

Escuela Superior Politécnica del Litoral

Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas

Diseño de un reactor para obtención de azúcares fermentables a partir de
cáscara de naranja

INGE-2999

Proyecto Integrador

Previo la obtención del Título de:

Ingeniero químico

Presentado por:

Ariana Lisbeth González Calero

Karem Amanda Andrade Gordon

Guayaquil - Ecuador

Año: 2025

Evaluadores

**Ing. María Verónica Ordoñez,
Msc.**

Profesor de Materia

**Ing. Andrea Barcia Quimi,
Msc.**

Tutor de proyecto

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mis padres, por su amor incondicional, sacrificio y ejemplo de perseverancia.

A mis hermanas y hermano, por su apoyo constante y por creer siempre en mí.

A mis tíos y abuelos, cuyas palabras me impulsaron a seguir adelante.

A Toto y Garu, por llenar mis días de alegría y recordarme la importancia de las pequeñas cosas.

A todos ustedes, que han sido mi fortaleza y mi motivación, dedico este logro con profundo amor y gratitud.

Karem Amanda Andrade Gordon

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mi madre Miriam González, por el ejemplo a seguir que ha sido para mí. Cada paso en mi carrera profesional es con la ilusión de ser un orgullo para usted.

A mi hermana Kerlly, por hacer mis días divertidos o miserables dependiendo de tu humor. Tu apoyo a lo largo de esta etapa ha sido de varias formas, ayudándome siempre a tu manera.

A mi mami Luz y papi Memo; cada logro que alcance en mi vida se los dedico a ustedes. No importa lo que el futuro guarde para mí, mi más grande orgullo es ser su hija.

Ariana Lisbeth González Calero

Agradecimientos

Le agradezco a Dios y al Espíritu Santo, por haberme concedido la sabiduría, fortaleza y perseverancia necesarias para culminar este proyecto.

A mi tutora, Ing. Andrea Barcia, MSc., por su guía experta, paciencia y dedicación durante el desarrollo de este trabajo.

Al Ing. Bruno Díaz e Ing. Michael Rendón por acogernos y darnos su valiosa orientación técnica. A la Ing. Laura Villavicencio, Ing. Myriam Santos y a todos esos profesores que nos han guiado y ayudado.

A mis compañeros de carrera, con quienes compartí desvelos, desafíos y triunfos.

A todas aquellas personas que, aunque no lo sepan, aportaron de alguna manera a la culminación de esta etapa.

Karem Amanda Andrade Gordon

Agradecimientos

Le agradezco a mi familia por su apoyo constante. Gracias por confiar en mí, incluso en momentos que yo no lo hago.

A mi tutora, Ing. Andrea Barcia, por aceptar darnos su guía a lo largo de este proyecto.

A los profesores de la carrera, por su dedicación a formarnos como profesionales de excelencia, con una especial mención al Ing. Luis Vaca e Ing. Myriam Santos, quienes me han brindado su apoyo y guía fuera del salón de clase.

Un enorme gracias a Lia, José e Irene, por siempre celebrar nuestros buenos momentos, y reírnos de los malos. Espero seguir agradeciendo su presencia y apoyo durante el resto de mi vida.

Ariana Lisbeth González Calero

Declaración Expresa

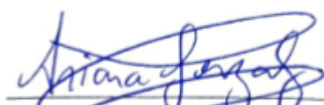
Nosotros Ariana Lisbeth González Calero y Karem Amanda Andrade Gordon acordamos y reconocemos que:


La titularidad de los derechos patrimoniales de autor (derechos de autor) del proyecto de graduación corresponderá al autor o autores, sin perjuicio de lo cual la ESPOL recibe en este acto una licencia gratuita de plazo indefinido para el uso no comercial y comercial de la obra con facultad de sublicenciar, incluyendo la autorización para su divulgación, así como para la creación y uso de obras derivadas. En el caso de usos comerciales se respetará el porcentaje de participación en beneficios que corresponda a favor del autor o autores.

La titularidad total y exclusiva sobre los derechos patrimoniales de patente de invención, modelo de utilidad, diseño industrial, secreto industrial, software o información no divulgada que corresponda o pueda corresponder respecto de cualquier investigación, desarrollo tecnológico o invención realizada por nosotros durante el desarrollo del proyecto de graduación, pertenecerán de forma total, exclusiva e indivisible a la ESPOL, sin perjuicio del porcentaje que nos corresponda de los beneficios económicos que la ESPOL reciba por la explotación de nuestra innovación, de ser el caso.

En los casos donde la Oficina de Transferencia de Resultados de Investigación (OTRI) de la ESPOL comunique a los autores que existe una innovación potencialmente patentable sobre los resultados del proyecto de graduación, no se realizará publicación o divulgación alguna, sin la autorización expresa y previa de la ESPOL.

Guayaquil, 21 octubre del 2025


Ariana Lisbeth González
Calero


Karem Amanda Andrade
Gordon

Resumen

El presente proyecto tiene como objetivo diseñar un reactor batch agitado para la obtención de azúcares fermentables a partir de cáscara de naranja, valorizando residuos de la industria citrícola ecuatoriana. Esta investigación se justifica por la necesidad de desarrollar alternativas sostenibles para la gestión de biomasa lignocelulósica y reducir la dependencia de combustibles fósiles. Metodológicamente, se caracterizó el residuo y se evaluó la cinética de hidrólisis ácida con ácido sulfúrico al 0.5% variando la temperatura (70, 85 y 95°C) y el tiempo. Los resultados experimentales demostraron que las condiciones ideales de operación fueron 95°C y 120 minutos, alcanzando una concentración máxima de 7.545 g/L. A partir de un modelo cinético bifraccionado ajustado, se dimensionó un reactor de acero inoxidable 316 con un volumen total de 4.02 m^3 para procesar 112.5 kg de carga útil por lote. Finalmente, el análisis económico concluye que la comercialización directa del licor de azúcares fermentables es técnicamente factible y rentable, con un periodo de recuperación de 5 años, a diferencia de la producción de bioetanol que no presentó viabilidad económica a la escala estudiada.

Palabras Clave: Hidrólisis ácida, Biomasa lignocelulósica, Modelo cinético, Valorización de residuos.

Abstract

The objective of this project is to design a stirred batch reactor to obtain fermentable sugars from orange peel, valorizing waste from the Ecuadorian citrus industry. This research is justified by the need to develop sustainable alternatives for lignocellulosic biomass management and reduce dependence on fossil fuels. Methodologically, the residue was characterized, and acid hydrolysis kinetics were evaluated using 0.5% sulfuric acid varying temperature (70, 85, and 95°C) and time. Experimental results showed that the ideal operating conditions were 95°C and 120 minutes, reaching a maximum concentration of 7.545 g/L. Based on an adjusted bifractional kinetic model, a stainless steel 316 reactor with a total volume of 4.02 m³ was dimensioned to process 112.5 kg of useful load per batch. Finally, the economic analysis concludes that the direct commercialization of fermentable sugar liquor is technically feasible and profitable, with a payback period of 5 years, unlike bioethanol production, which did not present economic viability at the studied scale.

Keywords: *Acid hydrolysis, Lignocellulosic biomass, Kinetic model, Waste valorization.*

Índice general

Resumen.....	8
Abstract.....	9
Índice general.....	10
Índice de Tablas.....	12
Índice de figuras.....	12
Abreviaturas.....	14
Simbología.....	15
Capítulo 1.....	16
1. Introducción.....	17
1.1 Descripción del Problema.....	18
1.2 Justificación del Problema.....	20
1.3 OBJETIVOS.....	22
1.3.1 Objetivo general.....	22
1.3.2 Objetivos específicos.....	22
1.4 Marco teórico.....	22
1.4.1 Biomasa.....	22
1.4.2 Material lignocelulósico.....	23
1.4.3 Celulosa.....	24
1.4.4 Hemicelulosa.....	25
1.4.5 Lignina.....	25
1.4.6 Cáscara de naranja.....	26
1.4.7 Procesos de Conversión de Biomasa en bioetanol.....	27
1.4.8 Ruta Hidrólisis-Fermentación.....	28
1.4.9 Hidrólisis.....	29
1.4.10 Modelado cinético bifraccionado.....	30
Capítulo 2.....	32
2. Metodología.....	33
2.1 Preparación del residuo lignocelulósico.....	34

2.1.1 Recolección y acondicionamiento.....	34
2.1.2 Secado.....	34
2.1.3 Molienda y tamizado.....	34
2.1.4 Almacenamiento.....	35
2.2 Caracterización del residuo.....	35
2.3 Diseño experimental de la hidrólisis ácida.....	35
2.3.1 Variables del Proceso.....	35
2.4 Hidrólisis Ácida.....	36
2.4.1 Preparación de las Muestras.....	36
2.4.2 Proceso de Hidrólisis Térmica.....	37
2.4.3 Neutralización del Hidrolizado.....	37
2.4.4 Separación Sólido-Líquido.....	38
2.4.5 Cuantificación de azúcares reductores.....	38
2.4.6 Cuantificación de compuestos fenólicos.....	38
2.5 Análisis estadístico y modelamiento cinético.....	39
2.6 Diseño del reactor batch.....	40
2.6.1 Criterios de Diseño.....	40
2.6.2 Diseño Propuesta: Basado en Cinética de Reacción.....	40
2.7 Análisis económico.....	43
Capítulo 3.....	45
3. Resultados y análisis.....	46
Capítulo 4.....	59
4.1 Conclusiones.....	60
4.2 Recomendaciones.....	61
Referencias bibliográficas.....	63
Apéndices.....	67
Apéndice A: Informe análisis lignocelulósico.....	67
Apéndice B: Código modelo bifraccionado.....	68
Apéndice C: Análisis Económico.....	69
Apéndice D: Evidencia de experimentación.....	71

Índice de Tablas

Tabla 1. <i>Composición de la cáscara de naranja</i>	25
Tabla 3. <i>Resultados de caracterización lignocelulósica de la cáscara de naranja</i>	44
Tabla 4 <i>Resultados de azúcares reductores (g/L) en el tiempo a 70°C, 85°C y 95°C</i>	45
Tabla 5 <i>Análisis de varianza (ANOVA) de dos factores para la concentración de azúcares reductores</i>	46
Tabla 6 <i>Prueba de comparaciones múltiples de Tukey para el factor temperatura</i>	47
Tabla 7 <i>Resultados promedio de concentración de fenoles por duplicado en HPLC (ppm) a 70°C, 85°C y 95°C</i>	49
Tabla 8 <i>Parámetros cinéticos ajustados por modelo bifraccionado</i>	51
Tabla 9 <i>Datos necesarios</i>	52
Tabla 10 <i>Datos calculados por batch</i>	52
Tabla 11 <i>Resultados de dimensionamiento del reactor y calentador</i>	53
Tabla 12 <i>Inversión y costos</i>	54
Tabla 13 <i>Estimación de ganancias a partir de dos posibles productos comerciales</i>	55

Índice de figuras

Figura 1-1. <i>Conversión de material lignocelulósico</i>	28
Figura 1-2. <i>Conversión de celulosa</i>	28
Figura 1-3. <i>Mecanismo principal de la hidrólisis ácida en los enlaces glucosídicos.</i>	28
Figura 2-1 <i>Esquema de desarrollo de metodología</i>	31
Figura 3-1 <i>Azúcares reductores promedio (g/L) vs tiempo (min)</i>	45
Figura 3-2 <i>Distribución de azúcares reductores por temperatura</i>	47
Figura 3-3 <i>Fenoles totales (ppm) vs tiempo (min)</i>	49
Figura 3-4 <i>Modelo cinético bifraccionado</i>	50
Figura 3-5 <i>Diagrama flujo de caja acumulado del proyecto</i>	55

Abreviaturas

ANOVA Análisis de Varianza

ASME: American Society of Mechanical Engineers (Sociedad Americana de Ingenieros Mecánicos)

DNS: Ácido 3,5-dinitrosalicílico

ESPOL: Escuela Superior Politécnica del Litoral

HMF: 5-hidroximetilfurfural

HPLC: Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (High Performance Liquid Chromatography)

OTRI: Oficina de Transferencia de Resultados de Investigación

PHA: Polihidroxialcanoatos

PLA: Ácido poliláctico

RMSE: Raíz del Error Cuadrático Medio (Root Mean Square Error)

SHF: Separación Hidrólisis-Fermentación

SSE: Suma de Errores al Cuadrado (Sum of Squared Errors)

TAPPI: Technical Association of the Pulp and Paper Industry

UV: Ultravioleta

VPN: Valor Presente Neto

Simbología

α	Fracción del polisacárido susceptible a hidrólisis rápida
C_{c0}	Concentración inicial de celulosa
C_G	Concentración de glucosa
D	Diámetro
D_i	Diámetro interno
DP	Grado de polimerización
f	Factor de llenado del reactor
H	Altura
H_{opan}	Horas de operación anuales
k_1	Constante de velocidad para la fracción rápida
k_2	Constante de velocidad para la fracción lenta
M_b	Masa de cáscara a procesar por batch
H_{opan}	Horas de operación anuales
N_{A0}	Cantidad inicial de celulosa en el reactor
$N_{batches}$	Número de batches (lotes) por año
P	Presión de diseño
$P(t)$	Concentración de producto en el tiempo t
P_0	Concentración potencial máxima de producto
P_i	Presión interna
PM_C	Peso molecular de la celulosa
PM_G	Peso molecular de la glucosa
r_A	Velocidad de reacción de la celulosa
P_i	Presión interna
S	Esfuerzo admisible del material
t	Tiempo de reacción

t_{ciclo}	Tiempo de ciclo
T	Temperatura
$V_{reactor}$	Volumen del reactor
v_G	Relación estequiométrica (moles glucosa/moles celulosa)
X	conversión

Capítulo 1

1. Introducción

La creciente generación de residuos agroindustriales constituye uno de los desafíos ambientales y productivos más relevantes en el contexto latinoamericano. En Ecuador, la industria cítrica procesa anualmente grandes volúmenes de fruta, de los cuales cerca del 50% corresponde a residuos que suelen destinarse a usos de bajo valor o a disposiciones ineficientes que generan cargas ambientales, sanitarias y económicas para los productores. Paralelamente, las tendencias globales en bioeconomía y transición energética impulsan la búsqueda de materias primas renovables que permitan reducir la dependencia de combustibles fósiles y promover sistemas de producción más sostenibles. En este escenario, la valorización de residuos cítricos mediante su transformación en azúcares fermentables se posiciona como una alternativa técnica y ambientalmente atractiva.

