



Facultad
de
Química-

Farmacia

Departamento de Ingeniería

Química



Trabajo de Diploma

Título: “Obtención de etanol a partir de aserrín de *Pinus caribaea* utilizando la simulación del proceso en Aspen Plus”.

Autor: Ignacio Trillo Catalán

Tutores: Msc. Marlén Morales Zamora

Lic. Delvis R. Acosta Martínez



“AÑO 53 DE LA REVOLUCIÓN”

Curso 2011-2012



Pensamientos

“podrán morir las personas, pero jamás sus ideas”

Ernesto Che Guevara

“Todo parece imposible hasta que se hace”

Nelson Mandela

“Todos los grandes éxitos resultan de trabajar y saber perseverar”

Og Mandino

Dedicatoria

A quienes sino mis padres Restituto Trillo Mol y Fulgencia Catalán Gerona quienes me han brindado todo su amor y cariño porque pese a las barreras del tiempo y la distancia siempre estuvieron conmigo apoyándome y con su sabiduría me han enseñado que en el andar en la vida no solo hay caminos sino que también caminos se hacen al andar.

A mis hermanitos que me han querido siempre e impacientemente han esperado la culminación de mi carrera y mi regreso, espero que este trabajo les inspire en sus respectivos sueños y metas en la vida.

Agradecimientos

Al Señor Dios Todopoderoso por haber creado este mundo tan misterioso y en él al hombre; por mantenerme con salud, por ofrecerme la fuerza y la sabiduría para lograr mi objetivo.

A mis padres que hicieron de mí fruto de esta gran semilla de amor que un día descubrieron y decidieron sembrar.

A mis tíos, tías, primos y primas que me apoyaron durante todo este tiempo.

A mis tutores Marlén Morales Zamora y Delvis R. Acosta por brindarme sus conocimientos, apoyo, esfuerzo y tiempo de forma incondicional.

A todos mis profesores de la carrera de Ingeniería Química, sin olvidar a esos que me enseñaron a dar los primeros pasos en el estudio, a todos por haber compartido su sabiduría conmigo.

A mis compañeros de la carrera, facultad y de la residencia por haber compartido juntos estos cinco años tanto en los malos como en los buenos momentos.

A todos mis compatriotas en Cuba, en especial a Beatriz y Anacleto que juntos compartimos momentos en la misma ciudad.

Abstract

In the present work evaluate preliminarily a technology for producing ethanol from sawdust of *Pinus caribaea*. First review the literature where a study of existing technology and treatments are subject to lignocellulosic materials. Later studies were conducted in the laboratory to determine the best conditions for carrying out the process of producing ethanol from biomass mentioned. Is concluded that the best working conditions to treat the same was subjecting it to 170 ° C, with a sulfuric acid concentration of 1.1% in a solid-liquid 1/5 at a time of 30 minutes and a neutralization step with addition of calcium hydroxide. The results indicate that under the conditions applied are obtained compounds appreciable amounts of fermentation inhibitors such as furfural, hydroxymethyl furfural and acetic acid among others. It performed the simulation of the technological process of producing ethanol from lignocellulosic materials (specifically the sawdust of *Pinus caribaea*) using Aspen Plus software. The economic analysis is not feasible for the ability of 1Hl / day of ethanol. It recommends further studies towards him fractionation of the different compounds involved in biorefinery concept.

Resumen

En el presente trabajo se evalúa preliminarmente una tecnología para la obtención de etanol a partir de aserrín de *Pinus caribaea*. Primeramente se realizó una revisión bibliográfica donde se realizó un estudio de la tecnología existente y tratamientos a que son sometidos los materiales lignocelulósicos. Luego se efectuaron estudios a nivel de laboratorio para determinar las mejores condiciones para llevar a cabo el proceso de obtención de etanol a partir de la biomasa mencionada. Se llegó a la conclusión de que las mejores condiciones de trabajo para tratar el mismo era sometiéndolo a 170 °C, con una concentración de ácido sulfúrico del 1.1%, en una relación sólido-líquido de 1/5 en un tiempo de 30 minutos y una etapa de neutralización con adición de hidróxido de calcio. Los resultados indican que bajo las condiciones planteadas se obtienen cantidades apreciables de compuestos inhibidores de la fermentación alcohólica como es el furfural, hidroximetil furfural y el ácido acético entre otros. Se realizó la simulación del proceso tecnológico de obtención de etanol a partir de materiales lignocelulósicos (específicamente el aserrín de *Pinus Caribaea*) utilizando el software Aspen Plus. El análisis económico no resulta factible para la capacidad de 1 Hl/día de etanol. Se recomienda continuar los estudios hacia el fraccionamiento de los diferentes compuestos involucrados en el concepto de biorefinería.

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.	3
1 Antecedentes	3
1.2 composición de la madera	3
1.2.1 componentes de la pared celular de la madera	4
1.2.2 Carbohidratos de la pared celular	4
1.3 Desarrollo diversificado de la industria azucarera	8
1.3.1 Bagazo de caña de azúcar como fuente de productos de alto valor agregado.	9
1.3.2 Aserrín de <i>Pinus caribae</i> como fuente de productos de alto valor agregado.	10
1.4 Estudio de pretratamientos de residuos lignocelulósicos para la producción de etanol y coproductos.	11
1.4.1 Tipos de pretratamientos de la biomasa	12
1.4.1.1 Pretratamientos físicos	12
1.4.1.2 Pretratamientos físico-químicos	13
1.4.1.3 Pretratamientos químicos.	14
1.4.1.4 Pretratamientos biológicos.	15
1.5 Estudio de la hidrólisis ácida y enzimática	16
1.5.1 Hidrólisis ácida	16
1.5.1.1 Hidrólisis con ácidos diluidos	17
1.5.1.2 Hidrólisis con ácidos concentrados	17
1.5.2 Hidrólisis enzimática. Enzimas con afinidad a la celulosa	18
1.6 Etanol a partir de aserrín de <i>Pinus caribae</i> . Generalidades	18
1.6.1 Antecedentes de la hidrólisis del aserrín de <i>Pinus caribae</i> para la producción de etanol.	18
1.6.2 Resultados actuales sobre la hidrólisis del aserrín de <i>Pinus caribae</i> .	20
1.7 Fermentación	20
1.8 Simulación de procesos en la industria química	21
1.8.1 Clasificación de los métodos de simulación	22
1.8.2 Características esenciales en los simuladores de procesos disponibles	23
1.8.3 Simuladores más usados en la simulación de procesos.	23
1.9 Conclusiones parciales	24
CAPÍTULO II. ESTUDIOS EXPERIMENTALES PARA EL DESARROLLO DE LA TECNOLOGIA DE OBTENCIÓN DE ETANOL A PARTIR DEL ASERRÍN DE <i>PINUS CARIBAE</i> .	25
2.1 Descripción de los estudios para la evaluación de la tecnología	25
2.1.1 Materia prima utilizada	25
2.1.2 Tecnología de obtención de etanol a partir de aserrín	25
2.2 Caracterización de la materia prima, aserrín de <i>Pinus caribae</i>	26
2.2.1 Métodos analíticos utilizados para la caracterización	26
2.3 Evaluación de la hidrólisis ácida.	29
2.3.1 Descripción del reactor utilizado.	29
2.3.2 Análisis de inhibidores en el líquido.	31

2.4 Evaluación de la etapa de neutralización.	32
2.5 Evaluación de la detoxificación o extracción líquido-líquido.	33
2.6 Fermentación.	34
2.7 Tecnología propuesta para la obtención de etanol a partir de aserrín.	36
2.8 Conclusiones parciales.	37
CAPÍTULO III. SIMULACION DEL PROCESO Y ANÁLISIS TÉCNICO-ECONÓMICO	38
3.1 Caso de estudio	38
3.2 Diagrama de simulación	39
3.2.1 Consideraciones para la simulación.	39
3.3 Aplicación de los modelos para la determinación de los balances de masa y energía.	48
3.3.1 Análisis de sensibilidad.	49
3.4 Análisis económico de la producción de etanol a partir de aserrín de <i>Pinus caribaea</i> .	52
CONCLUSIONES	57
RECOMENDACIONES	58
BIBLIOGRAFÍA	59
ANEXOS	60

Introducción

El incremento de la producción de etanol en el mundo se ha perfeccionado con el desarrollo de nuevas tecnologías que permiten obtener bioetanol partiendo de residuos de madera, bagazo, desechos sólidos y de otros materiales que contengan celulosa y hemicelulosa disponible, permitiendo revalorizar los desechos de varias industrias para convertirlos en materia prima aprovechable en la obtención de este producto.

El aserrín de *Pinus Caribaeae* constituye un subproducto forestal de desecho; su acumulación constituye un serio problema de contaminación en los suelos en que se deposita. Tradicionalmente se ha usado la combustión como alternativa para reducir la acumulación, pero su quema, además de ser ilegal, contribuye a la emisión a la atmosfera de más de 200 compuestos orgánicos potencialmente peligrosos (**Wolfgang et al. 1998**), tales como hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), que son altamente mutagénicos y carcinogénicos (**Randahl y Becher 1982, Claessens et al.1987**).

Tanto el aserrín como los demás residuos de la exportación de las maderas pueden ser utilizados como materia prima para la producción de etanol combustible y otros químicos (**Palonen et al. 2004**).

El proceso de obtención de etanol a partir de residuos lignocelulósicos, entre ellos el aserrín de *Pinus*, involucra como etapa fundamental la producción de azúcares fermentables a partir de la celulosa y hemicelulosa.

Por otra parte, el avanzado desarrollo tecnológico, especialmente en el campo del software ha permitido que algunas empresas hayan diseñado potentes simuladores que nos permiten en un corto periodo de tiempo conocer el comportamiento de un determinado proceso químico y así tomar decisiones sobre su desarrollo futuro.

En el marco del proyecto existente entre la Universidad Central Marta Abreu de Las Villas y la Universidad de Estado de Corriente en Argentina, se desarrollan estudios sobre la obtención de etanol a partir de diferentes residuos lignocelulósicos. El aserrín de *Pinus caribaeae* constituye un material de interés para el Estado de Corriente dada la cantidad de desechos maderables que se generan de esta especie, sin utilización, ni aprovechamiento de sus potencialidades en esta región. Si bien, varios autores (**Quispe, 2007, Peña, 2008**) han estudiado la utilización de diversos residuos maderables hacia la obtención de etanol de segunda generación, en este caso en particular no se ha encontrado referencias que lo citen de ahí que la **problemática científica** sea:

No existe una evaluación de la tecnología de fraccionamiento de aserrín de *Pinus caribaea* para la obtención de etanol que permita un aprovechamiento y utilización de los residuos de esta especie en productos de alto valor agregado.

Hipótesis:

Es posible evaluar una tecnología para el fraccionamiento del aserrín de *Pinus caribaea* a partir de resultados de laboratorio y la utilización de la simulación del proceso hacia la obtención de etanol que permitan dar un aprovechamiento a este residuo lignocelulósico.

