación del costo de adquisición y operación (sobre todo en el aprovechamiento y unificación energética) del secador del tipo atomizador. El uso de otro tipo de equipos, y determinación de un mercado local de fibras afectarían sustancialmente la rentabilidad del proceso.
- Se recomienda considerar la evaluación del proceso con una mayor capacidad, para visualizar el cambio en la rentabilidad del proceso según su escala.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. G. Gómez Serreto, “Diagnóstico del impacto del plástico - botellas sobre el medio ambiente: un estado del arte”, Universidad Santo Tomás, 2016.
- [2] X. Z. Tang, P. Kumar, S. Alavi, y K. P. Sandeep, “Recent Advances in Biopolymers and Biopolymer-Based Nanocomposites for Food Packaging Materials”, *Crit Rev Food Sci Nutr*, vol. 52, núm. 5, pp. 426–442, 2012, doi: 10.1080/10408398.2010.500508.
- [3] R. Geyer, J. R. Jambeck, y K. L. Law, “Production, use, and fate of all plastics ever made”, *Sci Adv*, vol. 3, núm. 7, pp. 25–29, 2017, doi: 10.1126/sciadv.1700782.
- [4] K. Marsh y B. Bugusu, “Food packaging - Roles, materials, and environmental issues: Scientific status summary”, *J Food Sci*, vol. 72, núm. 3, pp. R39–R55, abr. 2007, doi: 10.1111/j.1750-3841.2007.00301.x.
- [5] S. Mali, M. Grossmann, y F. Yamashita, “Filmes de amido: Produção, propriedades e potencial de utilização”, *Semin Cienc Agrar*, vol. 31, p. 137, 2010, doi: 10.5433/1679-0359.2010v31n1p137.
- [6] F. Debiagi, L. Ivano, P. Nascimento, y S. Mali, “Embalagens biodegradáveis de amido reforçadas com fibras lignocelulósicas provenientes de resíduos agroindustriais”, *BBR - Biochemistry and Biotechnology Reports*, vol. 1, 2013, doi: 10.5433/2316-5200.2012v1n2p57.
- [7] J. C. Cerqueira *et al.*, “Production of biodegradable starch nanocomposites using cellulose nanocrystals extracted from coconut fibers”, *Polimeros*, vol. 27, núm. 4, pp. 320–329, 2017, doi: 10.1590/0104-1428.05316.
- [8] M. B. Agustin, B. Ahmmad, S. M. M. Alonzo, y F. M. Patriana, “Bioplastic based on starch and cellulose nanocrystals from rice straw”, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 33, núm. 24, pp. 2205–2213, 2014, doi: 10.1177/0731684414558325.
- [9] M. B. Agustin, B. Ahmmad, E. R. P. De Leon, J. L. Buenaobra, J. R. Salazar, y F. Hirose, “Starch-based biocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals from garlic stalks”, *Polym Compos*, vol. 34, núm. 8, pp. 1325–1332, 2013, doi: 10.1002/pc.22546.
- [10] A. M. Slavutsky y M. A. Bertuzzi, “Water barrier properties of starch films reinforced with cellulose nanocrystals obtained from sugarcane bagasse”, *Carbohydr Polym*, vol. 110, pp. 53–61, 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.03.049.

- [11] Markets and Markets, “Nanocellulose Market by Type, Application & Region | COVID-19 Impact Analysis |”, 2020. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/nano-cellulose-market-56392090.html> (consultado abr. 27, 2021).
- [12] T. J. Bondancia *et al.*, “Production of Nanocellulose Using Citric Acid in a Biorefinery Concept: Effect of the Hydrolysis Reaction Time and Techno-Economic Analysis”, *Ind Eng Chem Res*, vol. 59, núm. 25, pp. 11505–11516, 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.0c01359.
- [13] A. Blanco, M. C. Monte, C. Campano, A. Balea, N. Merayo, y C. Negro, “Chapter 5 - Nanocellulose for Industrial Use: Cellulose Nanofibers (CNF), Cellulose Nanocrystals (CNC), and Bacterial Cellulose (BC)”, en *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*, C. Mustansar Hussain, Ed. Elsevier, 2018, pp. 74–126. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813351-4.00005-5>.
- [14] L. Tao *et al.*, “Process and technoeconomic analysis of leading pretreatment technologies for lignocellulosic ethanol production using switchgrass”, *Bioresour Technol*, vol. 102, núm. 24, pp. 11105–11114, dic. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.07.051.
- [15] F. Bonfiglio, S. I. Mussatto, y P. Menéndez, “Utilización de biomasa lignocelulósica pretratada con explosión por vapor para producción de etanol y coproductos de alto valor agregado”, 2019. https://catalogo.latu.org.uy/opac_css/doc_num.php?explnum_id=2833 (consultado may 31, 2021).
- [16] F. Alegría Velásquez, “Inventario y uso sostenible de pastizales en la zona colindante a los depósitos de relavera de Ocroyoc- Comunidad de San Antonio de Rancas-Pasco”, *Pontificia Universidad Católica del Perú*, pp. 1–51, mar. 2016.
- [17] S. Mori, C. Tenazoa, S. Candiotti, E. Flores, y S. Charca, “Assessment of Ichu Fibers Extraction and Their Use as Reinforcement in Composite Materials”, *Journal of Natural Fibers*, vol. 17, núm. 5, pp. 700–715, 2020, doi: 10.1080/15440478.2018.1527271.
- [18] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, y A. Bohn, “Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, núm. 22, pp. 3358–3393, 2005, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>.
- [19] K. Albarracín, L. Jaramillo, y M. Albuja, “Obtención de Bioetanol Anhidro a Partir de Paja (Stipa ichu)”, *Revista Politécnica*, vol. 36, núm. 2, p. 4, 2015.
- [20] L. Tabil, P. Adapa, y M. Kashaninej, “Biomass Feedstock Pre-Processing – Part 1: Pre-Treatment”, en *Biofuel’s Engineering Process Technology*, InTech, 2011. doi: 10.5772/17086.

