



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID
ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

**Producción de ácido láctico a partir de
biomasa de origen vegetal**

Autor: Fernández

Díez, Laura

Tutores:

Cantero Sposetti, Danilo.
Cocero Alonso, María José.



**Departamento de Ingeniería Química
y Tecnología del Medio Ambiente**

Valladolid, Septiembre, 2014

ÍNDICE

1	Resumen	9
2	Introducción.	11
2.1	Definición de biomasa.	11
2.2	Industria química de la biomasa. Biorrefinerías.	16
2.3	Tecnología de fluidos supercríticos.	17
2.4	Ácido láctico como producto de valor añadido.	19
3	Antecedentes y estado actual del tema.	21
4	Objetivos.	27
5	Materiales y métodos.	29
5.1	Biomosas empleadas. Descripción.	29
5.1.1	Melazas.	30
5.1.2	Sirope de maíz.	30
5.1.3	Mostos de vino.	31
5.1.4	Comparativa.	32
5.1.5	Sacarosa.	32
5.1.6	Inulina.	33
5.2	Descripción de los catalizadores.	34
5.2.1	Hidróxido de sodio.	34
5.2.2	Hidróxido de calcio.	35
5.3	Análisis.	36
6	Descripción de la instalación.	37
6.1	Descripción de la planta.	37
6.2	Descripción de la operación.	38
7	Resultados y discusión.	43
7.1	Experimentos con sacarosa.	45
7.1.1	Hidróxido de sodio.	45
7.1.1	Hidróxido de calcio.	49
7.2	Experimentos con melaza.	49
7.2.1	Melaza de caña.	50
7.2.2	Melaza de remolacha.	51
7.3	Inulina.	52

8	Conclusiones.....	55
9	Bibliografía.....	57
10	Anexos.....	63
10.1	Tablas de datos.....	63
10.2	Hojas de seguridad.....	68
10.3	Análisis de la melaza.....	69

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Cetosas.	29
Tabla 2. Composición de la melaza en % w/w.....	30
Tabla 3. Composición del sirope de maíz en % w/w.	31
Tabla 4. Composición del mosto en % w/w.	32
Tabla 5. Comparativa.....	32
Tabla 6. Plantas con inulina.....	33
Tabla 7. Factor de Carbono.....	63
Tabla 8. Resultados de TOC y HPLC para sacarosa y NaOH 2,5% w/w	63
Tabla 9. Rendimiento para sacarosa y NaOH 2,5%.	64
Tabla 10. Resultados de TOC y HPLC para sacarosa y NaOH 5% w/w	64
Tabla 11. Rendimiento de sacarosa y NaOH 5% w/w.....	65
Tabla 12. Resultados de TOC y HPLC para melaza de caña y NaOH 5% w/w.....	65
Tabla 13. Rendimiento de melaza de caña y NaOH 5% w/w	66
Tabla 14. Resultados de TOC y HPLC para melaza de remolacha y NaOH 5% w/w ...	66
Tabla 15. Rendimiento de melaza de remolacha y NaOH 5% w/w.....	67
Tabla 16. Resultados de TOC y HPLC para inulina y NaOH 5% w/w	67
Tabla 17. Rendimiento de inulina y NaOH 5% w/w.....	68
Tabla 18. Composición de melaza de caña.	69
Tabla 19. Composición de melaza de remolacha.	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Biomasa.....	11
Figura 2. Contenedores urbanos.....	13
Figura 3. Hojarasca.....	14
Figura 4. Sistema cerrado [4].	15
Figura 5. Industria petroquímica vs. biorrefinería [5].....	16
Figura 6. Propiedades del agua por encima y debajo del punto crítico [6].	18
Figura 7. Ácido láctico.....	19
Figura 8. Mezcla racémica.	19
Figura 9. Paso de ácido láctico a ácido poliláctico [10].....	20
Figura 10. Diferencias entre tipos de reactor.....	23
Figura 11. Ruta de reacción para la hidrólisis de la celulosa [21, 28-30].	24
Figura 12. Ruta de reacción.....	25
Figura 13. Ácido láctico. Fórmula semidesarrollada.	29
Figura 14. Melaza.	30
Figura 15. Sirope de maíz.	30
Figura 16. Mostos de vino.....	31
Figura 17. Sacarosa.....	32
Figura 18. Inulina.....	33
Figura 19. Hidróxido de sodio.	34
Figura 20. Hidróxido de calcio.	35
Figura 21. Esquema de la planta piloto.	37
Figura 22. Etapas de la operación.....	38
Figura 23. Perfil de temperatura.	40
Figura 24. Hidrólisis de la fructosa.....	45
Figura 25. Paso de piruvaldehído a ácido láctico.....	45
Figura 26. Sacarosa y NaOH 2,5% w/w	46
Figura 27. Muestras de sacarosa y NaOH 2,5% w/w.....	46
Figura 28. Sacarosa y NaOH 5% w/w.....	47
Figura 29. Muestra de sacarosa y NaOH 5% w/w.....	48
Figura 30. Comparativa entre NaOH 5% y 7,5%.....	48
Figura 31. Hidróxido de calcio.	49
Figura 32. Sólido depositado.	49
Figura 33. Melaza de caña y NaOH 5% w/w.....	50
Figura 34. Muestra de melaza de caña y NaOH 5% w/w.....	50
Figura 35. Melaza de remolacha y NaOH 5% w/w	51
Figura 36. Muestras de melaza de remolacha y NaOH 5% w/w.....	51
Figura 37. Inulina y NaOH 5% w/w	52
Figura 38. Muestra de inulina y NaOH 5% w/w.....	53

1 Resumen

Se va a estudiar la conversión a ácido láctico de distintos tipos de biomasa, siendo necesario que la biomasa presente fructosa en su composición. Las biomásas que se utilizarán serán: **sacarosa, melaza de caña, melaza de remolacha e inulina**. Para ello se empleará una planta piloto con unas condiciones de trabajo de **400 °C y 25 MPa**, con un tiempo de residencia de **3 segundos**, utilizando un catalizador con grupos hidroxilo. Una vez efectuada la reacción, los productos se llevarán a una cámara **flash**, que concentra y purifica el producto. Todos los experimentos con las distintas biomásas se han realizado con un **5% w/w** de la correspondiente biomasa, y distintas concentraciones de catalizador. Empleando hidróxido de sodio como catalizador, la **concentración óptima** se encuentra en valores cercanos al **5% de catalizador**, alcanzándose tras la etapa flash **rendimientos** de hasta un **45%** para el ácido láctico.

Palabras clave: *Biomasa, Ácido Láctico, Agua Supercrítica, Catálisis Homogénea, Cámara Flash.*

Abstract

In this study, biomass to lactic acid conversion will be analyzed. Fructose will be required to be in biomass' composition. Selected biomasses are: **sucrose, cane molasses, beet molasses and inulin**. To achieve this purpose, a pilot plant will be used at **400 °C and 25 MPa**, with a residence time of **3 seconds**, using a catalyst with hydroxyl groups. Once the reaction takes place, products will be taken to a **flash chamber**, which concentrates and purifies the product. All biomass experiments have been done with **5% w/w** of the correspondent biomass, and different concentrations of catalyst. Using sodium hydroxide as a catalyst, the **optimal concentration** is close to **5%**, reaching **yields** up to **45%** after flash chamber for lactic acid.

Keywords: *Biomass, Lactic Acid, Supercritical Water, Homogeneous Catalysis, Flash Chamber*

2 Introducción.

2.1 Definición de biomasa.

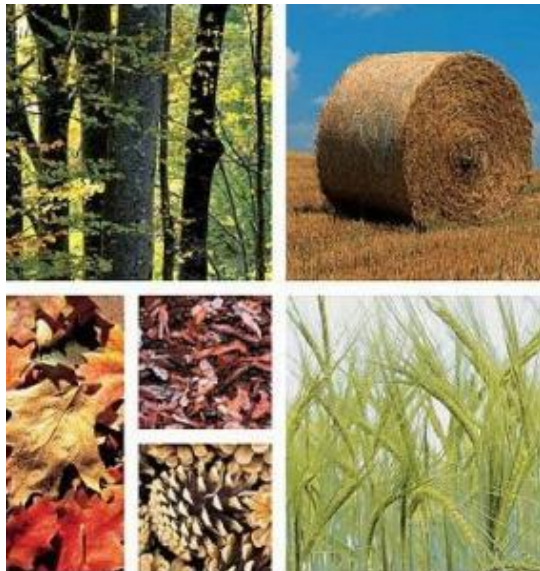


Figura 1. Biomasa

Según la R.A.E.:

1. f. *Biol.* Materia total de los seres que viven en un lugar determinado, expresada en peso por unidad de área o de volumen.

2. f. *Biol.* Materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía.

La primera definición tendría su aplicación en el campo de la ecología. La segunda, se referiría a aquella biomasa útil desde el punto de vista energético. Aparte de estas definiciones, ha de considerarse que la biomasa cada vez más se está utilizando como materia prima para industria. Además, la biomasa se utiliza de forma directa como abono, tratamiento de suelos, y alimento.

El uso de la biomasa como materia prima no es contemporáneo. La biomasa fue el primer combustible utilizado por la humanidad, como forma de obtener calor para uso doméstico, tratamiento de metales y, más adelante, generación de vapor, al margen de servir de alimento como ya se ha mencionado. Hasta el siglo XIX, la biomasa cubría la mayor parte de la demanda mundial de energía y combustible. La aparición de los combustibles fósiles la relegó a un segundo plano, al tener estos últimos mayor capacidad para generar energía y una aplicación importante en la industria petroquímica. Sin embargo, tras la primera crisis del petróleo en 1970, se tuvo que reconsiderar la biomasa como un recurso viable, con el fin de reducir la utilización del petróleo y derivados [2].

Se ha identificado, y probablemente de forma errónea, a la biomasa como “carbono renovable”. Ha de considerarse que el carbono presente en la Tierra no deja de generarse; aun consumiendo todo el carbono que hay actualmente disponible, no quiere decir que haya desaparecido. Existen una serie de reacciones químicas, reversibles o no, que van a generar todas las formas de carbono, incluyendo el carbón fósil, aunque el tiempo de aparición sea de varios millones de años. Sin embargo, la sociedad actual no puede esperar a que estos recursos fósiles se regeneren, por lo que se ha de ampliar el uso de compuestos que contengan carbono cuyo ciclo de aparición sea más corto.

La biomasa que proviene de la materia vegetal obtiene su energía a partir de la fotosíntesis. La energía química o bioenergía se almacena en plantas y animales; y durante procesos de conversión tales como la combustión, libera su energía normalmente en forma de calor, restituyendo el dióxido de carbono a la atmósfera.

Antes de analizar los usos y aplicaciones que se pretende dar a la biomasa, ha de considerarse cuál es su origen [2]. Debido a la gran variedad de materias que se pueden considerar como biomasa, su clasificación puede variar; de forma general se puede organizar en biomasa de origen natural y biomasa procedente de desechos. La biomasa de origen natural se refiere a los denominados cultivos energéticos. La biomasa procedente de desechos considera tanto restos agrícolas, forestales y ganaderos como excedentes, que no son desechos pero tampoco van a tener su uso original.

Biomasa de origen natural.

Se define como biomasa de origen natural a toda aquella biomasa que se produce en la naturaleza sin ninguna intervención humana. El problema que presenta este tipo de biomasa es la necesaria gestión de la adquisición y transporte del recurso al lugar de utilización. Esto puede provocar que la explotación de esta biomasa sea inviable económicamente. Incluye biomasa marina.

Cultivos energéticos.

En este tipo de biomasa se clasifica toda aquella cultivada a propósito, cuyo único fin es generar energía o productos. Ha de tener un flujo de producción constante para poder abastecer a la industria de la cual es materia prima. Comparado con todas las especies que se conocen, tan solo un número pequeño es apto para su uso como biomasa natural. Además, ha de tenerse en cuenta el tipo de suelo, ciclo de crecimiento, pesticidas, enfermedades...

Biomasa procedente de residuos.

A pesar del actual desarrollo de los cultivos de biomasa, una gran proporción de esta materia prima viene de los residuos. Esta biomasa de residuos son materiales que contienen energía que son desechados, y en su mayor parte derivan de biomasa de origen natural. Por tanto, pueden tener un coste negativo, debido a su abundancia y a la inevitabilidad de su generación.

Estos residuos se originan por actividades humanas, tales como restos urbanos, alcantarillados, restos de tala, de ganadería, granjas..... O también pueden venir generados por eventos naturales.

Residuos municipales

Compuestos por la basura urbana y los lodos y restos de alcantarillado. Los restos urbanos sólidos aumentan en la misma medida que las áreas urbanas. Incluye residuos orgánicos, plásticos, textiles, cristal... En países industrializados su recogida está regulada.



Figura 2. Contenedores urbanos.

El agua residual se trata en plantas. Esta agua incluye habitualmente sustancias tóxicas, nocivas, por lo que el objetivo de estas plantas es eliminar los componentes perjudiciales antes de devolver el agua a su curso. Se encuentran sólidos de origen biológico primarios en un pequeño porcentaje en esta agua, que se pueden utilizar como biomasa.

Residuos de la agricultura y ganadería.

El primer uso que se ha dado a los residuos de la ganadería y avicultura ha sido como fertilizantes. A mayor cantidad de ciertas especies, mayor generación de biomasa. Es difícil obtener una estimación correcta de la cantidad de excremento animal que se puede utilizar como biomasa, ya sea como fertilizante o como otro producto; va a depender de la población animal, pero no de la estación.

Los restos de las cosechas son aquellos que quedan en el campo o los que se acumulan durante la clasificación, limpieza y transformación del producto. Su cantidad va a depender en gran medida de la estacionalidad de las cosechas, de la especie de la plantación, de la zona en la que se ubique dicha plantación...

Residuos forestales.



Figura 3. Hojarasca.

Consiste en los restos que quedan tras la explotación forestal: tallos, tocones, follaje, y arboles dañados que no se pueden vender. Las raíces también podrían incluirse.

Utilizar residuos forestales como biomasa no es una energía técnicamente renovable, se aprovecha de procesos que favorecen la deforestación.

Este tipo de residuos se podrían incluir en la biomasa de origen natural, ya que parte de lo que se recoge no es resto directo de actividad humana, sino que ya está presente antes de la explotación forestal.

Residuos industriales.

Se considera que la industria utiliza más de un tercio de la energía total consumida. Genera grandes cantidades de residuos, pero solo la industria del papel y la alimentaria generan residuo considerable como biomasa.

La industria alimentaria en concreto considera como residuo toda parte de la materia prima que no es utilizable en el proceso de elaboración del producto, partes que pueden representar hasta el 85% en peso de la materia prima original. Desechar estos residuos implica el desaprovechamiento de una gran parte de la materia prima, además de una gran pérdida económica y ambiental. El hecho de no aprovechar los residuos no solo implica el no obtener otros productos de ellos, sino la necesidad de su tratamiento para evitar la contaminación que provoca su vertido.

El uso tradicional de los residuos de la industria alimentaria ha sido la alimentación animal y la agricultura. Sin embargo, la cercana escasez de las materias primas no renovables ha provocado la necesidad de desarrollar aplicaciones que promuevan el empleo de este tipo de biomasa como materia prima para productos de mayor valor añadido. Utilizar subproductos de la industria alimenticia como materia prima constituye una oportunidad importante, ya que es una industria que va a generar residuos de forma continua, debido a la necesidad de proveer de alimento a la población. Su empleo por lo tanto serviría tanto para conseguir materias primas que sustituyan a aquellas que escasean, como para disminuir la cantidad de residuos que se expulsan a diario al medio ambiente.

Ya que los límites de lo que es o no biomasa son difíciles de situar, es difícil cuantificarla; sin embargo, la asociación “Unión de la biomasa” [3] proporciona una estimación de la producción de biomasa en España, rondando los 46 millones de toneladas. De esta cantidad, se utilizan 14 millones, otros 14 millones están situados en áreas protegidas o de difícil acceso, y más de 18 millones no tienen ningún uso actualmente.

La necesidad de introducir la biomasa en la industria se debe al concepto de sostenibilidad, definido como la necesidad de mantener unos estándares de vida adecuados mientras se preserva el ecosistema terrestre [4]. A medida que la población mundial aumenta, los recursos de los que se dependía se vuelven más escasos, siendo necesario crear y desarrollar nuevas tecnologías que puedan suplir esta demanda.

Es necesario comprender que cualquier transición no puede ser inmediata. Si uno de los objetivos es mantener en nivel de vida actual, el suministro de energía y productos no puede disminuir. Actualmente, este suministro le proporcionan los combustibles fósiles, que liberan al ambiente una cantidad de CO₂ que no es tolerable para el medio ambiente; por tanto, es necesario sustituir estos combustibles.

En un sistema cerrado, en el cual hay entrada y salida de energía, pero no hay intercambio de materia, la sostenibilidad, considerando posibles conversiones internas, sólo se puede alcanzar si existe una recirculación de material limitada por la energía disponible. En la tierra, este sistema de recirculación es la fotosíntesis.

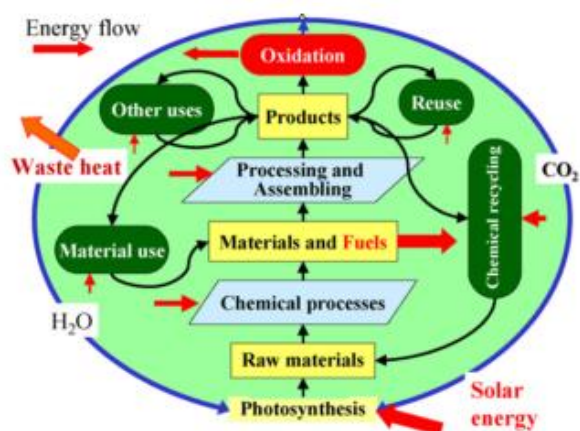


Figura 4. Sistema cerrado [4].

Teniendo en cuenta las mejoras a la hora de cosechar biomasa, y el desarrollo de la fotosíntesis artificial, es probable que se puedan obtener toda la energía y productos que actualmente se obtienen del petróleo a partir de dicha biomasa. Por lo tanto, es necesario invertir en el desarrollo de las tecnologías e industrias relacionadas con la biomasa.

2.2 Industria química de la biomasa. Biorrefinerías.

De todos los posibles usos para la biomasa, el que se va a tratar en este documento entra dentro de la industria química de la biomasa, que pretende sustituir a la industria petroquímica.