Objetivo General:

Evaluar preliminarmente una tecnología para el fraccionamiento del aserrín de *Pinus caribaea* a partir de resultados de laboratorio y la utilización de la simulación del proceso hacia la obtención de etanol.

Objetivo Específicos:

1. Obtener a nivel de laboratorio las condiciones para el fraccionamiento del aserrín de *Pinus caribaea* hacia la producción de etanol.
2. Proponer y evaluar la simulación del proceso de obtención de etanol a partir de aserrín de *Pinus caribaea* partiendo de las mejores condiciones obtenidas a nivel de laboratorio para el escalado a nivel piloto.
3. Evaluar económicamente la tecnología de obtención de etanol a partir de aserrín de *Pinus caribaea*.

Capítulo I: Revisión Bibliográfica.

1. Antecedentes

La madera constituye uno de los residuos lignocelulósicos con mayores posibilidades en el futuro. La importancia de este recurso renovable es de relevancia, ya que la explotación de este recurso, tanto en la industria del aserrío como en el pulpaje de la madera, genera una gran cantidad de desechos, entre ellos está el aserrín.

El agotamiento de las reservas de petróleo y los problemas asociados con el medio ambiente, ha reforzado las estrategias productivas de diferentes países desarrollando políticas para promover el cambio del combustible a partir de fuentes renovables, donde el etanol ocupa un lugar importante **(González E., 2009)**.

El incentivo a la obtención de etanol como combustible proporciona un combustible de mayor calidad, además de aprovechar las posibilidades que brinda la alcoquímica como ruta de desarrollo de nuevos productos a partir del etanol **(Wyman ,2007)**.

El aprovechamiento de la biomasa lignocelulósica con el objetivo de obtener etanol está basado en la transformación de los azúcares contenidos en la misma, así, mediante “la conversión de los azúcares que están presentes en los materiales lignocelulósicos a etanol” en primer término, “es un camino para optimizar la ganancia de la energía solar incorporada en el crecimiento de las plantaciones agrícolas” **(Schacht Ch, 2008)**.

Los microorganismos que realizan esta conversión necesitan disponer de los azúcares en forma monomérica, por lo que es preciso la hidrólisis de los polímeros azucarados presentes en la biomasa lignocelulósica. Sin embargo, mientras que es relativamente sencilla la hidrólisis en el caso de las materias primas ricas en almidón, como los cereales, resulta mucho más difícil el proceso cuando se parte de residuos lignocelulósicos, puesto que los polímeros que los constituyen forman estructuras estrechamente ligadas entre sí y altamente empaquetadas, dificultando el acceso a los agentes hidrolíticos.

1.2 Composición de la madera

Composición química:

La madera está constituida fundamentalmente por materias orgánicas como: carbono (50%), hidrógeno (6%), oxígeno (44%) y nitrógeno (0.1%). Los elementos fundamentales de la madera al estar combinados con otros, forman en general dos grupos de sustancias, las que conforman la pared celular, donde se encuentran las principales macromoléculas, celulosa, hemicelulosa (poliosas), lignina y también

pequeñas cantidades de sustancias pépticas, que están presentes en todas las maderas; el otro grupo lo conforman las sustancias de baja masa molar conocidas también como sustancias extraíbles que se encuentran en menor cantidad. La proporción y composición química de la lignina y las poliosas difiere para las maderas coníferas y latifolias, mientras que la celulosa es uniforme en composición en todas las maderas (**Browning, 1998**).

Entre los compuestos orgánicos extraíbles se pueden encontrar hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes, fenoles, aldehídos, cetonas, ácidos alifáticos, ceras, glicéridos, y compuestos nitrogenados. La proporción de estos componentes varía con la especie, entre la madera de árboles de la misma especie y en diferentes partes del propio árbol, en la madera de la albura y duramen, en dirección radial y longitudinal (**Fengel and Wegener, 2001**).

Tabla 1.1. Composición química de la madera en (%)

Componentes	Coníferas	Latifoliadas
Holocelulosa	59.8 - 80.9	71.0 - 89.1
Celulosa	30.1 - 60.7	31.1 - 64.4
Poliosas	12.5 - 29.1	18.0 - 41.2
Pentosas	4.5 - 17.5	12.6 - 32.3
Lignina	21.7 - 37.0	14.0 - 34.6
Extractivos, (agua caliente)	0.2 - 14.4	0.3 - 11.0
Extractivos, (agua fría)	0.5 - 10.6	0.2 - 8.9
Extrativos, (éter)	0.2 - 8.5	0.1 - 7.7
Cenizas	0.02 - 1.1	0.1 - 5.4

1.2.1 Componentes de la pared celular de la madera

Estos son compuestos químicos que forman una parte integral de la pared celular de la madera; son principalmente orgánicos en naturaleza pero también está presente materia mineral, como lo indica el residuo que queda cuando la madera es sometida a combustión completa. Los componentes de la pared celular no pueden ser removidos con solventes adecuados sin afectar ya sea la composición química de la madera, o bien la estructura física de la pared celular. Los componentes orgánicos de la pared celular de la madera son en general de dos clases, carbohidratos y los compuestos conocidos colectivamente como lignina.

1.2.2 Carbohidratos de la pared celular.

Celulosa.

Es reconocida como una de las sustancias orgánicas probablemente más abundantes en la naturaleza, y en la madera constituye el principal carbohidrato, más específicamente un carbohidrato conocido como un polisacárido insoluble en agua, en solventes orgánico, en ácidos y álcalis diluidos. Está presente en un 40 – 60 por ciento del contenido de la pared celular.

La celulosa puede presentarse en dos formas modificadas, estas son: oxixelulosa e hidroxixelulosa. La oxixelulosa se forma como resultado de la oxidación parcial de la celulosa con agentes oxidantes como hipocloritos, permanganato o dicromatos. La hidroxixelulosa resulta de la acción de ácidos diluidos.

- **Estructura:** la celulosa está compuesta de moléculas de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) como un monosacárido formado a través de la fotosíntesis del dióxido de carbono atmosférico.

Esta unión de moléculas de glucosa forma cadenas largas de biopolímeros de $4-(Glucosa)_n-1$, y es acompañada por la eliminación de una molécula de agua, cada molécula de glucosa agregada a la cadena gira 180° y la unión de dos unidades de glucosa da como resultado un disacárido llamado celobiosa. Este proceso de repetición y agregación indefinida de unidades de glucosa (monómeros) se llama polimerización.

La fórmula empírica de la celulosa es $(C_6H_{10}O_5)_n$ donde n es el grado de polimerización con un valor mínimo de 200 (**Tsoumis and George, 1999**)

Debido al tipo de enlace (β -1-4) la molécula de celulosa tiene una forma lineal, estabilizada por la formación de numerosos puentes de hidrógeno intracadenales e intercadenales. Entre 40 y 70 moléculas se encuentran agrupadas en fibrillas elementales de un espesor de 3.5 y 7.5 nm y una longitud de varios micrómetros.

Las moléculas de celulosa están orientadas longitudinalmente formando un agregado cristalino fuertemente ordenado, en el que todas las moléculas presentan la misma polaridad, lo que indica que tienen su extremo reductor orientado hacia el mismo extremo de la microfibrillas. En estos agregados las moléculas de celulosa no están unidas covalentemente, estabilizándose su estructura solamente por puentes de hidrógeno (C_3-C_6) y (C_2-C_5), que aunque muy débiles individualmente, su elevado número hace de la fibra de celulosa una estructura muy firme y poco sensible a la degradación (**Gardiola and Y Amparo, 1995**)

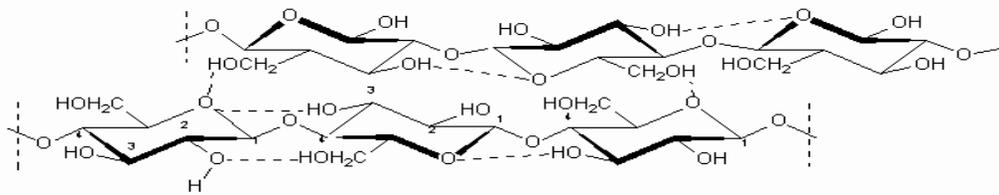


Figura 1.1. Estructura base de la celulosa.

- **Propiedades:** las propiedades más importantes de la celulosa se relacionan, en primer lugar, con la susceptibilidad de la molécula a la hidrólisis y, en segundo lugar, con su capacidad de absorber agua. La celulosa puede presentarse en dos variantes: la celulosa ordinaria que es la natural, y la celulosa mercerizada que resulta de tratar la celulosa ordinaria por álcalis concentrados eliminando luego por loción el álcali fijado.

La celulosa presenta un alto grado de cristalinidad, pero no es 100% cristalina, dependiendo de la materia prima de donde proviene. La presencia de hemicelulosas en la celulosa de las maderas parece causar disturbios en la cristalinidad. Cuanto más cristalina es la celulosa mayor es su densidad.

Los usos de la celulosa son muy importantes, sirven para fabricar papel, diferentes tejidos, explosivos, celuloide, cera artificial, piezas para maquinaria eléctrica y general, barnices, impermeables, etc.

Hemicelulosa.

Definido como la porción de celulosa que puede ser extraída de la madera con álcalis diluidos, calientes o fríos, e hidroliza en ácidos o componentes del azúcar utilizando ácidos diluidos. Es una sustancia amorfa compuesta de polisacáridos tales como manosa, galactosa, arabinosa, xilosa, ácidos urónicos y, en algunos casos, ramnosa.

El contenido total de hemicelulosa se cree que comprende entre 15 y 30 por ciento de la sustancia de la pared celular. Ningún método analítico o esquema de preparación ha permitido realizar una separación neta en celulosa verdadera y hemicelulosa.

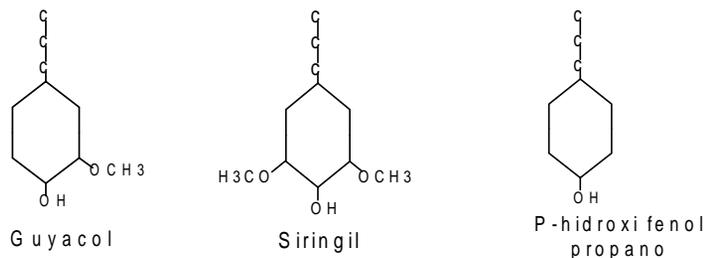
- **Estructura:** las maderas están conformadas por azúcares neutros de seis átomos de carbono: glucosa, manosa, galactosa y de cinco átomos de carbono: la xilosa y arabinosa. Algunas poliosas contienen adicionalmente ácido urónico. Se pueden encontrar los mananos, glucomanos, glucanos, xiloglucanos, ramnogalactouronanos, y en los xilanos encontramos los arabinoxilanos y O-acetil-4-O-metilglucuronxilano. Las hemicelulosas se encuentran asociadas con la celulosa mediante fuertes interacciones polisacárido-polisacárido (**Tanner and Loewus, 1981**).