- [21] B. M. Cherian, A. L. Leão, S. F. de Souza, S. Thomas, L. A. Pothan, y M. Kottaisamy, "Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion", *Carbohydr Polym*, vol. 81, núm. 3, pp. 720–725, jul. 2010, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.03.046.
- [22] W. Yang, Y. Feng, H. He, y Z. Yang, "Environmentally-friendly extraction of cellulose nanofibers from steam-explosion pretreated sugar beet pulp", *Materials*, vol. 11, núm. 7, p. 1160, 2018, doi: 10.3390/ma11071160.
- [23] Q. Liu *et al.*, "Isolation of High-Purity Cellulose Nanofibers from Wheat Straw through the Combined Environmentally Friendly Methods of Steam Explosion, Microwave-Assisted Hydrolysis, and Microfluidization", *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 5, núm. 7, pp. 6183–6191, jul. 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b01108.
- [24] S. Tanpichai, S. Witayakran, y A. Boonmahitthisud, "Study on structural and thermal properties of cellulose microfibers isolated from pineapple leaves using steam explosion", *J Environ Chem Eng*, vol. 7, núm. 1, feb. 2019, doi: 10.1016/j.jece.2018.102836.
- [25] A. Dufresne, "Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials. De Gruyter", *Nanocellulose*, 2012, doi: 10.1515/9783110254600.
- [26] O. Nechyporchuk, M. N. Belgacem, y J. Bras, "Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances", *Industrial Crops and Products*, vol. 93. Elsevier B.V., pp. 2–25, dic. 25, 2016. doi: 10.1016/j.indcrop.2016.02.016.
- [27] R. A. Naveda Rengifo, P. A. Jorge Montalvo, L. Flores del Pino, y L. Visitación Figueroa, "Análisis multivariado de la influencia de la explosión de vapor sobre la cascarilla de arroz", *Anales Científicos*, vol. 80, núm. 2, p. 569, 2019, doi: 10.21704/ac.v80i2.1492.
- [28] P. S. W. Lam, S. Sokhansanj, J. Lim, X. Bi, y S. Melin, "Kinetic Modeling of Pseudolignin Formation in Steam Exploded Woody Biomass", *Conference proceeding of 8th world congress of chemical engineering*, 2009.
- [29] W. D. Seider, J. D. Seader, D. R. Lewin, y S. Widagdo, "Annual Costs, Earnings, and Profitability Analysis", en *Product and process design principles*, 4a ed., 2016, p. 604.
- [30] B. Deepa *et al.*, "Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion", *Bioresour Technol*, vol. 102, núm. 2, pp. 1988–1997, ene. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.09.030.
- [31] A. Kaushik y M. Singh, "Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from wheat straw using steam explosion coupled with high shear homogenization", *Carbohydr Res*, vol. 346, núm. 1, pp. 76–85, ene. 2011, doi: 10.1016/j.carres.2010.10.020.

- [32] N. Manhas, K. Balasubramanian, P. Prajith, P. Rule, y S. Nimje, "PCL/PVA nanoencapsulated reinforcing fillers of steam exploded/autoclaved cellulose nanofibrils for tissue engineering applications", *RSC Adv*, vol. 5, núm. 31, pp. 23999–24008, mar. 2015, doi: 10.1039/c4ra17191h.
- [33] A. Chaker, S. Alila, P. Mutjé, M. R. Vilar, y S. Boufi, "Key role of the hemicellulose content and the cell morphology on the nanofibrillation effectiveness of cellulose pulps", *Cellulose*, vol. 20, núm. 6, pp. 2863–2875, dic. 2013, doi: 10.1007/s10570-013-0036-y.
- [34] P. Qu, Y. Gao, G. Wu, y L. Zhang, "Nanocomposites of Poly(Lactic Acid) Reinforced with Cellulose Nanofibers", *BioResources; Vol 5, No 3 (2010)*, 2010.
- [35] D. Liu, X. Sun, H. Tian, S. Maiti, y Z. Ma, "Effects of cellulose nanofibrils on the structure and properties on PVA nanocomposites", *Cellulose*, vol. 20, núm. 6, pp. 2981–2989, dic. 2013, doi: 10.1007/s10570-013-0073-6.
- [36] T. H. S. Maia *et al.*, "Polyethylene cellulose nanofibrils nanocomposites", *Carbohydr Polym*, vol. 173, pp. 50–56, oct. 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2017.05.089.
- [37] E. Gicquel, C. Martin, J. Garrido Yanez, y J. Bras, "Cellulose nanocrystals as new bio-based coating layer for improving fiber-based mechanical and barrier properties", *J Mater Sci*, vol. 52, núm. 6, pp. 3048–3061, mar. 2017, doi: 10.1007/s10853-016-0589-x.
- [38] J. Miller, "Nanocellulose: Producers, Products, and Applications A Guide for End Users", *TAPPI*, 2018. <https://imrise.tappi.org/TAPPI/Products/01/R/0101R350.aspx> (consultado jun. 09, 2021).
- [39] C. A. de Assis *et al.*, "Conversion Economics of Forest Biomaterials: Risk and Financial Analysis of CNC Manufacturing", *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 11, núm. 4, pp. 682–700, 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/bbb.1782>.
- [40] G. Chauve y J. Bras, "Industrial Point of View of Nanocellulose Materials and Their Possible Applications", en *Handbook of Green Materials*, pp. 233–252. doi: 10.1142/9789814566469_0014.
- [41] K. M. Vanhatalo, K. E. Parviainen, y O. P. Dahl, "Techno-Economic Analysis of Simplified Microcrystalline Cellulose Process", *BioResources; Vol 9, No 3 (2014)*, jun. 2014.
- [42] P. Thomas *et al.*, "Comprehensive review on nanocellulose: Recent developments, challenges and future prospects", *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 110, p. 103884, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103884>.