La escala de producción de un proceso va a depender del consumo mínimo de energía por cada ciclo de productos [4]. Para la biomasa, no resulta eficiente utilizar el sistema centralizado de la industria petroquímica debido a la baja densidad de energía que tiene; por lo tanto, se centrará en un modelo de producción local. La producción local implica una reducción en el coste de los equipos, compatibilidad medioambiental, seguridad, etapas de conversión simplificadas... Lo cual se puede conseguir con la tecnología de los fluidos supercríticos. El tamaño reducido de los aparatos se puede lograr con reacciones ultra rápidas, que pueden reducir la reacción de 10 minutos a pocos milisegundos, y el tamaño del reactor de 1 m³ a 1 cm³. Se preferirán disolventes benignos con el medio ambiente, como el agua o dióxido de carbono. En la Figura 5 se observa una comparativa entre la industria petroquímica y las biorrefinerías [5].

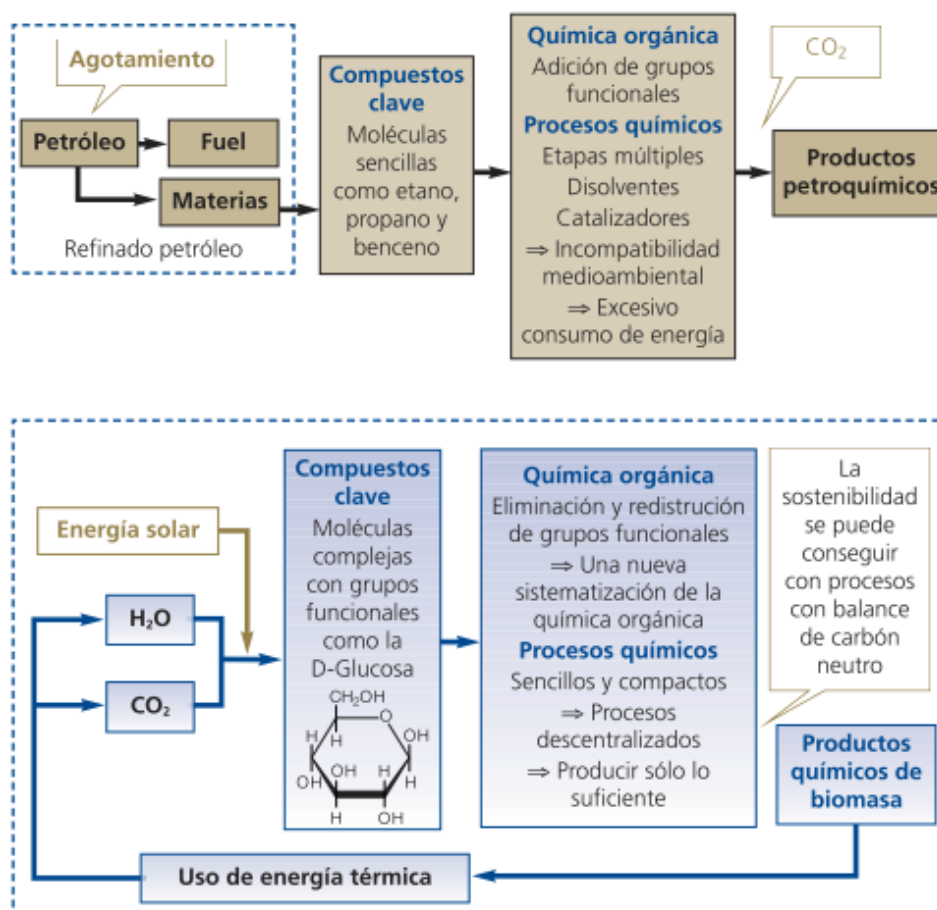


Figura 5. Industria petroquímica vs. biorrefinería [5].

En la industria petroquímica, los compuestos clave son moléculas sencillas, a las que se les añaden secuencialmente grupos funcionales utilizando disolventes y catalizadores, resultando procesos incompatible con el medio ambiente y con un gran consumo de energía. Por otra parte, la industria química de la biomasa tiene como materias primas grupos muy funcionalizados, consiguiendo los productos mediante eliminación, recolocación o sustitución de grupos funcionales. Este cambio de materiales iniciales cambia de gran manera el proceso químico, dando lugar a procesos más sencillos al reducirse el número de etapas necesarias para obtener un producto.

El concepto de biorrefinería surge como un equivalente a una refinería petrolera en la cual se obtienen diversos productos de forma simultánea a partir de una única materia prima, el petróleo. En el caso de una biorrefinería, la materia prima es la biomasa que se ha definido anteriormente.

Los principales productos de una biorrefinería son energéticos en forma de calor, electricidad o biocombustibles, y otros biomateriales de alto valor añadido, lo que permite la rentabilidad del proceso; como ejemplos de biomateriales se pueden citar proteínas, enzimas, ácidos orgánicos, colorantes, antioxidantes, prebióticos, agentes inmunológicos y saborizantes. Esta amplia gama de biomateriales se debe a la diversidad en los tipos de biomasa disponibles y a las tecnologías que pueden ser utilizadas en una biorrefinería.

El concepto de biorrefinería permite que un proyecto alcance la rentabilidad necesaria para su permanencia en el mercado, logrando además un mayor grado de sustentabilidad, al emplear de forma más eficiente un recurso natural como la biomasa, y al generar riqueza y prosperidad para las comunidades involucradas sin comprometer los recursos de generaciones futuras.

2.3 Tecnología de fluidos supercríticos.

Ya se ha mencionado que para conseguir todos los objetivos marcados, la tecnología a utilizar pasa por emplear fluidos supercríticos. El uso de fluidos en su estado supercrítico permite controlar la temperatura y la presión del disolvente, provocando cambios en la densidad y en el resto de propiedades del disolvente, lo cual afecta al ratio y selectividad de la reacción. Este ajuste en el estado el fluido ayuda a obtener un mayor control, lo que desemboca en seguridad y en menor coste de operación.

Su empleo da lugar a distintos procesos, entre los cuales se encuentran las reacciones de conversión, en las que los fluidos supercríticos reducen los pasos de reacción y aumentan la velocidad, resultando en un equipo más pequeño y una reacción compatible con el medio ambiente.

Uno de los mayores argumentos a favor del empleo de los fluidos supercríticos, en concreto del agua supercrítica, es la presencia de agua en algunas corrientes de materia prima de biomasa. Para la mayoría de procesos es necesario eliminar esta agua, lo que conlleva un mayor gasto de energía; sin embargo, el uso de fluidos supercríticos no requiere de su eliminación, aumentando la eficiencia.

Si se analiza en concreto el agua como medio de reacción en condiciones cercanas al punto crítico ($T_c = 374.2 \text{ °C}$, $P_c = 22.1 \text{ MPa}$ y $\rho_c = 0.323 \text{ g/cm}^3$) se observa que las propiedades de esta son muy distintas de las propiedades del agua en condiciones ambientales [6]. Los cambios en las propiedades se representan de 0 a 600 °C a 25 MPa en la Figura 6.

- Cerca del punto crítico, la constante dieléctrica, que se relaciona con la polaridad, disminuye con el aumento de la temperatura. De esta forma se mejora la solubilidad de compuestos orgánicos de pequeño tamaño.
- El producto iónico (K_w) por encima del punto crítico, disminuye drásticamente (de 10^{-14} a 10^{-25}). En un medio con esas características se favorecerán los mecanismos de reacción por radicales libres en lugar de las mecanismos de reacción iónicos.
- El control de la densidad del medio, que depende tanto de la presión como de la temperatura, va a determinar la efectividad de las reacciones.

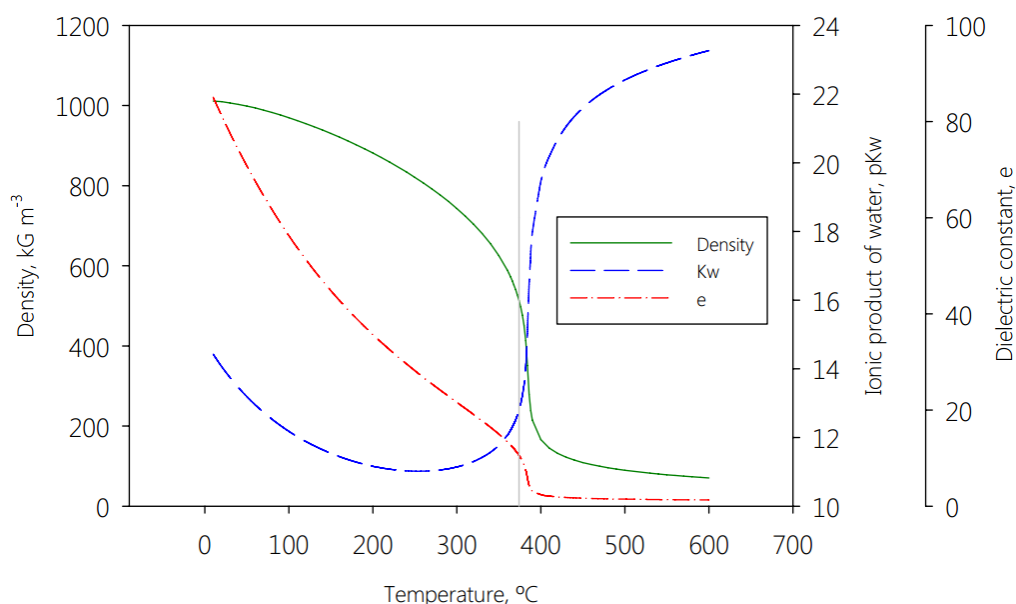


Figura 6. Propiedades del agua por encima y debajo del punto crítico [6].

Resumiendo, desde el punto de vista de los procesos químicos descentralizados, el agua supercrítica va a permitir velocidades de reacción mayores, y selectividades y rendimientos mayores de muchas materias primas compuestas por biomasa, además de permitir que las transformaciones químicas ocurran en dispositivos compactos, de menor tamaño [4].

En este trabajo se analizará la hidrólisis de biomasa en agua supercrítica, definiéndose la hidrólisis como una ruptura de moléculas en medio acuoso, que tiene como finalidad la transformación de polímeros en compuestos más sencillos [7], como es en este caso el ácido láctico.

2.4 Ácido láctico como producto de valor añadido.

Una vez que se ha definido el alcance y las opciones de la tecnología que se pretende utilizar, es necesario comprender la elección del ácido láctico como producto deseado. Se define el ácido láctico como un ácido carboxílico, cuya fórmula aparece representada en la Figura 7. Tiene una densidad de 1206 kg/m³ y una masa molar de 90,08 g/mol. Su punto de ebullición se encuentra a 98 °C [8]. En solución puede perder el hidrógeno unido al grupo carboxilo y convertirse en el anión lactato.

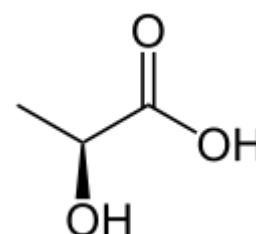


Figura 7. Ácido láctico.



Figura 8. Mezcla racémica.

El ácido láctico es quiral, por lo que se pueden encontrar dos enantiómeros, el dextrógiro y el levógiro. La mezcla racémica se denomina d,l-ácido láctico, del que se puede ver una muestra en la Figura 8. Es un compuesto químico con gran importancia biológica, producido de forma continua en el metabolismo mediante fermentación a partir del ácido pirúvico a través de la enzima lactato deshidrogenasa. Durante ejercicio intenso, el lactato se produce más rápidamente que la capacidad de los tejidos para eliminarlo, lo cual asegura que la producción de energía continúe.

Es un compuesto utilizado en medicina en la solución láctica de Ringer, que se inyecta a personas que han sufrido una pérdida de sangre debida a un traumatismo, cirugía o quemadura. En cosmética, es la alternativa más utilizada a la glicerina como suavizante, pero aumenta la sensibilidad a los rayos ultravioleta del sol. Es también utilizado en productos alimenticios como regulador de acidez, alimento para niños o purgante en forma de lactato de calcio. Se puede encontrar en forma de aditivo como lactato de etilo en alimentos o fragancias, como removedor de sales de calcio, mordiente, para curtir pieles...

A partir del ácido láctico se puede obtener el ácido poli-láctico (PLA) [9], un polímero biodegradable obtenido íntegramente a partir de recursos renovables. Tiene unas propiedades semejantes al tereftalato de polietileno (PET), con la diferencia de que es además biodegradable. Al degradarse, libera dióxido de carbono y metano, sustancias perjudiciales que favorecen el efecto invernadero, pero el balance neto de carbono es nulo, ya que el CO₂ liberado es el absorbido durante la fotosíntesis de las plantas que lo han dado lugar.

Las industrias en las que se puede emplear el PLA son la industria del empaquetado (por su similitud con el PET), la industria textil, ya que se puede presentar como fibra, y la industria médica y farmacéutica, al ser un polímero bioabsorbible que podría utilizarse para implantes de hueso o tejido y para suturas.

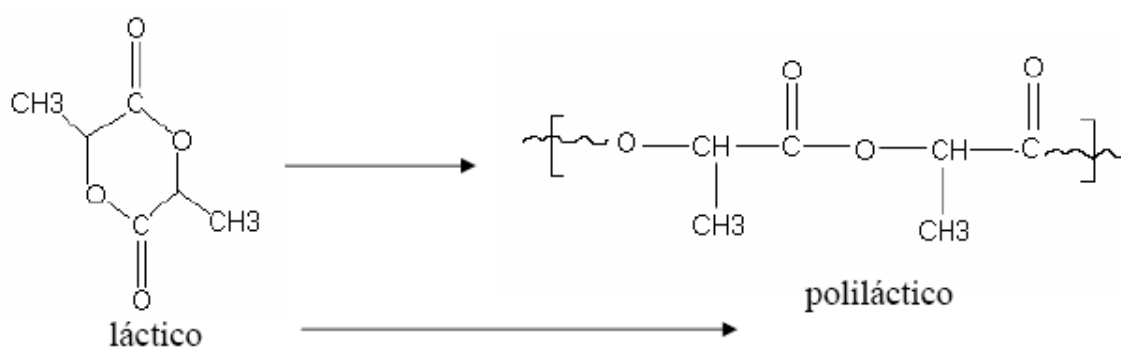


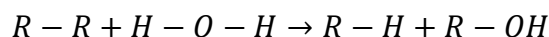
Figura 9. Paso de ácido láctico a ácido poliláctico [10].

La obtención del ácido láctico puede pasar por una síntesis de laboratorio, o bien por una producción biotecnológica. La síntesis química produce una mezcla racémica, ópticamente inactiva, por lo cual el 90% del ácido láctico producido actualmente es elaborado por vía biotecnológica. Esta vía está basada en la fermentación de azúcares, lactosa o almidón con sus correspondientes enzimas o microorganismos. Esta fermentación, llevada a cabo en cuatro etapas, precisa de una separación, purificación y concentración del producto. En el caso de la producción biotecnológica, se forman enantiómeros, ópticamente activos.

En este documento se va a exponer otro método de obtención, utilizando la tecnología de fluidos supercríticos expuesta anteriormente, añadiendo un catalizador homogéneo que favorecerá la aparición de ácido láctico como producto de reacción.

3 Antecedentes y estado actual del tema.

Se define la hidrólisis como el proceso en el que una molécula se divide en otras dos moléculas mediante la adición de una molécula de agua. La ecuación general para una reacción de hidrólisis se muestra a continuación:



Procesos industriales de gran importancia en los que interviene la hidrólisis son la división de lípidos, de sacarosa en glucosa y fructosa, de almidón y celulosa en glucosa, la reacción de ésteres y la división de proteínas en aminoácidos [7]. Durante la hidrólisis, el agua actúa simultáneamente como disolvente, reactivo y catalizador debido a la auto disociación. Puede ser necesario añadir un catalizador a mayores para evitar reacciones secundarias indeseadas [11].

El estudio de la hidrólisis de biomasa de origen alimenticia se ha extendido en las últimas décadas gracias a la posibilidad de producir compuestos químicos a partir de polímeros naturales. La biomasa está compuesta principalmente por tres polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa representa el componente mayoritario de la biomasa vegetal, con un porcentaje en masa de un 50 % [12]. La hidrólisis de la celulosa produce moléculas de glucosa. La hemicelulosa es el segundo componente mayoritario de la biomasa, con un 25 % en masa de la biomasa vegetal, y está compuesto por pentosas, tales como la xilosa y la arabinosa, y hexosas como la glucosa, galactosa y manosa. La lignina es otro polímero que representa el 20% de la masa de la biomasa. Esta fracción es un polímero altamente amorfo formado principalmente por unidades fenólicas. Su estructura es compleja debida a las reacciones de polimerización aleatorias que ocurren cuando se produce en la naturaleza [13].

Otro compuesto importante encontrado en la biomasa vegetal es el almidón, que está compuesto por glucosa unida por enlaces α -1,4-glucopiranosil. La hidrólisis de este polímero se ha estudiado para la producción de la glucosa [14].

Se ha estudiado la operación de hidrólisis en diferentes modos de operación, tales como batch, semi-batch y reactores continuos, cuyas características se resumen en la Figura 10. Decidir entre los distintos tipos de operación depende de la relación entre los requerimientos del equipo y la selectividad, o precisión en los resultados. Los reactores tipo batch permiten la hidrólisis con equipamiento sencillo, obteniendo resultados “baratos”. Sin embargo, el control del proceso (t, T y P) no es nada adecuado, obteniendo productos con poca selectividad. En un reactor batch, la temperatura de operación se alcanza sumergiendo el reactor en un baño de arena o en un horno, provocando un incremento de temperatura en rampa que podría provocar que la hidrólisis comenzase antes de que se alcance el “set point”, lo que significa que determinar el tiempo de reacción es un factor importante.

Para un reactor tipo batch se pueden definir al menos tres formas distintas de contar el tiempo de reacción. La primera es empezar a contar el tiempo de reacción cuando se alcanza la temperatura objetivo [15]. En este caso, se empieza a contar el tiempo de reacción en un momento en el que la biomasa ya estaría degradada. Otra forma es contar el tiempo de reacción considerando la rampa de calentamiento y enfriamiento [16], provocando una sobreestimación del tiempo de reacción. Un último método consiste en considerar el tiempo y la temperatura al mismo tiempo, siendo el método más preciso. Los reactores batch normalmente consisten en una sección de tuberías con dos topos, por lo que controlar y medir la presión no es posible [16]. Sin embargo, podrían considerarse reactores batch en forma de reactores autoclave con varias salidas, que permitirían medir y controlar la temperatura. Los reactores batch van a permitir realizar pruebas con distintos tipos de catalizadores para mejorar rendimientos y reducir tiempos de reacción.