- **Propiedades:** la función de las hemicelulosas en la madera parece ser de intermediario entre la celulosa y la lignina, tal vez facilitando la incrustación de las microfibrillas. Probablemente no exista enlace químico alguno entre las hemicelulosas y la celulosa, más suficiente adhesión mutua que es fortalecida por los puentes de hidrógeno y las fuerzas de Van der Waals. Si son muy ricas en ácidos urónicos se llaman hemicelulosas ácidas; si no lo son, se denominan hemicelulosas neutras.

Lignina.

Es un polímero aromático complejo de tres dimensiones, de unidades de fenol propano diferentes que están juntos limitados por éter y ataduras de carbono-carbono. Las tres unidades principales de fenol propano son: guayacol (G), siringil (S) y p-hidroxifenol propano (H). Unas estructuras de la lignina se han esclarecido pero en general su estructura permanece desconocida. La lignina en maderas blandas son ricas en guayacol con cantidades solo menores de siringil y p-hidroxifenol propano existen relaciones de G, S y H para el pino 85:2:13 respectivamente (**Clark, 1987**) Cuyas estructuras de los componentes monoméricos de la lignina se indican a continuación:

Figura 1.2. Componentes monoméricos de la lignina.



Fuente: Wyman, Handbook on Bioethanol: Pretreatment and Enzimatic Hydrolysis of Softwood

- **Propiedades:** según su origen, tiene densidades de 1.3 a 1.4 y un índice de refracción de 1.6, su color suele ser pardo, aunque experimentalmente se han hecho muestras de ligninas de colores muy claros. Su insolubilidad en ácido sulfúrico de 72% es la base de una prueba cuantitativa para distinguirlas de la celulosa y en otros carbohidratos en maderas y pulpas de madera. Las ligninas comerciales son solubles en soluciones alcalinas acuosas, y algunas son también solubles en muchos compuestos orgánicos oxigenados y en aminas. Por el calor las ligninas no se funden, sino que se reblandecen y después se carbonizan. El grado de lignificación afecta notablemente a la digestibilidad de la fibra. La lignina, que aumenta de manera ostensible en la pared celular de la planta con el curso de la maduración, es resistente a la degradación

bacteriana, y en su contenido en fibra reduce la digestibilidad de los polisacáridos fibrosos. Poseen propiedades aglutinantes que conforman la consistencia fibrosa de las maderas (revistiendo las células del xilema), donde realizan la función mecánica de sostén. Su composición depende de muchos factores, entre ellos, el método utilizado para aislarlas, la especie que se estudie, la edad, parte del árbol, condiciones ambientales en que se ha desarrollado el árbol, etc.

1.3 Desarrollo diversificado de la industria azucarera.

El concepto de diversificación de la industria de la caña de azúcar ha ido evolucionando, desde producciones con tecnologías simples, hasta las más recientes, basadas en la química sintética, biotecnológica y en los procesos de obtención de nuevos materiales, en esta misma razón se ha pasado de índices de valores agregados de la materia prima de alrededor de 5 valores en los menos ventajosos hasta 20 en los productos de elaboración más complejos **(Galvez ;L.O, 1996.)**

Entre los países productores de azúcar se encuentran en explotación comercial más de 50 derivados en diferentes escalas. Otros 100 cuentan con factibilidad técnico/económica y su explotación está en función de las oportunidades que se identifiquen en los mercados. No obstante estas posibilidades de desarrollo de las producciones de derivados, induce un incremento en el nivel de contaminación, que requiere de adecuadas soluciones tecnológicas para ser eliminado o atenuado mediante uso y reutilización del agua del proceso y la aplicación de los diferentes tratamientos que protejan el medio ambiente.

La agroindustria azucarera presenta una gran variedad de posibilidades de desarrollo diversificado, cuyos coproductos y derivados pueden tener un alto valor agregado, sin contar con el enorme potencial energético que esta agroindustria y sus coproductos, tales como el etanol y el biodiesel pueden proporcionar **(Colectivo de autores, 2006)**.

El bagazo es el residual del proceso de fabricación de azúcar a partir de la caña, el remanente de los tallos después de ser extraído el jugo azucarado que esta contiene, por los molinos del central. El uso tradicional y más difundido del bagazo es en la producción de vapor mediante su combustión en las calderas del propio central azucarero

Estudios realizados han demostrado la viabilidad de satisfacer las demandas energéticas de los centrales azucareros, con prácticamente la mitad de su bagazo, quedando un sobrante factible de ser empleado en más de cuarenta aplicaciones

demostradas, de las cuales las más relevantes son la producción de celulosa y papel, tableros, etanol, alimento animal y furfural (**Espino, 2010**)

1.3.1 Bagazo de caña de azúcar como fuente de productos de alto valor agregado

El bagazo es el residuo separado luego de la extracción del jugo de la caña de azúcar y es el principal subproducto de la industria azucarera (**Banerjee, 2002**). Por cada 100 t de caña procesada para la producción de azúcar se obtiene alrededor de 28 t de bagazo y 20 t de residuos agrícolas.

El bagazo y los residuos de la cosecha de la caña de azúcar contienen alrededor de un 70% de carbohidratos. Los datos de la literatura indican que el bagazo contiene 41-52% de celulosa, 25 – 30% de pentosanos y 18 – 25% de lignina, por lo que su composición química es más cercana a la de las maderas duras que a la de las banderas blandas. Los xilanos son, después de los glucanos, los carbohidratos más importantes en el bagazo. La xilosa representa casi un tercio del contenido de azúcares en los hidrolizados de bagazo (**Puls, 1985**) La arabinosa, que se encuentra contenida en las cadenas laterales de los xilanos de las hemicelulosas del bagazo, es otra pentosa que se encuentra en cantidades significativas en los hidrolizados. Para que la obtención de etanol a partir de bagazo sea económicamente viable se requiere una eficiente conversión de todos sus azúcares, incluyendo pentosas como xilosa y arabinosa, en etanol (**Duarte, 2008**). Recientes innovaciones en tecnologías permiten obtener etanol a partir de bagazo empleando una variedad de métodos de extracción y disolución de la celulosa y hemicelulosa, los azúcares simples que las componen de forma tal que puedan ser usados para producir etanol (**MESA, 2004**). Independientemente de la vía seguida, los siguientes factores resultan claves (**Hahn-Hägerdal, 2006**):

- Eficiente depolimerización de celulosa y hemicelulosa hasta azúcares solubles.
- Eficiente fermentación de los hidrolizados, que contienen una mezcla de hexosas, pentosas y compuestos inhibidores de la fermentación.
- Una adecuada integración de las etapas del proceso, que permita minimizar la demanda energética.
- Aprovechamiento de la lignina.

Todos los procesos incluyen la hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa, fermentación de los azúcares y la recuperación del producto. La principal diferencia consiste en la etapa de hidrólisis, que puede ser realizada mediante catalizadores ácidos (diluidos o concentrados) o por vía enzimática, mediante el empleo de catalizadores biológicos

1.3.2 Aserrín de *Pinus caribae* como fuente de productos de alto valor agregado

La disminución de las fuentes de combustibles fósiles ha generado la búsqueda de nuevas alternativas energéticas; en este sentido la biomasa lignocelulósica se constituye en una de ellas. En Cuba una mayor parte de la madera de la explotación forestal se convierte en aserrín y otros desechos, que pudieran ser aprovechables.

El aserrín de *Pinus caribae* es un subproducto forestal de desecho y barato. La producción de etanol a partir de residuos forestales implica hidrólisis de los polisacáridos y la fermentación de los azúcares sencillos generados mediante un microorganismo apropiado (generalmente levaduras). Desde el punto de vista del rendimiento de etanol interesan dos factores: cantidad potencial de monosacáridos disponibles y tipo de monosacáridos. Esto último es importante ya que no todos ellos son fermentados por las levaduras disponibles.

En la tabla 1.2 se muestra la composición promedio para cada tipo de madera y se da el rendimiento potencial de azúcares fermentables. La arabinosa es la única que no es fermentable con producción de etanol por las levaduras conocidas. Por otro lado, la xilosa es un azúcar fermentable por muy pocas levaduras conocidas.

Tabla 1.2. Composición de la madera y rendimiento potencial fermentable.

	Porcentajes en base seca			Rendimiento potencial de azúcares fermentables (Kg azúcar/Ton Madera)			
	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)	Xilosa	Glucosa	Otras hexosas	Rendimiento Total
Madera Dura	48	32	19	219	533	40	792
Madera Blanda	43	26	28	78	483	129	690

Fuente: Monografía. Producción de etanol a partir de residuos lignocelulosicos.

Las maderas duras ofrecen el mayor rendimiento potencial en la fermentación del residuo lignocelulósico para producir etanol.

De los residuos de aserraderos, el más problemático es el aserrín ya que otros como los costaneros son comercializados como fuente de energía (leña) a un precio razonable o bien pueden ser chispeados y comercializados para la industria papelera. Además el aserrín es comercializado apenas a un precio que solo cubre los costos operativos y la demanda del mismo es inferior a los volúmenes producidos.

Desde el punto de vista de la producción de etanol, el aserrín se presenta como una materia prima muy atractiva principalmente por su reducido costo, comparándolo con el

costo de los costaneros por ejemplo es casi 4 veces menor. Otra ventaja que presenta frente a los otros residuos, es que no necesita de tratamiento físico alguno, ya se encuentra en el tamaño adecuado para ser introducido al digestor, sin necesidad de emplear energía ni mano de obra para acondicionarlo.

La existencia de grandes aserraderos se presenta como otra ventaja para la utilización del aserrín para la producción de etanol ya que se podría instalar una planta junto a dichos establecimientos, reduciendo de forma notable los costos de transporte y las necesidades de stock por ejemplo.

El aserrín es un residuo con una densidad aparente de apenas 0.16 ton/m^3 , lo que implica grandes volúmenes por unidad de masa, $6.25 \text{ m}^3/\text{tonelada}$. Para la obtención de 1 m^3 de etanol, se necesitan aproximadamente 3 toneladas de aserrín.

1.4 Estudio del pretratamiento de residuos lignocelulósicos para la producción de etanol y coproductos

El propósito del pretratamiento consiste en realizar el acondicionamiento de la materia prima, mediante operaciones mecánicas, físicas y químicas, para aumentar el rendimiento de conversión en la hidrólisis. El principio del pretratamiento es quitar la lignina, separándola de la hemicelulosa, reducir la región cristalina de la celulosa y aumentar la porosidad de los materiales.

Un buen pretratamiento debe cumplir los siguientes requisitos:

- Mejorar los rendimientos de extracción de azúcares durante la hidrólisis.
- Evitar la degradación o pérdida de hidratos de carbono.
- Evitar la liberación de subproductos inhibidores del proceso fermentativo durante la hidrólisis, buscar métodos de tratamiento para inhibidores.
- Los métodos empleados deben ser de bajo costo y efectivo.

Para convertir los carbohidratos en etanol, es preciso transformar la estructura polimérica en azúcares sencillos, que son los compuestos que los microorganismos utilizan en la fermentación. Sin embargo; en su estado natural, la fracción celulósica es resistente a la acción enzimática, por lo que los procesos de degradación de la celulosa que ocurren en la naturaleza son muy lentos. Esto hace necesario un pretratamiento de esta biomasa que altere su estructura, facilitando la acción de las enzimas celulolíticas. Con la aplicación del pretratamiento se consigue además de remover total o parcialmente la lignina y la hemicelulosa; en algunas ocasiones, reducir el tamaño de las partículas del material (**GONG, 1999**).