- [43] A. Serra, I. González, H. Oliver-Ortega, Q. Tarrès, M. Delgado-Aguilar, y P. Mutjé, “Reducing the Amount of Catalyst in TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers: Effect on Properties and Cost”, *Polymers (Basel)*, vol. 9, núm. 11, 2017, doi: 10.3390/polym9110557.
- [44] C. A. de Assis *et al.*, “Cellulose micro- and nanofibrils (CMNF) manufacturing - financial and risk assessment”, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 12, núm. 2, pp. 251–264, mar. 2018, doi: 10.1002/bbb.1835.
- [45] S. Mori, S. Charca, E. Flores, y H. Savastano, “Physical and Thermal Properties of Novel Native Andean Natural Fibers”, *Journal of Natural Fibers*, vol. 18, núm. 4, pp. 475–491, 2021, doi: 10.1080/15440478.2019.1629150.
- [46] S. Mani, L. G. Tabil, y S. Sokhansanj, “Grinding performance and physical properties of wheat and barley straws, corn stover and switchgrass”, *Biomass Bioenergy*, vol. 27, núm. 4, pp. 339–352, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.03.007>.
- [47] W. L. McCabe y J. C. Smith, *Operaciones básicas de ingeniería química. Vol. 1*, vol. 1. Reverté, 2016.
- [48] M. S. Peters, K. D. Timmerhaus, y R. E. West, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. McGraw-Hill Education, 2003. [En línea]. Available: <https://books.google.com.pe/books?id=3uVFkBBHyP8C>
- [49] R. Sinnott y G. Towler, *Chemical engineering design: SI Edition*. Butterworth-Heinemann, 2019.
- [50] IISD, *Environmental Impact Assessment Training Manual*. 2016, pp. 1–178.
- [51] Plastics today, “Daio Paper starts up cellulose nanofiber plant”. <https://www.plasticstoday.com/materials/daio-paper-starts-cellulose-nanofiber-plant> (consultado sep. 22, 2021).
- [52] A. Duque, P. Manzanares, I. Ballesteros, y M. Ballesteros, “Chapter 15 - Steam Explosion as Lignocellulosic Biomass Pretreatment”, en *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*, S. I. Mussatto, Ed. Amsterdam: Elsevier, 2016, pp. 349–368. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802323-5.00015-3>.
- [53] Z. Hu, R. Sykes, M. F. Davis, E. Charles Brummer, y A. J. Ragauskas, “Chemical profiles of switchgrass.”, *Bioresour Technol*, vol. 101, núm. 9, pp. 3253–3257, may 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.12.033.
- [54] K. Lindsey, A. Johnson, P. Kim, S. Jackson, y N. Labbé, “Monitoring switchgrass composition to optimize harvesting periods for bioenergy and value-added products”, *Biomass Bioenergy*, vol. 56, pp. 29–37, 2013.

- [55] J. Li, G. Henriksson, y G. Gellerstedt, "Lignin depolymerization/repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion", *Bioresour Technol*, vol. 98, núm. 16, pp. 3061–3068, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.018>.
- [56] D. M. de Carvalho, J. H. Queiroz, y J. L. Colodette, "Hydrothermal and Acid Pretreatments Improve Ethanol Production from Lignocellulosic Biomasses", *BioResources; Vol 12, No 2 (2017)*, 2017.
- [57] D. M. de Carvalho, O. Sevastyanova, L. S. Penna, B. P. da Silva, M. E. Lindström, y J. L. Colodette, "Assessment of chemical transformations in eucalyptus, sugarcane bagasse and straw during hydrothermal, dilute acid, and alkaline pretreatments", *Ind Crops Prod*, vol. 73, pp. 118–126, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.04.021>.
- [58] W. Stelte, "Steam explosion for biomass pre-treatment", *Danish Technological Institute*, pp. 1–15, 2013.
- [59] P. Varanasi, P. Singh, M. Auer, P. Adams, B. Simmons, y S. Singh, "Survey of renewable chemicals produced from lignocellulosic biomass during ionic liquid pretreatment", *Biotechnol Biofuels*, vol. 6, p. 14, ene. 2013, doi: 10.1186/1754-6834-6-14.
- [60] H. C. Oyeoka, C. M. Ewulonu, I. C. Nwuzor, C. M. Obele, y J. T. Nwabanne, "Packaging and degradability properties of polyvinyl alcohol/gelatin nanocomposite films filled water hyacinth cellulose nanocrystals", *Journal of Bioresources and Bioproducts*, vol. 6, núm. 2, pp. 168–185, 2021, doi: 10.1016/j.jobab.2021.02.009.
- [61] G. Towler y R. Sinnott, *Principle, Practice and Economics of Plant and Process Design*, vol. 53, núm. 9. 2013.
- [62] R. E. Gemmer *et al.*, "Extraction of Nanocellulose from Yerba Mate Residues Using Steam Explosion, TEMPO-mediated Oxidation and Ultra-fine Friction Grinding", <https://doi.org/10.1080/15440478.2021.1994095>, pp. 1–11, nov. 2021, doi: 10.1080/15440478.2021.1994095.
- [63] J. Tramper, *Production yield analysis in food processing Applications*. Wageningen University and Research.
- [64] Núñez, C. E. Densidad, composición química y contenido fibroso de la madera de Peteribí, *Cordia Trichotoma* (VELL) Johns. *Argentine Journal of Science and Technology*, 2(1), 38-43, 1999.
- [65] M. T. Silveira, A. G. M. Ferreira, y L. Q. Lobo, "The Viscosity of Aqueous Suspensions of Cellulose Fibers: Part 1. Influence of Consistency and Fiber Length", *Silva Lusit*, vol. 10, núm. 2, pp. 171–178, 2002.