La relevancia del tema radica en que la hidrólisis ácida de biomasa lignocelulósica representa una ruta consolidada para la obtención de azúcares fermentables, precursores esenciales para la producción de bioproductos. Esta alternativa adquiere especial importancia en Ecuador debido a la limitada disponibilidad de desarrollos locales escalables, tanto en términos de reactores como de protocolos optimizados y parámetros cinéticos ajustados. Este vacío tecnológico impide que el sector productivo aproveche adecuadamente sus residuos, encareciendo la gestión de desechos y reduciendo oportunidades de diversificación industrial.

El proyecto integra competencias fundamentales de la ingeniería química: diseño de reactores, análisis cinético, caracterización de biomasa y evaluación de procesos sostenibles. Asimismo, el carácter multidisciplinario del estudio —que involucra química, ingeniería de procesos, biotecnología y sostenibilidad— fortalece la formación profesional y permite aplicar conocimientos en un problema real vinculado al sector productivo nacional.

La vinculación con la sociedad y el aparato productivo se manifiesta en el aporte directo que este proyecto representa para una empresa procesadora de pulpas cítricas, la cual enfrenta costos asociados a la gestión de residuos y busca alternativas de valorización. Los resultados esperados permitirán al cliente evaluar la factibilidad de implementar procesos de transformación de residuos en bioproductos, con beneficios económicos (aprovechamiento del residuo), ambientales (reducción de carga orgánica) y sociales (generación de empleo y fortalecimiento de capacidades locales en biorrefinería). A nivel nacional, este tipo de iniciativas contribuye a consolidar una bioeconomía circular en la que los subproductos agrícolas se integran en cadenas de valor sostenibles.

Finalmente, este informe se organiza de la siguiente manera: el Capítulo 1 presenta el marco introductorio del estudio, incluyendo el planteamiento del problema, la justificación y el marco teórico relacionado con la biomasa cítrica, los principios de hidrólisis ácida y modelado cinético. El Capítulo 2 describe detalladamente la metodología experimental y de diseño utilizada. El Capítulo 3 expone los resultados de caracterización, modelado cinético y análisis de las condiciones ideales de operación. Finalmente, el Capítulo 4 ofrece las conclusiones generales y recomendaciones para futuras investigaciones o aplicaciones industriales.

1.1 Descripción del Problema

En Ecuador, la industria citrícola genera anualmente aproximadamente 70 mil toneladas de residuos de naranja —principalmente cáscara, hollejo y restos de pulpa— que representan cerca del 50% del peso total procesado (Muñoz-Briones et al., 2021; Riera et al., 2018). Estos subproductos, ricos en biomasa lignocelulósica (celulosa 35–50%, hemicelulosa 15–25%, lignina 20–25%), pectinas y aceites esenciales, actualmente se subutilizan como compostaje de bajo valor o gestión residual, desaprovechando su potencial para vías de valorización energética y bioquímica (Cortés et al., 2013; Parra-Saldívar et al., 2025).

El presente proyecto se desarrolla en colaboración con una empresa ecuatoriana ubicada en Guayaquil dedicada a la producción de pulpas de fruta para la industria alimentaria. La empresa genera diariamente grandes volúmenes de cáscaras de cítricos, como la naranja, cuyo manejo representa un desafío operativo y económico. La empresa busca alternativas técnicas viables para valorizar estos residuos, de modo que puedan integrarse en procesos productivos complementarios, mejorar su desempeño ambiental y abrir oportunidades de diversificación comercial.

La conversión de esta biomasa en azúcares fermentables mediante hidrólisis ácida constituye una ruta técnicamente viable para la producción de bioproductos, alineada con estrategias de bioeconomía circular (Sun & Cheng, 2002; Zhang et al., 2022). Sin embargo, en el contexto ecuatoriano existe limitada disponibilidad de desarrollos técnicos escalables —reactores, protocolos optimizados y estudios de factibilidad— adaptados a volúmenes locales y condiciones operativas específicas para residuos cítricos (Mosier et al., 2005). Esta carencia genera consecuencias prácticas para productores y empresas procesadoras: costos elevados en gestión de residuos, pérdida de oportunidades de ingreso por no valorizar subproductos, y falta de parámetros técnico-económicos confiables para evaluar la integración de procesos.

La eficiencia de la hidrólisis ácida depende críticamente de variables operacionales como concentración de ácido, temperatura y tiempo de reacción, además de la composición química del sustrato y posibles efectos inhibitorios por compuestos secundarios como limoneno (Mejía-Trejo et al., 2016; Taherzadeh & Karimi, 2007). Para obtener estos parámetros ideales de manera independiente y modelar el comportamiento cinético del proceso, resulta necesario emplear la estrategia de Separación Hidrólisis-Fermentación (SHF), que requiere un reactor exclusivo para la etapa de hidrólisis donde puedan controlarse y evaluarse sistemáticamente las condiciones ideales.

Considerando que el tratamiento y disposición de efluentes aumentan los costos operativos y pueden estar sujetos a regulaciones, el proceso de hidrólisis ácida deberá realizarse evitando el uso de reactivo ácido a altas concentraciones debido a su impacto ambiental, riesgos de manipulación y costo de tratamiento de efluentes. De este modo, el diseño deberá priorizar condiciones seguras, sostenibles y compatibles con la infraestructura disponible.

Cabe destacar que el diseño conceptual proporcionará al cliente parámetros técnicos de referencia, tales como dimensiones estimadas, condiciones operativas y rendimientos esperados que le permitirán evaluar si el proceso se adapta a sus necesidades, volúmenes de residuo disponibles, espacio físico en planta, y expectativas de retorno de inversión. La decisión de implementación, así como la ingeniería de detalle, adquisición de equipos y construcción a escala industrial o piloto quedarán a criterio del cliente, una vez analizada la información técnica generada en este proyecto.

1.2 Justificación del Problema

La presente investigación responde a la necesidad de desarrollar alternativas técnicas y económicamente viables para la valorización de residuos agroindustriales cítricos en Ecuador, donde la industria procesadora de frutas enfrenta desafíos operativos y ambientales significativos en la gestión de sus subproductos. Específicamente, empresas procesadoras de jugos y pulpas —como el cliente de este proyecto— generan volúmenes considerables de cáscaras de naranja, limón y maracuyá cuyo manejo representa costos de disposición, riesgos sanitarios y pérdida de oportunidades de generación de ingresos adicionales.

El diseño de un reactor para hidrólisis ácida de cáscaras de naranja permitirá al cliente evaluar la factibilidad técnico-económica de integrar procesos de valorización en su cadena productiva actual. La obtención de azúcares fermentables constituye el primer paso hacia múltiples vías de aprovechamiento: producción de bioetanol como biocombustible o insumo

industrial, obtención de productos de fermentación de alto valor agregado, y eventual integración con procesos previos como la extracción de aceites esenciales —área de interés manifestado por el cliente— aumentando así el rendimiento económico de cada tonelada de residuo procesado (Parra-Saldívar et al., 2025; Muñoz-Briones et al., 2021).

Esta investigación generará datos experimentales y parámetros de diseño específicos para biomasa cítrica ecuatoriana, subsanando la actual carencia de información técnica local escalable. Los resultados —caracterización lignocelulósica, modelo cinético validado, condiciones operativas ideales— proporcionarán al cliente herramientas concretas para la toma de decisiones sobre inversión en infraestructura de valorización, evaluación de retorno de inversión, y planificación de estrategias de manejo integral de residuos.

Desde la perspectiva ambiental, la conversión de residuos orgánicos en bioproductos reduce significativamente la carga de disposición final, disminuye emisiones asociadas a descomposición anaeróbica, y mitiga impactos por lixiviados en sitios de disposición inadecuada (Cortés et al., 2013). Un uso de las azúcares fermentables se dirige a la producción de bioetanol, contribuyendo así a la diversificación de la matriz energética nacional mediante fuentes renovables, alineándose con compromisos de descarbonización y transición energética.

En el contexto social, el proyecto fomenta el desarrollo de capacidades técnicas locales en biotecnología aplicada y bioeconomía circular, genera potencial para empleos especializados en biorrefinería, y fortalece la competitividad de la agroindustria ecuatoriana mediante la agregación de valor a materias primas actualmente subutilizadas. Para el cliente específicamente, representa una oportunidad estratégica de diferenciación empresarial, apertura de nuevos mercados (biocombustibles, insumos industriales) y mejora de su perfil de sostenibilidad corporativa.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Diseñar un reactor batch agitado de hidrólisis ácida, estableciendo los parámetros operacionales ideales para la liberación de azúcares fermentables en el proceso de producción de bioetanol a partir de residuos de cáscara de naranja.

1.3.2 Objetivos específicos

1. Caracterizar la biomasa lignocelulósica de las cáscaras de naranja mediante análisis de contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina.
2. Definir el modelo cinético que represente el comportamiento de la hidrólisis ácida de cáscaras de naranja y su validación experimental.
3. Determinar las condiciones ideales de hidrólisis ácida de temperatura y tiempo de reacción, para la obtención del mayor rendimiento de la reacción.

1.4 Marco teórico

1.4.1 Biomasa

En el ámbito de la bioeconomía, la biomasa se define como toda materia de origen biológico renovable que puede transformarse en productos de valor añadido tales como alimentos, piensos, bioenergía o materiales biobasados (Sánchez et al., 2019). Desde una perspectiva energética, la Unión Europea la entiende como la fracción biodegradable de productos, desechos y residuos de origen biológico, excluyendo aquellos que se encuentran en formaciones geológicas y que se han transformado en fósiles (European Parliament, 2009, citado en Sánchez et al., 2019).

La biomasa presenta características únicas que determinan su idoneidad para procesos de conversión energética. Su singularidad radica en constituir "la única fuente renovable de carbono fijo, que es un ingrediente esencial para satisfacer muchos de nuestros requisitos de combustibles y bienes de consumo" (Bridgwater, 2006). Esta característica es particularmente relevante para

procesos de hidrólisis, donde la estructura carbonada de la biomasa constituye el sustrato fundamental para la generación de productos de valor agregado.

El potencial global de la biomasa es considerable, con una producción anual estimada en 300,000 billones de toneladas, representando un recurso teóricamente ilimitado debido a su capacidad de regeneración (Lewandowski et al., 2018). Sin embargo, su aprovechamiento está condicionado por la disponibilidad de recursos naturales finitos como tierra, agua y nutrientes, lo que hace especialmente atractivo el uso de residuos y subproductos agroindustriales.

La principal ventaja de la biomasa frente a los combustibles fósiles radica en su carácter renovable y potencialmente neutro en carbono, dado que el CO₂ emitido durante su conversión energética corresponde al fijado recientemente por las plantas en la fotosíntesis (Lewandowski et al., 2018). Esto la convierte en un recurso clave en la mitigación del cambio climático, siempre que su aprovechamiento se realice de manera sostenible y sin comprometer recursos limitados como agua, suelo y nutrientes (Sánchez et al., 2019).

1.4.2 Material lignocelulósico

Los materiales lignocelulósicos constituyen la principal fracción de biomasa utilizada como materia prima en procesos de biorefinería. Se componen de celulosa, hemicelulosa, lignina, cenizas y otros compuestos en menor proporción, formando una red tridimensional compleja en la pared celular vegetal (Zhang, 2008; Chen, 2015).

La organización de estos polímeros forma una estructura supramolecular compleja: las microfibrillas de celulosa actúan como esqueleto, rodeadas por hemicelulosa que funciona como matriz de relleno, y selladas por lignina, que actúa como un “cemento” hidrofóbico que confiere resistencia mecánica y protección frente a degradación química y biológica (Chen, 2015). La interacción entre estos componentes ocurre a través de enlaces de hidrógeno

(celulosa-hemicelulosa) y enlaces covalentes tipo éster y éter (hemicelulosa-lignina), lo que explica la recalcitrancia de la biomasa, es decir, su resistencia natural a ser hidrolizada.

1.4.3 Celulosa

La celulosa es un polisacárido lineal homogéneo formado por unidades de β -D-glucosa unidas mediante enlaces β -(1 \rightarrow 4)-glucosídicos, con una fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$ donde el grado de polimerización puede oscilar entre 200 y 5000 unidades según la fuente vegetal (Miller et al., en Biomass to Biofuels; Sánchez et al., 2019). La unidad repetitiva real no es la glucosa individual, sino la celobiosa, donde cada unidad de glucosa está rotada 180° respecto a su vecina, proporcionando estabilidad conformacional al polímero.

La organización supramolecular de la celulosa es jerárquica y determina sus propiedades de reactividad. Las cadenas poliméricas se organizan en microfibrillas mediante una extensa red de puentes de hidrógeno intra e intermoleculares, creando regiones con diferentes grados de orden molecular:

- **Regiones cristalinas:** Presentan un empaquetamiento molecular extremadamente denso y ordenado, que las hace particularmente resistentes a la hidrólisis química y enzimática. Estas regiones forman típicamente el núcleo de las microfibrillas y representan el principal desafío para la bioconversión.
- **Regiones amorfas:** Caracterizan por menor orden molecular y mayor accesibilidad, siendo más reactivas y constituyendo el primer sitio donde ocurre la hidrólisis. Su mayor susceptibilidad a la degradación las convierte en el punto de entrada para los procesos de conversión.

Esta dualidad estructural explica por qué la celulosa cristalina es considerada como una de las estructuras más resistentes a la degradación en la naturaleza, mientras que

simultáneamente puede ser hidrolizada efectivamente cuando se emplean las condiciones apropiadas.

1.4.4 Hemicelulosa

La hemicelulosa constituye un heteropolisacárido amorfo de bajo peso molecular (grado de polimerización 80-200) que actúa como puente estructural entre la celulosa y la lignina (Chen, 2015). En residuos cítricos como las cáscaras de naranja, la hemicelulosa está compuesta principalmente por xilanos y arabinoxilanos que pueden representar hasta el 30% de la biomasa seca. El componente predominante es el xilano, consistente en una cadena principal de unidades de D-xilosa unidas por enlaces β -1,4, decorada con grupos laterales de arabinosa, ácido glucurónico y grupos acetilo (Jahnavi et al., 2017).