Los pretratamientos pueden ser: físicos, químicos, biológicos o combinados. No se considera como pretratamiento la reducción mecánica del tamaño del residuo lignocelulósico, si bien esta favorece la hidrólisis posterior, a la vez que reduce la cristalinidad de la celulosa **(Sun and Cheng, 2002)**.

Son pretratamientos físicos aquellos que no incluyen la aplicación de compuestos químicos, como por ejemplo la irradiación, pirólisis, explosión con vapor o hidrotermólisis.

Entre los pretratamientos químicos se incluyen los tratamientos con ácidos, álcalis, disolventes o amoníaco. Las técnicas biológicas de pretratamiento consisten en la utilización de hongos capaces de degradar la lignina y presentan la ventaja de no necesitar compuestos químicos; sin embargo, como todos los procesos biológicos, son relativamente lentos y originan pérdidas debido a que los microorganismos también asimilan parte de la celulosa y hemicelulosa del residuo.

Los pretratamientos combinados consisten en la aplicación en una o más etapas de pretratamiento; ejemplos típicos son la explosión con vapor combinada con reactivos químicos (SO_2 ó HSO_4), irradiación más tratamiento alcalino, etc.

Muchas de las investigaciones actuales se centran en el estudio de microorganismos capaces de fermentar las fracciones de 5 átomos de carbono (xilosa y arabinosa) a etanol **(Mussatto SI, 2004)** Otra alternativa a la fracción hemicelulosa sería su transformación a otros productos mediante conversión catalítica (furfural) y/o fermentación (xilitol, acetona, butanol, ácido acético e hidrógeno).

1.4.1 Tipos de pretratamientos de la biomasa

Según su naturaleza, los pretratamientos se pueden clasificar en cuatro grupos:

Físicos.

Físico-químicos.

Químicos

Biológicos **(Sun and Cheng, 2002)**.

1.4.1.1 Pretratamientos físicos

Estos a su vez se dividen en mecánicos, térmicos y radiactivos.

Aunque los pretratamientos mecánicos aumentan la reactividad de la celulosa hacia la hidrólisis enzimática, ellos son alternativas poco atractivas por su gran consumo de energía y costo de capital **(GHOSH, 2003)**.

Los métodos térmicos como la pirólisis causan descomposición extensa del material. La pirólisis de todas formas no es un método adecuado para una posterior hidrólisis.

La irradiación por rayos gamma produce una despolimerización y descomposición de la celulosa. El material resultante posee un menor grado de cristalinidad. A dosis mayores de radiación el carbohidrato es destruido **(Puls, 1985)**

1.4.1.2 Pretratamientos físico- químicos

Todos los pretratamientos de esta categoría consideran el uso del vapor para modificar la estructura lignocelulósica. Podemos entre ellos destacar:

1. Explosión con vapor

El material lignocelulósico se somete a temperaturas entre 190-230°C, mediante la inyección directa de vapor saturado, durante un intervalo de tiempo entre 1 y 10 minutos. Tras el tiempo de tratamiento, se somete al material a una rápida despresurización. El efecto del pretratamiento sobre la biomasa es una combinación de alteraciones físicas (desagregación y ruptura de las fibras) y químicas (despolimerización y rotura de enlaces). Durante el tratamiento se destruyen parcialmente los enlaces lignina- carbohidratos. Como resultado, se obtiene un producto fibroso cuya celulosa es más accesible a la hidrólisis enzimática. La hemicelulosa se despolimeriza en mayor o menor medida dependiendo de las condiciones de tratamiento, siendo fácilmente recuperada por lavado. La lignina, prácticamente sin alterar puede ser extraída y utilizada con diferentes fines.

Las variables más importantes en el pretratamiento de explosión con vapor son:

La temperatura, el tiempo de residencia, el tamaño de la partícula y la humedad. **(Duff, 1996)**

2. Proceso de explosión por vapor con amoníaco (AFEX)

Es un proceso similar a la explosión por vapor en el que el material es impregnado con amoníaco líquido (1-2 kg de amoníaco/kg de biomasa seca) a una temperatura en torno a los 90°C, y un tiempo aproximado de 30 minutos. Transcurrido este tiempo el material es sometido a una rápida descompresión **(Sun and Cheng, 2002)**. La diferencia con la explosión por vapor y otros tipos de pretratamiento ácidos, es que en este proceso no se solubiliza la hemicelulosa.

Este proceso no es tan efectivo con biomásas con un mayor contenido de lignina. En estos casos los rendimientos de hidrólisis posteriores han sido inferiores al 50% **(McMillan, 1994)**

3. Explosión con CO₂

El proceso es similar a la explosión por vapor o al proceso AFEX. La explosión con dióxido de carbono se basa en el hecho que el CO₂ forma ácido carbónico, lo que

aumenta la tasa de hidrólisis. Este proceso ha sido empleado en el pretratamiento de alfalfa, obteniendo un rendimiento de hidrólisis del 75% a las 24 horas. Aunque los rendimientos obtenidos son relativamente bajos comparados con la explosión por vapor y el proceso AFEX los estudios realizados con bagazo de caña y papel reciclado, demostraron que este proceso es más barato que la explosión con amoníaco y no origina los compuestos inhibitorios que se originan durante la explosión por vapor **(Zheng, 1998)**

1.4.1.3 Pretratamientos químicos

El objetivo de estos pretratamientos es solubilizar la fracción de lignina y modificar la estructura de la celulosa facilitando la acción de las enzimas. Entre los pretratamientos químicos se encuentran:

1. Tratamiento con agua caliente líquida

Temperatura de 220°C durante un tiempo determinado **(Van Walsum, 1996)**. El reactor debe ser presurizado para mantener el agua en estado líquido. Durante este pretratamiento se recuperan la mayoría de los pentosanos **(Negro, 2003)** y se obtiene un hidrolizado que no muestra inhibición en el posterior proceso de fermentación **(Laser, 2002)**

2. Oxidación húmeda

El material lignocelulósico, se somete a la acción de agua a elevadas temperaturas, en presencia de oxígeno **(Schmidt, 1998)**

Ventajas del pretratamiento: este tratamiento tiene la ventaja de no generar prácticamente productos de degradación como el furfural, HMF **(Klinke, 2002)**

3. Tratamientos con ozono

El ozono ha sido utilizado para degradar la lignina y la hemicelulosa de numerosos materiales lignocelulósicos como paja de trigo, bagazo, pino, algodón y aserrín de chopo. La degradación se limita fundamentalmente a la lignina ya que la hemicelulosa es atacada ligeramente y la celulosa apenas se ve afectada.

4. Hidrólisis con álcalis

El tratamiento con NaOH diluido produce un hinchamiento de la biomasa, lo que conduce a un aumento del área superficial interna, un descenso de la cristalinidad, una separación de las uniones estructurales entre la lignina y los carbohidratos y una rotura de la estructura de la lignina. El mecanismo de la hidrólisis alcalina de la biomasa parece estar basada en la saponificación de los enlaces ésteres intramoleculares que unen los xilanos de la hemicelulosa y otros componentes, como por ejemplo la lignina, u

otros componentes de la hemicelulosa. La efectividad de este se ha conseguido aumentar la digestibilidad de sustratos como paja con un contenido de lignina del 18% y de maderas duras, pero no de maderas blandas con un contenido de lignina superior al 26% **(Navarro, 2009)**

5. Tratamiento con organosolventes

Se emplea una mezcla de solventes orgánicos o acuosos junto con un catalizador ácido (clorhídrico o sulfúrico) para romper los enlaces internos de la lignina y la hemicelulosa.

Entre los solventes orgánicos empleados en el proceso se encuentran:

- Metanol
- Etanol
- Acetona
- Etilenglicol **(Thring, 1990)**

Con el objetivo de reducir costos y de evitar problemas en la posterior etapa de fermentación se deben reciclar los solventes. El uso del etanol como solvente en el pretratamiento organosolvente de materiales lignocelulósicos con el objetivo de obtener etanol, hace más factible el proceso por la facilidad de su disponibilidad, su origen renovable y recuperación, así como por incorporar al proceso un solvente que no es tóxico, siendo altamente compatible con el resultado del proceso industrial, lo que disminuye los riesgos de impacto ambiental y contaminación de los productos y corrientes intermedias **(Teramoto, 2008)**

Este proceso posee muchas ventajas como son: mayor recobrado de sólidos, conservación de la fracción glucano del material lignocelulósico, deslignificación uniforme del material, generación de menor cantidad de inhibidores de la fermentación, recuperación económica del etanol en un 99%, y fácil recuperación de los componentes potencialmente utilizables del hidrolizado obtenido.

1.4.1.4 Pretratamientos biológicos.

En este tratamiento el material lignocelulósico se somete a la acción de determinados microorganismos, como los hongos de la podredumbre blanca, marrón o blanda. El objetivo es degradar la lignina y la hemicelulosa, eliminando barreras que protegen la celulosa y haciéndola más accesible al posterior ataque enzimático. Los hongos de la podredumbre marrón atacan principalmente a la celulosa, mientras que los de la podredumbre blanda y blanca atacan a la celulosa y la lignina. Los de la podredumbre blanca se han mostrado como los más efectivos en el tratamiento biológico de los materiales lignocelulósicos. Sus principales ventajas están en el bajo requerimiento

energético y las suaves condiciones ambientales en la que se produce el proceso. Como inconveniente se debe a que la tasa de hidrólisis es demasiado lenta.

Entre los hongos estudiados destaca el de la podredumbre blanca *Phanerochaete Chyso sporium*, que durante el metabolismo secundario en respuesta a limitaciones de carbono y nitrógeno, produce enzimas como la lignina peroxidada y la peroxidada dependiente de magnesio que degradan la lignina (Navarro, 2009)

1.5 Estudio de la hidrólisis ácida y enzimática

La hidrólisis es la descomposición química utilizando agua u otro reactivo químico sobre la sustancia que se desea hidrolizar.

El alcohol etílico a partir de residuos lignocelulosicos se obtiene por hidrólisis. La hidrólisis puede ser: ácida y enzimática.

1.5.1 Hidrólisis Ácida

La hidrólisis ácida consiste en agregar ácidos orgánicos e inorgánicos, concentrados o diluidos al proceso. Los procesos de obtención de etanol a partir de biomasa lignocelulósica que utilizan catalizadores ácidos permiten, en condiciones adecuadas de presión y temperatura, una solubilización de la hemicelulosa y la celulosa, quedando prácticamente inalterada la lignina. A temperaturas superiores a los 200 °C aparecen productos de descomposición de los azúcares, por lo que no pueden obtenerse rendimientos muy altos. Además, estas sustancias son inhibitoras del proceso fermentativo por lo que, deben eliminarse del hidrolizado antes de realizar la fermentación.