- [66] K. C. C. de C. Benini, H. J. C. Voorwald, M. O. H. Cioffi, M. C. Rezende, y V. Arantes, "Preparation of nanocellulose from *Imperata brasiliensis* grass using Taguchi method", *Carbohydr Polym*, vol. 192, núm. March, pp. 337–346, 2018, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.03.055.
- [67] U. De Corato, N. Sharma, y F. Zimbardi, "Use of Waste Vegetable Biomasses Treated by Steam Explosion for the Horticultural Crop Protection", *J. Agric. Sci. Technol. B*, vol. 1, núm. June 2018, pp. 540–549, 2011.
- [68] B. Cheng *et al.*, "A new approach to recycle oxalic acid during lignocellulose pretreatment for xylose production", *Biotechnol Biofuels*, vol. 11, núm. 1, pp. 1–9, 2018, doi: 10.1186/s13068-018-1325-3.
- [69] Inc. Laboratory Supply Network, "Q2000 Sonicator - Industrial-Scale Ultrasonic Homogenizer | Homogenizers.net". <https://homogenizers.net/collections/sonic-homogenizers-sonicators/products/q2000-sonicator> (consultado nov. 07, 2021).
- [70] N. R. Baral y A. Shah, "Comparative techno-economic analysis of steam explosion, dilute sulfuric acid, ammonia fiber explosion and biological pretreatments of corn stover", *Bioresour Technol*, vol. 232, pp. 331–343, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.02.068.
- [71] F. Zimbardi, E. Ricci, y G. Braccio, "Technoeconomic study on steam explosion application in biomass processing", *Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology*, vol. 98–100, pp. 89–99, 2002, doi: 10.1385/ABAB:98-100:1-9:89.
- [72] "Sedapal | Servicio de Agua Potable y Alcantarillado de Lima". <https://www.sedapal.com.pe/> (consultado dic. 02, 2021).
- [73] "Clorito de sodio 80% polvo decolorante para antiséptico Cas 7681-52-9". https://spanish.alibaba.com/product-detail/manufacture-price-nacl-50kg-drum-sodium-chlorite-80-bleaching-powder-for-antiseptic-cas-7681-52-9-62345494272.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.6ba35207bfZEhP (consultado dic. 15, 2021).
- [74] "Ácido Acético Glacial CH_3COOH , Grado Industrial Y Alimenticio, Fábrica De China, Oferta, Precio Del 99.85% ." https://spanish.alibaba.com/product-detail/hot-promotion-china-factory-industrial-grade-and-food-grade-ch3cooh-glacial-acetic-acid-99-85-price-60829352938.html?spm=a2700.7724857.normal_offer.d_title.523161b9JWOqX6&s=p (consultado dic. 15, 2021).
- [75] "Ácido Oxálico 99.6%." <https://spanish.alibaba.com/product-detail/high-quality-best-price-99-6-oxalic-acid-from-china-largest-manufacturer->

60855082411.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.d1574c06DOSIeR (consultado dic. 15, 2021).

- [76] Osinergmin, “Pliego Tarifario Máximo del Servicio Público de Electricidad”, 2021. <https://www.osinergmin.gob.pe/SitePages/default.aspx> (consultado dic. 01, 2021).
- [77] “De-ionization 101”. <https://www.uswatersystems.com/blog/de-ionization-101> (consultado dic. 02, 2021).
- [78] Nanografi Nano Technology, “Nanofibrillated Cellulose (Cellulose Nanofibril)”, 2022. <https://nanografi.com/popular-products/cellulose-nanofiber-cellulose-nanofibril-nanofibrillated-cellulose-cnfs/> (consultado feb. 24, 2022).
- [79] J. K. Lindstrom *et al.*, “A novel semi-batch autoclave reactor to overcome thermal dwell time in solvent liquefaction experiments”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 417, núm. December 2020, p. 128074, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.128074.
- [80] R. A. Sheldon, “The E Factor: Fifteen years on”, *Green Chemistry*, vol. 9, núm. 12, pp. 1273–1283, 2007, doi: 10.1039/b713736m.

ANEXOS

ANEXO 1: Código de Matlab para la simulación de la cinética.

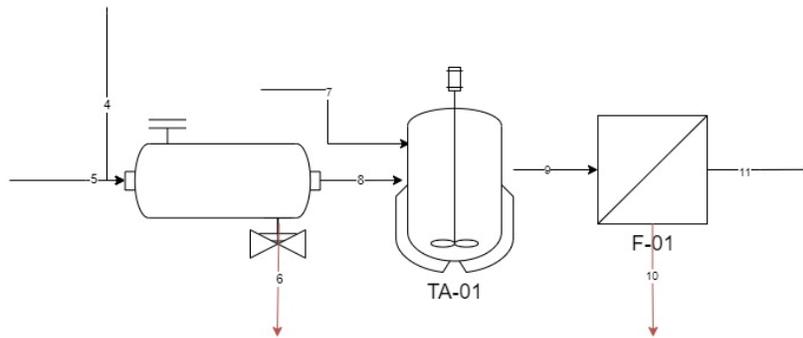
```
clear;close;clc;
%Values
t0=0; tf=15;
kd=0.3; %Madera Lam
kc1=0.2; %Madera Lam
kc2=0.9; %Madera Lam
T=205+273;%K
k2=0.171; %A0*Ca^n*exp(-E/RT)
kf=0.31;%A0*Ca^n*exp(-E/RT);
ks=0.0306; %A0*Ca^n*exp(-E/RT);
xf0=0.25*0.76; %concentración inicial de hemicelulosa rápida
xs0=0.25*0.24;%concentración inicial de hemicelulosa lenta
xy0=0; %concentración inicial de xylose
Cl0=0.269;% concentración inicial de lignina
ClS0=0.043; % concentración inicial de lignina soluble
Clc0=0; % concentración inicial de lignina condensada
Cf0=0; %concentración inicial de furfural
PL0=Cl0+ClS; %concentración inicial de pseudolignina
Wspan=(t0:0.1:tf);
%Initial Conditions
IC=[xf0, xs0, xy0, Cl0, ClS0, Clc0, Cf0, PL0];
%sdot=g(X,y)
sdot= @(t,s) [
    (-kf.*s(1));%xyylan fast
    |(-ks.*s(2));%xyylan slow
    (kf.*s(1)+ks.*s(2)-k2.*s(3));%xylose
    (-kd.*s(4));%Cl
    (kd.*s(4)-kc1.*s(5)-kc2.*s(5).*s(7));%ClS
    (kc1.*s(5)+kc2.*s(5).*s(7));%Clc
    (k2.*s(3)-kc2.*s(5).*s(7));%Cf
    (s(4)+s(5)+s(6)+s(7));%Pseudolignina
    ];
%Call ode45 solver
[t, state_values]= ode45(sdot,Wspan,IC);
%Extract values
CXylanfast=state_values(:,1);
CXylanslow=state_values(:,2);
CXYlose=state_values(:,3);
Clignin=state_values(:,4);
Cligninsoluble=state_values(:,5);
Clignincondensed=state_values(:,6);
Cfurfural=state_values(:,7);
PL=state_values(:,8);
```

ANEXO 2: Balance masa por etapa.