La arquitectura ramificada y de menor peso molecular de la hemicelulosa, contrastando con la estructura lineal de la celulosa, le confiere características que facilitan su procesamiento. Su naturaleza amorfa la hace más susceptible a la hidrólisis que la celulosa cristalina, pero simultáneamente establece conexiones complejas con lignina a través de ácidos fenólicos, particularmente ácido ferúlico, que contribuyen a la recalcitrancia general del material.

1.4.5 Lignina

La lignina es un biopolímero aromático complejo que representa el componente más recalcitrante de la biomasa lignocelulósica. Su contenido varía significativamente entre especies: 27-32% en plantas leñosas y 14-25% en herbáceas, siendo particularmente bajo (2-5%) en cáscaras de cítricos, lo que representa una ventaja para su procesamiento (Sánchez et al., 2019).

Estructuralmente, la lignina se construye a partir de tres precursores fenilpropánicos: alcoholes p-cumárico, coniferílico y sinapílico, que se incorporan al polímero como unidades

p-hidroxifenil (H), guaiacil (G) y siringil (S) respectivamente (Jahnavi et al., 2017). Estos monolignoles se polimerizan mediante un proceso de acoplamiento oxidativo que genera una red tridimensional interconectada principalmente por enlaces éter (β -O-4, α -O-4) y carbono-carbono (β -5, 5-5).

1.4.6 Cáscara de naranja

La naranja dulce (*Citrus sinensis*) es uno de los cítricos más cultivados en Ecuador, siendo la variedad Valencia común de mayor aceptación para consumo e industrialización, valorada por su alto rendimiento en jugo y aptitud para industrialización (Campelo Valle, 2020, citando a Hallo, 2013). En Ecuador, las fincas reportan con frecuencia Valencia común y Valencia tardía (Segovia Montalván et al., 2022; Campelo Valle, 2020). El fruto presenta cáscara formada por flavedo (externo, rico en pigmentos y aceites) y albedo (interno, rico en polisacáridos), estructura descrita para cítricos en general (Rivas Yanangómez, 2019, citando a Baraona & Sancho, 2000).

Durante el procesamiento industrial de jugos, la cáscara de naranja constituye el principal residuo generado, representando alrededor del 50 % de la masa total del fruto (Siles López et al., 2010). Esta fracción es de particular interés para la producción de biocombustibles y otros productos de valor agregado, ya que contiene altas concentraciones de carbohidratos solubles e insolubles.

La composición química de la cáscara de naranja ha sido ampliamente estudiada. Según Siles López et al. (2010), la cáscara está compuesta principalmente por:

Tabla 1.*Composición de la cáscara de naranja*

Componente	Contenido (% p/p)
Azúcares solubles (glucosa, fructosa, sacarosa)	16,9
Almidón	3,75
Celulosa	9,21
Hemicelulosas	10,50
Lignina	0,84
Pectinas	42,50
Cenizas	3,50
Grasas	1,95
Proteínas	6,50
Otros (ácidos orgánicos, vitaminas)	≈4,35

Nota: Datos tomados de Siles López et al. (2010).

La presencia de celulosa y hemicelulosas convierte a la cáscara de naranja en una materia prima prometedora para la obtención de azúcares fermentables mediante procesos de hidrólisis. Sin embargo, la estructura de la pared celular y el alto contenido de pectina requieren la aplicación de pretratamientos físico-químicos o enzimáticos que mejoren la accesibilidad de las enzimas o ácidos a los polisacáridos estructurales (Grohmann et al., 1995).

1.4.7 Procesos de Conversión de Biomasa en bioetanol

La biomasa lignocelulósica, como las cáscaras de naranja, está compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, organizadas en una matriz compleja y resistente. La lignina actúa como barrera que protege a la celulosa, mientras que la celulosa presenta regiones altamente cristalinas, dificultando su hidrólisis directa. Estas características estructurales reducen

la accesibilidad de los polímeros a agentes químicos o enzimáticos y, en consecuencia, disminuyen la eficiencia de conversión a azúcares fermentables (Chen, 2015; Gentela et al., 2017).

El pretratamiento tiene como objetivo romper esta recalcitrancia estructural, incrementando la accesibilidad de la celulosa y hemicelulosa a la hidrólisis posterior. Para ello, busca: (i) reducir la cristalinidad de la celulosa, (ii) remover parcial o totalmente la lignina, (iii) solubilizar hemicelulosa, (iv) incrementar el área superficial y el tamaño de poro, y (v) minimizar la generación de compuestos inhibidores para la fermentación, tales como furfural, 5-hidroximetilfurfural (HMF), ácidos orgánicos y fenoles (Andrade, 2018; Chen, 2015).

1.4.8 Ruta Hidrólisis-Fermentación

Para biomasa lignocelulósica, la secuencia hidrólisis-fermentación representa la tecnología más prometedora (Ziolkowska, 2020). El proceso comprende:

- Pretratamiento: Alteración física y química de la estructura lignocelulósica mediante tratamientos ácidos, alcalinos, térmicos o mecánicos.
- Hidrólisis: Despolimerización de celulosa y hemicelulosa mediante catálisis ácida o enzimática, liberando azúcares fermentables (glucosa, xilosa, arabinosa) (Salameh, 2014).
- Fermentación: Conversión microbiana de azúcares en etanol, con rendimientos teóricos de 0.51 g etanol/g glucosa (Salameh, 2014).
- Separación y purificación: Destilación y deshidratación para obtener etanol combustible (>99.5% pureza).

Esta ruta es particularmente relevante para residuos cítricos, donde la hidrólisis ácida puede solubilizar eficientemente la pectina y hemicelulosa presentes en las cáscaras (Ziolkowska, 2020).

1.4.9 Hidrólisis

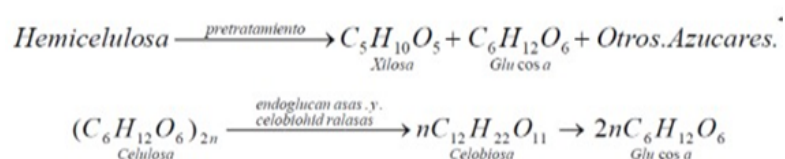
La hidrólisis es un proceso de carácter catabólico que tiene como función romper los enlaces de moléculas de gran tamaño en moléculas fácilmente degradables, esto en presencia de un medio acuoso. En esta reacción, una sustancia interactúa con uno o ambos iones de agua para generar productos sin que se produzca transferencia de electrones (Rodríguez Artunduaga, 2019).

La celulosa no puede ser fermentada directamente; es necesario convertirla en azúcares más sencillos para su transformación en alcohol. La hidrólisis es un proceso químico que divide la molécula de celulosa por la acción de la molécula de agua. Las complejas estructuras de la celulosa se dividen en diferentes procesos para conseguir una solución azucarada donde el principal componente es la glucosa y eliminar productos de descomposición de los azúcares que pueden dificultar el proceso de fermentación (Castells, 2012, citado en Andrade Castro, 2018).

La hidrólisis ácida emplea catalizadores ácidos para mejorar la cinética y efectuar la degradación de cadenas de polisacáridos, con contenido de hemicelulosa y lignina, en monómeros elementales, como se muestra en la figura 1 y 2.

Figura 1-1.

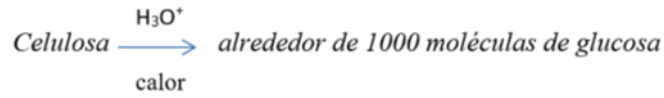
Conversión de material lignocelulósico



Fuente: Amezquita, 2007, citado en Segovia Ortega, 2016

Figura 1-2.

Conversión de celulosa

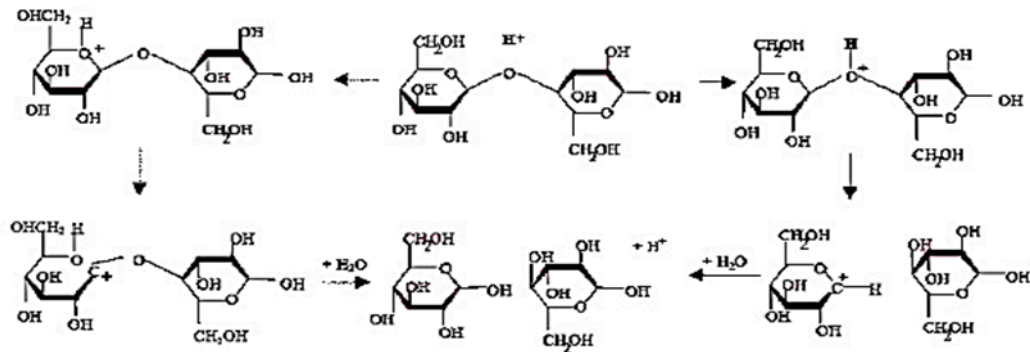


Fuente: Andrade Castro (2018).

Por otra parte, el mecanismo principal el cual se da en la hidrólisis ácida es:

Figura 1-3.

Mecanismo principal de la hidrólisis ácida en los enlaces glucosídicos.



Fuente: Saucedo Luna (2010)

1.4.10 Modelado cinético bifraccionado

Diversos estudios han demostrado que la liberación de azúcares ocurre en dos etapas asociadas a fracciones estructuralmente diferenciadas del sustrato: una fracción fácilmente hidrolizable y otra más recalcitrante, lo que ha dado lugar al desarrollo de modelos bifraccionados o bifásicos (Alvarez et al., 2015). En este enfoque, la conversión se describe mediante un modelo modificado de dos constantes de velocidad (k_1 y k_2) y un parámetro α que

representa la proporción del polisacárido que sigue la cinética rápida. La ecuación generalizada incorpora ambas fases como suma ponderada de dos procesos de primer orden, permitiendo capturar la rápida solubilización inicial y la posterior etapa lenta controlada por difusión, accesibilidad o resistencia estructural del sustrato.

$$P(t) = P_0[\alpha(1 - e^{-k_1t}) + (1 - \alpha)(1 - e^{-k_2t})] \quad (\text{e. 1})$$

Este tipo de modelos ha mostrado un desempeño notable en la predicción de la liberación de xilosa durante la hidrólisis de hemicelulosa en bagazo de caña, donde los valores de α varían típicamente entre 0.5 y 0.8, evidenciando la heterogeneidad del material lignocelulósico (Alvarez et al., 2015)

Asimismo, la literatura indica que la hidrólisis ácida presenta comportamientos multietapa cuando existen fracciones accesibles y no accesibles, lo cual respalda conceptualmente el empleo de modelos bifraccionados para describir cinéticas complejas en biomasa pretratada o con variabilidad estructural significativa (Obnamia, 2014)

Capítulo 2

2. Metodología

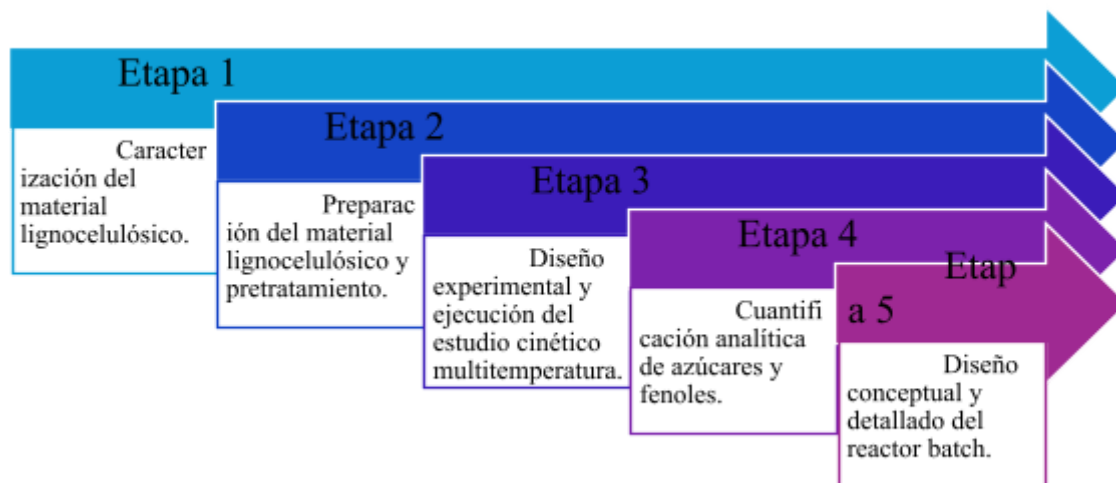
El desarrollo del proyecto se sustentó en una metodología experimental y de diseño que integró la obtención y caracterización del residuo lignocelulósico (cáscara de naranja), se empleó un diseño exploratorio factorial completo con dos factores (temperatura y tiempo), orientado a un estudio cinético multifactorial, para identificar las condiciones ideales de hidrólisis ácida diluida y, finalmente, la formulación para el diseño de un reactor batch destinado al procesamiento del residuo bajo las condiciones óptimas determinadas.

La estrategia metodológica se basó en la identificación causal de los efectos de la temperatura y del tiempo de reacción sobre la liberación de azúcares reductores y fenoles, lo cual permitió estimar parámetros cinéticos y fundamentar el modelo de diseño. Para ello, el análisis se realizó mediante la variación controlada de dichas variables mientras se mantuvieron constantes la concentración ácida y la relación sólido-líquido. Este enfoque permitió atribuir cambios en la respuesta únicamente a las variables experimentales manipuladas.

La metodología se desarrolló en 5 bloques principales, como se observa en la **Figura 2-1**.

Figura 2-1

Esquema de desarrollo de metodología



2.1 Preparación del residuo lignocelulósico

2.1.1 Recolección y acondicionamiento

Las cáscaras de naranja frescas fueron recolectadas y sometidas a un proceso de limpieza manual para eliminar restos de pulpa. Posteriormente, fueron cortadas en piezas de 1–2 cm para facilitar el secado.

2.1.2 Secado

El secado se realizó en una estufa BIOBASE BOV-V136F a 50°C durante 30 horas, temperatura seleccionada tras pruebas preliminares que evidenciaron que 60°C generaba oxidación y oscurecimiento del material. Este procedimiento permitió conservar la coloración natural y evitar reacciones de Maillard (Turgut et al., 2025; Manjarrés-Pinzón et al., 2013).