Los métodos industriales de hidrólisis ácida de la fracción celulósica se agrupan en dos tipos:

- ✚ Los que emplean ácidos concentrados y bajas temperaturas.
- ✚ Los que utilizan ácidos diluidos a temperaturas más altas.

De todos los ácidos inorgánicos posibles a utilizar en la hidrólisis ácida los que se utilizan en mayor medida son:

- ✚ Ácido sulfúrico.
- ✚ Ácido clorhídrico.

1.5.1.1 Hidrólisis con ácidos diluidos

La hidrólisis con ácidos diluidos han sido desarrollados para pretratamientos de materiales lignocelulósicos. El pretratamiento con ácido sulfúrico diluido puede aumentar las velocidades de reacción y mejorar significativamente la hidrólisis de la celulosa. A temperaturas moderadas, la sacarificación directa, sufre de bajos

rendimientos debido a la descomposición de azúcares. Altas temperaturas con ácido diluido favorece la hidrólisis de la celulosa. Los procesos de pirólisis con ácidos diluidos desarrollados usan menos condiciones severas y alcanzan altos rendimientos de conversión de xilano a xilosa. Su costo es usualmente mayor que los pretratamientos físico-químicos. La neutralización del pH es necesaria para la posterior hidrólisis enzimática y proceso de fermentación **(Romano SD, 2008)**

Entre las Ventajas de este tratamiento está su relativo bajo consumo de ácidos.

Sus desventajas.

- ✚ Se requieren relativamente altas temperaturas para alcanzar rendimientos aceptables de conversión de celulosa a glucosa.
- ✚ El máximo rendimiento en glucosa se consigue a altas temperaturas y tiempos de residencia cortos.
- ✚ Las altas temperaturas provocan la corrosión del equipamiento y la degradación de los azúcares, con formación de cantidades significativas de productos colaterales que pueden inhibir la fermentación.

1.5.1.2 Hidrólisis con ácidos concentrados

Los procesos que utilizan ácidos concentrados han adquirido un renovado interés debido a nuevos métodos que mejoran la economía de recuperación de los ácidos **(Katzen, 1997)**

Ventaja.

- ✚ Altos rendimientos (superiores al 90% de la glucosa potencial).

Desventajas.

- ✚ La gran cantidad de ácido empleado en la impregnación del material a tratar.
- ✚ Lo costoso de su recuperación.
- ✚ Los efectos corrosivos de los ácidos concentrados que obliga a altas inversiones en los equipamientos.
- ✚ Todo esto hace que el proceso no sea rentable.
- ✚ Tiene el problema asociado de que es necesario una costosa etapa de neutralización antes de la fermentación.

1.5.2 Hidrólisis enzimática. Enzimas con afinidad a la celulosa

La hidrólisis enzimática es un proceso catalizado por un grupo de enzimas denominadas genéricamente celulasas, que son en realidad, una mezcla de distintas actividades enzimáticas cuya acción conjunta produce la degradación de la celulosa. Los microorganismos capaces de degradar celulosa secretan un sistema complejo de

enzimas extracelulares, *celulasas* y *xilanasas*, que actúan en forma conjunta en la degradación de celulosa y hemicelulosa (los dos componentes principales de la madera). El sistema celulótico está compuesto principalmente por tres tipos de enzimas:

- Endoglucanasas
- Exoglucanasas
- Celubiasas.

Estos tres tipos de enzimas actúan en forma sinérgica en la degradación de la celulosa. La **endoglucanasa** descompone los enlaces internos (-1-4) y así altera la estructura cristalina de la celulosa y expone las cadenas polisacáridas de celulosa individual. La **exoglucanasa** parte de 2 a 4 unidades de glucosa desde los extremos de las cadenas expuestas producidas por la endoglucanasa, produciendo tetrasacáridos o disacáridos como la celobiosa. Finalmente, la **celobiasa** hidroliza estos productos, obteniendo los monosacáridos individuales de glucosa.

Si se añaden celulasas al material lignocelulósico la hidrólisis de la celulosa es demasiado lenta, debido a la asociación de esta con la lignina que constituye una barrera física a la penetración de los enzimas. Otros factores como la porosidad (área superficial accesible), la cristalinidad de la celulosa, el grado de polimerización y el contenido en lignina y hemicelulosa dificultan la accesibilidad de las celulasas reduciendo la eficiencia de la hidrólisis. Todos estos factores hacen necesaria una etapa de pretratamiento, previa a la hidrólisis de la celulosa, que altere la estructura del material lignocelulósico facilitando la acción de los enzimas.

1.6 Etanol a partir de aserrín de *Pinus caribae* Generalidades.

1.6.1 Antecedentes de la hidrólisis del aserrín de *Pinus caribae* para la producción de etanol.

Dentro de los materiales lignocelulósicos el aserrín es uno de los que ofrece un mayor potencial para la producción de etanol. Se generan como residuos en los procesos productivos de los sectores agrícola, forestal e industrial. Muchos de estos residuos no sólo tienen valor económico en el contexto donde se generan sino que pueden ser causa de problemas ambientales durante su eliminación.

Esta materia tiene como parte de su composición química celulosa 37.7%, hemicelulosa 11.6%, lignina 27.5% y extraíbles hasta 10.8% (**PERGASSERE G.**)

Para la utilización de la biomasa lignocelulósica en la obtención de etanol combustible es necesario realizarle una serie de pretratamientos, orientados hacia la modificación de la estructura supramolecular y de esta manera separar la lignina y la holocelulosa y/o la

hidrólisis de la holocelulosa en azúcares fermentables; también pueden limitarse, simplemente, a generar un aumento de las regiones amorfas de la celulosa lo que conlleva a la mejora de la hidrólisis **(GUARNIZO FRANCO A., 2009)**

Estudios de caracterización química del *Pinus maximinoi*, H. E. Moore realizados demostraron que dicha materia prima tiene una concentración de celulosa entre 46% y 59% en peso, la lignina se encuentra entre 22% y 33%, las sustancias extraíbles entre 6% y 12%, los taninos puros se encuentran en el rango de 0.05% y 0.18%, y las cenizas se encuentran entre 0.1% y 0.7% **(Fonseca, 2006)**

Investigaciones hechas al aserrín de Curupau revelaron que contiene como principales componentes la lignina en una proporción de 18.95%, celulosa 50.35% y hemicelulosa 26.75% **(Quispe, 2007)**

Dentro de los tratamientos químicos está la hidrólisis con ácido sulfúrico. Dicho reactivo aumenta la efectividad de la hidrólisis disminuyendo la producción de inhibidores, y elevando la transformación de la hemicelulosa. El tratamiento con ácido sulfúrico diluido es ampliamente utilizado para tratar la biomasa; el uso de este catalizador es considerado como un paso principal para la hidrólisis de biomasa y la producción de etanol u otros usos combustibles y químicos **(Peña, 2008)**

La tecnología mencionada es enfocada utilizando reactores relativamente de configuraciones simples como son en lotes o sistemas de tapón-flujo. Obteniéndose rendimientos relativamente altos de azúcares recuperables provenientes de las fracciones hemicelulósicas formados por monómeros y/o oligómeros; mejorando de esta manera la digestibilidad enzimática del residuo de celulosa insoluble **(McMillan, 1999)**

La óptima solubilidad de la hemicelulosa y la hidrólisis puede ser lograda por cualquier temperatura alta y tiempo de residencia corto (270°C, 1 minuto) o temperaturas más bajas y tiempo de residencia más largo (190°C, 10 minutos). **(Duff, 1996)**. Los recientes estudios indican que la temperatura más baja y el tiempo de residencia más largo son más favorables. El proceso es más efectivo para maderas duras y residuos agrícolas, pero es menos efectivo para maderas blandas, las limitaciones de explosión de vapor incluyen una destrucción de una porción del fragmento xilano, ruptura incompleta de lignina-carbohidratos, y generación de compuestos que pueden ser inhibidores para los microorganismos durante la fermentación. Luego se necesita una neutralización del pH para utilizar el sólido en un proceso enzimático, el líquido también se debe neutralizar si es necesario para un proceso fermentativo.

1.6.2 Resultados actuales sobre la hidrólisis del aserrín de *Pinus caribaeae*

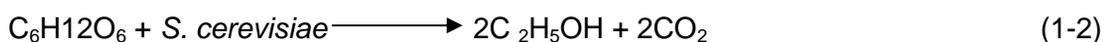
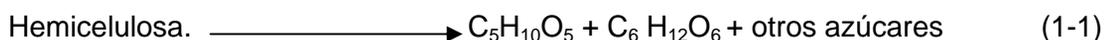
De acuerdo a los estudios realizados actualmente, para el aserrín de *Pinus caribae* se ha utilizado una hidrólisis acida diluida (**Pérez 2012**), seguido de la hidrólisis enzimática. (**Acosta, 2011**)

Los principales resultados obtenidos según (**Acosta D., 2011**) son: en el tratamiento realizado con acido diluido se comprobó que a una mayor temperatura empleada esta causa disminución de la cristalinidad de la celulosa, se incrementa la velocidad de deslignificación y por consiguiente las enzimas tienen mayor acceso a la celulosa del material. En condiciones menos severa de pretratamiento la accesibilidad de las enzimas a la celulosa todavía está impedida por barreras físicas como la hemicelulosa y la lignina. Sin embargo (**Pérez N, 2012**) reporta que utilizando 170°C de temperatura, 1.1% de acido, en un tiempo de 30 minutos de reacción y una relación solido/liquido de 1/5 se obtiene un líquido que contiene todos los azúcares presentes en la celulosa, mientras que parte de los otros azúcares se degradan a compuestos que constituyen inhibidores.

1.7 Fermentación.

Como principio de la fermentación de líquidos neutralizados de azúcar de madera la cual como primera etapa que se tiene es ciertamente difícil, salvo en condiciones especiales. La dificultad proviene de dos causas principales: una es, por el intenso tratamiento químico a que ha sido sometida la madera, las sustancias orgánicas que pudieran actuar como factores de crecimiento o como nutrientes de la levadura han sido destruidas; la otra causa consiste en que en el mosto se encuentran presentes, como productos de descomposición de la hidrólisis, cuerpos tóxicos o compuestos fenólicos para la levadura; entre estos podemos citar el furfural y el hidroximetilfurfural (HMF).

En una etapa posterior, de la hidrólisis ácida se obtiene una solución de azúcares fermentables que contienen principalmente glucosa; Así como pentosas resultantes de la hidrólisis inicial de la hemicelulosa. Estos azúcares son posteriormente convertidos en etanol mediante microorganismos que pueden utilizar uno o varios azúcares presentes en el material lignocelulósico pretratado e hidrolizado. Este complejo proceso puede ser representado por las siguientes reacciones en el caso de la fermentación alcohólica:



La hidrólisis de los residuos lignocelulósicos genera una mezcla de azúcares cuya fermentación presenta ciertas dificultades; las levaduras (*Saccharomyces cerevisiae*) o

bacterias (*Zymomonas mobilis*) convencionales no pueden fermentar mezclas de azúcares por lo que es necesario recurrir al empleo de microorganismos modificados genéticamente.