Proceso de reducción de tamaño

| Corriente | % en Celulosa | Estado | Masa | % Pérdida |
|-----------|---------------|--------|-----------|-----------|
| 1 | 28.7% | Sólido | 60 [kg] | |
| 2 | 0% | Sólido | 1.8 [kg] | 3% |
| 3 | 29.3% | Sólido | 58.2 [kg] | |

| | | | |
|--------------|---------------|-----------------|--------------|
| Celulosa | 17.19228 [kg] | 29% Extractivos | 5.54646 [kg] |
| Hemicelulosa | 16.02246 [kg] | 27% Humedad | 4.08564 [kg] |
| Lignina | 13.82832 [kg] | 24% Cenizas | 2.06028 [kg] |



Explosión de vapor (1) 2% vol - Pulpaje

| | | | | |
|-------------------------|--------|----------|---------|--|
| % Conversión de lignina | 92% | 1 | 20 | |
| Rendimiento de masa | 99.60% | ichu (p) | Sol (v) | |
| % Pérdida | 0.4% | | | |

Densidad 600 kg/m³ pH=3 Corriente 5 343.8456 [L]

Presión 0.17 Mpa

Temperatura 150°C

Corriente 4

| | | | |
|--------------|---------------|-------------|----------------|
| Celulosa | 17.19228 [kg] | Extractivos | 5.54646 [kg] |
| Hemicelulosa | 16.02246 [kg] | Humedad | 347.93124 [kg] |
| Lignina | 13.82832 [kg] | Cenizas | 2.06028 [kg] |

Balance una vez eliminada la lignina. Se asume que la ceniza y extractivos también son en cierta medida eliminados por la formación de ácido acético y que la celulosa y hemicelulosa se mantienen casi intactas dada la selectividad del proceso

Corriente 8

Celulosa 17.12351088 [kg] Extractivos 0.4437168 [kg]

Hemicelulosa 15.95837016 [kg] Humedad 222.28124 [kg]

Lignina no soluble 1.1062656 [kg] Cenizas 0.1648224 [kg]

Lignina condensable 19.7202552 [kg]

Corriente 6

Vapor (6) 125.65 [kg]

Tanque de agitación (1) - Lavado

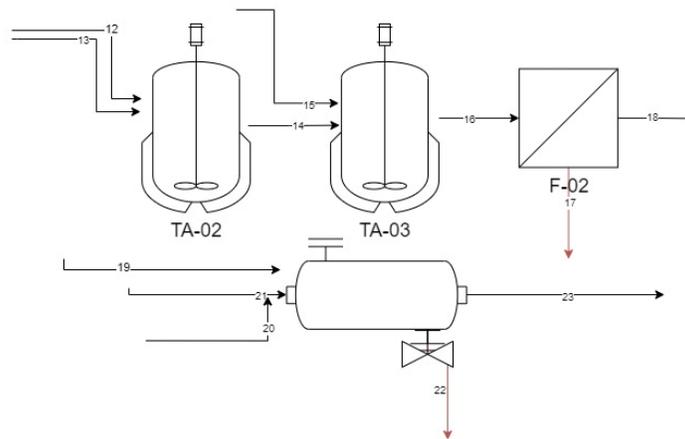
| | | | | | |
|-------------|------|-----------|---|-----------|------|
| Rendimiento | 96% | Corriente | 7 | 1328.5896 | [kg] |
| Temperatura | 60°C | | | | |
| Corriente | 8 | | | | |

| | | | |
|---------------------|------------------|-------------|----------------|
| Celulosa | 17.12351088 [kg] | Extractivos | 0.4437168 [kg] |
| Hemicelulosa | 15.95837016 [kg] | Humedad | 222.28124 [kg] |
| Lignina | 1.1062656 [kg] | Cenizas | 0.1648224 [kg] |
| Lignina condensable | 19.7202552 [kg] | | |

En el lavado se termina de retirar la lignina y demás componentes contaminantes presentes. Sin embargo, en este proceso también se pierde masa en general que se retira como efluente.

| | | | | |
|---------------------|------------------|-------------|-----------------|--|
| Corriente | 9 | pH=7 | | |
| Celulosa | 17.12351088 [kg] | Extractivos | 0.4437168 [kg] | |
| Hemicelulosa | 15.95837016 [kg] | Humedad | 1550.87084 [kg] | |
| Lignina | 1.1062656 [kg] | Cenizas | 0.1648224 [kg] | |
| Lignina condensable | 19.7202552 [kg] | | | |

| | | | | |
|--------------|------------------|-----------------|-----------------|--|
| Corriente | 10 | Estado: liquido | | |
| Celulosa | 0.719187457 [kg] | Extractivos | 0.01863611 [kg] | |
| Hemicelulosa | 0.670251547 [kg] | Humedad | 1349.25763 [kg] | |
| Lignina | 0.046463155 [kg] | Cenizas | 0.00692254 [kg] | |