2.1.3 Molienda y tamizado

Una vez secas, las cáscaras fueron molidas y tamizadas a 40 mesh. El tamaño uniforme de partícula permitió asegurar una hidrólisis homogénea, dado que una mayor área superficial favorece la interacción entre el ácido y los polisacáridos estructurales (Ayala et al., 2021).

2.1.4 Almacenamiento

El material molido fue conservado en recipientes herméticos a temperatura ambiente para evitar la reabsorción de humedad antes de los experimentos.

2.2 Caracterización del residuo

El material lignocelulósico fue caracterizado según los métodos TAPPI 222 y 212, con el fin de determinar contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina, información requerida para el diseño del reactor de hidrólisis y para evaluar la viabilidad técnica del proceso.

2.3 Diseño experimental de la hidrólisis ácida

Se empleó un diseño experimental basado en un estudio cinético multitemperatura que permitió evaluar simultáneamente el efecto de la temperatura y del tiempo de reacción sobre la liberación de azúcares reductores y compuestos fenólicos. Este enfoque proporcionó información más detallada que diseños factoriales clásicos al capturar la evolución temporal de la hidrólisis y permitir la determinación de parámetros cinéticos del proceso.

2.3.1 Variables del Proceso

El presente estudio evaluó el efecto de la temperatura y el tiempo de reacción sobre el rendimiento de azúcares reductores obtenidos mediante hidrólisis ácida diluida de cáscaras de naranja. La concentración de ácido sulfúrico se mantuvo constante en 0.5% (p/v), ya que investigaciones previas demostraron que esta concentración proporciona un equilibrio óptimo entre el rendimiento de azúcares y la minimización en la formación de compuestos inhibidores como el hidroximetilfurfural (HMF) y el furfural (Talebnia et al., 2007; Armenta et al., 2025; Oberoi et al., 2010).

Temperatura de Reacción. Se seleccionaron tres niveles de temperatura de reacción: 70, 85 y 95°C. La elección de temperaturas subcríticas (menores a 100°C) respondió a la

necesidad de evitar la degradación excesiva de los azúcares liberados durante la hidrólisis. Temperaturas elevadas aceleran la hidrólisis de polisacáridos como la celulosa, hemicelulosa y pectina presentes en las cáscaras de naranja, pero también incrementan significativamente la tasa de degradación de los monosacáridos y oligosacáridos producidos, generando compuestos inhibidores que reducen el rendimiento neto de azúcares fermentables (Talebnia et al., 2007; Ayala et al., 2021; Nogueira et al., 2019).

Tiempo de Reacción. Para cada nivel de temperatura, se evaluaron siete tiempos de reacción diferentes (0, 3, 5, 10, 30, 60 y 120 min). La variación del tiempo de hidrólisis permitió capturar la cinética del proceso, identificando el punto óptimo en el cual se maximiza la liberación de azúcares antes de que comiencen a predominar las reacciones de degradación. Tiempos de reacción insuficientes pueden resultar en hidrólisis incompleta de los polisacáridos, mientras que tiempos excesivos favorecen la degradación de los productos deseados (Ayala et al., 2021; Nogueira et al., 2019).

2.4 Hidrólisis Ácida

2.4.1 Preparación de las Muestras

Para cada ensayo experimental, se pesaron con precisión 2.0 g de polvo seco de cáscara de naranja utilizando una balanza analítica en matraces Erlenmeyer de 100 mL previamente rotulados. A cada matraz se le agregaron 60 mL de solución de ácido sulfúrico al 0.5% (p/v), estableciendo así una relación sólido-líquido de 1:30. Esta relación fue ampliamente utilizada en estudios previos de hidrólisis de residuos cítricos y permitió una adecuada dispersión del sustrato en el medio ácido, facilitando la transferencia de masa y el contacto entre el ácido y los componentes estructurales de la cáscara (Ayala et al., 2021; Armenta et al., 2025).

Cada matraz fue sellado herméticamente con papel aluminio para minimizar la evaporación del solvente durante el tratamiento térmico. Posteriormente, se mezclaron suavemente las muestras para dispersar el sólido en el medio ácido antes de iniciar el proceso de hidrólisis.

2.4.2 Proceso de Hidrólisis Térmica

Para cada ensayo experimental, se pesaron con precisión 2.0 g de polvo seco de cáscara de naranja utilizando una balanza analítica en matraces Erlenmeyer de 100 mL previamente rotulados. A cada matraz se le agregaron 60 mL de solución de ácido sulfúrico al 0.5% (p/v), estableciendo así una relación sólido-líquido de 1:30. Esta relación fue ampliamente utilizada en estudios previos de hidrólisis de residuos cítricos y permitió una adecuada dispersión del sustrato en el medio ácido, facilitando la transferencia de masa y el contacto entre el ácido y los componentes estructurales de la cáscara (Ayala et al., 2021; Armenta et al., 2025).

Cada matraz fue sellado herméticamente con papel aluminio para minimizar la evaporación del solvente durante el tratamiento térmico. Posteriormente, se mezclaron suavemente las muestras para dispersar el sólido en el medio ácido antes de iniciar el proceso de hidrólisis.

2.4.3 Neutralización del Hidrolizado

Una vez enfriadas las muestras a temperatura ambiente, el pH del hidrolizado fue medido utilizando un potenciómetro calibrado. Posteriormente, el pH fue ajustado a un rango de 4.8 a 5.2 mediante la adición gota a gota de hidróxido de sodio (NaOH) 0.5 N, mezclando suavemente y monitoreando el pH en tiempo real. Este paso de neutralización fue crítico por dos razones fundamentales: primero, detuvo completamente cualquier reacción de hidrólisis o degradación catalizada por ácido que pudiera continuar ocurriendo, incluso a temperatura ambiente; segundo,

el pH resultante fue compatible con los métodos analíticos subsecuentes y con procesos de fermentación en caso de que el hidrolizado sea utilizado para la producción de bioetanol u otros bioproductos (Ayala et al., 2021; Armenta et al., 2025).

2.4.4 Separación Sólido-Líquido

El hidrolizado neutralizado fue sometido a centrifugación a 4000 rpm durante 15 minutos para separar la fracción sólida (residuo no hidrolizado) de la fracción líquida (hidrolizado conteniendo los azúcares fermentables). El sobrenadante obtenido fue recolectado cuidadosamente en tubos de ensayo estériles, evitando arrastrar sólidos, y almacenado a 4°C hasta el momento de realizar los análisis cuantitativos de azúcares reductores y compuestos fenólicos.

2.4.5 Cuantificación de azúcares reductores

La concentración de azúcares reductores en los hidrolizados fue determinada mediante el método del ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS), el cual es ampliamente utilizado para la cuantificación colorimétrica de azúcares reductores como glucosa, fructosa y otros monosacáridos liberados durante la hidrólisis ácida (Ayala et al., 2021; Armenta et al., 2025).

El método se basó en la reducción del DNS en medio alcalino por parte de los grupos carbonilo libres de los azúcares reductores, formando un compuesto de color ámbar cuya absorbancia se midió espectrofotométricamente a 540 nm. Se preparó una curva de calibración utilizando soluciones estándar de glucosa en concentraciones conocidas (0 a 10 g/L), permitiendo la cuantificación precisa de los azúcares totales presentes en las muestras de hidrolizado.

2.4.6 Cuantificación de compuestos fenólicos

La cuantificación de compuestos fenólicos en los hidrolizados se realizó mediante cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) con detección ultravioleta (UV). El análisis se efectuó utilizando una columna C18 de fase reversa, empleando una fase móvil compuesta por

agua acidificada y acetonitrilo en gradiente, con flujo controlado y detección a 280 nm, longitud de onda característica para compuestos fenólicos totales. Las muestras previamente acidificadas y filtradas fueron inyectadas al sistema cromatográfico, y los compuestos fenólicos fueron identificados y cuantificados mediante comparación con estándares externos.

2.5 Análisis estadístico y modelamiento cinético

Con los datos obtenidos del estudio multitemperatura se realizó un análisis estadístico mediante ANOVA usando R Studio con el objetivo de identificar las temperaturas y tiempos de reacción que generaron diferencias significativas en la liberación de azúcares fermentables. El análisis se aplicó considerando como factores principales la temperatura y el tiempo, y como variable respuesta la concentración de azúcares reductores. Este procedimiento permitió establecer la combinación de condiciones que produjo el mayor rendimiento, la cual se seleccionó como base para el modelamiento cinético.

Posteriormente, el modelamiento cinético se efectuó en dos etapas. En primer lugar, se realizaron simulaciones preliminares en Python empleando datos de bibliografía relacionados con la hidrólisis ácida de cáscara de naranja, con el fin de verificar si el comportamiento general del sistema coincidía con el observado experimentalmente. Estas simulaciones permitieron confirmar la pertinencia de utilizar un modelo cinético bifraccionado.

En la segunda etapa, se utilizaron los datos experimentales obtenidos en la temperatura seleccionada por ANOVA para ajustar los parámetros cinéticos del modelo. El ajuste se realizó mediante regresión no lineal en Python, empleando el mismo esquema de simulación previamente validado con la data bibliográfica. Este procedimiento permitió obtener las constantes cinéticas y los parámetros del modelo utilizados posteriormente en el diseño del reactor.

2.6 Diseño del reactor batch

El diseño del reactor batch se realizó utilizando los parámetros ideales de temperatura y tiempo obtenidos experimentalmente. Estos parámetros fueron seleccionados por maximizar el rendimiento de azúcares reductores totales durante la hidrólisis ácida de cáscara de naranja, minimizando simultáneamente la formación de compuestos inhibidores.

2.6.1 Criterios de Diseño

Los criterios de diseño se establecieron en base a lo reportado por Casas-Orozco, D. et al. (2015) los cuales fueron:

- Cantidad de cáscara de naranja disponible por lote (kg)
- Frecuencia de operación requerida (batches/año)
- Relación sólido-líquido en hidrólisis
- Horas de operación anuales (h/año)

El número de batches por año ($N_{batches}$) se calculó según:

$$N_{batches} = \frac{H_{op\ an}}{t_{ciclo}} \text{ (e. 2)}$$

, donde $H_{op\ an}$ y t_{ciclo} representan las horas de operación anuales y tiempo de ciclo respectivamente (Casas-Orozco, D. et al. 2015). La masa de cáscara a procesar por batch (M_b) se determinó mediante:

$$M_b = \frac{(\text{Capacidad anual de procesamiento})}{N_{batches}} [kg] \text{ (e. 3)}$$

2.6.2 Diseño Propuesta: Basado en Cinética de Reacción

Formulación de Diseño. Esta alternativa utilizó el modelo cinético ajustado a los datos experimentales y partió de las ecuaciones diferenciales de formación de glucosa en la hidrólisis ácida.

El reactor se dimensionó directamente a partir de la velocidad de reacción estimada y la conversión alcanzada.

Base de cálculo. Para determinar el volumen del reactor se partió de las ecuaciones de diseño de Fogler (2008):

$$dt = N_{A0} [g] * \frac{dX}{-r_A \left[\frac{g}{L*s} \right] * V_{reactor} [L]} \quad (e.2)$$

, donde N_{A0} es la cantidad de inicial de celulosa en el reactor [kg], r_A es la velocidad de reacción de la celulosa $\left[\frac{g}{L*s} \right]$ y X es la conversión de celulosa a glucosa. Para determinar la ecuación de volumen del reactor se partió de la cinética de celulosa a la de glucosa por medio de estequiometría, y una vez integrada la ecuación se obtuvo que el volumen del reactor es:

$$V_{reactor} = \frac{N_{A0} * v_G * X}{P_0 [\alpha(1-e^{-k_1 t}) + (1-\alpha)(1-e^{-k_2 t})]} [L] \quad (e. 3)$$

, donde v_G es la cantidad de moles glucosa formados por mol de celulosa consumido, donde el peso molecular de la glucosa es de 180g/mol y el peso monomérico de la celulosa es de 162g/mol por lo que la relación estequiométrica es de 180/162 con resultado de 1,111

Tomando en cuenta que X se obtuvo con la siguiente ecuación:

$$X = \frac{C_G * PM_G}{v_G * C_{c0} * PM_c} \quad (e. 4)$$

, donde PM_c es el peso molecular de la celulosa y PM_G es el peso molecular de la glucosa. Para PM_c , se tuvo en cuenta que su grado de polimerización (DP) para las cáscaras de naranja ronda entre 318 y 344 (Bicu & Mustata, 2011), por lo cual se obtuvo el peso molecular usando (Mattonai et al., 2018; Gralén & Svedberg, 1943; Muchtar et al., 2022):

$$\underline{PM_c} = DP * 162 \left[\frac{g}{mol} \right] \quad (e. 5)$$

Dimensionamiento del reactor. Para calcular el volumen real del reactor se usó la siguiente ecuación:

$$V_{reactor\ real} = \frac{V_{reactor}}{f} [L] \quad (e. 6)$$

, donde f es un factor de llenado, típicamente de 0.6 a 0.8 para reactores batch (Borges et al., 2004; Le et al., 2015; Copelli et al., 2013).

Para el dimensionamiento del reactor se optó por un reactor cilíndrico vertical con fondo y tapa semiesféricos, con una relación 1:1 entre la altura y el diámetro del reactor (Casas-Orozco, D. et al. 2015), material acero inoxidable grado 316. El espesor del reactor se calcula como

$$espesor = \frac{P_i D_i (1000)}{(2)(S)(E)+1.2 (P_i)} \quad (e. 7)$$

Donde P_i corresponde a la presión interna; D_i , el diámetro interno; S , esfuerzo admisible del material; E , la eficiencia de la soldadura. Adicionalmente, se incluyó un sobreespesor de 3,175 mm correspondiente a tolerancias de fabricación y corrosión, de acuerdo con criterios del código ASME. De forma similar, se calculó el espesor de la tapa o cabeza de forma elíptica con la siguiente ecuación:

$$espesor_{tapa} = \frac{P_i D_i (1000)}{(2)(S)(E)+0.2 (P)} \quad (e. 8)$$

También considerando la presión de diseño P . Su altura se obtuvo dividiendo el diámetro interno para cuatro. Por último, la altura de la chaqueta se calculó a partir del volumen útil del reactor, considerando una fracción de llenado del 80 %. El volumen efectivo se relacionó con el diámetro interno del reactor mediante la expresión geométrica del volumen de un cilindro, despejando la altura correspondiente a la zona de transferencia de calor.

$$H_{chaqueta} = \frac{4 (0.8)V_{reactor}}{\pi (D_i)^2} \quad (e.9)$$

$$D_{chaqueta} = D_i + 2 \frac{espesor_{cuerpo}}{1000} \quad (e.10)$$

2.7 Análisis económico

El análisis económico se realizó a partir de las especificaciones técnicas definidas para el reactor batch propuesto. En primer lugar, se determinaron parámetros esenciales del diseño mecánico, incluyendo el espesor de las paredes, el material de fabricación y la presión de diseño, aplicando las ecuaciones estándar para recipientes a presión y considerando las condiciones de operación establecidas para la hidrólisis.