Un esquema posible para la fermentación de hidrolizados con presencia de glucosa y xilosa podría consistir en etapas separadas para la conversión de glucosa por *S. cerevisiae* y de xilosa por una levadura capaz de fermentar este tipo de azúcares, por ejemplo, *Pachysolen tannophilus* (**Slininger, 1988**). Sin embargo, los microorganismos fermentadores de pentosas, dependiendo de las condiciones de cultivo, también pueden producir otros alcoholes como el xilitol (**Girio, 2000**). Otra posibilidad para la fermentación conjunta de glucosa y xilosa es la investigada por (**Bari, 2004**) consistente en la cofermentación con células inmovilizadas de *S. cerevisiae* y *Pichia stipitis* y también se puede utilizar el hongo *Mucor indicus*, que es capaz de fermentar las dos fracciones conjuntamente (**Fernández, 2010**)

1.8 Simulación de procesos en la industria química.

La industria química se diferencia de otras industrias fundamentalmente porque sus procesos son de estructura compleja, conformada por muchas etapas cada una de las cuales contienen varios componentes. Esto hace que las ecuaciones que describen las relaciones entre varias variables de importancia en el proceso puedan ser desde muy simples hasta muy complejas. Otro rasgo es que en ocasiones las propiedades de los componentes que se procesan no son perfectamente conocidas.

La simulación de procesos químicos está vinculada al cálculo de los balances de masa, energía y eventualmente a la cantidad de movimiento, de un proceso cuya estructura y los datos preliminares de los equipos que lo componen son conocidos. Con estos datos que abarcan las propiedades de todas las corrientes del proceso, ya sean extensivas o intensivas se crea una base para discriminar entre diversas opciones posibles competitivas, o bien para verificar la representación de un diseño ya decidido (**SCENNA, 1999**). Es decir, se puede considerar a la tarea de simulación como aquella en la cual se proponen ciertos valores de entrada al simulador o programa de simulación para obtener ciertos resultados o valores de salida, tales que estimen el comportamiento del sistema real bajo esas condiciones (**Hyprotech, 1998**)

Según **R.E. Shannon** “ la simulación es el proceso de diseñar un modelo de un sistema real y llevar a término experiencias en él, con la finalidad de comprender el comportamiento del sistema o evaluar nuevas estrategias-dentro de los límites impuestos por cierto criterio o un conjunto de ellos para el funcionamiento del sistema”.

Modelación: es aquello que sirve para representar o describir otra cosa, es decir crea prototipos (primer diseño), el modelo puede tener una forma semejante o ser totalmente distinto del objeto real.

Modelo: un modelo se puede definir como una representación simplificada de un sistema real, un proceso o una teoría, con el que se pretende aumentar su composición, hacer predicciones y posiblemente ayudar a controlar el sistema de equipos. Los extensos bancos de datos contienen información acerca de constantes y propiedades termofísicas y de transporte para cientos de sustancias, equipos, medidas de beneficio, costos de operación y capital.

1.8.1 Clasificación de los métodos de simulación.

La simulación puede clasificarse en: simulación cualitativa y cuantitativa, y simulación estacionaria y dinámica.

La simulación cualitativa su principal objeto es el estudio de las relaciones causales y las tendencias temporales cualitativas de un sistema dado. La simulación cuantitativa, en cambio, es aquella que describe numéricamente el comportamiento de un proceso, a través de un modelo matemático del mismo. Para ello se procede a la resolución de los balances de materia, energía y cantidad de movimiento, junto a las ecuaciones de restricción que imponen aspectos funcionales y operacionales del sistema. La simulación cuantitativa abarca principalmente la simulación en estado estacionario y dinámico.

La simulación en estado estacionario implica resolver los balances de un sistema no involucrando la variable temporal, mientras que la simulación dinámica sí plantea los balances en su dependencia con el tiempo, ya sea para representar el comportamiento de equipos discontinuos o bien para analizar la evolución que se manifiesta en el transiente entre dos estados estacionarios para un equipo o una planta completa.

(SCENNA, 1999)

1.8.2 Características esenciales en los simuladores de procesos disponibles

Los simuladores de procesos se han extendido en la práctica industrial, en la actualidad existen cuatro simuladores de procesos químicos que se están utilizando ampliamente como son: el ASPEN PLUS 11.1, HYSIS, CHEMCAD, DINAPLUS. Estos simuladores tienen como característica esenciales que son paquetes de programas compuestos por banco de datos, modelos de propiedades físicas, modelos de dimensionamiento y

operación. Dichos simuladores tienen modelo de reactores y operaciones unitarias que pueden ser usadas en el cálculo de balances de masa y energía.

Por su gran aplicación y fiabilidad muchas veces estos simuladores sustituyen experimentos a escala piloto y jugando un rol complementario otros simuladores ahorrando recursos y tiempo.

1.8.3 Simuladores más usados en la simulación de procesos.

Entre los simuladores, los más usados actualmente están el HYSYS y el ASPEN PLUS. El HYSYS ha venido siendo y es, junto con el ASPEN, uno de los dos mayores programas de simulación en Ingeniería Química. Éste software es utilizado en las grandes compañías, sobre todo en la industria del petróleo, para la que se dispone de potentes módulos. Este programa es más económico que el ASPEN, mientras que el ASPEN es más eficaz que éste.

El ASPEN, en estos momentos actuales es el programa más potente de simulación en la ingeniería química que existe en el mercado. Este programa tan solo puede compararse con el HYSYS. Sus principales características son:

- Presenta una gran base de datos de modelos termodinámicos, incluyendo parámetros para muchas mezclas.
- Contiene además una enorme base de datos de propiedades físicas.
- Gran cantidad de operaciones disponibles. Numerosos parámetros disponibles.
- Enorme cantidad de módulos adicionales disponibles (Polymer, Batch, Zyquad, Water, Plant, etc...)
- Optimizador incorporado.
- Integración progresiva en el estándar CAPE
- Inclusión de resolución Equation Oriented en sus métodos de cálculo.

1.9 Conclusiones parciales:

- 1 Los materiales lignocelulósicos son prometedores para la producción de etanol en los países de tradición agrícola, donde la disposición de bioresiduos en los procesos agroindustriales puede constituir un problema, además, su bajo costo y su relativa abundancia los hace factibles para la obtención de biocombustibles.
- 2 El aserrín de *Pinus caribae*, es una materia prima con potencialidades para la obtención de etanol si se aprovecha la hemicelulosa y la celulosa presente en su composición, que posteriormente se utilizaría como biocombustibles.
- 3 El uso de programas de simulación en los procesos químicos, nos brinda grandes posibilidades, oportunidades y ventajas como son: la reducción del tiempo de diseño de una planta, el ahorro de recursos económicos; permite recrear escenas de trabajo de la vida diaria en los procesos, ver la ocurrencia de fenómenos, el comportamiento de las variables del proceso y de esta manera trazarnos políticas para su solución.

Capítulo II: Estudios experimentales para el desarrollo de la tecnología de obtención de etanol a partir del aserrín de *Pinus caribaea*

2.1 Descripción de los estudios para la evaluación de la tecnología.

2.1.1 Materia prima utilizada.

La biomasa estudiada es el aserrín de *Pinus caribaea*, el cual constituye un residuo de la industria de la madera del Estado de Corriente en Argentina, estado que se encuentra al norte de la capital, la misma se encontraba almacenada en bolsas plásticas, a temperatura ambiente en el aserrío de Oberá, perteneciente a este mismo estado.

Es necesario aclarar que no se tuvo en cuenta la época de corte del material debido a que esta es variable. El aserrín de *Pinus caribaea* constituye un material de interés para el Estado de Corriente dada la cantidad de desechos maderables que se generan de esta especie, sin utilización, ni aprovechamiento de sus potencialidades en esta región.

2.1.2 Tecnología de obtención de etanol a partir de aserrín.

El etanol a partir de biomasa lignocelulósica puede ser producido de varias formas. Todos los procesos incluyen la misma etapa principal: hidrólisis de los polisacáridos a azúcares monoméricos, la fermentación de los azúcares a etanol y la concentración del etanol por destilación. La principal diferencia entre las alternativas de los procesos está dada por el tipo de material que se trate. En la figura 2.1 se muestra el proceso de obtención de etanol a partir de aserrín.

La primera etapa del proceso es la hidrólisis ácida diluida del material crudo utilizando ácido sulfúrico. Durante la etapa de fraccionamiento se generan varios compuestos inhibidores en la fermentación de azúcares, como son, ácido acético, ácido láctico, ácido succínico, hidroximetilfurfural y furfural. Precisamente la eliminación o detoxificación de estos compuestos constituye el objetivo de las etapas posteriores.

En la etapa de neutralización el líquido obtenido de pH=0.45, es neutralizado con Ca(OH)_2 , para ajustar el pH a 6.6 y para precipitar las sales de algunas de las sustancias inhibitoras de la fermentación. Las sustancias inhibitoras que no fueron precipitadas durante la etapa de neutralización son extraídas con éter etílico y separadas del proceso.

Una vez obtenido un líquido con azúcares fermentables para obtener el etanol que luego es recuperado por destilación.

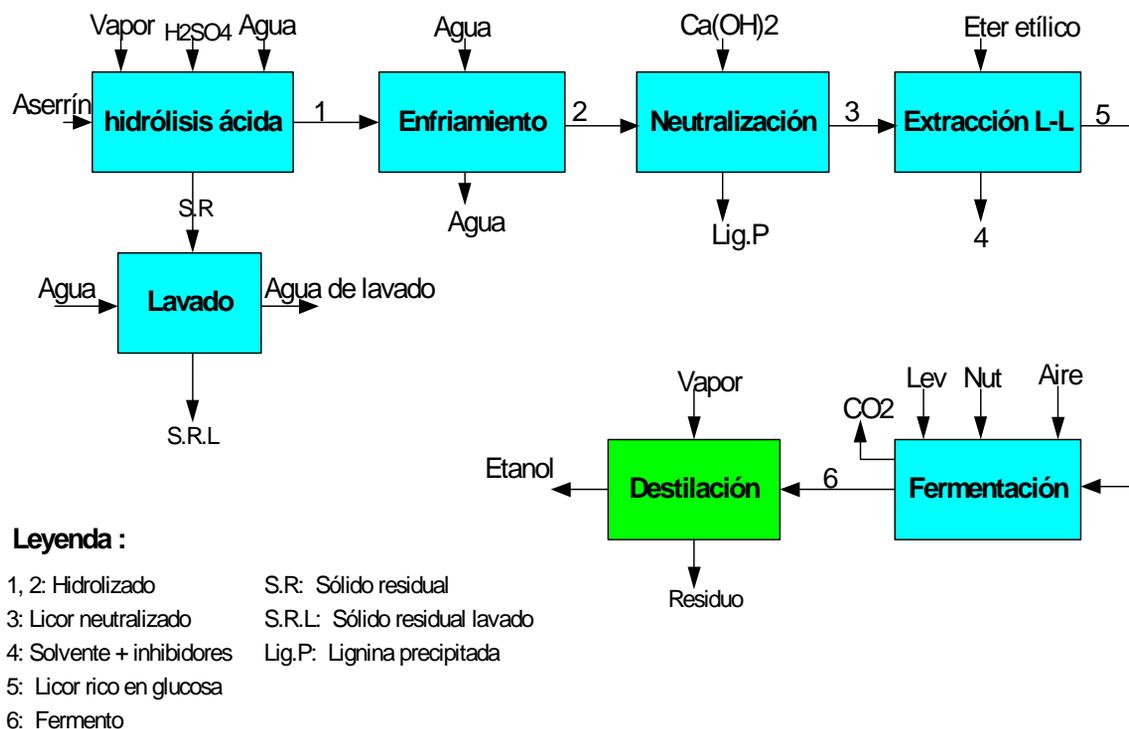


Figura 2.1 Esquema del proceso de obtención de etanol a partir de aserrín de *pinus Caribaeae*

Los estudios experimentales para la evaluación preliminar de la tecnología de obtención de etanol a partir de aserrín consideran las siguientes etapas:

- 1- Caracterización de la materia prima a utilizar.
- 2- Evaluación de la hidrólisis ácida del aserrín.
- 3- Evaluación de la etapa de la neutralización.
- 4- Evaluación de la detoxificación o extracción líquido-líquido.
- 5- Fermentación.