Tanque de agitación (2) - Blanqueamiento y remojo

| | | | | | |
|-------------|-------|----|---------------|-----|-----------------|
| Rendimiento | 0.995 | 12 | NaClO | 8.4 | (kg/10 g ichu)* |
| Temperatura | 70°C | 13 | CH3COOH (97%) | 3.4 | (ml/10 g ichu)* |

| | | | | | |
|---------|--------|------|---------------------------------------------------------------------------|-------|--------|
| CH3COOH | 19.79 | [L] | Se asume que al diluir estos reactivos la densidad de la mezcla no cambia | 1.049 | [g/ml] |
| NaClO | 48.888 | [kg] | | | |
| H2O | 488.88 | [L] | | | |

| | | | |
|---------------------|------------------|-------------|------------------|
| Corriente | 11 | | |
| Celulosa | 16.40432342 [kg] | Extractivos | 0.425080694 [kg] |
| Hemicelulosa | 15.28811861 [kg] | Humedad | 201.6132092 [kg] |
| Lignina | 1.059802445 [kg] | Cenizas | 0.157899859 [kg] |
| Lignina condensable | 19.7202552 [kg] | Ác. Acé | 20.76 [kg] |
| | | NaClO | 48.888 [kg] |

Posterior al blanqueamiento y remojo se asume la eliminación de casi toda la lignina y contaminantes presentes en la muestra

| | | | | |
|---------------------|------------------|-------------|------------------|--|
| Corriente | 14 | pH=3 | | |
| Celulosa | 16.32230181 [kg] | Extractivos | 0.422955291 [kg] | |
| Hemicelulosa | 15.21167802 [kg] | Humedad | 690.4932092 [kg] | |
| Lignina | 1.054503433 [kg] | Cenizas | 0.15711036 [kg] | |
| Lignina condensable | 89.02 [kg] | Ác. Acé | 0.10378806 [kg] | |
| | | NaClO | 0.24444 [kg] | |

Tanque de agitación (3) - Lavado 2

| | | | | |
|---------------------|------------------|------------------|-------------|------------------|
| Corriente | 15 | 1324.957136 [kg] | | |
| Corriente | 14 | | | |
| Celulosa | 16.32230181 [kg] | | Extractivos | 0.422955291 [kg] |
| Hemicelulosa | 15.21167802 [kg] | | Humedad | 690.4932092 [kg] |
| Lignina | 1.054503433 [kg] | | Cenizas | 0.15711036 [kg] |
| Lignina condensable | 89.02 [kg] | | Ác. Acé | 0.10378806 [kg] |
| | | | NaClO | 0.24444 [kg] |

Posterior a este proceso se eliminan casi todos los contaminantes presentes en la muestra, sin embargo también se pierde contenido de celulosa y hemicelulosa en el proceso

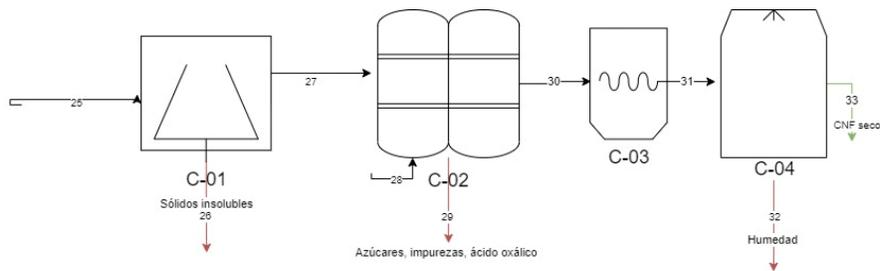
| | | | | |
|---------------------|------------------|-----------------|-------------|------------------|
| Corriente | 16 | | | |
| Celulosa | 16.32230181 [kg] | | Extractivos | 0.422955291 [kg] |
| Hemicelulosa | 15.21167802 [kg] | | Humedad | 2015.450345 [kg] |
| Lignina | 1.054503433 [kg] | | Cenizas | 0.15711036 [kg] |
| Lignina condensable | 89.01763914 [kg] | | Ác. Acé | 0.10378806 [kg] |
| | | | NaClO | 0.24444 [kg] |
| Corriente | 17 | Estado: líquido | | |
| Lignina condensable | 89.01763914 [kg] | | Humedad | 1410.815241 [kg] |
| Hemicelulosa | 14.75532768 [kg] | | | |

Explosión de vapor (2) - Síntesis NFC

| | | | | | | |
|--------------|------------------|----------------|-------------|--------------------------------------------------------------|---------|----------|
| Rendimiento | 0.92 | síntesis | | | | |
| Corriente | 20 | Estado: sólido | Temperatura | 130°C | Presión | 0.15 Mpa |
| C2H2O4 | 59.49807514 [L] | | 8% (m/v) | Se asume que la densidad tampoco cambiara significativamente | | |
| Corriente | 21 | | | | | |
| H2O | 743.7259393 [L] | | | | | |
| Celulosa | 16.32230181 [kg] | | Extractivos | 0.422955291 [kg] | | |
| Hemicelulosa | 0.456350341 [kg] | | Humedad | 1348.361043 [kg] | | |
| Lignina | 1.054503433 [kg] | | Cenizas | 0.15711036 [kg] | | |
| | | | Ác. Acé | 0.10378806 [kg] | | |
| | | | NaClO | 0.24444 [kg] | | |
| | | | Ac.Ox | 59.49807514 [kg] | | |

Se asumirá que un 92% de la celulosa se convertirá en NFC y el resto de componentes serán retirados con el lavado

| | | | | |
|--------------|------------------|--|-------------|------------------|
| Corriente | 23 | | | |
| Celulosa | 1.305784144 [kg] | | Extractivos | 0.422955291 [kg] |
| Hemicelulosa | 0.456350341 [kg] | | Humedad | 1273.099272 [kg] |
| NFC | 15.01651766 [kg] | | Cenizas | 0.15711036 [kg] |
| Lignina | 1.054503433 [kg] | | Ác. Acé | 0.10378806 [kg] |
| | | | NaClO | 0.24444 [kg] |
| | | | Ác.Ox | 4.759846011 [kg] |
| 22 | | | | |
| Humedad | 184.7382291 [kg] | | | |