Posteriormente, se especificó la chaqueta de calentamiento y enfriamiento, definiendo el tipo de chaqueta, el área necesaria para la transferencia de calor y el caudal de servicio requerido. Estas variables permitieron estimar el consumo energético por lote asociado al calentamiento inicial y al enfriamiento previo a la descarga.

Una vez fijadas las características estructurales, se calculó la cantidad de insumos (supplies) necesarios por lote: masa de biomasa procesada, volumen de solución ácida, consumo de ácido sulfúrico, consumo de hidróxido de sodio para neutralización y volumen de agua requerido. Para estos insumos se emplearon los precios actualizados obtenidos en el mercado nacional.

Con toda esta información se elaboró, en una hoja de Excel, el cálculo del costo por lote y del costo anual de operación, incluyendo consumo energético, gastos en reactivos y número de ciclos de operación según el diseño. Esto permitió estimar el costo total del proceso y evaluar su viabilidad económica bajo las condiciones propuestas.

Capítulo 3

3. Resultados y análisis

Los resultados de la caracterización lignocelulósica de la cáscara de naranja se presentan en la Tabla 2. El análisis reveló un contenido de holocelulosa de 32.15%, del cual 25.09% corresponde a celulosa y 7.10% a hemicelulosa. Estos valores son significativamente inferiores a los reportados en la literatura para materiales lignocelulósicos convencionales como el bagazo de caña o residuos forestales, lo cual es característico de los residuos cítricos debido a su elevado contenido de pectina y compuestos solubles.

El contenido de lignina obtenido fue de 51.56%, valor considerablemente superior al reportado por Siles López et al. (2010) para cáscara de naranja (0.84%). Esta discrepancia puede atribuirse a la metodología analítica empleada (TAPPI 222), que cuantifica lignina gravimétrica y puede incluir compuestos fenólicos, pigmentos y otros extractivos no ligados a la estructura lignocelulósica que precipitan durante el análisis. En residuos cítricos, compuestos como flavonoides, carotenoides y derivados de pectina pueden interferir en la determinación gravimétrica de lignina, sobrestimando su contenido real. El contenido de celulosa determinado (25.09%) se encuentra dentro del rango reportado en la literatura para cáscaras de naranja (9-35%), confirmando que este residuo contiene una fracción significativa de polisacáridos estructurales susceptibles de hidrólisis.

La fracción de hemicelulosa (7.10%) es relativamente baja comparada con otros materiales lignocelulósicos, lo cual es consistente con la naturaleza de los tejidos cítricos donde predominan pectinas y polisacáridos solubles sobre hemicelulosas estructurales. La fracción restante (16.3%) clasificada como "otros" incluye pectinas, azúcares solubles, proteínas, lípidos, cenizas y compuestos extractivos, todos ellos presentes en cantidades significativas en las cáscaras de cítricos según lo documentado en la literatura.

Tabla 3.

Resultados de caracterización lignocelulósica de la cáscara de naranja

Parámetro	Resultado (g celulosa /g muestra)
Lignina	51.56 %
Holocelulosa	32.15 %
Celulosa (g celulosa/g holocelulosa)	78.04 %
Hemicelulosa (g celulosa/g holocelulosa)	21.97%
Otros	16.3 %

Nota: Resultados de Anexo 1 Informe de Análisis

Los resultados de concentración de azúcares reductores obtenidos a diferentes temperaturas y tiempos de hidrólisis se presentan en la Tabla 3 y se visualizan en la Figura 3-1. Se observa un incremento progresivo en la liberación de azúcares reductores conforme aumenta el tiempo de reacción en todas las temperaturas evaluadas, alcanzando concentraciones máximas a los 120 minutos.

A 70°C, la concentración de azúcares aumentó gradualmente desde 3.295 g/L a los 3 minutos hasta 6.757 g/L a los 120 minutos. Este comportamiento evidencia una cinética más lenta a temperaturas moderadas, donde la velocidad de hidrólisis de los enlaces glucosídicos está limitada por la menor energía de activación disponible. En cambio, a 85°C, se observó un perfil similar con concentraciones que variaron desde 2.757 g/L (3 min) hasta 6.639 g/L (120 min). Aunque esta temperatura presenta valores ligeramente superiores a 70°C en los tiempos intermedios (30-60 min), las diferencias no fueron estadísticamente significativas según el análisis posterior.

Respecto a la última temperatura, a 95°C se registraron las concentraciones más altas en todos los tiempos evaluados, alcanzando 7.545 g/L a los 120 minutos. Este comportamiento se atribuye a la mayor velocidad de ruptura de enlaces glucosídicos a temperaturas elevadas, lo cual favorece tanto la despolimerización de celulosa y hemicelulosa como la solubilización de pectinas y otros polisacáridos presentes en la cáscara de naranja.

Tabla 4

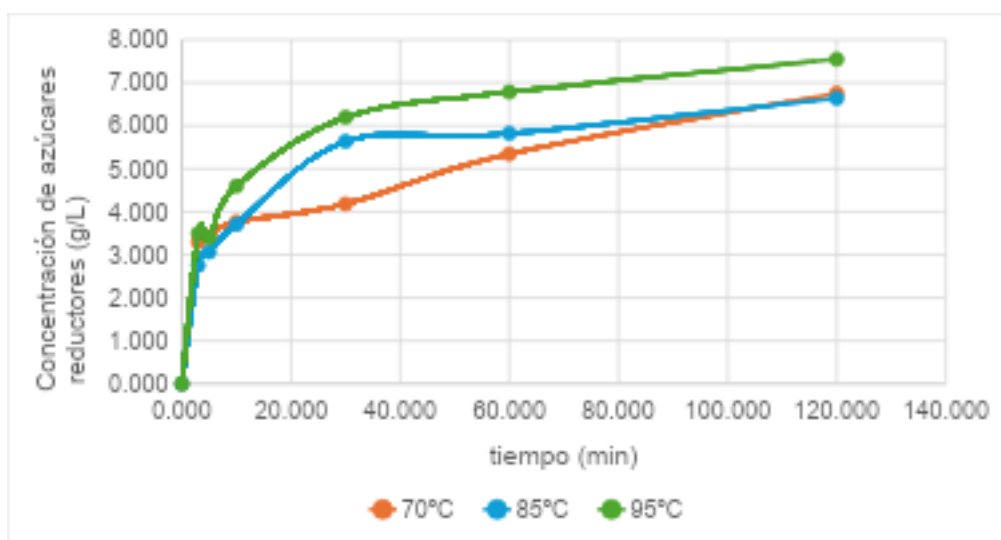
Resultados de azúcares reductores (g/L) en el tiempo a 70°C, 85°C y 95°C

min	Azúcares reductores (g/L)											
	70°C rep 1	70°C rep 2	PROM . 70°C	DE 70°C	85°C rep 1	85°C rep 2	PRO M. 85°C	DE 85°C	95°C rep 1	95°C rep 2	PROM . 95°C	DE 95°C
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3	3,185	3,406	3,295	0,156	2,765	2,750	2,757	0,011	3,137	3,860	3,498	0,511
5	3,470	3,364	3,417	0,075	3,131	3,003	3,067	0,091	3,541	3,265	3,403	0,195
10	3,768	3,759	3,763	0,006	3,839	3,570	3,704	0,190	4,494	4,699	4,597	0,145
30	4,214	4,152	4,183	0,044	5,571	5,698	5,634	0,090	6,039	6,356	6,197	0,224
60	5,383	5,304	5,343	0,056	5,743	5,896	5,820	0,108	6,563	7,001	6,782	0,310
120	6,526	6,987	6,757	0,326	6,580	6,698	6,639	0,083	7,569	7,522	7,545	0,033

Es importante destacar que la Figura 3-1 muestra un comportamiento cinético bifásico característico: una etapa inicial de liberación rápida de azúcares (0-30 min) seguida de una etapa más lenta (30-120 min). Este patrón sugiere la presencia de fracciones de polisacáridos con diferente accesibilidad al ácido, lo cual fundamenta el uso de un modelo cinético bifraccionado para describir el proceso.

Figura 3-1

Azúcares reductores promedio (g/L) vs tiempo (min)



El análisis de varianza (ANOVA) de dos factores (temperatura y tiempo) se presenta en la Tabla 4. Los resultados demuestran que tanto la temperatura ($F = 70.29$, $p < 0.001$) como el tiempo de reacción ($F = 977.61$, $p < 0.001$) ejercen efectos estadísticamente significativos sobre la concentración de azúcares reductores. Además, el tiempo de reacción presentó el mayor valor de estadístico F, indicando que es el factor dominante en el proceso de hidrólisis. Esto confirma la naturaleza cinética del proceso, donde la extensión de la reacción depende críticamente del tiempo de contacto entre el ácido y el sustrato lignocelulósico.

Asimismo, la interacción temperatura \times tiempo también resultó altamente significativa ($F = 11.90$, $p < 0.001$), lo cual indica que el efecto del tiempo sobre la liberación de azúcares no es independiente de la temperatura aplicada. En términos prácticos, esto significa que incrementos de temperatura amplifican el efecto del tiempo, acelerando la velocidad de hidrólisis y permitiendo alcanzar mayores conversiones en periodos más cortos.

Tabla 5*Análisis de varianza (ANOVA) de dos factores para la concentración de azúcares reductores*

Fuente de variación	gl	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Valor F	p-valor
Temperatura	2	4,55	2,28	70,29	$4,95 \times 10^{-10}$ ***
Tiempo	6	190,03	31,67	977,61	$< 2 \times 10^{-16}$ ***
Temperatura × Tiempo	12	4,63	0,39	11,90	$8,40 \times 10^{-7}$ ***
Error (Residual)	21	0,68	0,03	—	—
Total	41	199,89	—	—	—

*Nota: Nivel de significancia: *** $p < 0,001$. Resultados obtenidos con RStudio*

La Tabla 5 presenta los resultados de la prueba de comparaciones múltiples de Tukey para el factor temperatura. El análisis reveló que no existen diferencias estadísticamente significativas entre las temperaturas de 70°C y 85°C (diferencia de medias = 0.123 g/L, $p = 0.1899$). Sin embargo, la temperatura de 95°C presentó diferencias altamente significativas respecto a 70°C (diferencia = 0.752 g/L, $p < 0.001$) y 85°C (diferencia = 0.629 g/L, $p < 0.001$).

Tabla 6*Prueba de comparaciones múltiples de Tukey para el factor temperatura*

Comparación (°C)	Diferencia de medias (g/L)	Límite inferior	Límite superior	p ajustado
85 – 70	0,123	-0,048	0,295	0,1899
95 – 70	0,752	0,581	0,923	$< 0,001$
95 – 85	0,629	0,457	0,800	$< 0,001$

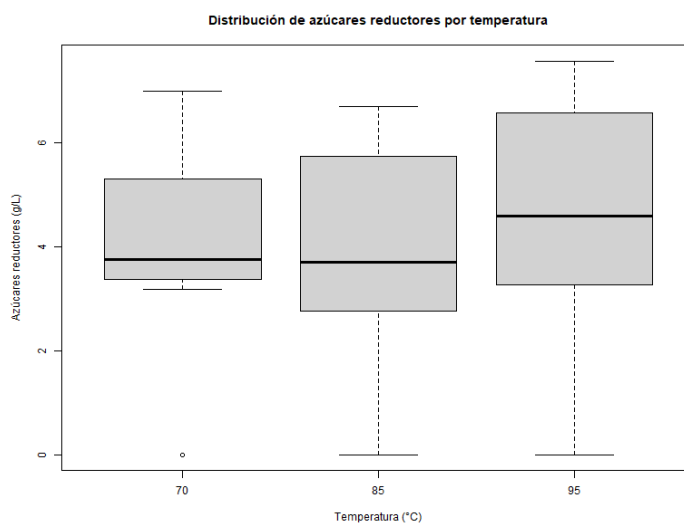
Nota: Resultados obtenidos con RStudio

Estos resultados se corroboran visualmente en la Figura 3-2, que muestra diagramas de caja para cada temperatura. Se observa que las distribuciones correspondientes a 70°C y 85°C presentan medianas y rangos intercuartílicos similares, mientras que la distribución a 95°C presenta una mediana significativamente superior y menor dispersión relativa, indicando una mayor consistencia en la liberación de azúcares a esta temperatura.

Con base en estos resultados, se seleccionó la temperatura de 95°C como condición óptima para el desarrollo del modelo cinético y el diseño del reactor, ya que maximiza el rendimiento de azúcares reductores manteniendo condiciones subcríticas que minimizan la degradación térmica de los productos.

Figura 3-2

Distribución de azúcares reductores por temperatura



Nota: Resultados obtenidos con RStudio

Los resultados de la cuantificación de compuestos fenólicos mediante HPLC se presentan en la Tabla 6 y se visualizan en la Figura 3-3. Se identificaron y cuantificaron diez compuestos fenólicos: catequina, ácido clorogénico, epicatequina, ácido gálico, kaempferol, naringenina, quercetina, resveratrol, rutina y ácido siríngico. Evaluando a cada temperatura, a 70°C, la concentración total de fenoles aumentó progresivamente desde 49.7 ppm a los 5 minutos hasta un máximo de 274.7 ppm a los 30 minutos, seguido de una disminución a 203.7 ppm a los 120 minutos. Este patrón sugiere que, si bien la hidrólisis ácida libera compuestos fenólicos de la matriz lignocelulósica, tiempos prolongados pueden favorecer reacciones de degradación u oxidación de estos compuestos.

En contraste, a 85°C, se observó un máximo temprano de 230.9 ppm a los 5 minutos, con una disminución drástica a 35.7 ppm a los 60 minutos y 38.2 ppm a los 120 minutos. Esta reducción abrupta indica que temperaturas moderadamente elevadas aceleran tanto la liberación como la degradación de fenoles, resultando en una ventana de tiempo óptima muy estrecha.