Los procesos semi-batch se consideran un paso intermedio entre los reactores batch y los continuos. En general, un reactor semi-batch permite un control de la presión y del tiempo de reacción más adecuado que un proceso batch. Si las cinéticas de reacción son rápidas, la única forma de evitar una mayor degradación de los productos es reducir el tiempo de residencia de la fase líquida; se debe reducir el volumen del reactor, provocando que la cantidad de material tratado disminuya, o bien se debe aumentar el flujo diluyendo más los productos. A pesar de que en un reactor semi-batch se pueden aplicar distintas temperaturas y presiones, la hidrólisis en un reactor semi-batch ocurre en condiciones subcríticas [17-19]. En algunas ocasiones, se observa una re-polimerización después de la hidrólisis.

El principal problema que puede presentar la hidrólisis continua es mantener el flujo constante de biomasa, que puede dificultarse en función de su solubilidad en agua. En escala de laboratorio este problema se puede solucionar modificando el sistema de válvulas de control o con un flujo bajo en las bombas. En escala industrial, se solucionaría con flujos elevados [20].

La hidrólisis en medio continuo permite un mejor control del proceso. El calentamiento puede conseguirse instantáneamente mezclando la corriente de biomasa con agua caliente a la entrada del reactor [6, 21], mientras que se puede enfriar la corriente de salida del reactor mediante la inyección de agua fría [21] o mediante despresurización [6]. Estos métodos de calentamiento y enfriamiento permiten operar isotérmicamente, calentando y enfriando la biomasa instantáneamente. Como consecuencia, puede determinarse precisamente un tiempo de reacción, y se puede cambiar modificando el volumen del reactor y el flujo de las corrientes [22]. Las reacciones se pueden controlar en un reactor de flujo continuo tan solo con variar la temperatura, la presión y el tiempo de residencia, lo que significa una mayor selectividad que un proceso batch.

	Batch	Semi – Batch	Continuous
Residence time	Minutes – hours	Minutes	Milliseconds – seconds
Temperature	100 – 380 °C	170 – 310 °C	250 – 450 °C
Pressure	0.1 – 22 MPa	10 – 20 MPa	23 – 100 MPa
Process control	Low	Medium	High
Equipment requirements	Low	Medium	High

Figura 10. Diferencias entre tipos de reactor.

Una vez definida la conversión de la biomasa en azúcares, se ha de considerar que los azúcares pueden transformarse en productos de valor añadido tales como combustibles (etanol) o productos químicos (**ácido láctico**, 5-HMF, glicolaldehído...). Las reacciones principales de los carbohidratos en un medio hidrotérmico son la deshidratación, la condensación retro-aldólica y la isomerización [23, 24]. La ruta de reacción de la fructosa se ha definido en su apartado correspondiente. Las reacciones importantes de la fructosa son la condensación retro-aldólica para producir gliceraldehído y dihidroxiacetona, que se isomerizan en piruvaldehído [25], que se considera un precursor para el **ácido láctico** [24, 26, 27]

El uso de agua supercrítica como medio de reacción permite mejorar el proceso reduciendo el tiempo de reacción necesario. Además, la isomerización de piruvaldehído en ácido láctico se ve favorecida por las elevadas presiones y temperaturas [27]. Esta reacción se ve favorecida por la adición de catalizadores al medio hidrotérmico. La hidrólisis en agua supercrítica evita la evaporación de agua que se necesita en los métodos de pirólisis tradicionales, etapa que requiere de una gran cantidad de energía. Por otra parte, los reactores de agua supercrítica requieren energía de alta calidad, debido a las elevadas temperaturas y presiones, pero al mismo tiempo permiten recuperar energía mediante la integración energética de las corrientes de entrada y salida. Además, como ya se ha mencionado, los métodos de hidrólisis en agua supercrítica producen moléculas con grupos funcionales tales como la glucosa, que tienen una perspectiva prometedora como nuevos precursores.

Por otra parte, los reactores de agua supercrítica se presentan como una alternativa a los métodos tradicionales, reduciendo el volumen requerido del reactor, y evitando las etapas de purificación y concentración.

En la Figura 11 se observa la ruta de reacción de la hidrólisis de la celulosa, que puede dividirse en tres pasos principales: un primer paso en el que la celulosa se hidroliza a oligosacáridos, en segundo lugar los sacáridos se hidrolizan a glucosa y por último la degradación de la glucosa. La glucosa se isomeriza en fructosa; sin embargo, el camino contrario se produce en pocas ocasiones, es despreciable. El principal interés que suscita la fructosa es su capacidad de transformarse en piruvaldehído, precursor del ácido láctico, como ya se ha mencionado.

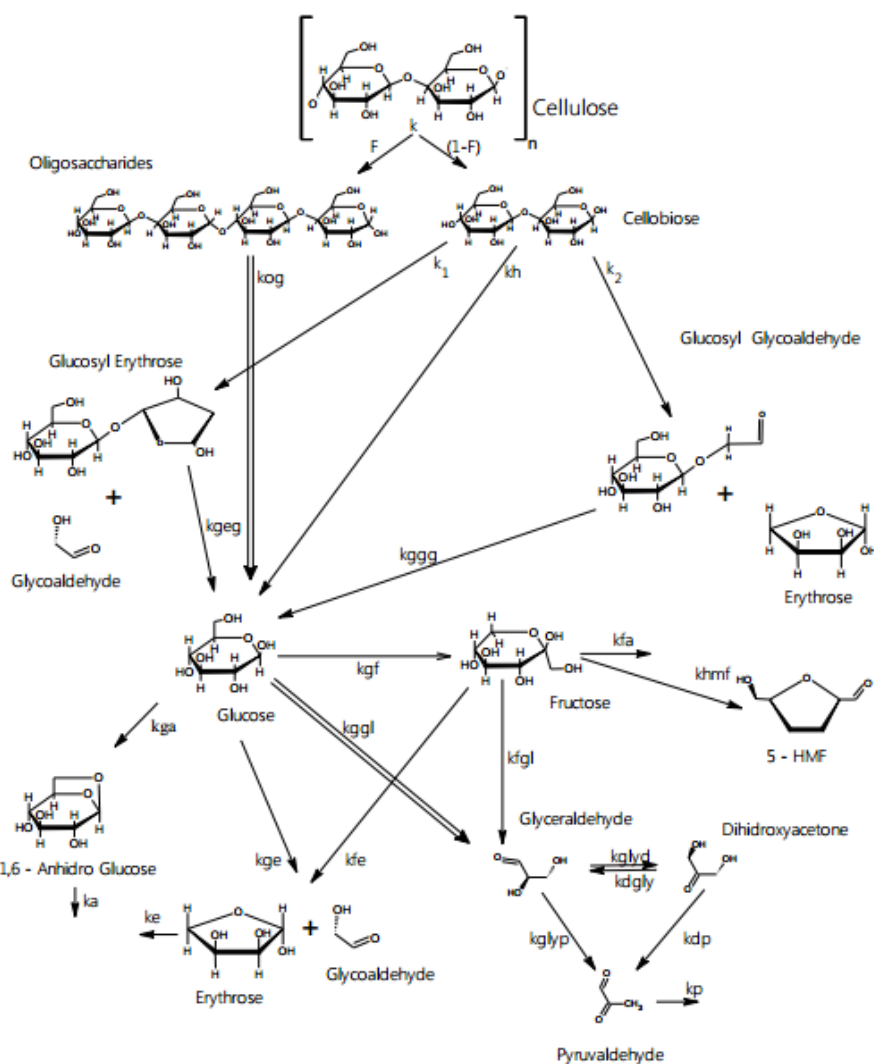


Figura 11. Ruta de reacción para la hidrólisis de la celulosa [21, 28-30].

La glucosa se puede modificar en un medio de agua caliente presurizada para obtener productos de alto valor añadido, tales como el ácido láctico [27, 31-33] el cual se obtuvo utilizando NaOH como modificador del medio [33]. También se ha estudiado la producción del ácido láctico empleando fructosa como materia prima [34], pero la mayoría de los trabajos de la literatura se centran en obtener 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) a partir de la fructosa, ya que está considerado un precursor importante en la producción de compuestos químicos [35].

El agua presurizada a una temperatura entre 300 y 400 °C toma diferentes características en función del valor exacto de estos parámetros. El comportamiento del agua comprimida puede emplearse para modificar el medio de reacción, y escoger el más adecuado para la reacción buscada, lo que implica que se puede desarrollar un medio de reacción adecuado empleando solo agua [27, 31, 36-38]. Al modificar la densidad, escogiendo valores bajos, se favorecen las reacciones retroaldólicas, que desembocan en la ruta de formación del ácido láctico. Una concentración de iones elevada favorecería la formación de 5-HMF. De forma adicional, el uso de agua supercrítica como medio de reacción permite mejorar el proceso reduciendo el tiempo de reacción, que es sustancialmente menor que el requerido para procesos catalizados a bajas temperaturas, reduciéndose de horas a segundos, o del tiempo requerido para procesos con microorganismos, reduciéndose en este caso de días a segundos.

Para conseguir el ácido láctico, la fructosa sufre una serie de transformaciones, descritas en la Figura 12 [27].

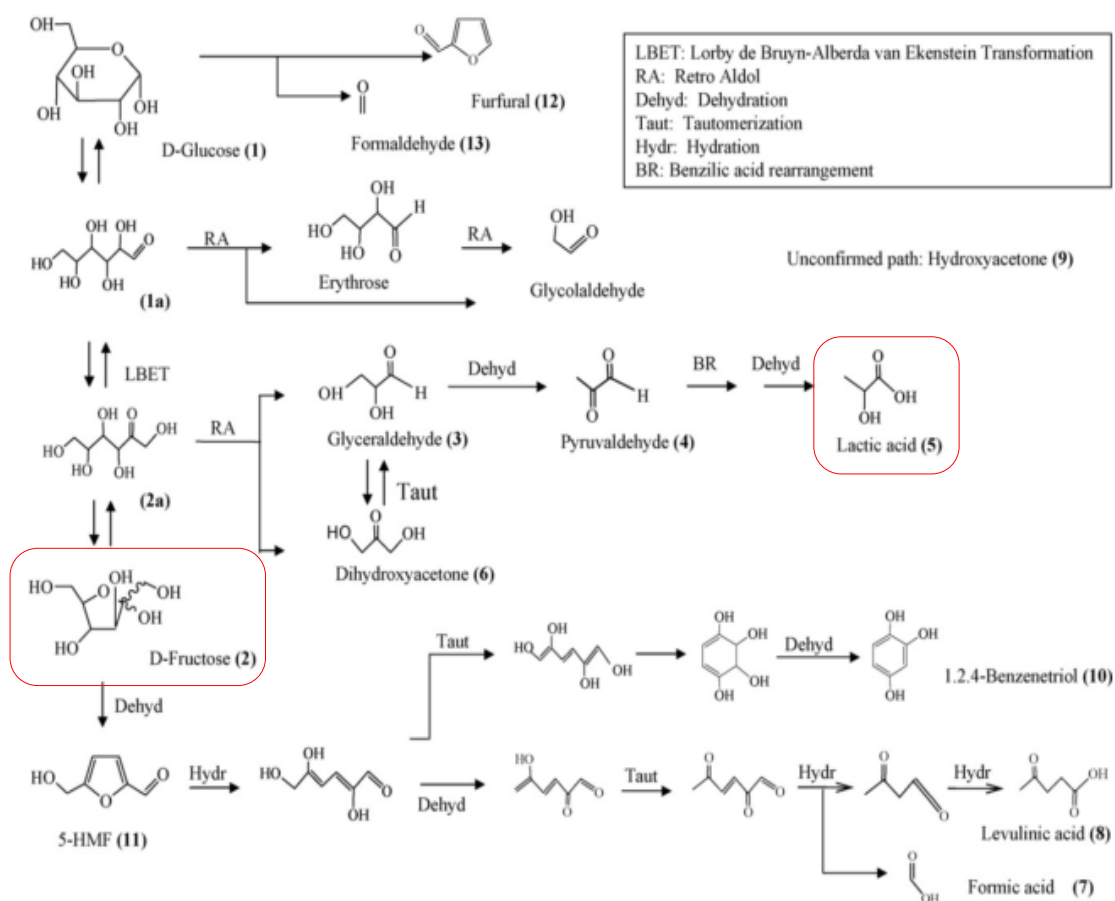


Figura 12. Ruta de reacción.

En medio básico, como es el del catalizador, la glucosa se transforma en fructosa mediante el mecanismo de transformación de Lorby de Bruyn-Alberda van Ekenstein, que transforma la aldosa en su cetosa isomérica. En ausencia de catalizador, la presencia de glucosa implica su transformación a glicolaldehído. Sin embargo, al introducir dicho medio básico, se ve favorecida la transformación de glucosa a fructosa, y el camino de reacción que desemboca en el ácido láctico.

El producto deseado, y el que se espera mayoritario para todas las biomásas tras la introducción del catalizador, será el ácido láctico. Sin embargo, en función de la naturaleza de cada una de las biomásas, se esperará que se encuentren ciertos subproductos. También dependiendo de la extensión de la reacción, se encontrará una mayor o menor proporción de subproductos.

Se ha mencionado que es posible obtener ácido láctico a partir de glucosa, pero no se han encontrado condiciones experimentales que lo produzcan.

4 Objetivos.

El objetivo general de este trabajo es estudiar la obtención de ácido láctico a partir de sacarosa e inulina como productos de referencia y subproductos de la industria agroalimentaria como melaza de caña y melaza de remolacha. El proceso a desarrollar se basa en la hidrólisis de los azúcares para obtención de piruvaldehído y la transformación del piruvaldehído a ácido láctico. En un trabajo previo se han seleccionado como condiciones de operación una presión de 25 MPa y temperatura de 400°C, con un tiempo de residencia de 3 segundos, y la realización de una hidrólisis catalizada por una base [\[6, 22\]](#). Como compuesto de referencia de las biomásas en base a azúcares se ha seleccionado la sacarosa y la inulina.

Los objetivos concretos del trabajo son:

1. Aprender la operación con una instalación piloto que opera en continuo a elevada presión y temperatura, considerando las medidas de seguridad necesarias.
2. Estudio del efecto del catalizador y su concentración sobre la hidrólisis de la sacarosa para transformarla en ácido láctico. Como catalizadores se va a utilizar hidróxido sódico e hidróxido cálcico.
3. Aplicación de los resultados obtenidos a la inulina como compuesto tipo de biomásas con alto contenido en fructosa.
4. Aplicación de los resultados obtenidos a melaza de caña y melaza de remolacha.

5 Materiales y métodos.

5.1 Biomosas empleadas. Descripción.

El ácido láctico se representa como un compuesto de tres carbonos, como se puede ver:

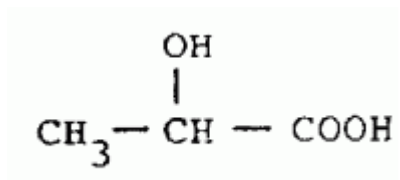


Figura 13. Ácido láctico. Fórmula semidesarrollada.

Se va a producir dividiendo una cetosa en su α -carbono con un catalizador adecuado. Ya que la molécula objetivo tiene 3 carbonos, serán necesarios al menos 5 átomos de carbono en la cetosa: pentosas, hexosas y heptosas serán considerados. En la tabla 1 se ha resumido las distintas biomosas en las que se encuentran estas cetosas.

	Cetosa	Puede encontrarse en:
Pentosa	<i>Ribulosa</i>	Metabolismo
	<i>Xilulosa</i>	Metabolismo
Hexosa	<i>Fructosa</i>	Melazas. Tiene presencia en muchas frutas. Inulina. Sirope de maíz, mostos de vino, miel...
	<i>Psicosa</i>	No encontrado
	<i>Sorbosa</i>	Gluconobacter oxydans
	<i>Tagatosa</i>	No encontrado
Heptosa	<i>Sedoheptulosa</i>	No encontrado

Tabla 1. Cetosas.

Las cetosas superiores a heptosas no se encuentran en la naturaleza.

Ya que la **fructosa** es la cetosa más fácilmente localizable, se analizarán biomosas que la contengan.

Para realizar esta experiencia será necesario pues que las biomosas a emplear tengan un contenido en fructosa suficiente como para que la obtención de ácido láctico resulte buena. Como ya se ha mencionado, las biomosas seleccionadas han sido: **melaza de caña, melaza de remolacha, sacarosa e inulina**. Es necesario justificar la selección de estas biomosas en lugar de las otras muchas disponibles. Para ello se procede a describir las biomosas que se pueden considerar más adecuadas para la experiencia y se justifica la selección. El análisis descrito a continuación no se considera exhaustivo, sino indicativo para comprender la elección que se ha realizado de las biomosas.

Para determinar la cantidad de fructosa disponible en cada tipo de biomasa, se mostrará un análisis de sus componentes. En orden de asegurar que los datos encontrados son comparables, sólo se han considerado aquellas composiciones analizadas con cromatografía de líquido de alta eficacia (HPLC).

Los distintos tipos de biomasa seleccionados se pueden atribuir a ámbitos distintos de la industria. Las melazas son subproductos de la industria alimentaria, fuente de suficientes biomazas en cuya composición se encuentre la fructosa. A continuación, se van a describir y comparar distintas biomazas procedentes de la industria alimenticia, para poder justificar el uso de melazas.

5.1.1 Melazas.



Figura 14. Melaza.

Las melazas son un subproducto viscoso del refinamiento de la caña de azúcar o la remolacha azucarera en azúcar.

Nutricionalmente presenta un alto contenido en hidratos de carbono además de vitaminas del grupo B y abundantes minerales, entre los que destacan el hierro, cobre y magnesio, además de sodio. Su contenido de agua es bajo.

Las características de las melazas varían en función de la cantidad de azúcar, el método de extracción, y la edad de la planta. Sus usos pueden ser o bien industriales o alimentarios.

En función de su origen, la proporción de fructosa varía; la tabla 2 se puede considerar una aproximación adecuada a su composición [39].