Centrifuga - lavado

| | | | | | |
|-------------|-------|-----------|----|---------|------------------|
| Rendimiento | 0.933 | Corriente | 26 | Humedad | 120.6177432 [kg] |
| | | | | Trazas | 1.575601965 [kg] |

| | | | |
|--------------|------------------|-------------|------------------|
| Corriente | 25 | | |
| Celulosa | 1.305784144 [kg] | Extractivos | 0.422955291 [kg] |
| Hemicelulosa | 0.456350341 [kg] | Humedad | 121.8361043 [kg] |
| NFC | 15.01651766 [kg] | Cenizas | 0.15711036 [kg] |
| Lignina | 1.054503433 [kg] | Ác. Acé | 0.09894 [kg] |
| | | NaClO | 0.24444 [kg] |
| Corriente | 24 | Ác.Ox | 4.759846011 [kg] |
| Humedad | 1096.524938 [kg] | | |

| | | | |
|--------------|------------------|-------------|------------------|
| Corriente | 27 | | |
| Celulosa | 1.218296607 [kg] | Extractivos | 0.394617286 [kg] |
| Hemicelulosa | 0.425774868 [kg] | Humedad | 1.218361043 [kg] |
| NFC | 14.01041098 [kg] | Cenizas | 0.146583966 [kg] |
| Lignina | 0.983851703 [kg] | Ác. Acé | 0.09231102 [kg] |
| | | NaClO | 0.22806252 [kg] |
| | | Ác.Ox | 4.440936329 [kg] |

Diálisis ultrafiltración

Se asume que en esta etapa se termina de retirar cualquier contaminante de la solución dejando únicamente pasar parte de los componentes lignocelulósicos y agua

En esta parte se elimina la pulpa no reaccionada

| | | | |
|--------------|------------------|-------------|------------------|
| Corriente | 27 | | |
| Celulosa | 1.218296607 [kg] | Extractivos | 0.394617286 [kg] |
| Hemicelulosa | 0.425774868 [kg] | Humedad | 1.273099272 [kg] |
| NFC | 14.01041098 [kg] | Cenizas | 0.146583966 [kg] |
| Lignina | 0.983851703 [kg] | Ác. Acé | 0.09683426 [kg] |
| | | NaClO | 0.22806252 [kg] |
| | | Ác.Ox | 4.440936329 [kg] |

| | | |
|-----------|------------------|--|
| Corriente | 29 | |
| Trazas | 7.820667751 [kg] | |

| | | |
|-----------|----|----------------|
| Corriente | 28 | 138.21331 [kg] |
|-----------|----|----------------|

| | |
|----------------------------|------|
| Rendimiento de eliminación | 0.98 |
|----------------------------|------|

| | | | |
|--------------|------------------|-------------|------------------|
| Corriente | 30 | | |
| Celulosa | 0.024365932 [kg] | Extractivos | 0.007892346 [kg] |
| Hemicelulosa | 0.008515497 [kg] | Humedad | 139.4864093 [kg] |
| NFC | 14.01041098 [kg] | Cenizas | 0.002931679 [kg] |
| Lignina | 0.019677034 [kg] | Ác. Acé | 0.001936685 [kg] |
| | | NaCl | 0.00456125 [kg] |
| | | Ác.Ox | 0.044409363 [kg] |

Secado spray

secado

| | | | |
|-------------------|------------------|-------------|------------------|
| Corriente | 33 | | |
| Celulosa | 0.024365932 [kg] | Extractivos | 0.007892346 [kg] |
| Hemicelulosa | 0.008515497 [kg] | Humedad | 1.035955158 [kg] |
| NFC | 14.01041098 [kg] | Cenizas | 0.002931679 [kg] |
| Lignina | 0.019677034 [kg] | Ác. Acé | 0.001936685 [kg] |
| | | NaCl | 0.00456125 [kg] |
| Corriente | 32 | Ác.Ox | 0.044409363 [kg] |
| Humedad | 138.4504541 [kg] | | |
| Corriente HOT AIR | 34 | | |
| Aire comprimido | 150 L/h | | |

ANEXO 3: Balance Energético

Explosión de vapor (1)

En las etapas de explosión de vapor se asume que solo hay un consumo de energía por el aumento de presión y temperatura. Asumiendo T inicial 20 °C y P atm

| | | | | | |
|---|-----|------|--|-----|-----------------------|
| T | 150 | [C] | | 130 | [grados a aumentar T] |
| P | 20 | [lb] | | | |

Asumiendo el flujo de fluido general dada la operación batch se tendría un total de volumen igual a **286.538 litros de agua** más el aporte de la masa cortada de **48.5 kg de ichu**

| | | | | | | | |
|--|---------|--------------|-----------------|----------|------------|------|---|
| | 1 | [kcal/°C.kg] | | 4.1868 | [kJ/°C.kg] | 4184 | J |
| | 0.00035 | [kcal/°C.kg] | Faramarz Majidi | 0.001465 | [kJ/°C.kg] | | |

| | | | | | | | |
|----------|--------|----------|-----|---------------------------------|--|--|--|
| 37249.94 | [kcal] | 1.56E+08 | [J] | | | | |
| 2.20675 | [kcal] | 9233.042 | [J] | $Q = \frac{m * t * Cp * dT}{n}$ | | | |

Para practicidad se despreciará los efectos de la presión en el Cp de las sustancias

Asumiendo un tiempo de explosión de ciclos de 14 minutos

| | | | | | | | |
|-------------|----------|-----|--|-----------------------------|--|-------|----------------|
| agua | | | | | | | |
| m | 286.538 | | | | | Qagua | 42.32182 [kWh] |
| t | 0.233333 | [C] | | | | | |
| Cp | 4.1868 | | | | | | |
| dT | 130 | [C] | | | | | |
| n | 0.001163 | | | | | | |
| ichu | | | | | | | |
| m | 37249.94 | | | | | Qmasa | 1.925643 [kWh] |
| t | 0.233333 | [C] | | | | | |
| Cp | 0.001465 | | | | | | |
| dT | 130 | [C] | | | | | |
| n | 0.001163 | | | | | | |
| | | | | Total 44.24746 [kWh] | | | |