A la temperatura de interés de 95°C, las concentraciones de fenoles totales permanecieron relativamente bajas (40-71 ppm) a lo largo de todo el experimento, con un ligero incremento hacia los 120 minutos (71.0 ppm). Este comportamiento sugiere que a temperaturas elevadas predominan reacciones de degradación térmica de compuestos fenólicos sobre su liberación de la matriz lignocelulósica. Entre los compuestos identificados, catequina y rutina

fueron los más abundantes en todas las condiciones, mientras que kaempferol no fue detectado en ninguna muestra. Los compuestos fenólicos, aunque representan productos secundarios del proceso de hidrólisis, pueden actuar como inhibidores en etapas posteriores de fermentación, por lo que su monitoreo es relevante para la evaluación integral del proceso.

Tabla 7

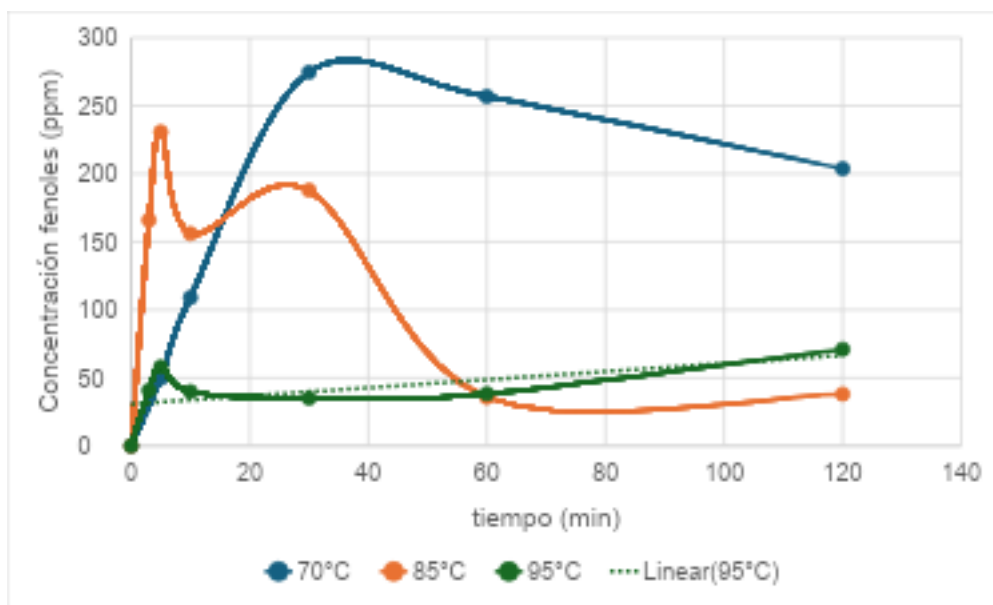
Resultados promedio de concentración de fenoles por duplicado en HPLC (ppm) a 70°C, 85°C y 95°C

Tiempo (min)	Catequina	Clorogenico acid	Epicatequina	Gallic acid	Kaempferol	Naringina	Quercetin	Resveratrol	Rutin	Siringico acid	Total fenoles (ppm)
blanco	0,124	0,112	0,114	0,111	0	0,071	0	0,128	0,106	0,099	0,865
70°C											
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0,678	1,476	2,596	0,304	0	0	33,499	8,653	1,988	0,54	49,734
10	34,061	2,49	6,283	0,628	0	0,768	5,259	55,208	1,335	3,062	109,094
30	84,646	6,498	13,608	0,812	0	1,376	12,664	2,369	145,591	7,145	274,709
60	97,494	6,75	16,077	0,897	0	1,389	14,59	16,189	94,157	9,27	256,813
120	72,876	5,611	12,31	0,874	0	1,391	13,969	12,712	75,893	8,059	203,695
85°C											
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	72,668	4,743	9,359	0,647	0	1,11	11,656	9,038	55,958	0,84	166,019
5	101,139	7,099	12,491	0,715	0	1,515	13,151	13,587	79,976	1,177	230,85
10	90,176	6,053	14,255	0,736	0	1,177	12,765	13,54	15,926	1,409	156,037
30	94,911	7,313	14,614	1,007	0	1,385	15,895	18,31	30,933	3,509	187,877
60	15,536	1,347	2,308	0,215	0	0,363	3,346	3,445	8,337	0,827	35,724
120	8,081	1,453	1,973	0,372	0	0,507	5,906	5,294	13,403	1,168	38,157
95°C											
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	20,784	1,338	2,341	0,201	0	0,295	3,444	3,98	8,035	0,47	40,888
5	18,145	1,166	2,762	0,201	0	0,285	25,056	2,877	7,386	0,266	58,144
10	19,322	1,251	3,081	0,203	0	0,287	2,92	3,198	9,34	0,366	39,968
30	19,332	1,44	2,996	0,282	0	0,373	3,918	5,782	0	0,975	35,098

60	15,879	1,329	2,537	0,485	0	0,649	4,894	11,262	0	1,358	38,393
120	16,383	1,507	1,914	1,145	0	1,295	7,867	27,364	12,001	1,567	71,043

Figura 3-3

Fenoles totales (ppm) vs tiempo (min)



La Figura 3-4 presenta el ajuste del modelo cinético bifraccionado a los datos experimentales obtenidos a 95°C. El modelo describe la liberación de azúcares reductores mediante dos constantes de velocidad: k_1 para la fracción rápidamente hidrolizable y k_2 para la fracción recalcitrante. Los parámetros cinéticos ajustados se presentan en la Tabla 7. El valor de $k_1 = 15.999 \text{ min}^{-1}$ indica una hidrólisis extremadamente rápida de la fracción fácilmente accesible, mientras que $k_2 = 0.042 \text{ min}^{-1}$ refleja una cinética mucho más lenta para la fracción resistente. La diferencia de tres órdenes de magnitud entre ambas constantes ($k_1 \gg k_2$) confirma la heterogeneidad estructural del sustrato.

El parámetro $\alpha = 0.383$ indica que aproximadamente el 38.3% de los polisacáridos presentes en la cáscara de naranja pertenecen a la fracción rápidamente hidrolizable, mientras que el 61.7% restante corresponde a la fracción recalcitrante. Este resultado es consistente con la estructura de la biomasa cítrica, donde coexisten pectinas y hemicelulosas fácilmente hidrolizables junto con celulosa cristalina de mayor resistencia.

El valor de $P_0 = 7.422 \text{ g/L}$ representa la concentración máxima teórica de azúcares que podría alcanzarse con tiempo infinito bajo las condiciones evaluadas. La proximidad entre este

valor y la concentración experimental máxima observada (7.545 g/L a 120 min) sugiere que el sistema se aproxima al equilibrio en el periodo evaluado.

Los indicadores de bondad de ajuste ($SSE = 0.2428$ y $RMSE = 0.1862$) demuestran que el modelo bifraccionado reproduce satisfactoriamente el comportamiento experimental, con desviaciones mínimas entre valores predichos y observados. Esto valida el uso de este modelo para el escalado y diseño del reactor.

Figura 3-4

Modelo cinético bifraccionado

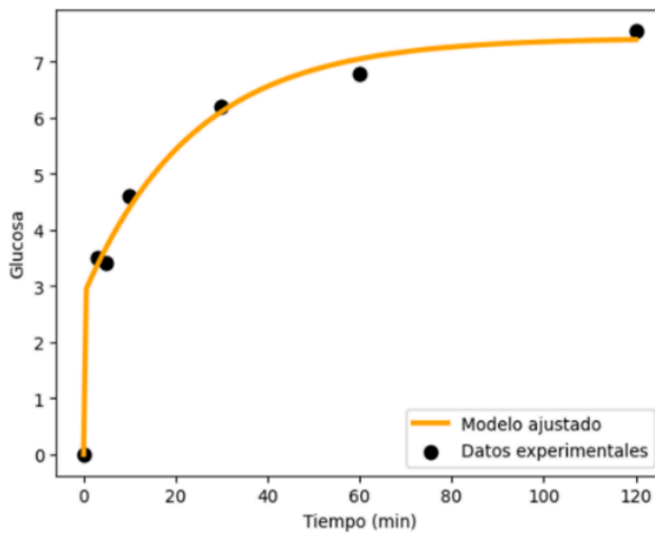


Tabla 8

Parámetros cinéticos ajustados por modelo bifraccionado

Parámetro	Resultado
P_0	7,422
α	0,383
k_1 (min^{-1})	15,999
k_2 (min^{-1})	0,042
SSE	0.2428
RMSE	0.1862

Las especificaciones del reactor batch diseñado se presentan en la Tabla 10. Con base en una capacidad de procesamiento de 450 kg de cáscara de naranja por lote y considerando un factor de desecho del 25% (pulpa y albedo residual), se determinó una masa neta de 112.5 kg de cáscara útil por batch. El volumen útil del reactor se calculó en 1.38 m³, considerando una relación sólido-líquido de 1:30 determinada experimentalmente. Aplicando un factor de llenado de 0.80 (80%) para permitir espacio de vapor y operación segura, se obtuvo un volumen total del reactor de 4.02 m³.

Para el dimensionamiento geométrico se adoptó una configuración cilíndrica vertical con relación altura/diámetro igual a 1, resultando en dimensiones de 1.72 m tanto para altura como para diámetro interno. Esta geometría favorece la agitación homogénea y facilita la transferencia de calor a través de la chaqueta. El espesor de las paredes del reactor se calculó en 4.76 mm aplicando las ecuaciones del código ASME para recipientes a presión, considerando acero inoxidable 316 como material de construcción, presión de diseño y un margen de seguridad adecuado. El espesor de la tapa elíptica resultó en 4.55 mm, con una altura de 0.43 m.

Para el sistema de calentamiento, se diseñó una chaqueta con altura de 1.38 m (correspondiente al 80% del volumen útil) y diámetro externo de 1.73 m, proporcionando un área de transferencia de calor de 7.50 m². Esta área es suficiente para calentar la mezcla desde temperatura ambiente hasta 95°C en un tiempo razonable y para el posterior enfriamiento del producto.

Tabla 9

Datos necesarios

Datos	Valor
Tiempo de rxn [min]	120
Temperatura de rxn [°C]	95
N° lotes de naranja al año	10
Número de batches por año	N_{batches}
Horas de operación anuales	H_{opan} [h]
Cantidad de desecho de naranja por Lote [kg]	900
Capacidad anual de procesamiento [kg]	9000
Factor de desecho (pulpa y abedo que queda dentro)	0,25
Tiempo de carga [min]	360
Cantidad de moles glucosa formados por mol de celulosa consumido V_G	1,111

% Celulosa	25.09
Peso molecular de la celulosa	PMc [g/mol]

Tabla 10

Datos calculados por batch

Parámetro		Resultado
Tiempo de ciclo	t_{ciclo} [h]	8
Masa de cáscaras de naranja	M_b [kg]	450
Masa de cáscaras de naranja sin pulpa y abedo	$M_{\text{cáscaras}}$ [kg]	112.5
Cantidad inicial de celulosa en el reactor	N_{A0} [g]	11290.437
Concentración inicial de celulosa	C_{c0} [g/L]	8.36
Conversión	X [g/g]	81.20 %
Masa celulosa convertida	M_c [g]	9171.9
Masa de azúcares fermentables por batch	M_{az} [g]	10181

Tabla 11

Resultados de dimensionamiento del reactor y calentador

Medidas del reactor	
Volumen real [m ³]	1,38
Volumen real [m ³]	4,02
H: Altura[m]	1,72
D: Diámetro[m]	1,72
Espesor paredes [mm]	4,76
h: altura tapa [m]	0,43
espesor tapa[mm]	4,55
Medidas del calentador	
h_c : Altura[m]	1,38
D_c : diámetro[m]	1,73
Área calentamiento[m ²]	7,50

La Tabla 12 presenta el desglose de costos operativos por lote y anuales. El costo de inversión inicial del reactor se estimó en 2,000 USD mediante correlaciones de costo-capacidad. Aplicando el factor de Lang reducido de 1.3 para instalaciones batch de complejidad moderada, se obtuvo una inversión total de 2,600 USD. Los costos operativos por lote incluyen: agua para el reactor (0.96 USD), agua para la chaqueta de calentamiento (1.40 USD), ácido sulfúrico al 96% (6.59 USD), hidróxido de sodio para neutralización (3.93 USD) y energía térmica (11.20 USD), totalizando 24.08 USD por batch. Considerando 20 batches anuales (basado en 8 horas por ciclo y disponibilidad de residuo), el costo operativo anual asciende a 481.6 USD.

Tabla 12 Inversión y costos

Costo estimado de reactor	2000 USD		
factor de Lang reducido	1.3		
Inversión final adoptada	2600 USD		
Concepto	Consumo	Precio unitario	Costo (USD/batch)
Agua reactor	1,378 m ³	0,70 USD/m ³	0,96
Agua chaqueta	2,0 m ³	0,70 USD/m ³	1,40
Ácido sulfúrico 96 %	1,03 gal	6,40 USD/gal	6,59
Hidróxido de sodio	5,62 kg	0,70 USD/kg	3,93
Energía térmica	112 kWh	0,10 USD/kWh	11,20
Costo total por batch	—	—	24,08
Número de batch/año	20		
Costo anual de operación	481,6 USD/año		

Nota: Los precios de los insumos utilizados en el análisis económico se obtuvieron a partir de tarifas locales y cotizaciones de mercado para el contexto ecuatoriano.

La Tabla 13 presenta la evaluación económica comparativa entre dos escenarios de comercialización: venta directa del licor de azúcares fermentables y producción de bioetanol. Para el primer escenario, considerando un precio de 5.00 USD/kg y una producción anual de 203.6 kg, se obtienen ingresos anuales de 1,018 USD. Con costos operativos de 482 USD/año, el flujo neto anual resulta en +536 USD.

Para el escenario de bioetanol, se consideró una inversión adicional de 2,300 USD en equipamiento de destilación (condensador y auxiliares), elevando la inversión total a 8,100 USD. Con una producción estimada de 112 L/año de bioetanol 96° y precio de venta de 3.17 USD/L, los ingresos anuales serían de 355 USD. Considerando costos operativos incrementados a 602

USD/año (incluyendo energía adicional para destilación), este escenario resulta en un flujo neto anual negativo de -247 USD.