<i>Trisacáridos (%)</i>	<i>Sacarosa (%)</i>	<i>Glucosa (%)</i>	<i>Fructosa (%)</i>
1,07	37,47	11,36	10,10

Tabla 2. Composición de la melaza en % w/w.

5.1.2 Sirope de maíz.

El sirope de maíz o jarabe de maíz es un sirope alimenticio, fabricado a partir del almidón del maíz. Contiene distintas cantidades de maltosa y oligosacáridos superiores, en función de su grado. Este sirope contiene hasta un 90% de glucosa.



Figura 15. Sirope de maíz.

El sirope de maíz se desarrolló como sustitutivo de los aditivos edulcorantes procedentes de la caña o la remolacha, con el fin de que países con alta dependencia de la importación de estos productos desarrollasen su propio mercado [40]. Su preparación implica la generación de un almíbar con características comparables a la sacarosa, elaborado incrementando la producción de fructosa.

Se desea trabajar con una elevada proporción de fructosa, por lo que, de todas las variedades presentes en el mercado, se ha escogido el sirope de maíz con alto contenido en fructosa (HFCS según sus siglas en inglés). Este sirope es distinto al sirope de maíz normal, ya que se ha elaborado convirtiendo una elevada cantidad de glucosa en fructosa empleando la enzima xilosa isomerasa.

El HFCS tiene una composición de un 24% de agua, siendo el resto azúcares. Las variedades más empleadas de HFCS son: HFCS 55 y HFCS 42. La variedad HFCS 90/95 se emplea principalmente para mezclarse con HFCS 42 para preparar HFCS 55. En la tabla 3 [41] que se muestra a continuación, se resume la composición principal de cada tipo de HFCS.

	HFCS 42%	HFCS 55%	HFCS 95%
<i>Fructosa, %</i>	42	55	80-95
<i>Dextrosa, %</i>	52	41	4-19
<i>Sacáridos superiores, %</i>	6	4	1-3

Tabla 3. Composición del sirope de maíz en % w/w.

5.1.3 Mostos de vino.



Figura 16. Mostos de vino.

El mosto es zumo de fruta recientemente exprimido, normalmente zumo de uva, que contiene las pieles, semillas y tallos de la fruta. El aspecto del mosto es espeso debido a las partículas que contiene, opaco, y viene en varios tonos de marrón o púrpura.

Ya que es un subproducto de la fabricación de vino, la mayoría de los análisis se realizan junto al análisis del vino.

En la tabla 4 se va a mostrar sólo la composición del mosto [42].

Ácido cítrico, %	Ácido Tartárico, %	Ácido málico, %	Glucosa, %	Fructosa, %
0,19	1,56	0,78	48,73	48,73

Tabla 4. Composición del mosto en % w/w.

5.1.4 Comparativa.

Una vez analizadas todas las posibles biomazas, se procede a comparar los datos encontrados:

<i>Biomazas</i>		<i>Fructosa (%)</i>
Melazas		10,1
Sirope de maíz	<i>HFCS 42</i>	42
	<i>HFCS 55</i>	55
	<i>HFCS 90</i>	80-95
Mostos de vino		48,73

Tabla 5. Comparativa.

De la comparativa se extrae que las **melazas**, ya sea de remolacha o de caña son, en proporción, las biomazas que menos fructosa tienen, sin considerar la que se encuentra en la sacarosa, que representa un 37,47%. Sin embargo, de las biomazas procedentes de la industria alimentaria analizadas, es la única no manufacturada como alimento (sirope de maíz) o precursor (el mosto es una de las primeras etapas en la elaboración del vino); es un subproducto, y es por tanto lo más lógico emplearla como materia prima para la producción de ácido láctico, al no estar eliminando ningún otro uso prioritario.

La melaza empleada en los experimentos la suministro la Cooperativa general agropecuaria (ACOR).

Una vez determinada la biomasa de origen alimenticio a emplear, se considera el uso de otras dos biomazas: sacarosa e inulina.

5.1.5 Sacarosa.

La sacarosa o azúcar común es un disacárido formado por alfa-glucopiranososa y beta-fructofuranosa, señalada esta última en rojo en la Figura 17. El cristal de sacarosa es transparente, el color blanco es causado por la múltiple difracción de la luz en un grupo de cristales. En la naturaleza se encuentra en un 20 % del peso en la caña de azúcar y en un 15 % del peso de la remolacha azucarera. La miel también es un fluido que contiene gran cantidad de sacarosa parcialmente hidrolizada. Se sintetiza en plantas, pero no en animales superiores. Se entiende que la sacarosa se manufactura con fines alimenticios, pero es una materia prima económica para utilizar en análisis preliminares para analizar el efecto de las condiciones de reacción. La sacarosa empleada fue adquirida de Sigma.

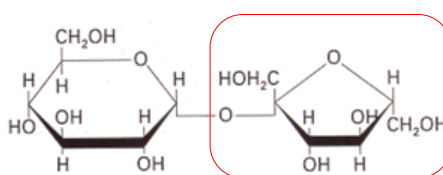


Figura 17. Sacarosa.

5.1.6 Inulina

La inulina es una colección heterogénea de polímeros de fructosa, que actúa como un almacén natural de carbohidratos, estando presente en más de 36,000 especies. En estas plantas, la inulina se utiliza tanto para reserva de energía como para regular la resistencia al frío. Es osmóticamente activa, ya que es soluble en agua. Se puede representar de la siguiente forma:

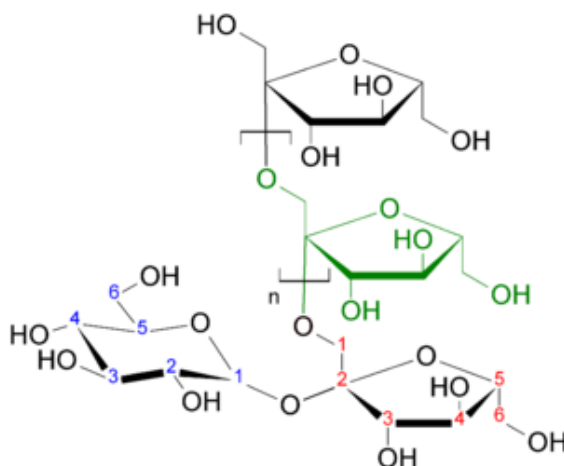


Figura 18. Inulina.

Plantas con una elevada concentración de inulina incluyen [\[43\]](#):

Especie vegetal	Inulina (g/100 g base seca)
Pataca (<i>Helianthus tuberosus</i>)	89
Achicoria (<i>Cichorium intybus</i>)	79
Raíz de Dalia (<i>Dahlia spp.</i>)	59
Cebolla (<i>Allium cepa L.</i>)	48
Ajoporro (<i>Allium porrum L.</i>)	37
Ajo (<i>Allium sativum</i>)	29
Yacon (<i>Smallanthus sonchifolius</i>)	27
Espárrago (<i>Asparragus officinalis L.</i>)	4
Cambur (<i>Musa cavendishii</i>)	2
Centeno (<i>Secale cereale</i>)	1

Tabla 6. Plantas con inulina.

A pesar de ser un recurso presente en estas plantas mencionadas, además de muchas otras, se ha empleado inulina como materia prima, no las plantas que lo contienen. La inulina fue proporcionada por BENEIO Ibérica SL.

5.2 Descripción de los catalizadores.

Un catalizador es una sustancia que está presente en una reacción química, en contacto físico con los reactivos, y acelera, induce o propicia dicha reacción sin actuar en la misma. En el experimento que se considera, la naturaleza necesaria de los catalizadores implica la presencia de grupos hidroxilo, que aumentarán la basicidad del medio, favoreciendo la generación de ácido láctico.

A bajas temperaturas, es común que se seleccione el hidróxido de sodio como catalizador, pero en condiciones de elevada presión y temperatura, la efectividad de los hidróxidos de sodio y de calcio no está del todo considerada [44]. Se han seleccionado por tanto estos dos catalizadores, con el fin de analizar su efecto sobre la reacción a estudiar. Ambos catalizadores fueron adquiridos de Sigma.

5.2.1 Hidróxido de sodio.



Figura 19. Hidróxido de sodio.

El hidróxido de sodio es un hidróxido cáustico con usos en la industria y domésticos. A temperatura ambiente es un sólido blanco cristalino sin olor que absorbe la humedad del aire. Al disolverse en agua libera una gran cantidad de calor. Es muy corrosivo. Su hoja de seguridad se encuentra en el [anexo](#) correspondiente.

Propiedades físicas y químicas. [45]

- Peso molecular: 40
- Punto de ebullición 760 mm de Hg: 1,390 °C
- Densidad: 2,13 kg/m³
- Gravedad específica (agua=1): 2,13
- Punto de fusión: 310 °C (590 °F)
- Presión de vapor a 20 °C (68 °F): Esencialmente 0.
- Solubilidad en agua, g/100 g de agua a 20 °C (68 °F): 50

Reactividad.

- No existen condiciones que contribuyan a la inestabilidad.
- Es incompatible su contacto con agua, ácidos, líquidos inflamables y compuestos halogenados orgánicos, especialmente el tricloroetileno, puede causar incendios y explosiones. El contacto con metales como aluminio, estaño y zinc, provoca la formación de hidrógeno inflamable gaseoso. El contacto con nitrometano y otros nitro compuestos similares causan la formación de sales sensibles a los impactos.
- Precauciones especiales: El hidróxido de sodio ataca a algunas clases de plásticos, caucho y revestimientos.
- Clasificación de Reactividad: 1 (NFPA), 1 (HMIS).

Inflamabilidad.

- No es combustible
- Clasificación de Inflamabilidad: 0 (NFPA), 0 (HMIS).

Propiedades indicadoras.

- Umbral del olor: No disponible.
- Nivel de irritación de los ojos: El hidróxido de sodio es muy perjudicial para todos los tejidos y provoca algunas de las lesiones más severas para los ojos. El problema serio que presentan el hidróxido de sodio y otros álcalis que pueden causar lesiones importantes para los ojos
- Evaluación de las propiedades indicadoras: Debido a sus propiedades el hidróxido de sodio es tratado como una sustancia que carece de buenas propiedades indicadoras.

5.2.2 Hidróxido de calcio.

Figura 20. Hidróxido de calcio.

Se trata de un polvo blanco que se forma por la reacción de la cal viva con el agua. También se puede obtener como subproducto procedente de residuos cálcicos de procesos de fabricación de diversas sustancias. Su hoja de seguridad se encuentra en el [anexo](#) correspondiente.

Propiedades físicas y químicas. [46]

- Peso molecular: 74,1
- Punto de descomposición: 380 °C
- Densidad: 2,2 kg/m³
- Solubilidad en agua: 0.185g/100 cm³

Reactividad.

- En medio acuoso se disocia formando cationes de calcio y aniones hidroxilo

Inflamabilidad.

- No es combustible
- Clasificación de Inflamabilidad: 0 (NFPA), 0 (HMIS).

Propiedades indicadoras.

- El hidróxido de calcio no presenta toxicidad aguda vía oral, cutánea, o por inhalación. La sustancia se clasifica como irritante para la piel y para las vías respiratorias, e implica un riesgo de grave daño ocular.

5.3 Análisis.

El contenido en carbono en el producto, tanto en la corriente del líquido como en la del vapor en cada una de las tres etapas se ha determinado por análisis del carbón orgánico total (TOC) con el equipo Shimadzu TOC-VCSH.

La composición de cada una de las corrientes de producto se determinó por análisis de HPLC. La columna empleada para la separación de los compuestos fue Shodex SH-1011 a 50 °C, utilizando ácido sulfúrico (0,01 N) como fase móvil con un flujo de 0,8 mL/min. Para identificar los azúcares y sus derivados se empleó un detector Waters IR 2414 y para determinar la concentración de 5-hidroximetilfurfural a una longitud de onda de 254 nm se empleó un detector Waters UV-Vis. Los patrones empleados en el HPLC fueron: glucosa ($\geq 99\%$), fructosa ($\geq 99\%$), piruvaldehído ($\geq 40\%$), gliceraldehído ($\geq 95\%$), glicolaldehído dímero ($\geq 99\%$), ácido láctico ($\geq 85\%$), ácido fórmico ($\geq 98\%$), ácido acético ($\geq 99\%$), ácido levulínico ($\geq 98\%$) y 5-hidroximetilfurfural ($\geq 99\%$), adquiridos de Sigma.

El rendimiento de los componentes principales se calculó con la Ecuación (1), donde ' Y_s ' es el rendimiento del compuesto ' s ', ' C_s ' es la concentración del compuesto ' s ' en la corriente determinada por el HPLC en ppm, ' $C_{c,s}$ ' representa la composición de carbono del componente ' s ', con un valor entre 0 y 1 (g de carbono/peso molecular) y ' M_s ' es la masa total de carbono del componente ' s ', medida con el TOC en ppm.

$$Y_s = \frac{C_s C_{c,s}}{M_s} \quad (1)$$

El tiempo de residencia, considerado como el tiempo de reacción, se ha calculado como la relación entre el volumen del reactor y el flujo volumétrico del mismo. El volumen del reactor se calcula utilizando las dimensiones del reactor (' D ', ' L ') y el flujo, ' F_v ' se calcula utilizando la densidad del medio de reacción en las condiciones de reacción y ambientes, considerando el fluido como agua pura. Ya que el reactor está aislado térmicamente, se puede considerar que la temperatura a lo largo del mismo es constante, lo cual implica que la densidad se puede considerar constante en el reactor. El tiempo de residencia ' t_R ' se calcula con la Ecuación (2)

$$t_R = \frac{V}{F_v} = \frac{\pi D^2}{4} L \frac{\rho_h}{F_{v,0} \rho_0} \quad (2)$$

En la Ecuación (2), ' ρ_h ' y ' ρ_0 ' representan la densidad en las condiciones de reacción y ambientales respectivamente, y ' $F_{v,0}$ ' representa el flujo medido en condiciones ambientales. Utilizando el ratio ρ_h / ρ_0 , $F_{v,0}$ se convierte en F_v .

Para todos los experimentos y análisis TOC se empleó agua destilada

6 Descripción de la instalación.

6.1 Descripción de la planta

Para poder obtener el ácido láctico a partir de la biomasa como se ha descrito, se ha empleado la planta de hidrólisis desarrollada por el grupo de alta presión de la Universidad de Valladolid [6]. Esta planta viene representada en la Figura 21.

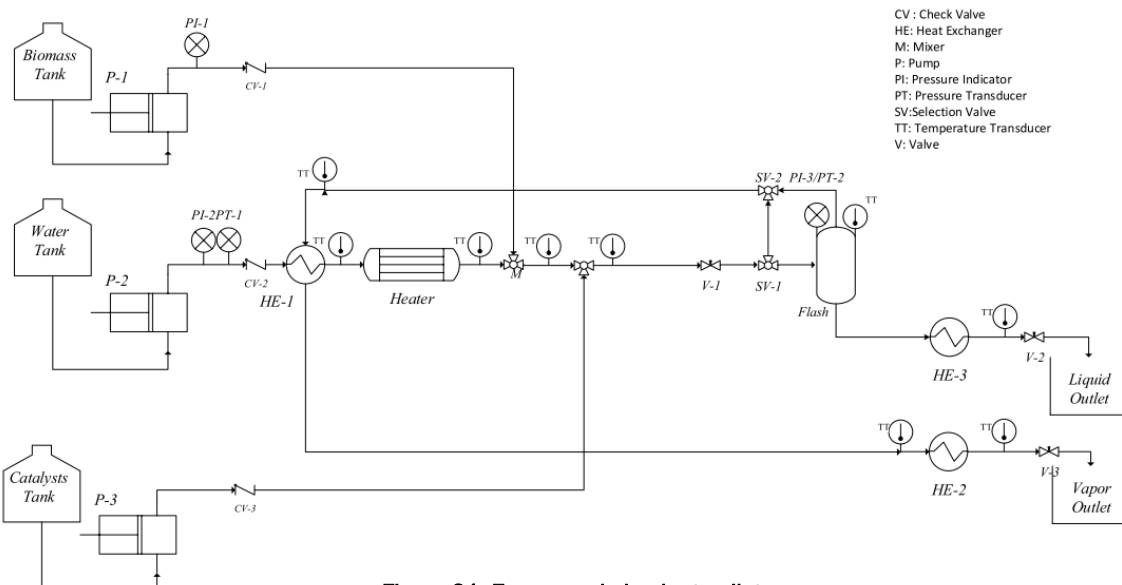


Figura 21. Esquema de la planta piloto.

La planta que se ha utilizado es una planta piloto continua, preparada para operar a temperaturas de 400 °C y presiones de hasta 30 MPa. Cuenta con tres tanques para las biomasa, el agua y el catalizador. Se ha señalado de forma genérica tanto el tanque de biomasa como el de catalizador, ya que su contenido variará en función de la experiencia que se esté realizando.

Consta de 3 bombas que proporcionan el caudal necesario para la reacción. La bomba P-1 proporciona un flujo de biomasa de 0,6 mL/s. La bomba P-2, que proporciona agua a la reacción, trabaja con un flujo de 1,2 mL/s. La bomba P-3 va a añadir el catalizador a la reacción, con un flujo de 0,2 mL/s. Se han instalado válvulas anti retorno después de las bombas para prevenir fallos en el funcionamiento. Cada uno de los tanques está conectado a una bomba, que llevan la corriente hasta el punto necesario.

El reactor tiene una longitud de 3m y un diámetro exterior de 1 pulgada, Lleva una válvula de alta temperatura Autoclave Engineers 30VRMM4812 (V-1), para despresurizar en un deposito que funciona como un Flash, al que se puede by pasear mediante la válvulas de selección SV-1 y SV-2.

El calentamiento se realiza mediante un precalentador formado por un intercambiador de calor HE-1, y un calentador eléctrico, con una potencia ajustable de hasta 10 kW. Este calentador está formado por 4 resistencias de 2500 W de potencia cada una, insertadas en un cilindro metálico. El enfriamiento se lleva a cabo con dos intercambiadores de calor, HE-2 y HE-3 formados por tubos concéntricos de cobre, en el caso de HE-2, y de Inconel © 625 para el tubo interno y acero inoxidable AISI 316 para HE-3. Por la sección interior circula la corriente a refrigerar, y por el exterior agua corriente de refrigeración. Estos intercambiadores desembocan en dos tanques de almacenamiento, uno para la corriente del vapor y otro para la corriente del líquido.