Explosión de vapor (2)

En las etapas de explosión de vapor se asume que solo hay un consumo de energía por el aumento de presión y temperatura. Asumiendo T inicial 20 °C y P atm

| | | | | | |
|---|-----|------|--|-----|-----------------------|
| T | 130 | [C] | | 110 | [grados a aumentar T] |
| P | 20 | [lb] | | | |

Asumiendo el flujo de fluido general dada la operación batch se tendría un total de volumen igual a **533.1214366 litros de agua** más el aporte de la masa cortada de **75.24098813 kg de masa orgánica**

| | | | | | | | |
|--|---------|--------------|-----------------|----------|------------|------|---|
| | 1 | [kcal/°C.kg] | | 4.1868 | [kJ/°C.kg] | 4184 | J |
| | 0.00035 | [kcal/°C.kg] | Faramarz Majidi | 0.001465 | [kJ/°C.kg] | | |

| | | | | | | | |
|-------------|--------|----------|-----|---------------------------------|--|--|--|
| 65243.35802 | [kcal] | 2.73E+08 | [J] | | | | |
| 2.896778043 | [kcal] | 12120.12 | [J] | $Q = \frac{m * t * Cp * dT}{n}$ | | | |

Para practicidad se despreciará los efectos de la presión en el Cp de las sustancias

Asumiendo un tiempo de explosión de ciclos de 30 minutos

| | | | | | | | |
|-------------|----------|-----|--|--------------------------------|--|-------|-------------------|
| agua | | | | | | | |
| m | 533.1214 | | | | | Qagua | 158.8430583 [kWh] |
| t | 0.5 | [C] | | | | | |
| Cp | 4.1868 | | | | | | |
| dT | 110 | [C] | | | | | |
| n | 0.001163 | | | | | | |
| ichu | | | | | | | |
| m | 65243.36 | | | | | Qmasa | 6.115457746 [kWh] |
| t | 0.5 | [C] | | | | | |
| Cp | 0.001465 | | | | | | |
| dT | 110 | [C] | | | | | |
| n | 0.001163 | | | | | | |
| | | | | Total 164.9585161 [kWh] | | | |

| Lavado (1) - Mayor consumo de agitación | | | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|---------------|--|----------|
| Corriente de ingreso | | | | | |
| Celulosa | 13.67027 [kg] | Extractivos | 0.708468 [kg] | | |
| Hemicelulosa | 12.7401 [kg] | Humedad | 54.45613 [kg] | | |
| Lignina | 0.883169 [kg] | Cenizas | 0.263166 [kg] | | 0.341691 |
| | | Ac. Acé | 0 [kg] | | |
| | | NaClO | 0 [kg] | | 82.72136 |
| Con esta corriente se hará el cálculo de agitación para asegurar que el proceso sea adecuado | | | | | |
| P | 0.06 [kg/m ³] | Núñez, Carlos E. | | | |
| u | 0.01048 [Pa.s] | Maria Teresa Silveira*, Abel G.M. | | | |
| N | 200 [rpm] | Ferreira** and Lélío Q. Lobo** | | | |
| D | 1.5 [m] | | | | |
| Re | 42.93893 | más cercano a laminar/transiente | | | |
| Número | 25 | | | | |
| P | 91125000 | | | | |
| P | 91.125 [Kw] | | | | |
| T | 1 [h] | Buscar de tiempo de residencia | | | |
| E | 91.125 [kWh] | | | | |

Estimación de consumo de equipos de separación:

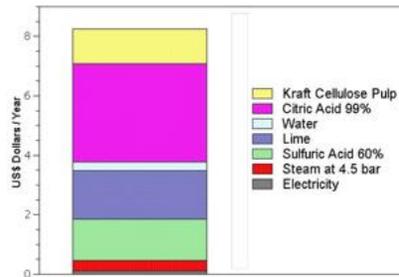


Figure 8. Estimated annual costs of inputs and utilities for production of CNF/CNC using 6 h of citric acid hydrolysis, with 200 kg/h of bleached eucalyptus kraft pulp as raw material.

| | Precio (Millones USD) | Precio USD | Factor de escalamiento (200-2.5 kg/h) | Lotes | Consumo energético (kWh) |
|----------------------------|-----------------------|------------|---------------------------------------|-------|--------------------------|
| Electricidad de utilidades | 0.05 | 50000 | 80 | 4 | 744.0476 |

ANEXO 4: CAPEX (USD) y Flujo de caja económico en millones de dólares.

| Item | Valor porcentual [%] | Valor absoluto [\$MM] |
|------------------------------------|----------------------|-----------------------|
| PC | | 1.72 |
| directos (tangibles) | | |
| Listados | 0.20 | 0.34 |
| Instalación de equipos | 0.39 | 0.67 |
| Tuberías | 0.31 | 0.53 |
| Instrumentación | 0.13 | 0.22 |
| Edificios y estructuras | 0.29 | 0.50 |
| Aislamiento | 0.03 | 0.05 |
| Sistemas eléctricos | 0.10 | 0.17 |
| Instalaciones | 0.10 | 0.17 |
| Terreno | 0.06 | 0.1 |
| Facilidades auxiliares | 0.55 | 0.9 |
| Directos | | 3.49 |
| indirectos (intangibles) | | |
| Ingeniería y supervisión | 0.32 | 0.55 |
| Gastos de construcción | 0.03 | 0.05 |
| Utilidad del contratista | 0.34 | 0.58 |
| Total Costos Indirectos | | 1.19 |
| Otros costos | | |
| Honorarios del contratistas | 0.18 | 0.31 |
| Contingencia | 0.36 | 0.62 |
| costos | | 0.93 |
| Capital fijo | | 5.60 |
| CTI | | 6.59 |

Tasa de descuento 10% **VAN \$2.73** [MM]
CTI 6.59 [MM] **TIR 20%**

| ROI | PBP | VP | CA |
|------|-----|-----|-----|
| 13.7 | 8.0 | 0.8 | 0.1 |