Tabla 13

Estimación de ganancias a partir de dos posibles productos comerciales

Concepto	Azúcares fermentables	Bioetanol
Producto comercializado	Licor de azúcares fermentables	Bioetanol 96°
Precio de venta	5,00 USD/kg	3,17 USD/L
Producción por batch	10,18 kg	5,59 L
Producción anual	203,6 kg/año	112 L/año
Inversión inicial base	2600 USD	2600 USD
Inversión adicional (destilación: condensador + auxiliares)	0 USD	2 300 USD
Inversión total. CAPEX total	5 800 USD	8 100 USD
Ingresos anuales	1018,0 USD	355,0 USD
Costos operativos anuales	482 USD	602 USD
Flujo neto anual	+536,0 USD/año	-247,0 USD/año
Horizonte de evaluación	10 años	10 años
Tasa de descuento	10%	10%

La Figura 3-5 presenta la evolución del Valor Presente Neto (VPN) acumulado para los dos escenarios evaluados a lo largo de un horizonte de proyecto de 10 años. El gráfico evidencia dos comportamientos financieros opuestos que determinan la viabilidad de cada alternativa.

La línea correspondiente a la Venta de Azúcares Fermentables inicia con una inversión de \$2,600 USD y muestra una tendencia ascendente constante, producto de flujos netos anuales positivos. Se observa que la curva intercepta el eje horizontal (punto de equilibrio) entre el año 7 y 8 considerando los flujos descontados, lo que confirma la recuperación total de la inversión y la generación de rentabilidad a partir de ese periodo. Al finalizar el año 10, el proyecto acumula un valor positivo superior a los \$690 USD, validando su sostenibilidad económica.

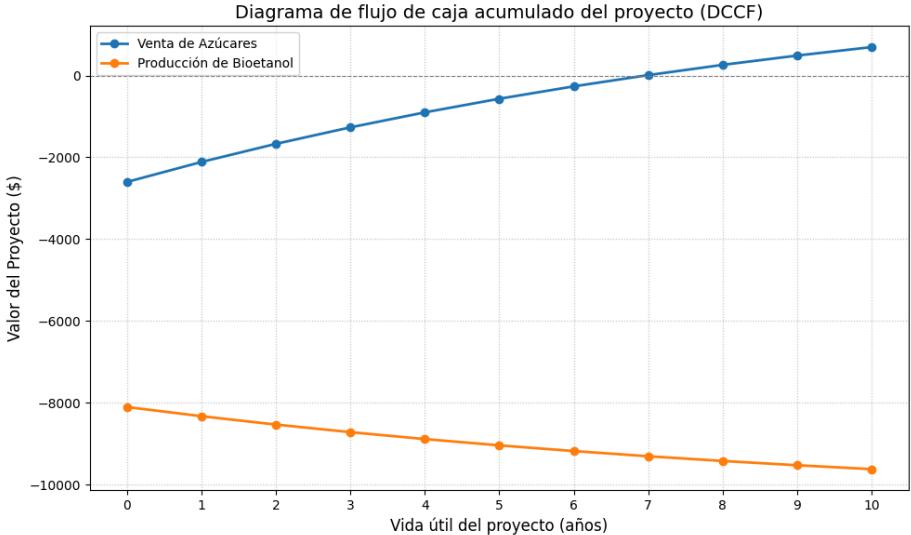
Por el contrario, la curva de Producción de Bioetanol, comienza con un desembolso inicial significativamente mayor (\$8,100 USD) y exhibe una pendiente negativa durante toda la vida útil del proyecto. Esta tendencia descendente indica que los ingresos generados por la venta

de alcohol no son suficientes para cubrir los costos operativos y energéticos asociados a la destilación, destruyendo valor año tras año. La brecha entre ambas líneas se ensancha progresivamente, demostrando visualmente que la integración de la etapa de producción de bioetanol no es viable a la escala de planta piloto propuesta, mientras que la comercialización del producto intermedio (jarabe de azúcares) representa una alternativa de inversión segura y rentable.

Estos resultados sugieren que, bajo las condiciones y volúmenes evaluados en este estudio, la comercialización directa de azúcares fermentables como materia prima para procesos de fermentación representa una alternativa económicamente más viable que la producción integrada de bioetanol a pequeña escala.

Figura 3-5

Diagrama flujo de caja acumulado del proyecto



Capítulo 4

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

- La caracterización lignocelulósica de las cáscaras de naranja reveló un contenido de celulosa del 25.09% y hemicelulosa del 7.10%, valores que confirman el potencial de este residuo agroindustrial como fuente de azúcares fermentables. Aunque el método TAPPI 222 reportó un contenido de lignina del 51.56%, este valor está sobrestimado como lo demuestran los altos rendimientos obtenidos a pesar de haber empleado únicamente secado y molienda como pretratamiento. Los ácidos orgánicos, flavonoides y derivados de pectina característicos de biomasa cítrica. El éxito del proceso con pretratamiento mínimo confirma un contenido real de lignina bajo, favorable para la conversión a azúcares fermentables.
- El análisis estadístico mediante ANOVA demostró que la temperatura de 95°C maximiza significativamente la liberación de azúcares reductores (7.545 g/L a 120 min) en comparación con 70°C y 85°C. El tiempo de reacción resultó ser el factor dominante en el proceso ($F = 977.61$, $p < 0.001$), confirmando la naturaleza cinética del proceso de hidrólisis ácida.
- El modelo bifraccionado ajustado a los datos experimentales demostró excelente capacidad predictiva ($RMSE = 0.1862$), evidenciando la heterogeneidad estructural del sustrato. Los parámetros obtenidos ($k_1 = 15.999 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0.042 \text{ min}^{-1}$, $\alpha = 0.383$) indican que aproximadamente el 38.3% de los polisacáridos corresponden a una fracción rápidamente hidrolizable (celulosa amorfa), mientras que el 61.7% restante presenta mayor recalcitrancia (celulosa cristalina).
- Se desarrolló el diseño de un reactor batch de 4.02 m³ de capacidad total, con dimensiones de 1.72 m de altura y diámetro, construido en acero inoxidable 316. El reactor permite procesar 112.5 kg de cáscara de naranja por lote bajo las condiciones óptimas determinadas experimentalmente (95°C, 120 min, H₂SO₄ 0.5% p/v).
- El análisis económico reveló que, bajo las condiciones actuales de disponibilidad de residuos del cliente (450 kg/lote, 10 lotes/año), la producción integrada de bioetanol no resulta rentable. Con una inversión total de 8,100 USD y flujo neto anual negativo de -247 USD/año, este escenario no logra recuperar la inversión inicial en un horizonte de evaluación de 10 años. Los costos de inversión adicional en equipamiento de destilación y los mayores costos operativos no son

compensados por los ingresos generados por la venta de bioetanol a pequeña escala.

- La comercialización directa del licor de azúcares fermentables demostró ser la alternativa de mayor viabilidad económica frente a la producción de bioetanol. Con una inversión inicial de 2,600 USD, este escenario presenta indicadores financieros favorables en un horizonte de 10 años: un Valor Actual Neto (VAN) de 693.47 USD y una Tasa Interna de Retorno (TIR) del 16%, la cual supera la tasa de descuento del 10% establecida para el proyecto. Con un flujo neto anual positivo de +536 USD/año, se estima un período de recuperación de la inversión de 5 años en términos nominales. Este modelo de negocio, sustentado en una producción anual de 203.6 kg a un precio de venta de 5.00 USD/kg, valida técnica y económicamente la implementación del reactor batch a la escala estudiada.

4.2 Recomendaciones

- Considerando que la limitante principal identificada es el volumen reducido de residuos disponibles por el cliente actual, se recomienda explorar alianzas estratégicas con otras empresas procesadoras de cítricos de la región. La consolidación de residuos provenientes de múltiples fuentes permitiría aumentar significativamente la capacidad anual de procesamiento, mejorando la viabilidad económica del proyecto. Esta estrategia de aprovisionamiento podría incrementar la disponibilidad de materia prima transformando sustancialmente los indicadores económicos y reduciendo el período de recuperación de la inversión.
- Se recomienda contemplar modificaciones en el diseño del reactor que permitan procesar no solamente cáscaras de naranja, sino también otros residuos lignocelulósicos de composición similar, tales como cáscaras de mandarina, limón, maracuyá, piña y otros subproductos de frutas tropicales. Esta versatilidad operativa maximizaría el factor de utilización del equipo, permitiría aprovechar la estacionalidad de diferentes cultivos y diversificaría las fuentes de materia prima, reduciendo la dependencia de un único tipo de residuo. Para implementar esta recomendación, sería necesario realizar estudios complementarios de caracterización y cinética de hidrólisis para cada nueva biomasa, ajustando parámetros operativos según las características específicas del sustrato.
- Investigar métodos de pretratamiento complementarios que permitan mejorar el rendimiento de azúcares fermentables. Alternativas como pretratamiento mecánico intensificado, explosión de vapor, tratamiento con microondas o

pretratamiento enzimático podrían incrementar la conversión de celulosa y reducir los tiempos de reacción, mejorando la productividad del proceso sin incrementos significativos en costos operativos.

- Implementar un esquema de biorrefinería que permita la extracción secuencial de múltiples productos de valor agregado antes de la hidrólisis. La extracción previa de aceites esenciales (d-limoneno) y pectinas podría generar ingresos adicionales significativos que mejoren sustancialmente la viabilidad económica del proceso global. Esta aproximación de cascada permitiría maximizar el valor extraído por kilogramo de residuo procesado.
- Explorar oportunidades de comercialización de los azúcares fermentables en mercados de mayor valor agregado, tales como producción de ácidos orgánicos (cítrico, láctico, succínico), biopolímeros (PHA, PLA), enzimas industriales o productos farmacéuticos obtenidos por fermentación. Estos productos especializados podrían alcanzar precios superiores a los 5.00 USD/kg considerados en el análisis base, mejorando significativamente los márgenes de rentabilidad.
- Se recomienda realizar estudios complementarios de caracterización lignocelulósica y cinética de hidrólisis de cáscaras de naranja provenientes de diferentes temporadas de cosecha y condiciones de cultivo. La composición química de la biomasa cítrica puede variar según factores como madurez del fruto, época del año, condiciones climáticas, prácticas agrícolas (riego, fertilización) y variedad específica procesada. Estas variaciones composicionales podrían afectar los parámetros cinéticos determinados en este estudio (k_1 , k_2 , α , P_0), los rendimientos de azúcares fermentables y las condiciones óptimas de operación. Caracterizar esta variabilidad permitiría establecer rangos operativos robustos, implementar estrategias de control de calidad de la materia prima y optimizar el proceso según la disponibilidad estacional de residuos, maximizando así la eficiencia y estabilidad del proceso a lo largo del año.

Referencias bibliográficas

- Andrade Castro, G. A. (2018). *Obtención de bioetanol a partir cáscara de naranja*. Universidad Autónoma Juan Misael Saracho.
- Armenta, J., Armenta, E., Ayala, J., Coronado, M., Montes, D., & Quintana, L. (2025). Hydrolysis assessment of orange peel and brewer's spent grain for bioethanol production. *Processes*, 13(7), 1974. <https://doi.org/10.3390/pr13071974>
- Ayala, J., Montero, G., Coronado, M., García, C., Curiel-Alvarez, M., León, J., Sagaste, C., & Montes, D. (2021). Characterization of orange peel waste and valorization to obtain reducing sugars. *Molecules*, 26(5), 1348. <https://doi.org/10.3390/molecules26051348>
- Bicu, I., & Mustață, F. (2011). Cellulose extraction from orange peel using sulfite digestion reagents.. *Bioresource technology*, 102(21), 10013-9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.041>
- Borges, A., Siman, R., Rodrigues, J., Ratusznei, S., Zaiat, M., Foresti, E., & Borzani, W. (2004). Stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass: a behavior study when submitted to different fill times.. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 49(11-12), 311-8. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0869>
- Bridgwater, T. (2006). Biomass for energy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(12), 1755–1768. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2605>
- Campelo Valle, G. A. (2020). *Situación actual de los productores de naranja (Citrus sinensis) en el Ecuador*.
- Casas-Orozco, D., Villa, A., Bustamante, F., & González, L. (2015). Process development and simulation of pectin extraction from orange peels. *Food and Bioproducts Processing*, 96, 86-98. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2015.06.006>.
- Copelli, S., Torretta, V., Maestri, F., Cattaneo, C., Nanob, G., & Rotab, R. (2013). Batchsize and Topological Criteria: a Combined Approach to Safely Optimize Hazardous Polymerization Processes. *Chemical engineering transactions*, 33, 613-618. <https://doi.org/10.3303/cet1333103>
- Chen, H. (2015). Lignocellulose biorefinery feedstock engineering. En *Lignocellulose Biorefinery Engineering* (pp. 37-86). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100135-6.00003-X>
- Cortés, W. G., Ibla, J. F., Calderón, L. M., & Herrera, A. F. (2013). Cuantificación de azúcares reductores en las cáscaras de naranja y banano. *Revista de Tecnología*, 12(2), 72–76.
- Fogler, H. S. (2008). *Elements of Chemical Reaction Engineering* (4ª ed.). Pearson.