La instrumentación de la instalación cuenta con medidores de presión antes de la sección de reacción y en el Flash, y medidores de temperatura en el reactor, en el calentador eléctrico, en el flash y en la salida de las muestras. Para evitar pérdidas de calor y mantener una temperatura estable y constante a lo largo de toda la operación, todos los elementos calientes de la planta han sido aislados térmicamente utilizando lana de roca.

6.2 Descripción de la operación.

La planta, representada en la Figura 22, sigue una serie de etapas diferenciadas que se especifican a continuación.

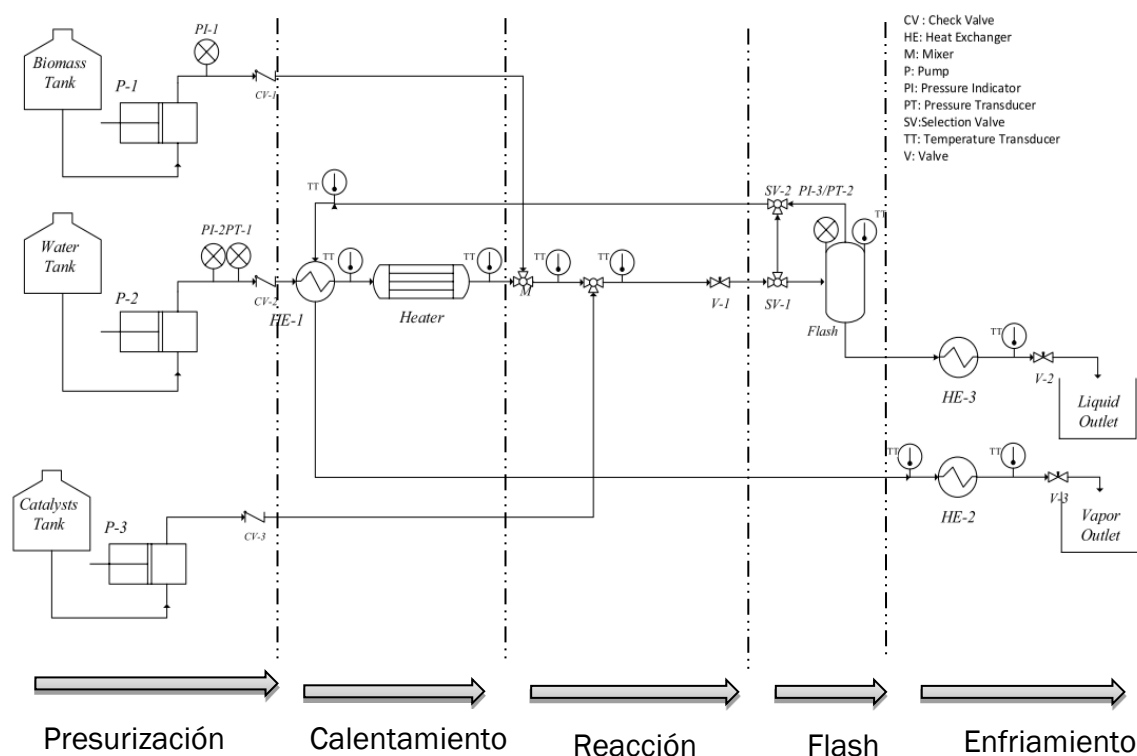


Figura 22. Etapas de la operación.

Antes de empezar a operar, y una vez que todos los componentes han sido preparados en la disolución correspondientes, es necesario **estabilizar** la planta a las condiciones de operación. Para ello, las bombas **P-1, P-2 y P-3** bombearán agua al interior de la planta, en lugar de la mezcla que les corresponde, hasta que se alcance en el reactor la presión (**25MPa**) y la temperatura (**400 °C**) necesarios para que se produzca la hidrólisis. Una vez alcanzadas estas condiciones, que han de mantenerse estables un tiempo suficiente (aprox. media hora), se volverán a bombear tanto la biomasa como el catalizador.

1. La primera etapa a considerar es la **presurización** de todos los **componentes** hasta la presión del reactor. Se bombean de forma continua las distintas suspensiones de biomasa (melaza de caña, melaza de remolacha, sacarosa e inulina) al 5 % w/w, hasta el reactor a la presión de operación y a temperatura ambiente. Se empleará una bomba de desplazamiento positivo, que incrementará la presión de la biomasa, agua y catalizador desde la presión atmosférica hasta **25 MPa**. El agua supercrítica se suministra con un flujo máximo de 5 kg/h por la bomba P-2. La concentración de biomasa a la entrada del reactores de un 1 % w/w debido a la dilución. El inicio de esta etapa forma parte de la **estabilización** de la planta, pero ha de llevarse a cabo durante toda la experimentación de forma que las condiciones de operación no varíen.
2. En segundo lugar se procederá al **calentamiento** de la corriente de agua hasta **400 °C**, con el fin de alcanzar condiciones **supercríticas**. Se empleará un calentador eléctrico para este propósito. Previo al calentador, la corriente de agua pasará por un intercambiador de calor (**HE-1**), que precalienta el agua a la vez que enfría la corriente de vapor. La finalidad de conseguir agua a esta temperatura es doble; por una parte, cuando la biomasa se pone en contacto con agua a elevada temperatura, se produce su calentamiento instantáneo, evitando rampas de calentamiento y por lo tanto reacciones indeseadas e incontroladas, y por otra, dar inicio a la reacción. El calentamiento también se lleva a cabo durante la **estabilización**, y de nuevo ha de mantenerse estable a lo largo de toda la operación.
3. Por lo tanto, la tercera etapa es el calentamiento y **reacción de la biomasa**, que ocurren simultáneamente. El agua supercrítica que se ha obtenido se mezcla con la corriente de biomasa en una **unión en T**, provocando el calentamiento instantáneo. En una unión inmediatamente posterior se introduce el catalizador, en caso de ser necesario. Introducir este catalizador cambiará la naturaleza de la reacción, provocando la ruptura de las moléculas de fructosa en su carbono α , y favoreciendo la aparición del **ácido láctico**.

La mezcla recorre el reactor de **3m**, que con los caudales fijados equivale a un tiempo de residencia aproximado de **3 segundos**, durante el cual se produce la **reacción** deseada. No se ha considerado variación del tiempo de residencia, por lo que las **variaciones** que se han considerado han sido en **concentración de catalizador**.

Como ya se ha mencionado, la reacción empieza en el momento en el que la suspensión de biomasa y el agua supercrítica se mezclan, junto con el catalizador en su caso. El **fin de la reacción** se lleva a cabo mediante **descompresión** con una válvula de alta temperatura (**V-1**).

En la Figura 23 se puede observar el perfil de temperatura que desarrolla la biomasa a lo largo de la planta. Es importante destacar que en esta Figura no aparece representada la entrada de catalizador.

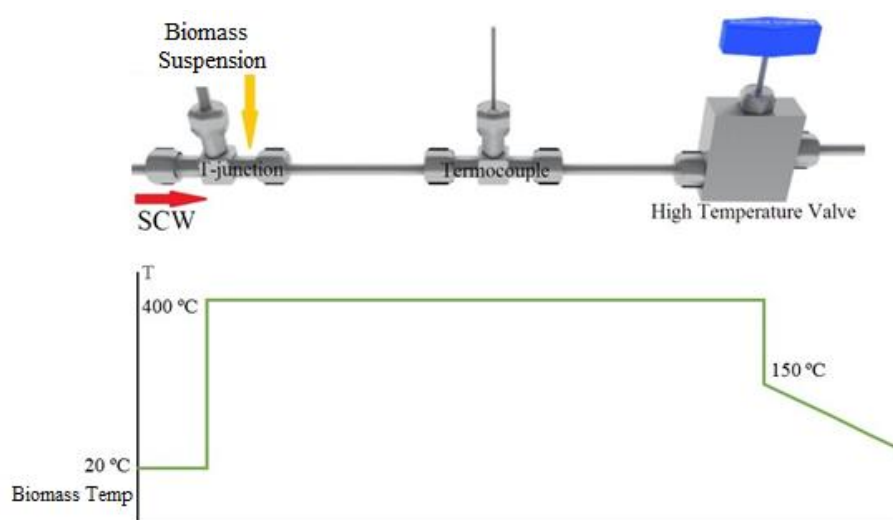


Figura 23. Perfil de temperatura.

4. La presencia de esta válvula **V-1**, que reduce la **presión** a la **atmosférica** y la temperatura a aproximadamente **150°C** casi instantáneamente es lo que ha permitido implementar la etapa **flash**, etapa muy útil para **concentrar** y **purificar** el producto final. Por la salida del vapor del flash se retirarán moléculas pequeñas, provocando que en el líquido se encuentre ácido láctico más concentrado.

Se ha considerado la opción de **trabajar con o sin flash**, por lo que se han implementado válvulas de selección que permiten en cada punto de la experimentación permitir que el flujo pase por el flash o salga directamente por la salida del vapor. En este último caso, no saldría flujo por la salida del líquido.

5. Una vez que la reacción ha concluido y se ha producido o no el paso por el flash, los productos deben **enfriarse** rápidamente para detener completamente la reacción. Parte de este enfriamiento se produjo en la etapa previa al flash, con la **descompresión** de la corriente en la válvula **V-1**. Es necesario ahora disminuir la temperatura de los **productos** hasta la del **ambiente**. Se emplean para ello intercambiadores de calor. A pesar de que se ha denominado a una de las salidas “salida de vapor”, la corriente que la atraviesa está en estado líquido; el nombre tan solo tiene el propósito de diferenciar ambas corrientes. Esta disminución de temperatura también viene reflejada en la ilustración 16.

Las experiencias llevadas a cabo se han dividido en tres etapas, con el fin de analizar el efecto individual del catalizador y el flash sobre el producto final. Las etapas que se han considerado son:

- a) Reacción de la biomasa y el agua supercrítica sin presencia de catalizador con el fin de observar los productos obtenidos.
- b) Empleo de catalizador para generar ácido láctico. Esta etapa determina la cantidad de ácido láctico que se produce, en función de la concentración y naturaleza del catalizador empleado.
- c) Uso del flash para separar los subproductos ligeros. Se aumenta la concentración de ácido láctico en la corriente líquida y se purifica dicha corriente. En este punto, y al contrario que en las etapas anteriores, se obtienen dos corrientes de salida, que habrán de ser analizadas por separado, identificándose como CV la corriente del vapor, y como CL la corriente del líquido.

Previo al inicio de la toma de muestras de cada una de estas etapas, será necesario esperar a una nueva **estabilización** del sistema, ya que la introducción de nuevos elementos puede modificar las condiciones de operación.

Se ha observado que el método más común para calentar la corriente de biomasa es la mezcla con agua supercrítica, sin embargo, se ha utilizado una técnica reciente para detener la reacción; la descompresión súbita de la corriente [\[6, 22, 27\]](#). De esta forma, se alcanza la temperatura de 150 °C más rápido, evitando la dilución de los productos, y permitiendo implementar una etapa flash. Esta característica se considera importante, ya que no solo se está evitando la dilución, sino que de hecho se está aumentando la concentración, como ya se ha mencionado; es decir, logrando el efecto contrario al empleo de otras técnicas de refrigeración.

Aumentar la concentración de los productos en la salida de la planta favorecerá las etapas posteriores de separación y purificación que han de llevarse a cabo para obtener los productos finales. De igual manera, la reducción en el contenido de agua facilitará el transporte del producto para posibles aplicaciones industriales posteriores.

7 Resultados y discusión.

Se ha analizado la influencia de los distintos tipos de biomasa y la concentración de los catalizadores sobre la producción del ácido láctico a las condiciones óptimas consideradas en trabajos anteriores (400 °C y 25 MPa) [6, 22]. Para todos los casos se han considerado 3 etapas: reacción sin catalizador (etapa A), reacción con catalizador (etapa B) y paso por el flash (etapa C). En todos los casos se trabajó con un 5 % w/w de biomasa, encontrándose que la concentración de la biomasa a la entrada del reactor es de un 1% en w/w tras la dilución.

Para hallar unas condiciones óptimas, se ha empleado la sacarosa como medio de referencia. Con ella se han realizado experimentos con distintas concentraciones de ambos catalizadores: hidróxido de sodio e hidróxido de calcio. Con el resto de biomásas se han realizado pruebas con una disolución al 5% de hidróxido de sodio.

Para que la comparativa entre experimentos sea más visual, se ha escogido representar los rendimientos de cada experiencia a partir de los datos tabulados (ver anexos). En las Figuras 26, 28, 33, 35 y 37 aparecen representados el rendimiento de cada componente para cada etapa, con el fin de observar la evolución de la producción del ácido láctico en función del cambio en las condiciones de operación. Estos datos de rendimiento se pueden encontrar en los [anexos](#), en las tablas 10, 12, 14, 16 y 18. En las Figuras 27, 29, 34, 36 y 38 se pueden ver muestras de cada una de estas etapas, con el fin de proporcionar un concepto más visual del producto de la operación. Las Figuras 30, 31 y 32 representan los límites de dicha operación.

El contenido en carbono (análisis TOC) y la composición del producto (análisis HPLC) de cada experimento han sido determinados para cada una de las tres etapas, y por duplicado para la última etapa, correspondiendo cada uno de ellos al vapor (V) y al líquido (L).

Los resultados del HPLC para cada componente se convirtieron en concentraciones en base de carbono ('C_s') multiplicando cada valor por su factor de carbono (ver tabla 8 en [anexos](#)). Una vez realizada la transformación, se ha obtenido el rendimiento de cada componente con la Ecuación 1.

En los [anexos](#) se pueden encontrar los valores obtenidos con el HPLC y los valores del análisis TOC para cada una de las experiencias, recogidos en las tablas 9, 11, 13, 15 y 17.

Se analiza a continuación cada una de las biomásas, con el fin de prever que subproductos se van a encontrar al realizar los análisis de cada experimento, en función de las rutas de reacción:

Sacarosa.

La sacarosa está formada por fructosa y glucosa a partes iguales. La glucosa pasará a glicolaldehído, y la fructosa a gliceraldehído. Para que este gliceraldehído se transforme a piruvaldehído, paso previo al ácido láctico, es necesario un medio básico para que ocurra la deshidratación, por lo que, sin presencia de catalizador, la cantidad de ácido láctico que puede aparecer en la etapa a) es mínima. Por lo tanto, en la etapa a), el producto mayoritario debería ser una mezcla de glicolaldehído y gliceraldehído.

Al añadir catalizador, la etapa b), se espera que ocurra lo contrario; se ve favorecida la transformación a ácido láctico, además de la transformación de la glucosa a fructosa (y viceversa), por lo que el producto mayoritario será el ácido láctico.

Melazas.

Ambos tipos de melazas tienen composiciones similares, se pueden encontrar en ellas hidratos de carbono, calcio, magnesio, potasio y sodio. La concentración detallada de las melazas viene incluida en el [anexo](#) correspondiente. Es esta presencia de sodio la que va a determinar que la primera etapa sea distinta para este tipo de biomasa. La presencia de sodio aumenta la basicidad de la solución; cabría esperar encontrar más ácido láctico que en el caso de la sacarosa en la etapa a).

La etapa b), la adición del catalizador, va a favorecer de nuevo la producción de ácido láctico.

Inulina.

La molécula de inulina está compuesta casi exclusivamente por fructosa, con poca presencia de glucosa, en una relación de 19 moléculas de fructosa por cada molécula de glucosa. Es por lo tanto predecible que no se encontrará casi presencia de glicolaldehído, sino que la mayor parte del producto en la etapa a) estará compuesto por gliceraldehído y piruvaldehído.

De nuevo en la etapa b), la presencia del catalizador garantiza la aparición de ácido láctico en la corriente de producto.

7.1 Experimentos con sacarosa.

7.1.1 Hidróxido de sodio.

Se realizaron experimentos con concentraciones de hidróxido de sodio del 2,5 %, 5 % y 7,5 % w/w, con el fin de comparar resultados.

NaOH al 2,5% w/w.

En la Figura 26 se han representado los datos de la tabla 10 (ver [anexos](#)).

Se puede observar que al introducir el catalizador, la reacción que da lugar al glicolaldehído en la parte A da paso a la reacción que va a originar el ácido láctico, pero el rendimiento es bajo en comparación con el obtenido para un subproducto como el ácido levulínico. Como se ha mencionado al describir la ruta de reacción (Figura 24), en ausencia de catalizador (parte A), la glucosa de la sacarosa pasará a glicolaldehído, pero al añadir el hidróxido se favorece la formación del ácido láctico mediante la hidrólisis de la fructosa a gliceraldehído y piruvaldehído, y la transformación de este piruvaldehído a ácido láctico (Figura 25).

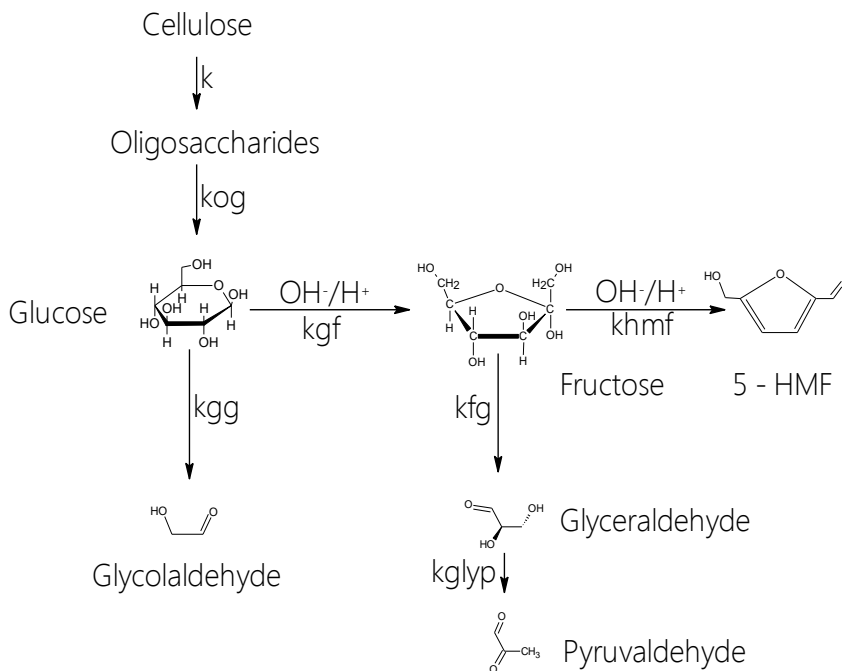


Figura 24. Hidrólisis de la fructosa.