A continuación se realiza la descripción de las etapas, los métodos analíticos empleados, los resultados obtenidos en cada etapa, así como la propuesta de la tecnología de fraccionamiento de aserrín hacia la obtención de etanol.

2.2. Caracterización de la materia prima, aserrín de *Pinus caribaeae*.

2.2.1 Métodos analíticos utilizados para la caracterización.

Método PULS de análisis.

El método se utiliza para determinar el contenido de azúcares, lignina y cenizas, tanto para la materia prima inicial como para el sólido luego de la hidrólisis ácida.

Se pesan 0.3g en base seca de la muestra libre de sustancias extraíbles, así como de los patrones de los azúcares a determinar. Se le adiciona 3ml de H₂SO₄ al 72% y se coloca en un baño ELMI regulado a 30°C durante una hora agitando por espacios de

diez minutos, luego se trasvasa cuantitativamente todo el sólido hidrolizado en condiciones ácidas fuertes a frascos herméticos y se procede a la hidrólisis ácida diluida utilizando para ello 84 ml de agua destilada durante el trasvase a frascos herméticos, luego estos son llevados a una autoclave Raypa por espacio de una hora a 120°C, transcurrido este tiempo las muestras son enfriadas en un baño con hielo y luego filtradas en un filtro Millipore utilizando para ello una bomba de vacío Labopor.

El sólido obtenido es separado con extremo cuidado y pasado a unos crisoles previamente secos y tarados estos se pasan a una estufa Binder por 24h, luego de este tiempo se deseca y pesa. Para determinar la lignina esta misma muestra es transferida a una mufla Nabertherm a 550°C por espacio de tres horas, luego es enfriada y pesada. El líquido obtenido se neutraliza utilizando 0.1g de CaCO₃; por 1ml de líquido a neutralizar, se utiliza para esto un equipo de filtración al vacío. Al líquido filtrado se le comprueba el pH con papel de pH hasta obtener valores entre 6-7, luego este se centrifuga en una centrifuga Eppendorf 5417R a 1500 rpm durante 15 minutos, se decanta el sobrenadante y se inyecta en un HPLC LY9100. La tabla 2.1 muestra las condiciones cromatográficas bajo las cuales se realiza el análisis.

Tabla 2.1. Condiciones en la determinación de azúcares mediante HPLC.

Cromatógrafo	LY9100
Detector	IR
Columna	CARBOsep CHO-682
Volumen de inyección	20uL
Fase móvil	Agua
Flujo	0.4mL/min
Presión	350 psi
Temperatura del horno	80°C
Tiempo de corrida	30 min

A estas materias primas se le realiza determinación de extractivos acuosos y etanólicos con el objetivo de cuantificar el contenido de sustancias solubles de este material en solventes polares.

Determinación de extractos acuosos.

Se taran balones previamente secados durante tres horas a 105°C en una estufa Binder, se le añaden a estos 200 mL de agua destilada, luego se pesan aproximadamente dos gramos de la muestra en un dedal de extracción utilizando para

ello una balanza analítica Denver, la muestra pesada se conecta a un equipo Soxhlet, y comienza la extracción por espacio de 24 horas. Luego los balones que poseen el extracto se pasan a una estufa Biender por 2 horas a 50°C y luego se sube la temperatura a 105°C hasta sequedad total, luego se enfría en desecadora y se pesa hasta peso constante.

Determinación de extractos etanólicos.

Se taran los balones previamente secados durante tres horas a 105°C en la estufa a la que se hizo referencia en el epígrafe anterior, luego se añaden en estos 200 mL de etanol reactivo puro para análisis y se conecta en el equipo Soxhlet, se extrae por espacio de 24 horas, luego se pasa a una estufa Biender y se prosigue como en el epígrafe anterior.

En la tabla 2.2 se muestran los resultados de la caracterización del *Pinus caribae*.

Tabla 2.2. Caracterización del *Pinus caribae*.

Componentes	%
Celulosa	37.57
Hemicelulosa convertible a azúcares:	35.52
- <i>Xilano</i>	12.98
- <i>Galactano</i>	11.84
- <i>Manano</i>	10.40
Lignina	24.22
Cenizas ácida insoluble	0.10
Extractivos	8.87
Acuosos	6.19
Etanólicos	2.68
Total	100
Humedad	14.15
Cenizas totales	0.46

Los resultados de la tabla 2.2, indican que la materia prima contiene como componente mayoritario fracción celulósica (37.57%). En cuanto a la fracción hemicelulósica, los xilanos representan el mayor componente (12.98%), seguido de la galactosa (11.84%). El contenido de celulosa del *Pinus caribae*, coincide con los reportados para esta materia prima (Frederick WJ y col ,2008; Fonseca Maldonado M, 2006), no siendo así

para la fracción hemicelulósica. **(Frederick WJ y col, 2008)** reportan que la fracción manano es la mayoritaria en la hemicelulosa. Se ha reportado que la composición de los materiales lignocelulósicos puede variar debido a la influencia de varios factores como los relativos al clima, la edad de la planta, la especie, entre otros **(Fonseca Maldonado M, 2006)**

La composición total de azúcares del aserrín de *Pinus caribae* obtenida de la caracterización es del 73.09%.

2.3 Evaluación de la hidrólisis ácida.

Para la etapa de hidrólisis ácida se tuvieron en cuenta los resultados obtenidos por **(Acosta, 2011)**. En estos estudios se evaluaron diferentes condiciones en la hidrólisis, variando la temperatura entre 150-170°C y concentración de ácido sulfúrico entre 0.5-1.1% para una relación sólido-líquido de 1/5 durante 30 minutos de reacción. Como resultado de estos experimentos **(Acosta, 2011)** obtuvo que las mejores condiciones fueron para temperatura 170°C y 1.1% de H₂SO₄ hacia la obtención de azúcares fermentables, pero no llegó a la determinación de los componentes inhibidores de los líquidos hidrolizados obtenidos.

2.3.1 Descripción del reactor utilizado.

El reactor utilizado fue un reactor de marca BERGHOF, diseñado para realizar distintos pretratamientos de acuerdo a las variedades de tipos de biomasa lignocelulósica. El material de construcción es de acero inoxidable y presenta una chaqueta como medio de aislamiento y el calentamiento se logra a través de una resistencia eléctrica.

Posee un agitador rotatorio diseñado para alcanzar mezclas perfectas y reacciones homogéneas.

El reactor pesa aproximadamente 1.2Kg y tiene dimensiones de 200x160x80 mm respectivamente. El sistema de rotación hace que favorezca la agitación del material eficientemente en el reactor. La velocidad de rotación empleada fue de 150 rpm, el volumen del reactor fue de 1L y la presión de trabajo utilizado en el experimento de 9 atmósferas.

La hidrólisis ácida en este caso se realiza para las condiciones siguientes:

Relación sólido líquido: 1/5.

H₂SO₄:1.1%.

Temperatura: 170°C

Tiempo: 30 min.

En la tabla 2.3 y 2.4 se muestran los resultados del líquido y el sólido obtenido de la hidrólisis ácida respectivamente. Los resultados se expresan en g/l y g/100g de materia prima.

Tabla 2.3. Concentraciones de los azúcares en el líquido.

Rendim.	Líquidos									
	Glucosa		xilosa		Galactosa		Arabinosa		Manosa	
	g/L	g/100g MP	g/L	g/100g MP	g/L	g/100g MP	g/L	g/100g MP	g/L	g/100g MP
69.10	2.414	1.21	4.439	2.22	2.263	1.13	0.79	0.39	4.17	0.02

Tabla 2.4 Concentraciones de los azúcares en el sólido

Rendim.	Sólido									
	Glucosa		xilosa		Galactosa		Arabinosa		Manosa	
	g/L	g/100g MP	g/L	g/100g MP	g/L	g/100g MP	g/L	g/100g MP	g/L	g/100g MP
69.10	1.01	29.30	0	0	0	0	0	0	0	0

El rendimiento de sólidos fue del 69.10 %. En las fracciones líquidas se aprecia, la presencia de todos los azúcares, no siendo así en la fracción sólida en la que solo se obtiene glucosa.

Partiendo de los resultados obtenidos, se procede a determinar una aproximación a los modelos cinéticos para cada una de las reacciones involucradas en esta etapa.

El modelo a seguir para el cálculo de la cinética de la reacción se describe a continuación:

Se propone la siguiente ecuación de primer orden:

$$V = k * e^{-E/RT} * C_L^L \tag{2-1}$$

Siendo:

C_L^L : concentración de cada uno de los azúcares.

Al aplicar logaritmo a la ecuación se obtiene:

$$\text{Log } V = \text{Log } k - E/RT + L * \text{Log } C_L \tag{2-2}$$

Que es de la forma:

$$Y = a_0 + a_1 * X_1 + a_2 * X_2 \tag{2-3}$$

Teniendo en cuenta que en este caso Y es la velocidad de conversión de los azúcares se obtiene el modelo siguiente:

Para la Glucosa:

$$Y = 1.08 - 9.5X_1 + 0.012X_2 \quad (2-4)$$

Para la Xilosa:

$$Y = 1.16 - 18.29X_1 + 0.0049X_2 \quad (2-5)$$

Para la Galactosa:

$$Y = 1.05 - 4.97X_1 + 0.0024X_2 \quad (2-6)$$

Para la Arabinosa:

$$Y = 0.998 - 27.83X_1 + 0.014X_2 \quad (2-7)$$

Para la Manosa:

$$Y = 1.25 - 27.83X_1 + 0.017X_2 \quad (2-8)$$

Modelo cinético para la Glucosa

$$Vr = 1.08e^{-9.5/T} * Ca^{0.012} \quad (2-9)$$

Modelo cinético para la Xilosa

$$Vr = 1.16e^{-18.3/T} * Ca^{0.0049} \quad (2-10)$$

Modelo cinético para la Galactosa

$$Vr = 1.05e^{-4.97/T} * Ca^{0.0023} \quad (2-11)$$

Modelo cinético para la Arabinosa

$$Vr = 0.99e^{-2.01/T} * Ca^{0.0056} \quad (2-12)$$

Modelo cinético para la Manosa

$$Vr = 1.26e^{-27.8/T} * Ca^{0.017} \quad (2-13)$$

2.3.2 Análisis de Inhibidores en el líquido.

Para la determinación de los inhibidores se procedió de la siguiente manera: el líquido obtenido se pasa por una centrífuga por espacio de 5 minutos a 1500 rpm en una centrífuga Ependerrffor y luego usando una técnica de HPLC. La tabla 2.5 muestra las condiciones cromatográficas bajo las cuales se realizó la determinación. En la tabla 2.6 se muestran los resultados de las sustancias inhibidoras

Tabla 2.5 Condiciones en la determinación de inhibidores mediante HPLC.