- Gentela, J., et al. (2017). Status of availability of lignocellulosic feedstocks for biofuel production. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 73, 609–620.
- Gralén, N., & Svedberg, T. (1943). Molecular Weight of Native Cellulose. *Nature*, 152, 625-625. <https://doi.org/10.1038/152625a0>
- Grohmann, K., Cameron, R. G., & Buslig, B. S. (1995). Fractionation and pretreatment of orange peel by dilute acid hydrolysis. *Bioresource Technology*, 54(2), 129–141. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(95\)00121-2](https://doi.org/10.1016/0960-8524(95)00121-2)
- Jahnavi, G., Prashanthi, G. S., Sravanthi, K., & Rao, L. V. (2017). Status of availability of lignocellulosic feed stocks in India: Biotechnological strategies involved in the production of Bioethanol. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, 625-641. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.018>
- Karanicola, P., Patsalou, M., Stergiou, P., Kavallieratou, A., Evripidou, N., Christou, P., Panagiotou, G., Damianou, C., Papamichael, E., & Koutinas, M. (2021). Ultrasound-assisted dilute acid hydrolysis for production of essential oils, pectin and bacterial cellulose via a citrus processing waste biorefinery.. *Bioresource technology*, 342, 126010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126010>
- Lai, C., Liang, Y., Zhang, L., Huang, J., Kaliaperumal, K., Jiang, Y., & Zhang, J. (2022). Variations of bioactive phytochemicals and antioxidant capacity of navel orange peel in response to different drying methods. *Antioxidants*, 11(8), 1543. <https://doi.org/10.3390/antiox11081543>
- Lewandowski, I., Gaudet, N., Lask, J., Maier, J., Tchouga, B., & Vargas-Carpintero, R. (2018). *Bioeconomy. In I. Lewandowski (Ed.), Shaping the Transition to a Sustainable, Biobased Economy*. Springer International Publishing. <https://library.oapen.org/handle/20.500.12657/42905>
- Manjarrés-Pinzón, K., Cortés-Rodríguez, M., & Rodríguez-Sandoval, E. (2013). Effect of drying conditions on the physical properties of impregnated orange peel. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30(3), 667-676. <https://doi.org/10.1590/s0104-66322013000300023>
- Mattonai, M., Pawcenis, D., Del Seppia, S., Łojewska, J., & Ribechini, E. (2018). Effect of ball-milling on crystallinity index, degree of polymerization and thermal stability of cellulose.. *Bioresource technology*, 270, 270-277. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.029>
- Mejía-Trejo, A., Bravo-Lugo, J., Venegas-Sánchez, J., & Jiménez-Islas, D. (2016). Hidrólisis ácida de *Citrus sinensis* para la obtención de azúcares fermentables. *Revista de Tecnología e Innovación*, 3(7), 46–50.
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y. Y., Holtzapple, M., & Ladisch, M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 96(6), 673–686. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.025>

- Muchtar, Z., Zubir, M., Rahmah, S., Sari, S., Sudharma, T., Selly, R., & Panjaitan, P. (2022). Determining Molecular Weight and Polymerization's Degree of α -Cellulose Isolated from Young Coconut Coir (*Cocos nucifera* L.) Using the Viscosity Method. Proceedings of the 4th International Conference on Innovation in Education, Science and Culture, ICIESC 2022, 11 October 2022, Medan, Indonesia. <https://doi.org/10.4108/eai.11-10-2022.2325284>
- Muñoz-Briones, P. A., Almeida-Streitwieser, D., Fonseca-Ashton, J. D., & Álvarez-Barreto, J. F. (2021). Estudio de pre-factibilidad técnica y económica de la implementación de una biorrefinería para la conversión de residuos de cáscara de naranja. *Avances en Ciencia e Ingeniería*, 13(2). <https://doi.org/10.18272/aci.v13i2.2289>
- Nogueira, D., Rosa, P., Seolatto, A., Suarez, C., & Freitas, F. (2019). Saccharification of orange bagasse pre-treated with calcium hydroxide using an enzymatic blend diluted hydrochloric acid. *Revista ION*, 32(1), 63-72. <https://doi.org/10.18273/revion.v32n1-2018007>
- Oberoi, H., Vadlani, P., Madl, R., Saida, L., & Abeykoon, J. (2010). Ethanol production from orange peels: Two-stage hydrolysis and fermentation studies using optimized parameters through experimental design. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(6), 3422-3429. <https://doi.org/10.1021/jf903163t>
- Riera, M. A., Maldonado, S., & Palma, R. R. (2018). Residuos agroindustriales generados en Ecuador para la elaboración de bioplásticos. *Revista Ingeniería Industrial*, 17(3), 227-247. <https://doi.org/10.22320/S07179103/2018.13>
- Rivas Yanangómez, K. D. (2019). *Caracterización agro-socioeconómica del cultivo de naranja (Citrus sinensis) y su contribución al empleo en el Recinto Bosque de Oro, cantón Las Naves*.
- Salameh, Z. (2014). Emerging Renewable Energy Sources. En *Renewable Energy System Design* (pp. 299-371). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374991-8.00005-2>
- Sánchez, J., Curt, M. D., Robert, N., & Fernández, J. (2019). Biomass Resources. En C. Lago, N. Caldés, & Y. Lechón (Eds.), *The Role of Bioenergy in the Bioeconomy* (pp. 25-111). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813056-8.00002-9>
- Segovia Montalván, E., Varela Solórzano, M., Torres Navarrete, E., & Gonzales Osorio, B. (2022). Producción y comercialización de naranja (*Citrus sinensis* L.): Caso cantón Caluma, provincia de Bolívar, Ecuador. <https://doi.org/10.18779/cyt.v15i2.573>
- Segovia Ortega, J. A. (2016). Producción de bioetanol a partir de la fermentación alcohólica de jarabes glucosados derivados de cáscaras de naranja (*Citrus sinensis*) [Trabajo de grado, Universidad de Nariño]. Facultad de Ingeniería Agroindustrial, Universidad de Nariño, San Juan de Pasto, Colombia
- Siles López, J. A., Li, Q., & Thompson, I. P. (2010). Biorefinery of waste orange peel. *Critical Reviews in Biotechnology*, 30(1), 63-69. <https://doi.org/10.3109/07388550903425201>

- Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. *Bioresource Technology*, 83(1), 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00212-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00212-7)
- Taherzadeh, M. J., & Karimi, K. (2007). Enzymatic, acid, and alkaline hydrolysis of biomass.
- Talebnia, F., Pourbafrani, M., Taherzadeh, M., & Lundin, M. (2007). Optimization study of citrus wastes saccharification by dilute-acid hydrolysis. *BioResources*, 3(1), 108-122. <https://doi.org/10.15376/biores.3.1.108-122>
- Turgut, D., Gölükcü, M., Bozova, B., Tokgöz, H., Çınar, O., & Turgutoğlu, E. (2025). Effect of hot air drying process on color and antioxidant attributes of the flavedo of bitter orange (*Citrus aurantium* L.). *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 29(1), 84-92. <https://doi.org/10.29050/harranziraat.1585454>
- Zhang, Q., Liu, M., & Fang, Z. (2022). Acid hydrolysis mechanisms for cellulose conversion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(9), 3545–3558.
- Ziolkowska, J. R. (2020). Biofuels technologies: An overview of feedstocks, processes, and technologies. En *Biofuels for a More Sustainable Future* (pp. 1-19). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815581-3.00001-4>

Apéndices

Apéndice A: Informe análisis lignocelulósico



Escuela Superior Politécnica del Litoral
Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
Laboratorio de Análisis Químico Instrumental
LAQUINS – ESPOL

INFORME DE ANÁLISIS

Informe de Análisis N°: **118-2025**
Cliente: **Ariana González Calero**
Dirección: **Durán, Primavera 2 Mz 16**
Solicitado por: **Ariana González**
Fecha de recepción de muestra: **27-11-2025**
Fecha de inicio de ensayo: **01-12-2025**
Fecha de finalización de ensayo: **22-12-2025**
Analizado por: **Ing. Christian Moreno A.**
Fecha de emisión del informe: **23-12-2025**

Parámetro	Unidad	Resultados	Método de Análisis
Lignina	%	51.56	Método interno
Celulosa	%	78.04	Método interno
Hemicelulosa	%	21.97	Método interno

Observaciones:	
Los datos proporcionados por el cliente se encuentran subrayados y no son responsabilidad del Laboratorio.	
Muestra entregada e ingresada por el cliente como: " <u>BIOMASA DE NARANJA</u> ";	
Condiciones en que se recibe la muestra: Muestra sólida en envase de plástico etiquetado.	
Código de la muestra en Laboratorio: 118-2025	Tipo o matriz de la muestra: Biomasa
Temperatura ambiente promedio: 25 °C	Humedad relativa promedio: 55%



Firmado digitalmente por:
**MICHAEL GUILLERMO
RENDON MORAN**
Validez del documento con FirmasE

Director del Laboratorio

ChM/MR

Notas: El informe original impreso o digital es válido solo con la firma digital del director de Laboratorio o su delegado y no debe ser reproducido de forma parcial o total, excepto por su emisor como copia autorizada.
La información completa relativa a los ensayos y de las incertidumbres calculadas están a disposición del cliente. Los resultados obtenidos corresponden solo a la muestra analizada. Las cifras luego del punto (.) deben ser consideradas como decimales. Las cifras luego de la coma (,) deben ser consideradas como enteros.

Ecuador - Guayaquil – Campus Gustavo Galindo, km 30.5 vía Perimetral, Código Postal 090903
Teléfono: 2269559, correo electrónico: labquimica@espol.edu.ec

LAQUINS-P0904-02

Hoja 1 de 1

Apéndice B: Código modelo bifraccionado

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.optimize import curve_fit

# ===== 1. MODELO CINÉTICO =====
def modelo(t, P0, alpha, k1, k2):
    return P0 * (alpha * (1 - np.exp(-k1 * t)) +
                (1 - alpha) * (1 - np.exp(-k2 * t)))

# ===== 2. DATOS EXPERIMENTALES (EJEMPLO: una temperatura, réplica 1) =====
t = np.array([0, 3, 5, 10, 30, 60, 120]) # tiempo (min)
P_exp = np.array([0.0, 3.498, 3.403, 4.597, 6.197, 6.782, 7.545])

# ===== 3. VALORES INICIALES =====
P0_ini = max(P_exp)
alpha_ini = 0.5
k1_ini = 0.1
k2_ini = 0.001

p0 = [P0_ini, alpha_ini, k1_ini, k2_ini]

# ===== 4. RESTRICCIONES =====
bounds = (
    [0, 0, 0, 0], # límites inferiores
    [np.inf, 1, np.inf, np.inf] # límites superiores
)
```

```

# ===== 5. AJUSTE NO LINEAL =====
params, cov = curve_fit(modelo, t, P_exp, p0=p0, bounds=bounds)

P0, alpha, k1, k2 = params

# ===== 6. RESULTADOS =====
print("Parámetros ajustados:")
print(f"P0 = {P0:.4f}")
print(f"alpha = {alpha:.4f}")
print(f"k1 = {k1:.4f} min^-1")
print(f"k2 = {k2:.4f} min^-1")

# ===== 7. CALIDAD DEL AJUSTE =====
P_pred = modelo(t, *params)
SSE = np.sum((P_exp - P_pred)**2)
RMSE = np.sqrt(SSE / len(t))

print(f"SSE = {SSE:.4f}")
print(f"RMSE = {RMSE:.4f}")

# ===== 8. GRÁFICA =====
t_cont = np.linspace(0, 120, 200)
plt.plot(t_cont, modelo(t_cont, *params), color='orange', linewidth=3, label="Modelo ajustado")
plt.scatter(t, P_exp, color='black', s=60, label="Datos experimentales")
plt.xlabel("Tiempo (min)")
plt.ylabel("Glucosa")
plt.legend()
plt.show()

```

Apéndice C: Análisis Económico

Tabla C1: Flujo de caja para el escenario de Venta de Azúcares Fermentables

Año	Inversión (\$)	Ingresos (\$)	Costos (\$)	NDCF (\$) (Flujo Neto)	DCF (\$) (Descontado)	DCCF (\$) (Acumulado)
0	2600	0	0	-2600	-2600	-2600
1	0	1018	482	536	487,27	-2112,73
2	0	1018	482	536	442,98	-1669,75
3	0	1018	482	536	402,70	-1267,05
4	0	1018	482	536	366,10	-900,95
5	0	1018	482	536	332,81	-568,14
6	0	1018	482	536	302,56	-265,58
7	0	1018	482	536	275,05	9,47
8	0	1018	482	536	250,05	259,52
9	0	1018	482	536	227,32	486,84
10	0	1018	482	536	206,65	693,49

Nota: NDCF = Flujo de Caja Neto (Ingresos - Costos- Inv); DCF = Flujo Descontado al 10%; DCCF = Flujo Descontado Acumulado (el valor real del proyecto en el tiempo).

Tabla C2: Flujo de caja para el escenario de Producción de Bioetanol

Año	Inversión (\$)	Ingresos (\$)	Costos (\$)	NDCF (\$) (Flujo Neto)	DCF (\$) (Descontado)	DCCF (\$) (Acumulado)
0	8100	0	0	-8100	-8100	-8100
1	0	355	602	-247	-224,545	-8324,55
2	0	355	602	-247	-204,132	-8528,68
3	0	355	602	-247	-185,575	-8714,25
4	0	355	602	-247	-168,704	-8882,96
5	0	355	602	-247	-153,368	-9036,32
6	0	355	602	-247	-139,425	-9175,75
7	0	355	602	-247	-126,750	-9302,50
8	0	355	602	-247	-115,227	-9417,73
9	0	355	602	-247	-104,752	-9522,48
10	0	355	602	-247	-95,229	-9617,71

Tabla C3: VAN, TIR, Pay-back para alternativas de productos comerciales

	Venta de Azúcares	Producción Bioetanol
VAN (\$)	693,49	-9,617.70
TIR (%)	16%	N/A*
Pay-back	6 años y 11 meses**	No recuperable

Apéndice D: Evidencia de experimentación

Preparación del residuo lignocelulósico



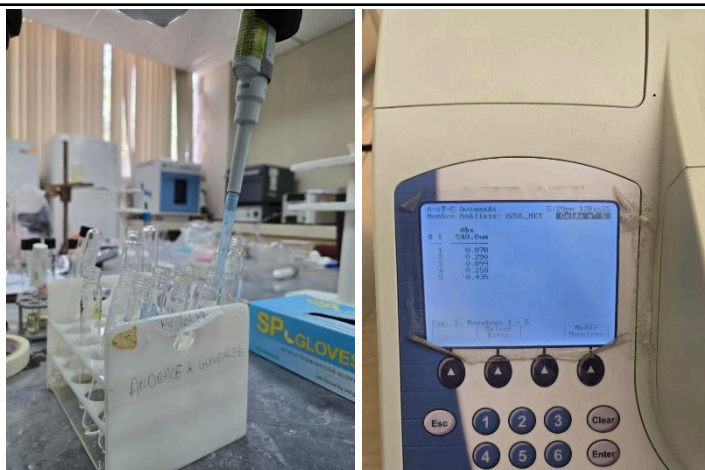
Hidrólisis ácida



Neutralización y Separación sólido líquido



Cuantificación de azúcares reductores





Cuantificación de compuestos fenólicos por HPLC