Figura 25. Paso de piruvaldehído a ácido láctico.

Entre la etapa B y la CL, el rendimiento del ácido láctico aumenta, debido a la concentración que provoca el flash, siendo el ácido láctico el producto mayoritario. Por la salida CV salen los productos de bajo peso molecular.

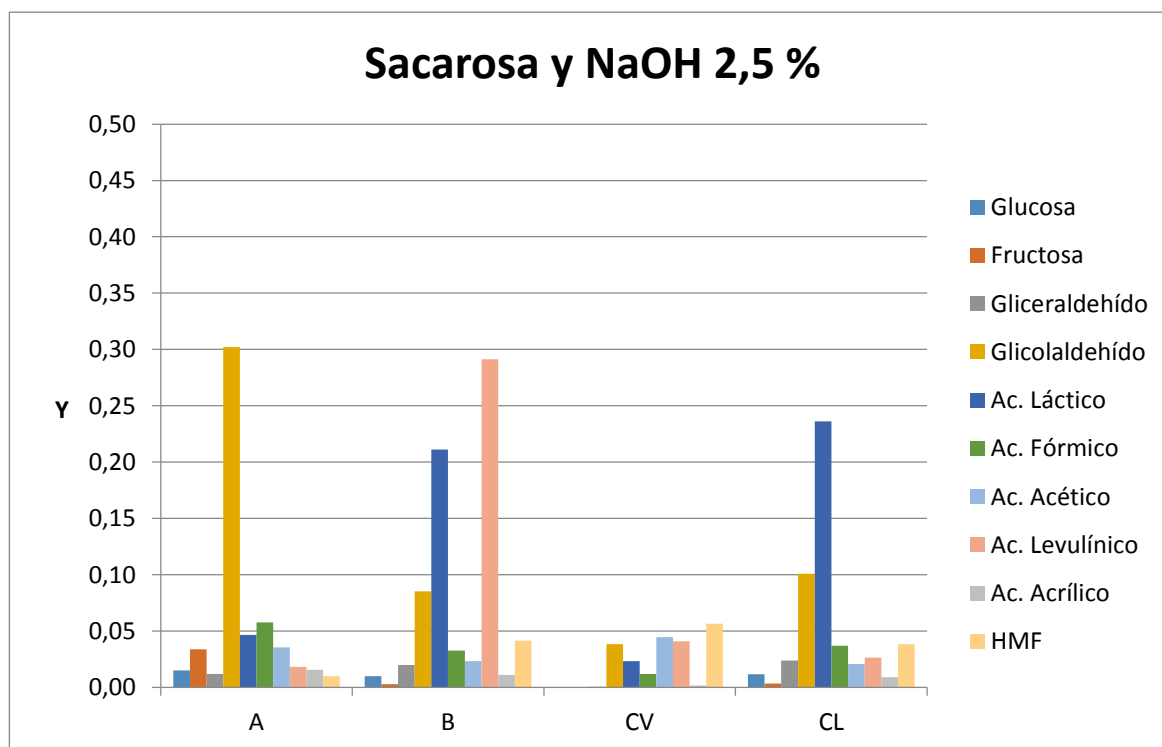


Figura 26. Sacarosa y NaOH 2,5% w/w

En la Figura 27 se observa el resultado de la operación.

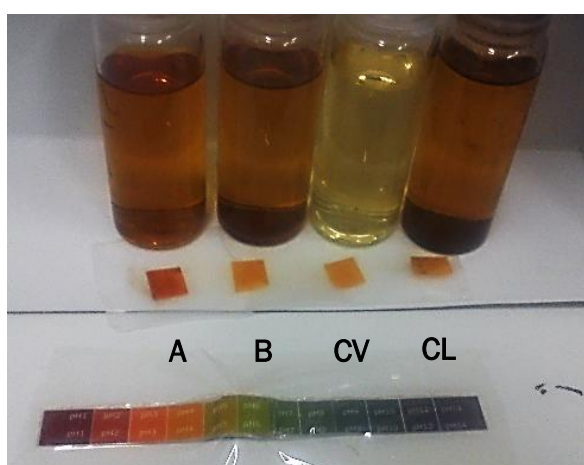


Figura 27. Muestras de sacarosa y NaOH 2,5% w/w

El pH de los productos toma valores entre 3 y 4, demasiado bajos considerando que la reacción se va a ver favorecida por un pH básico.

Se puede apreciar una diferencia de color importante entre las etapas, además de la diferencia de pH. La diferencia de color entre la etapa CV y CL se puede justificar de acuerdo a su composición, ya que en la corriente CL se encuentran los productos de mayor peso molecular.

Esta tendencia se va a observar en todas las experiencias, por lo que esta explicación será aplicable en cada una de ellas.

NaOH al 5% w/w.

Los datos de la tabla 12 (ver [anexos](#)) se encuentran representados en la Figura 28.

La etapa A es similar a la obtenida en el experimento anterior; es una etapa independiente del catalizador, y por lo tanto se espera que para una misma biomasa no se produzcan cambios sustanciales.

Es en las siguientes etapas en las que se aprecia una mejora importante al aumentar la concentración de hidróxido sódico, ya que como se puede observar, el rendimiento de ácido láctico en la etapa B se consigue aumentar en más de un 10 %, pasando del 21 % con hidróxido sódico al 2,5 % w/w al 33 % en este caso.

En la etapa CL se observa el mayor rendimiento del ácido láctico, alcanzando un valor de un 38 %, gracias a la purificación y concentración llevada a cabo en la etapa flash.

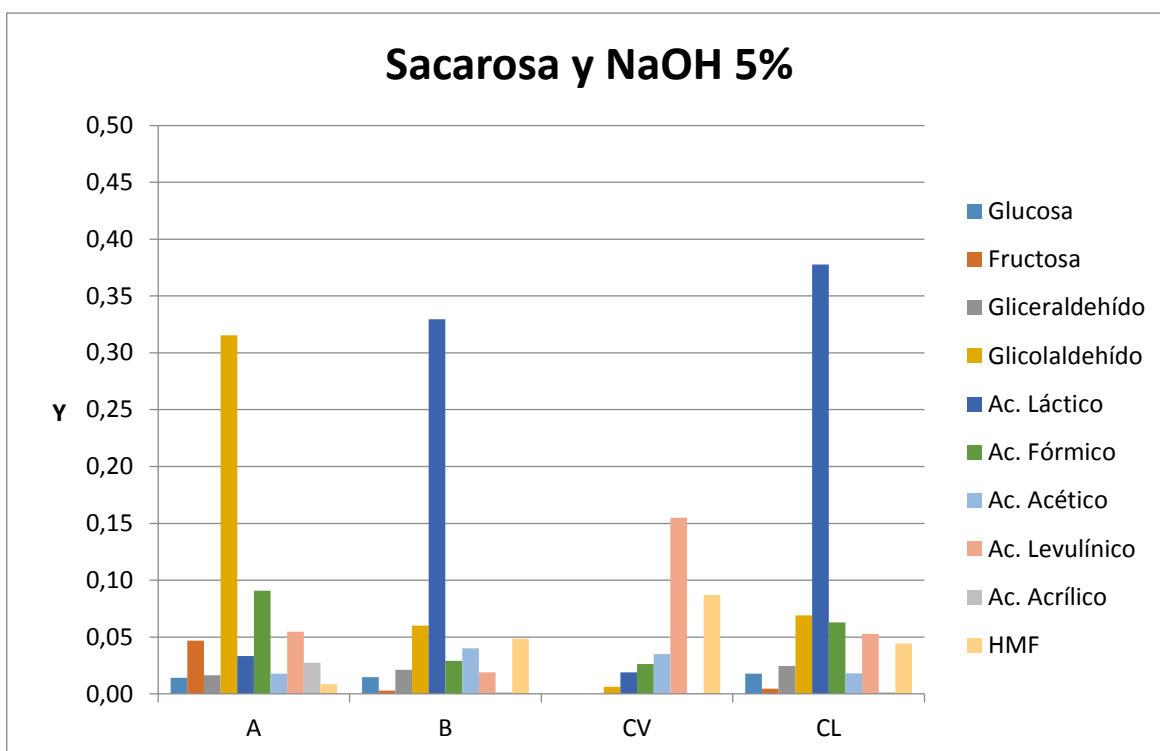


Figura 28. Sacarosa y NaOH 5% w/w

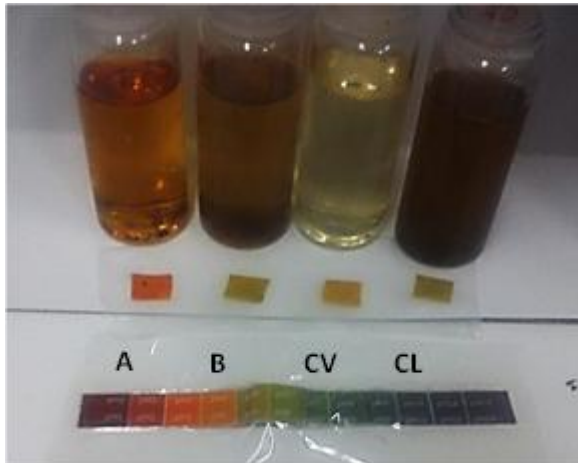


Figura 29. Muestra de sacarosa y NaOH 5% w/w

En la Figura 29 se puede ver cómo, tras introducir el catalizador, el medio aumenta su basicidad. El pH de las experiencias B y C tiene valores cercanos a 5, un valor más básico que el obtenido para una concentración de NaOH del 2,5% w/w, algo lógico, ya que se está aumentando la concentración del catalizador básico, que favorece la transformación de glucosa en fructosa, aumentando así la producción de ácido láctico.

NaOH al 7,5 % w/w.

Cuando se incorporó a la reacción la disolución de NaOH al 7,5 % w/w, se obtuvo un producto negruzco, con partículas de carbonilla suspendidas. El pH de esta corriente era de 14, demasiado básico como para ser una reacción viable. En la Figura 30 se ve la diferencia de color y pH entre los productos al cambiar del catalizador al 5% w/w al 7,5% w/w. En el caso del NaOH al 5%, el pH toma valores de 6, con un producto de color claro, mientras que con NaOH al 7,5%, el pH es mucho más básico, con el color negro ya descrito. En definitiva, no se ha podido operar con estas condiciones.

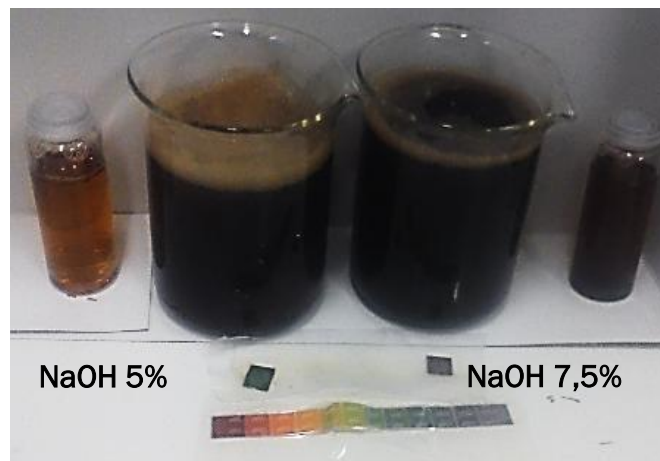


Figura 30. Comparativa entre NaOH 5% y 7,5%

1.1.1 Hidróxido de calcio.

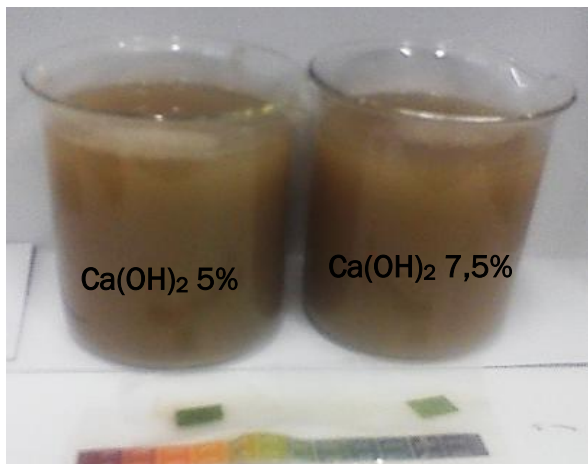


Figura 31. Hidróxido de calcio.

El empleo de hidróxido de calcio como catalizador no ha resultado viable en la planta utilizada. Se emplearon dos concentraciones, 5% y 7,5% w/w, pero en ambos casos el producto a la salida era un líquido turbio blanquecino con partículas en suspensión, como se observa en la Figura 31.

Tras dejar un tiempo las muestras obtenidas, depositó al fondo un sólido blanco, tal y como muestra la Figura 32. Este hecho tiene su explicación en la baja solubilidad del hidróxido de calcio en agua, cuyo valor es de aproximadamente de 0,2%, como se observó en el [apartado 5.2](#). Concentraciones mayores al 0,2 % w/w darán lugar a suspensiones del sólido cuya disolución será incompleta



Figura 32. Sólido depositado.

No se realizaron más pruebas con este catalizador.

Una vez determinado que la concentración que mejores resultados produjo fue 5% w/w de hidróxido de sodio como catalizador, se procedió a comparar los resultados de la sacarosa con el resto de biomásas.

7.2 Experimentos con melaza.

Se consideraron dos tipos de melaza: melaza de caña y melaza de remolacha. Los datos correspondientes a su rendimiento se encuentran en las tablas 14 y 16 (ver [anexos](#)), y en forma de gráfica en las Figuras 33 y 35 respectivamente.

7.2.1 Melaza de caña.

La melaza es una biomasa de composición compleja. Entre sus componentes se encuentra el sodio, motivo por el cual en la etapa A se aprecia un rendimiento mayor de ácido láctico que el que se encontraba en la sacarosa, bastante pequeño. En las etapas B y CL también se aprecia mayor rendimiento de ácido láctico, ya que la presencia de sodio en la propia biomasa propicia un medio más básico y por tanto favorece la formación de ácido láctico desde la primera etapa.

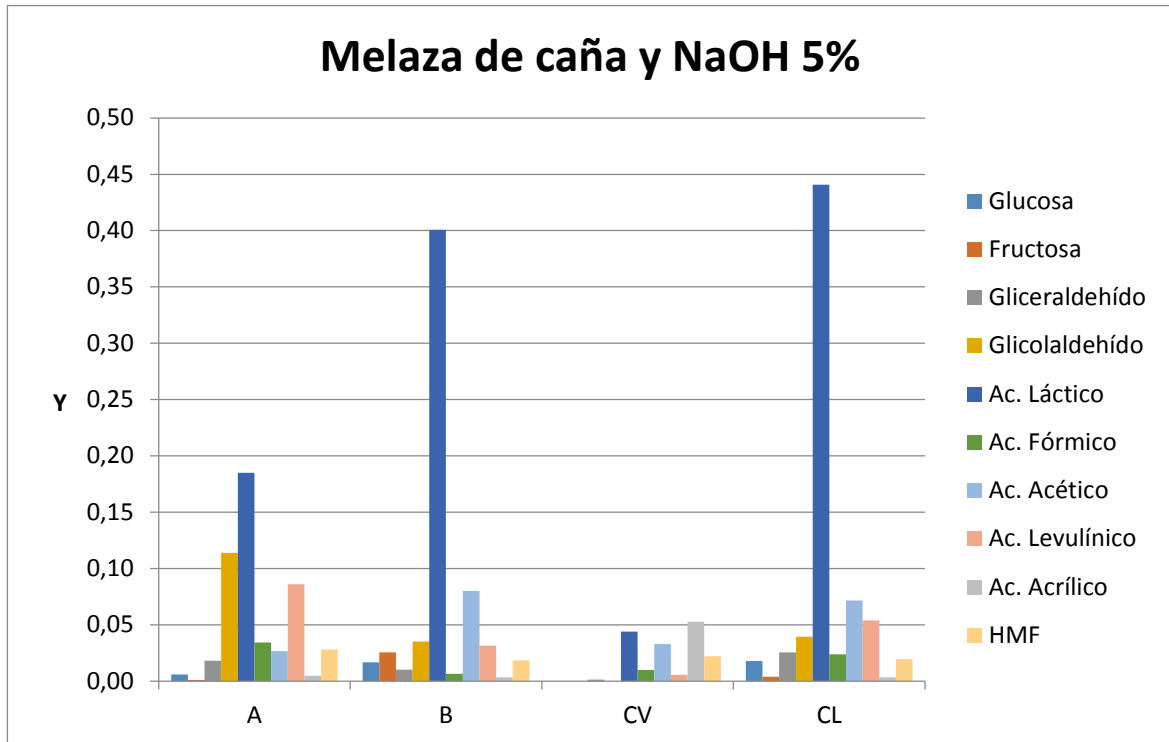


Figura 33. Melaza de caña y NaOH 5% w/w

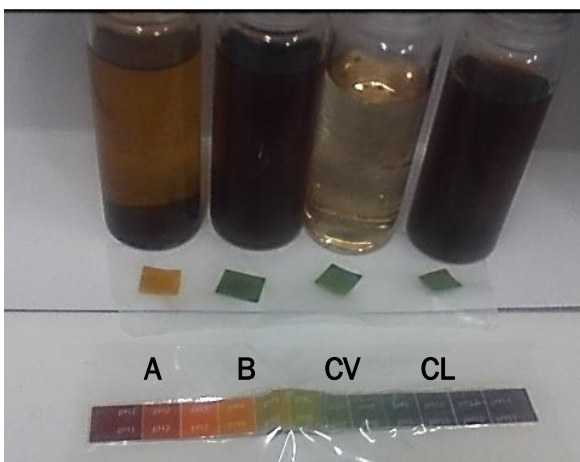


Figura 34. Muestra de melaza de caña y NaOH 5% w/w

El color de la muestra es más oscuro, y el pH es ligeramente más básico, con valores superiores al 6 en las etapas posteriores a la adición del catalizador, tal y como se observa en la Figura 34.

7.2.2 Melaza de remolacha.

Se observa la misma tendencia que para la melaza de caña, con mayor rendimiento de ácido láctico en cada una de las etapas, tomando valores muy similares.

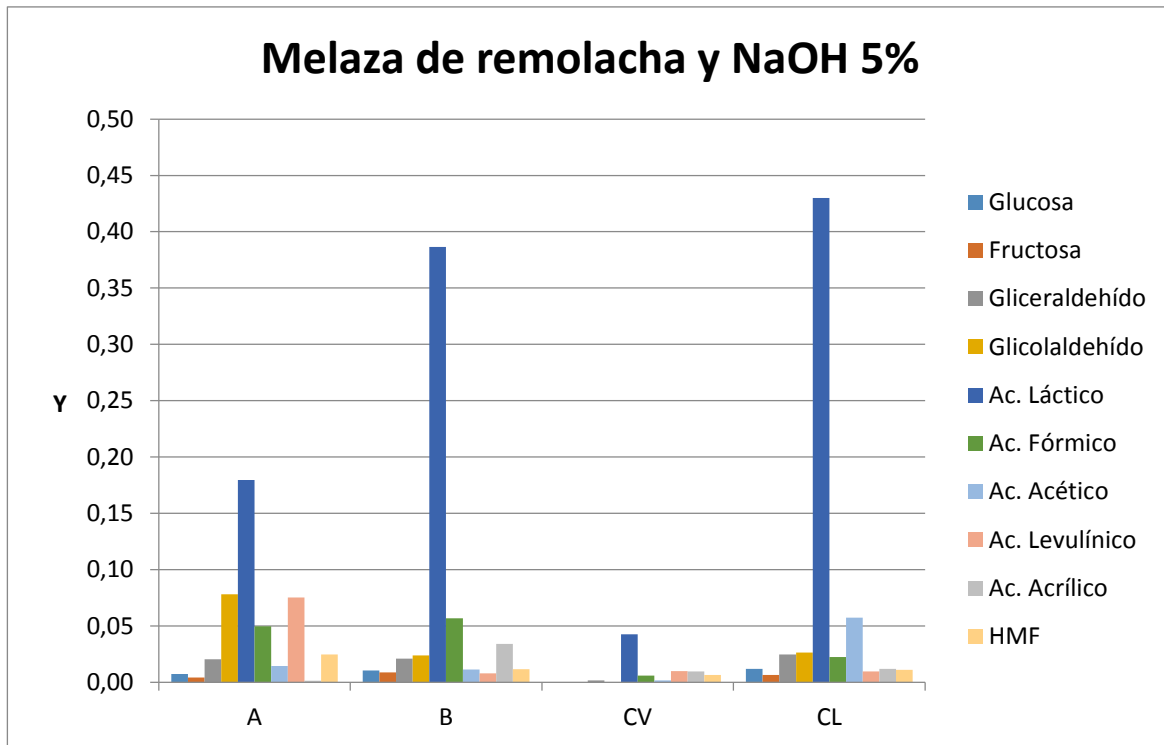


Figura 35. Melaza de remolacha y NaOH 5% w/w

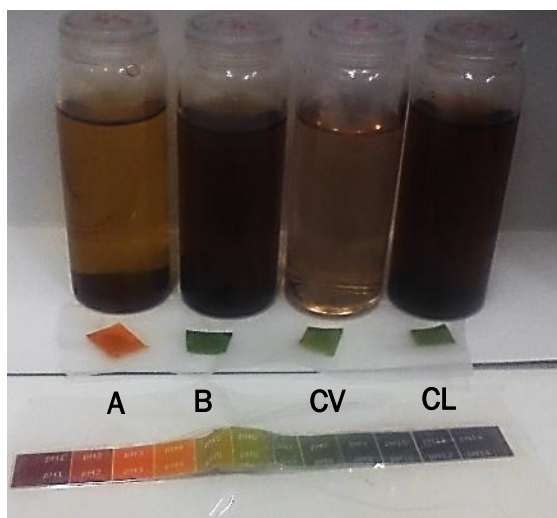


Figura 36. Muestras de melaza de remolacha y NaOH 5% w/w

Los productos son también más oscuros, con un pH similar a la melaza de caña, en torno a 6.

Ambos tipos de melaza actúan de forma similar ante las mismas condiciones de operación.

7.3 Inulina.

En el caso de la inulina, no se espera encontrar glicolaldehído en la etapa A, ya que la proporción de glucosa-fructosa es demasiado baja (1:19). En las [rutas de reacción](#) mostradas puede verse como la fructosa da lugar a piruvaldehído, mientras que la glucosa deriva en glicolaldehído. Al ser la fructosa el componente mayoritario, se considera que el producto derivado de esta reacción es piruvaldehído, no el glicolaldehído como en casos anteriores.

La inulina presenta un rendimiento ligeramente superior de láctico comparado con la sacarosa, como se observa en la Figura 37, pero inferior que el encontrado en las melazas para la misma concentración del catalizador.

La diferencia con respecto a la sacarosa es que la inulina posee una mayor proporción de fructosa, que será fácilmente convertida en ácido láctico, mientras que en la sacarosa la proporción de glucosa es elevada, y esta glucosa debe pasar primero a fructosa y luego a ácido láctico, por lo que es lógico que en la sacarosa el rendimiento de ácido láctico sea menor. En comparación con las melazas, la inulina no posee sodio en su estructura, lo que implica que desde el principio el medio de reacción será menos básico, por lo que la producción de ácido láctico se ve menos favorecida que para el caso de las melazas.

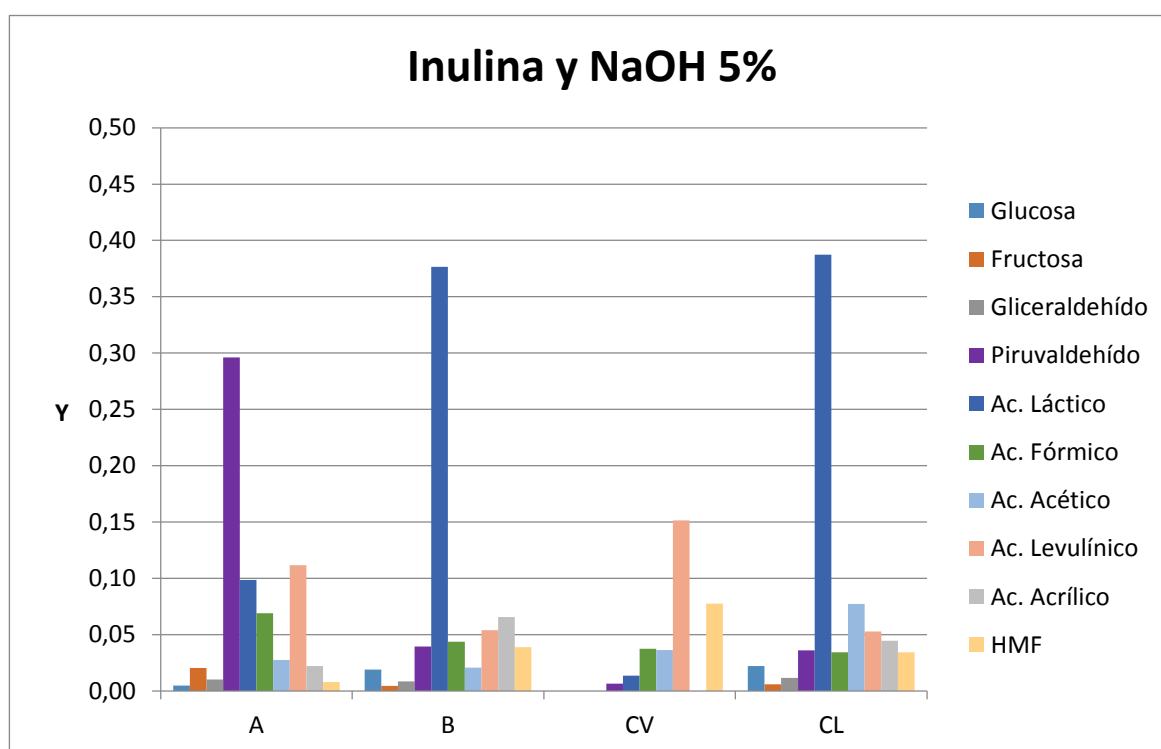


Figura 37. Inulina y NaOH 5% w/w

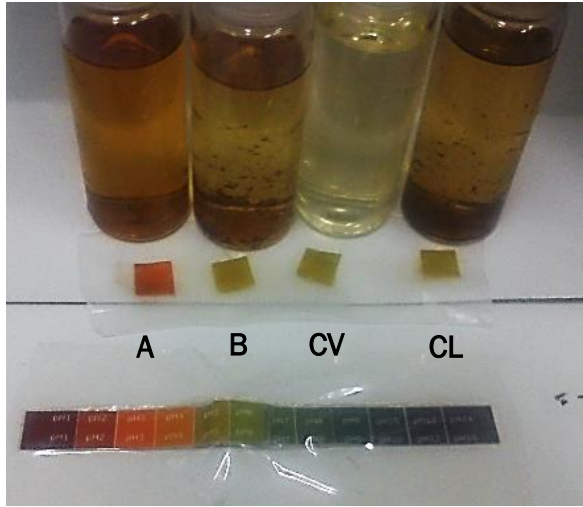


Figura 38. Muestra de inulina y NaOH 5% w/w

El color de los productos es más claro que el de las melazas y el de la sacarosa, con un pH en la etapa posterior a la adición del catalizador superior a 5, tal y como se observa en la Figura 38.

8 Conclusiones.

La finalidad de este trabajo era estudiar la producción de ácido láctico a partir de biomásas de origen vegetal. Para ello se ha realizado un estudio experimental en una planta piloto que opera en continuo a una presión de 400°C y 25MPa, con un tiempo de residencia de 3 segundos. Se ha operado con sacarosa como compuesto representativo de biomásas vegetales con glucosa y fructosa, e inulina como compuesto representativo de biomásas con fructosa. Como biomásas se ha estudiado la melaza de caña de azúcar y de remolacha azucarera. Como catalizadores se han utilizado el hidróxido sódico y el hidróxido cálcico. Del estudio realizado se pueden extraer las siguientes conclusiones.

1. La planta piloto es robusta y versátil y ha permitido realizar la experimentación programada. Se han realizado una serie de mejoras en la planta para poder obtener los resultados deseados: se ha introducido la bomba P-3, que proporciona el flujo de catalizador necesario para modificar el medio e reacción, y se ha habilitado un depósito con la función de Flash, que permite concentrar y purificar los productos.
2. El hidróxido de calcio no se puede utilizar como catalizador en las condiciones de operación, su baja solubilidad en el agua provoca que precipite en el depósito de alimentación.
3. En las condiciones de operación, la concentración más adecuada de hidróxido de sodio ha sido 5%. Una concentración inferior, de un 2,5% w/w proporcionaba un rendimiento inferior en la etapa de purificación, es decir, en la corriente de líquido a la salida del flash. En concreto, el rendimiento del ácido láctico aumentaba en un 14%, hasta un valor de un 38%. Trabajando con una concentración superior, de un 7,5%, se encontró que la basicidad era tan elevada que tenía riesgo de estropear la planta.
4. La operación con inulina produjo un rendimiento en la etapa de purificación de un 39%, con un 5% de NaOH. Es superior al obtenido con la sacarosa debido a que su composición es prácticamente solo fructosa. Debido a esta composición, no se ha considerado que se obtenga glicolaldehído entre sus productos; en su lugar, se obtiene piruvaldehído.
5. La operación con melaza de caña de azúcar produjo un rendimiento de un 44% en la etapa de purificación, debido a que este tipo de melaza contiene sodio, que proporciona una basicidad adicional. De la misma forma, la operación con melaza de caña de azúcar consiguió un rendimiento de un 43%, debido a que, aunque no se encontró presencia de sodio en su composición, la propia melaza tiene una basicidad elevada. Estos resultados permiten comprobar que ambas melazas tienen un comportamiento similar ante las mismas condiciones de operación.

6. Como era de esperar, la etapa flash permite concentrar el ácido láctico hasta valores cercanos a un 44% al conseguirse eliminar parte del agua como vapor, y productos ligeros de la corriente final. Antes de esta etapa flash, los valores de rendimiento que se consiguen oscilan entre un 33 y un 40%.

Se puede concluir que la planta piloto utilizada en este trabajo permite obtener ácido láctico a partir de todas las biomásas seleccionadas: sacarosa, melaza de caña, melaza de remolacha e inulina, con rendimientos próximos al 50% empleando como catalizador hidróxido de sodio al 5% w/w y concentrando posteriormente el producto en un flash.

Cabe resaltar que, en futuros experimentos, sería necesario acotar cual es la concentración óptima de catalizador para cada tipo de biomasa, teniendo en cuenta sus características individuales de pH y composición.

9 Bibliografía.

- [1] <http://www.miliarium.com/Bibliografia/Monografias/Energia/EnergiasRenovables/Biomasa/Welcome.asp> visitado por última vez 21 de agosto de 2014
- [2] Donald L. Klass. Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals, 1998, 2-88, 91-104, 137-157
- [3] <http://www.unionporlabiomasa.org/> visitado por última vez 21 de agosto de 2014.
- [4] Arai, K., Smith, R., & Aida, T. (2009). Review: Decentralized chemical processes with supercritical fluid technology for sustainable society. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47, 628-636.
- [5] Cocero M J, Cantero D, Bermejo MD, García-Serna J. (2012) Retos medioambientales de la industria alimentaria. Nuevas tendencias en el diseño de procesos para aprovechamiento de residuos alimentarios dirigidos a conseguir una sociedad sostenible. Fundación Tomás Pascual, 89-102.
- [6] Cantero, D., Bermejo, M., & Cocero, M. (2013). High glucose selectivity in pressurized water hydrolysis of cellulose using ultra-fast reactors. *Bioresource Technology*, 135, 697-703.
- [7] Brunner, G. Hydrothermal and Supercritical Water Processes, 2014 Elsevier, 285-310.
- [8] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/Fluka/69785?lang=es®ion=ES> visitado por última vez 21 de agosto de 2014
- [9] <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso0809/pla/Pag%20web/acido%20polilactico.html> visitado por última vez 21 de agosto de 2014.
- [10] <http://www.monografias.com/trabajos66/acido-polilactico/acido-polilactico2.shtm> visitado por última vez 21 de agosto de 2014
- [11] King J.W., Srinivas K., Multiple unit processing using sub- and supercritical fluids, *Journal of Supercritical Fluids* 47 (2009) 598-610.
- [12] Bobleter O., Hydrothermal degradation of polymers derived from plants, *Progress in polymer science*, 19 (1994) 797-841.

[13] Hill C.A.S., Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes, 2006.

[14] Brunner, G., Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes, *The Journal of Supercritical Fluids*, 47 (2009) 373-381.

[15] Minowa T., Zhen F., Ogi T., Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst, *The Journal of Supercritical Fluids*, 13 (1998) 253-259.

[16] Zhao Y., Lu W.-J., Wang H.-T., Supercritical hydrolysis of cellulose for oligosaccharide production in combined technology, *Chemical Engineering Journal*, 150 (2009) 411-417.

[17] Y. Yu, H. Wu, Understanding the Primary Liquid Products of Cellulose Hydrolysis in Hot-Compressed Water at Various Reaction Temperatures, *Energy & Fuels*, 24 (2010) 1963-1971.

[18] Yu Y., Wu H., Characteristics and precipitation of glucose oligomers in the fresh liquid products obtained from the hydrolysis of cellulose in hot-compressed water, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 10682-10690.

[19] Abdullah R., Ueda K., Saka S., Decomposition behaviors of various crystalline celluloses as treated by semi-flow hot-compressed water, *Cellulose*, 20 (2013) 2321-2333.

[20] Peterson A.A., Vogel F., Lachance R.P., Fröling M., Michael J. Antal, Jr., Tester J.W., Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies, *Energy & Environmental Science*, 1 (2008) 32-65.

[21] Sasaki M., Adschiri T., Arai K., Kinetics of cellulose conversion at 25 MPa in sub- and supercritical water, *AIChE Journal*, 50 (2004) 192-202.

[22] Cantero, D., Bermejo, M., & Cocero, M. (2013). Kinetic analysis of cellulose depolymerization reactions in near critical water. *Journal of Supercritical Fluids*, 75, 48-57.

[23] Sasaki M., Goto K., Tajima K., Adschiri T., Arai K., Rapid and selective retro-aldol condensation of glucose to glycolaldehyde in supercritical water, *Green Chem.*, 4 (2002) 285-287.

[24] Assary R.S., Kim T., Low J.J., Greeley J., Curtiss L.A., Glucose and fructose to platform chemicals: understanding the thermodynamic landscapes of acid-catalysed reactions using high-level ab initio methods, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 16603-16611.

[25] Kabyemela B.M., Adschiri T., Malaluan R., Arai K., Degradation Kinetics of Dihydroxyacetone and Glyceraldehyde in Subcritical and Supercritical Water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1997) 2025-2030.

[26] Aida T.M., Ikarashi A., Saito Y., Watanabe M., Smith Jr R.L., Arai K., Dehydration of lactic acid to acrylic acid in high temperature water at high pressures, *The Journal of Supercritical Fluids*, 50 (2009) 257-264.

[27] Aida, T.M., Tajima, K., Watanabe, M., Saito, Y., Kuroda, K. & Nonaka T. (2007) Reactions of D-fructose in water at temperatures up to 400 °C and pressures up to 100 MPa. *Journal of Supercritical Fluids*, 42, 110-9.

[28] Kabyemela, B.M., Adschiri, T., Malaluan, R., and Arai, K., Degradation Kinetics of Dihydroxyacetone and Glyceraldehyde in Subcritical and Supercritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997. 36(6): p. 2025-2030.

[29] Kabyemela, B.M., Adschiri, T., Malaluan, R.M., and Arai, K., Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999. 38(8): p. 2888-2895.

[30] Kabyemela, B.M., Takigawa, M., Adschiri, T., Malaluan, R.M., and Arai, K., Mechanism and Kinetics of Cellobiose Decomposition in Sub- and Supercritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998. 37(2): p. 357-361.

[31] Aida, T.M., Sato, Y., Watanabe, M., Tajima, K., Nonaka, T., Hattori, H., and Arai, K., Dehydration of D-glucose in high temperature water at pressures up to 80 MPa. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2007. 40(3): p. 381-388.

[32] Kabyemela, B.M., Adschiri, T., Malaluan, R.M., Arai, K., and Ohzeki, H., Rapid and Selective Conversion of Glucose to Erythrose in Supercritical Water. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 1997. 36(12): p. 5063-5067.

[33] Cantero, D.A., Álvarez, A., Bermejo, M.D., and Cocero, M.J., Transformation of glucose in high added value compounds in a hydrothermal reaction media. III Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids, 2013.

[34] Xu, K. and Xu, P., Efficient production of L-lactic acid using co-feeding strategy based on cane molasses/glucose carbon sources. *Bioresource Technology*, 2014. 153: p. 2329.

[35] van Putten, R.-J., van der Waal, J.C., de Jong, E., Rasrendra, C.B., Heeres, H.J., and de Vries, J.G., Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. *Chemical Reviews*, 2013. 113(3): p. 1499-1597.

[36] Akiya, N. and Savage, P.E., Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature Water. *Chemical Reviews*, 2002. 102(8): p. 2725-2750.

[37] Kruse, A. and Gawlik, A., Biomass Conversion in Water at 330–410 °C and 30–50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002. 42(2): p. 267-279.

[38] Kruse, A. and Dinjus, E., Hot compressed water as reaction medium and reactant: 2. Degradation reactions. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2007. 41(3): p. 361-379.

[39] Rajakylä E., Paloposki M., Determination of sugars (and betaine) in molasses by high-performance liquid chromatography: Comparison of the results with those obtained by the classical lane-eynon method. *Journal of Chromatography A*. Volume 282, December 1983, 595-602

[40] <http://sweetsurprise.com/> visitado por última vez 21 de agosto de 2014

[41] O'Brien-Nabors L., *Alternative Sweeteners*, Third Edition, Revised and Expanded, 2001, Marcel Dekker, Inc. 391-412

[42] Frayne R. F., Direct Analysis of the Major Organic Components in Grape Must and Wine Using High Performance Liquid Chromatography. *Am. J. Enol. Vitic.* 1986 37: 281-287

[43] Madrigal L., Sangronis E., La inulina y derivados como ingredientes claves en alimentos funcionales. *ALAN* [online]. 2007, vol.57, n.4 pp. 387-396.

[44] Yan X., Jin F., Tohji K., Moriya T., Enomoto H., (2007) Production of lactic acid from glucose by alkaline hydrothermal reaction, *Journal of Materials Science*, 42 (2007) 9995-9999.

[45] <http://www.quiminet.com/articulos/las-propiedades-del-hidroxido-de-sodio-2788210.htm> visitado por última vez 22 de agosto de 2014.

[46] <http://www.quiminet.com/productos/hidroxido-de-calcio-52034325/propiedades-fisicas.htm> visitado por última vez 22 de agosto de 2014.

10 Anexos.

10.1 Tablas de datos.

Compuesto	Factor Carbono
<i>Glucosa</i>	0,39964476
<i>Fructosa</i>	0,39964476
<i>Gliceraldehído</i>	0,39964476
<i>Glicolaldehído</i>	0,39965363
<i>Ác. Láctico</i>	0,39964476
<i>Ác. Fórmico</i>	0,26072571
<i>Ác. Acético</i>	0,39966694
<i>Ác. Levulínico</i>	0,51675136
<i>Ác. Acrílico</i>	0,49958368
<i>HMF</i>	0,57093014

Tabla 7. Factor de Carbono.

	A	B	CV	CL
<i>TOC (ppm)</i>	6013	5555,47555	2955,70116	6625,74115
<i>HPLC (ppm)</i>				
<i>Glucosa</i>	237	136	-	190
<i>Fructosa</i>	533	40	-	55
<i>Gliceraldehído</i>	183	274	4	392
<i>Glicolaldehído</i>	4599	1183	281	1670
<i>Ác. Láctico</i>	671	2931	171	3934
<i>Ác. Fórmico</i>	1426	689	133	938
<i>Ác. Acético</i>	529	319	327	343
<i>Ác. Levulínico</i>	273	4039	233	339
<i>Ác. Acrílico</i>	186	120	9	119
<i>HMF</i>	102	404	293	443

Tabla 8. Resultados de TOC y HPLC para sacarosa y NaOH 2,5% w/w

Rendimiento (w/w)

	A	B	CV	CL
Glucosa	0,01±2,97·10 ⁻³	0,01±6,27·10 ⁻⁴	-	0,01±6,12·10 ⁻⁴
Fructosa	0,03±4,37·10 ⁻³	0,003±4,39·10 ⁻⁴	-	0,003±5,11·10 ⁻⁴
Gliceraldehído	0,01±1,35·10 ⁻³	0,02±1,58·10 ⁻³	0,001±6,87·10 ⁻⁵	0,02±1,31·10 ⁻³
Glicolaldehído	0,30±1,61·10 ⁻²	0,09±4,02·10 ⁻³	0,04±1,45·10 ⁻³	0,10±3,58·10 ⁻³
Ác. Láctico	0,05±6,77·10 ⁻³	0,21±4,75·10 ⁻³	0,02±1,08·10 ⁻³	0,24±3,83·10 ⁻³
Ác. Fórmico	0,06±1,18·10 ⁻²	0,03±1,12·10 ⁻³	0,01±1,41·10 ⁻³	0,04±3,57·10 ⁻³
Ác. Acético	0,04±2,81·10 ⁻³	0,02±9,67·10 ⁻⁴	0,04±5,26·10 ⁻⁴	0,02±1,39·10 ⁻³
Ác. Levulínico	0,02±1,75·10 ⁻³	0,29±9,58·10 ⁻³	0,04±1,31·10 ⁻³	0,03±1,98·10 ⁻³
Ác. Acrílico	0,02±1,89·10 ⁻³	0,01±6,25·10 ⁻⁴	0,002±2,52·10 ⁻⁴	0,01±1,34·10 ⁻³
HMF	0,01±9,72·10 ⁻⁴	0,04±4,14·10 ⁻⁴	0,06±1,10·10 ⁻³	0,04±3,97·10 ⁻⁴

Tabla 9. Rendimiento para sacarosa y NaOH 2,5%.

	A	B	CV	CL
TOC (ppm)	5714	5442	2191	6787
HPLC (ppm)				
Glucosa	205	201	-	301
Fructosa	672	41	-	75
Gliceraldehído	234	290	-	415
Glicolaldehído	4536	820	35	1167
Ác. Láctico	482	4510	104	6385
Ác. Fórmico	1996	606	220	1634
Ác. Acético	256	544	191	309
Ác. Levulínico	609	198	657	690
Ác. Acrílico	315	16	3	18
HMF	86	461	334	527

Tabla 10. Resultados de TOC y HPLC para sacarosa y NaOH 5% w/w

Rendimiento (w/w)

	A	B	CV	CL
Glucosa	0,01±2,01·10 ⁻³	0,01±1,88·10 ⁻⁴	-	0,02±4,40·10 ⁻⁴
Fructosa	0,05±7,65·10 ⁻³	0,003±2,52·10 ⁻⁴	-	0,004±7,27·10 ⁻⁵
Gliceraldehído	0,02±9,83·10 ⁻⁴	0,02±9,80·10 ⁻⁴	-	0,02±9,47·10 ⁻⁴
Glicolaldehído	0,32±1,19·10 ⁻²	0,06±1,67·10 ⁻³	0,01±9,10·10 ⁻⁴	0,07±1,52·10 ⁻³
Ác. Láctico	0,03±9,23·10 ⁻³	0,33±4,16·10 ⁻³	0,02±2,49·10 ⁻³	0,38±2,61·10 ⁻³
Ác. Fórmico	0,09±6,54·10 ⁻³	0,03±3,26·10 ⁻³	0,03±3,17·10 ⁻³	0,06±1,45·10 ⁻³
Ác. Acético	0,02±2,13·10 ⁻³	0,04±6,18·10 ⁻³	0,03±1,57·10 ⁻³	0,02±1,37·10 ⁻³
Ác. Levulínico	0,05±5,17·10 ⁻³	0,02±2,04·10 ⁻³	0,16±1,52·10 ⁻³	0,05±1,04·10 ⁻³
Ác. Acrílico	0,03±3,91·10 ⁻³	0,002±3,52·10 ⁻⁴	0,001±9,31·10 ⁻⁵	0,001±8,44·10 ⁻⁵
HMF	0,01±1,68·10 ⁻³	0,05±3,68·10 ⁻³	0,09±1,14·10 ⁻³	0,04±4,36·10 ⁻⁴

Tabla 11. Rendimiento de sacarosa y NaOH 5% w/w

	A	B	CV	CL
TOC (ppm)	3597	3925	1036	5013
HPLC (ppm)				
Glucosa	53	162	-	222
Fructosa	10	250	-	47
Gliceraldehído	162	98	4	318
Glicolaldehído	1025	346	-	495
Ác. Láctico	1665	3946	115	5529
Ác. Fórmico	472	97	39	455
Ác. Acético	240	787	84	893
Ác. Levulínico	599	240	11	523
Ác. Acrílico	34	26	109	33
HMF	176	126	40	170

Tabla 12. Resultados de TOC y HPLC para melaza de caña y NaOH 5% w/w

Rendimiento (w/w)

	A	B	CV	CL
Glucosa	0,01±2,43·10 ⁻⁴	0,02±8,96·10 ⁻⁴	-	0,02±8,46·10 ⁻⁴
Fructosa	0,001±4,05·10 ⁻⁵	0,03±2,17·10 ⁻³	-	0,004±9,30·10 ⁻⁴
Gliceraldehído	0,02±4,99·10 ⁻⁴	0,01±1,07·10 ⁻³	0,001±4,99·10 ⁻⁴	0,03±1,87·10 ⁻³
Glicolaldehído	0,11±1,62·10 ⁻³	0,04±2,12·10 ⁻³	-	0,04±1,02·10 ⁻³
Ác. Láctico	0,19±3,38·10 ⁻³	0,40±2,08·10 ⁻³	0,04±1,02·10 ⁻³	0,44±6,15·10 ⁻³
Ác. Fórmico	0,03±2,14·10 ⁻³	0,01±3,47·10 ⁻⁴	0,01±8,68·10 ⁻⁴	0,02±1,40·10 ⁻³
Ác. Acético	0,03±5,50·10 ⁻³	0,08±2,31·10 ⁻³	0,03±3,03·10 ⁻³	0,07±4,09·10 ⁻³
Ác. Levulínico	0,09±3,53·10 ⁻³	0,03±4,15·10 ⁻³	0,01±6,35·10 ⁻⁴	0,05±2,13·10 ⁻³
Ác. Acrílico	0,005±3,14·10 ⁻⁴	0,003±3,25·10 ⁻⁴	0,05±7,68·10 ⁻³	0,003±1,68·10 ⁻⁴
HMF	0,03±1,29·10 ⁻³	0,02±9,79·10 ⁻⁴	0,02±2,55·10 ⁻³	0,02±1,03·10 ⁻³

Tabla 13. Rendimiento de melaza de caña y NaOH 5% w/w

	A	B	CV	CL
TOC (ppm)	3643	4074	1380,1137	5350,68803
HPLC (ppm)				
Glucosa	67	107	-	158
Fructosa	37	89	-	86
Gliceraldehído	186	213	5	330
Glicolaldehído	711	242	-	353
Ác. Láctico	1635	3939	166	5755
Ác. Fórmico	693	884	30	455
Ác. Acético	133	115	6	765
Ác. Levulínico	531	63	27	98
Ác. Acrílico	8	283	26	127
HMF	156	83	16	102

Tabla 14. Resultados de TOC y HPLC para melaza de remolacha y NaOH 5% w/w

Rendimiento (w/w)

	A	B	CV	CL
Glucosa	0,01±3,22·10 ⁻⁴	0,01±1,13·10 ⁻³	-	0,01±2,02·10 ⁻³
Fructosa	0,004±2,82·10 ⁻⁴	0,01±2,18·10 ⁻³	-	0,006±1,36·10 ⁻³
Gliceraldehído	0,02±1,14·10 ⁻³	0,02±7,68·10 ⁻³	0,002±8,95·10 ⁻⁴	0,02±3,38·10 ⁻³
Glicolaldehído	0,08±6,27·10 ⁻³	0,02±1,04·10 ⁻³	-	0,03±2,37·10 ⁻³
Ác. Láctico	0,18±7,55·10 ⁻³	0,39±1,19·10 ⁻²	0,04±1,45·10 ⁻²	0,43±9,83·10 ⁻³
Ác. Fórmico	0,05±5,73·10 ⁻⁴	0,06±1,69·10 ⁻²	0,01±5,62·10 ⁻⁴	0,02±5,87·10 ⁻⁴
Ác. Acético	0,01±1,16·10 ⁻⁴	0,01±5,24·10 ⁻³	0,002±8,63·10 ⁻⁴	0,06±8,94·10 ⁻⁴
Ác. Levulínico	0,08±2,17·10 ⁻³	0,01±3,81·10 ⁻⁴	0,01±3,52·10 ⁻⁴	0,01±3,29·10 ⁻⁴
Ác. Acrílico	0,001±1,92·10 ⁻⁴	0,03±7,51·10 ⁻³	0,01±5,06·10 ⁻⁴	0,01±3,27·10 ⁻⁴
HMF	0,02±6,72·10 ⁻⁴	0,01±2,52·10 ⁻³	0,01±2,52·10 ⁻³	0,01±3,04·10 ⁻⁴

Tabla 15. Rendimiento de melaza de remolacha y NaOH 5% w/w

	A	B	CV	CL
TOC (ppm)	5451	5186,17008	1916,80636	6617,78791
HPLC (ppm)				
Glucosa	62	244	-	365
Fructosa	284	57	-	95
Gliceraldehído	140	107	-	194
Pirivaldehído	3256	405	25	486
Ác. Láctico	1297	4836	64	6489
Ác. Fórmico	1480	859	272	862
Ác. Acético	377	264	174	1278
Ác. Levulínico	1152	537	557	676
Ác. Acrílico	232	672	-	591
HMF	72	353	255	397

Tabla 16. Resultados de TOC y HPLC para inulina y NaOH 5% w/w

Rendimiento (w/w)

	A	B	CV	CL
<i>Glucosa</i>	$0,005 \pm 9,19 \cdot 10^{-4}$	$0,02 \pm 6,27 \cdot 10^{-4}$	-	$0,02 \pm 1,58 \cdot 10^{-3}$
<i>Fructosa</i>	$0,02 \pm 3,82 \cdot 10^{-3}$	$0,004 \pm 9,49 \cdot 10^{-4}$	-	$0,006 \pm 8,73 \cdot 10^{-4}$
<i>Gliceraldehído</i>	$0,01 \pm 7,92 \cdot 10^{-4}$	$0,01 \pm 9,42 \cdot 10^{-4}$	-	$0,01 \pm 9,31 \cdot 10^{-4}$
<i>Piruvadehído</i>	$0,30 \pm 1,10 \cdot 10^{-3}$	$0,04 \pm 1,61 \cdot 10^{-3}$	$0,01 \pm 3,37 \cdot 10^{-4}$	$0,04 \pm 1,15 \cdot 10^{-3}$
<i>Ác. Láctico</i>	$0,10 \pm 1,10 \cdot 10^{-2}$	$0,38 \pm 6,05 \cdot 10^{-3}$	$0,01 \pm 1,02 \cdot 10^{-3}$	$0,39 \pm 2,79 \cdot 10^{-2}$
<i>Ác. Fórmico</i>	$0,07 \pm 5,29 \cdot 10^{-3}$	$0,04 \pm 3,28 \cdot 10^{-3}$	$0,04 \pm 1,29 \cdot 10^{-3}$	$0,03 \pm 2,29 \cdot 10^{-3}$
<i>Ác. Acético</i>	$0,03 \pm 2,24 \cdot 10^{-3}$	$0,02 \pm 5,39 \cdot 10^{-3}$	$0,04 \pm 1,95 \cdot 10^{-3}$	$0,08 \pm 1,55 \cdot 10^{-3}$
<i>Ác. Levulínico</i>	$0,11 \pm 8,87 \cdot 10^{-3}$	$0,05 \pm 5,60 \cdot 10^{-3}$	$0,15 \pm 2,31 \cdot 10^{-3}$	$0,05 \pm 4,29 \cdot 10^{-4}$
<i>Ác. Acrílico</i>	$0,02 \pm 4,21 \cdot 10^{-3}$	$0,07 \pm 1,98 \cdot 10^{-3}$	-	$0,04 \pm 1,00 \cdot 10^{-3}$
<i>HMF</i>	$0,01 \pm 4,42 \cdot 10^{-4}$	$0,04 \pm 9,70 \cdot 10^{-4}$	$0,08 \pm 1,29 \cdot 10^{-3}$	$0,03 \pm 1,95 \cdot 10^{-4}$

Tabla 17. Rendimiento de inulina y NaOH 5% w/w

10.2 Hojas de seguridad.

Hidróxido de sodio:

<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/301a400/nspn0360.pdf> visitado por última vez 25 de agosto de 2014

Hidróxido de calcio:

<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/401a500/nspn0408.pdf> visitado por última vez 25 de agosto de 2014

Ácido láctico:

<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/501a600/nspn0501.pdf> visitado por última vez 25 de agosto de 2014

Sacarosa:

<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/1401a1510/nspn1507.pdf> visitado por última vez 25 de agosto de 2014

Inulina:

<http://www.acofarma.com/admin/uploads/download/1997-cdec8e738baeca0d331d3ef96b0b3608916d60ca/main/files/Inulina.pdf> visitado por última vez 25 de agosto de 2014

10.3 Análisis de la melaza

A continuación se reproducen las características relevantes de las melazas utilizadas en este trabajo.

Melaza de caña

Azúcares (g/100 g)		Minerales (mg/Kg)	
<i>Fructosa</i>	1	<i>Calcio</i>	3396
<i>Glucosa</i>	1,4	<i>Magnesio</i>	1129
<i>Sacarosa</i>	50,2	<i>Sodio</i>	11580
<i>Maltosa</i>	<0,5	<i>Potasio</i>	10667
<i>Lactosa</i>	<0,5		
		<i>pH</i>	5,7

Tabla 18. Composición de melaza de caña.

Melaza de remolacha

Azúcares (g/100 g)		Minerales (mg/Kg)	
<i>Fructosa</i>	<0,5	<i>Calcio</i>	460,0
<i>Glucosa</i>	<0,5	<i>Magnesio</i>	22,0
<i>Sacarosa</i>	43,8	<i>Sodio</i>	0
<i>Maltosa</i>	<0,5	<i>Potasio</i>	28636,0
<i>Lactosa</i>	<0,5		
		<i>pH</i>	7,6

Tabla 19. Composición de melaza de remolacha.