Cromatógrafo	LY9100
Detector	IR
Columna	ICSePICE-COREGEL-87H3
Volumen de inyección	20uL
Fase móvil	H ₂ SO ₄ a 0.005M
Flujo	0.6 mL/min
Presión	583 psi
Temperatura del horno	65°C
Tiempo de corrida	50 min

Tabla 2.6 Concentración de las sustancias inhibidoras en el licor hidrolizado.

Inhibidores	Tiempos de Retención (min)	Concentración del licor (g/l)
Acido Succínico	10.7	0.2810
L-ácido láctico	11.7	1.1336
Ácido acético	14.0	13.8047
HMF	28.4	1.0733
Furfural	43.7	2.0019

Como se observa en la tabla anterior existen sustancias inhibidoras como es el caso del ácido acético que se encuentran en concentraciones considerables (13 g/L), las cuales dificultan el desarrollo de la fermentación.

2.4. Evaluación de la etapa de la neutralización.

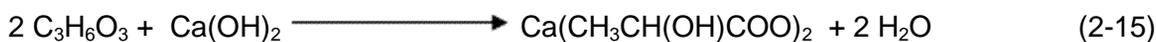
La neutralización del licor hidrolizado se realizó basado en estudios propuestos por **(José M. 1999)**, donde plantea que los ácidos formados producto de la degradación de los azúcares, durante la etapa de hidrólisis o producto de la severidad de las reacciones a la que estos materiales sean sometidos y los cuales son inhibidores de la fermentación alcohólica, pueden ser precipitados utilizando Ca (OH)₂ al 4%, hasta un pH de 6.6.

Reacciones químicas que ocurren en la neutralización:

Ácido Succínico



Ácido Láctico



Ácido Acético



Furfural e Hidroximetilfurfural



Los licores obtenidos en la hidrólisis ácida fueron neutralizados utilizando un pHmetro Hanna, consumiendo un volumen de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de 6 ml por cada 20 ml de licor a neutralizar en un tiempo de 2 minutos.

En la tabla 2.7 se muestran los resultados del análisis de inhibidores luego de la neutralización.

Tabla 2.7 Sustancias inhibidoras luego de la neutralización

Inhibidores	Tiempos de Retención (min)	Concentración del licor (g/l)
Acido Succínico	10.7	0
L-ácido láctico	11.7	0.1
Ácido acético	14.0	1.18
HMF	28.4	0.2
Furfural	43.7	0

Como se observa en la tabla anterior las sustancias inhibidoras son reducidas a más del 80%. Quedando un licor libre de inhibidores de la fermentación, lo que garantiza una mayor eficiencia en esta etapa. Aunque en el caso específico del ácido acético las concentraciones residuales a pesar de la neutralización (1.18 g/L) se consideran aun imponentes, como para influir en la fermentación alcohólica. Más arriba se muestra las reacciones químicas de neutralización para cada una de las sustancias inhibidoras con el hidróxido de calcio, realizadas a temperatura ambiente.

2.5 Evaluación de la detoxificación o extracción L-L.

En estudios realizados por (José M. 1999), se propone como medio de detoxificación la utilización de una extracción L-L, aunque algunos autores proponen la neutralización como vía para detoxificar licores hidrolizados.

Teniendo en cuenta que para realizar una detoxificación por extracción L-L, como propone **(José M. 1999)**, hay que neutralizar previamente, utilizamos la neutralización como escenario para realizar una posterior extracción L-L utilizando en el estudio dos relaciones licor-solvente las cuales fueron de 1/5 y 1/7 respectivamente, una temperatura de 30°C, un tiempo de contacto de 30 minutos y una agitación de 200 rpm. Las dos fases se separaron mediante el empleo de un embudo separador.

Los licores neutralizados fueron extraídos con el éter etílico según lo propuesto por **(José M. 1999)**, teniendo en cuenta la disponibilidad del mismo en el laboratorio. El resultado del estudio de extracción se muestra en la tabla 2.8. Para ello se trabajó a dos relaciones licor-solvente de 1/5 y 1/7.

Tabla 2.8 Estudio de los licores extraídos.

Relación L-S	1/5	1/7
Inhibidores		
Acido Succínico (g/l)	0	0
L-ácido láctico (g/l)	0.1	0.1
Ácido acético (g/l)	1.0	0.9
HMF (g/l)	0.1	0.08
Furfural (g/l)	0	0

En esta tabla 2.8 se muestra la escasa remoción de las sustancias inhibitoras en ambas relaciones licor-solvente. Independientemente de esto en el licor luego de extraído queda una cantidad del solvente utilizado para la extracción (éter etílico), el cual es de difícil eliminación, lo cual tributa a la dificultad del microorganismo para fermentar estos licores extraídos. Este resultado fue la principal motivación para eliminar esta etapa del proceso, independientemente de que en la etapa de neutralización se lograban valores atractivos en cuanto a los niveles de detoxificación dado por la sustancial disminución de las sustancias inhibitoras

2.6 Fermentación.

En la etapa de fermentación se estudiaron tanto la fermentación alcohólica del licor neutralizado como los extraídos con éter etílico en ambas relaciones.

La fermentación fue montada tomando 25 ml de cada uno de los licores a fermentar respectivamente, siendo estos inoculados con una cepa de levadura *Sacharomyces cereviciae*, en una relación de inóculo del 10% en volumen, mantenida a 30°C.

La fermentación se llevó a cabo en fermentadores de 100 ml con 25 ml del licor y una relación de inóculo del 10% como se describe anteriormente, la caracterización del inóculo se describe a continuación.

Tabla 2.9 Resultados de la caracterización del inóculo.

Determinaciones	Resultados
Conteo celular (millones de células/ml)	7.5*E ⁷
Viabilidad (%)	100
Gemación (%)	27
Aglutinamiento	Primer Grado
Contaminación bacteriana	No

Como se observa en la tabla anterior el inóculo contaba con las especificaciones necesarias para la fermentación, mostrando un 100 % de viabilidad y un conteo celular por encima de los 7 millones de células por mililitros.

En la tabla 2.10 se muestran los resultados de la fermentación de cada uno de los líquidos fermentados (licor neutralizado, licor extraído 1/5, licor extraído 1/7).

Tabla 2.10 Estudio de fermentación de los licores

Hora	Neutralizado			Extraído 1/5			Extraído 1/7		
	Conteo	Az Ferm g/l	Etanol g/l	Conteo	Az Ferm g/l	Etanol g/l	Conteo	Az Ferm g/l	Etanol g/l
24	4.25*E ⁷	2.25	1.07	4.7*E ⁷	2.25	0.2	3.5*E ⁷	2.25	0.1
48	3.5*E ⁷	2.0	1.44	1.3*E ⁷	2.15	0.9	1.3*E ⁷	2.20	0.6
72	1.3*E ⁷	1.0	2.0	1.3*E ⁶	1.95	1	1*E ⁶	1.8	0.8

El contenido de etanol formado durante la fermentación para el licor extraído con la relaciones 1/5 y 1/7 se comportó muy por debajo de los valores esperados, debido a que cierta cantidad del solvente de difícil eliminación quedó en el seno de la fase acuosa, la cual impide en este caso la fermentación alcohólica. Por otra parte el licor llevado a la extracción estaba prácticamente desprovisto de sustancias inhibitoras, por lo que se esperaban mejores resultados.

Sin embargo en el licor neutralizado se obtienen mejores resultados en comparación con los dos métodos anteriores, aunque los tiempos de fermentación aún son largos estos últimos pudieran ser mejorados. Los conteos celulares se comportan de una manera adecuada en el tiempo así como el consumo de azúcares fermentables.

Por otro lado si se dispone de programas de simulación de los procesos químicos, este proceso estudiado pudiera ser simulado teniendo en cuenta que estos simuladores nos brinda grandes posibilidades y ventajas como son: la reducción del tiempo de diseño de una planta y el ahorro de recursos económicos.

2.7 Tecnología propuesta para la obtención de etanol a partir de aserrín

Teniendo en cuenta que la etapa de extracción L-L resultó ser una etapa obstaculizadora de la fermentación alcohólica, producto de la mínima remoción de sustancias inhibidoras así como de la difícil eliminación de residuos del solvente en la fase acuosa, lo cual impide la fermentación también, se decidió eliminar esta etapa.

La tecnología propuesta sería; utilizar una primera etapa de hidrólisis ácida diluida con ácido sulfúrico, para liberar los azúcares contenidos en el sólido polimérico a azúcares monoméricos fermentables, seguida de una neutralización y separación para precipitar la mayor cantidad posible de sustancias inhibidoras de la fermentación, posteriormente se lleva este licor neutralizado a la fermentación alcohólica y luego el alcohol producido es recuperado por destilación.

2.8 Conclusiones parciales

1. El proceso más ventajoso para el estudio y con el que mejores resultados se obtienen, es en el que se elimina la etapa de detoxificación o extracción L-L.
2. Con la neutralización se logra remover prácticamente en su totalidad las sustancias inhibidoras de la fermentación alcohólica.
3. La fermentación alcohólica bajo las condiciones de estudio resulta tener altos tiempos de fermentación.

Capítulo III: Simulación del proceso y análisis técnico-económico.

3.1 Caso de estudio.

Considerando la propuesta de tecnología para la obtención de etanol a partir de aserrín de *Pinus caribaea*, se procede a plantear la simulación del proceso; primeramente para poder tener criterios de comportamiento de las diferentes variables operacionales y parámetros del proceso, a partir de modelos matemáticos que logren un acercamiento a las condiciones reales y en segundo lugar, disminuir gastos en experimentos para la toma de decisiones. Para ello se utiliza el software Aspen Plus y el HYSYS para la determinación de los principales balances de masa y energía y el diseño de las columnas de destilación para el caso de estudio.

El esquema del proceso base es el que se muestra a continuación en la figura 3.1. La obtención de etanol será para una producción a escala piloto de 1 HL/día partiendo de 500kg de aserrín de *Pinus caribaea* como biomasa a tratar. La hidrólisis ácida se realiza a $T=170^{\circ}\text{C}$, relación sólido-líquido 1/5 y adición de ácido sulfúrico de 1.1%. Se considera la velocidad de reacción para la glucosa y xilosa obtenida según la ecuación 2.9 y 2.10.

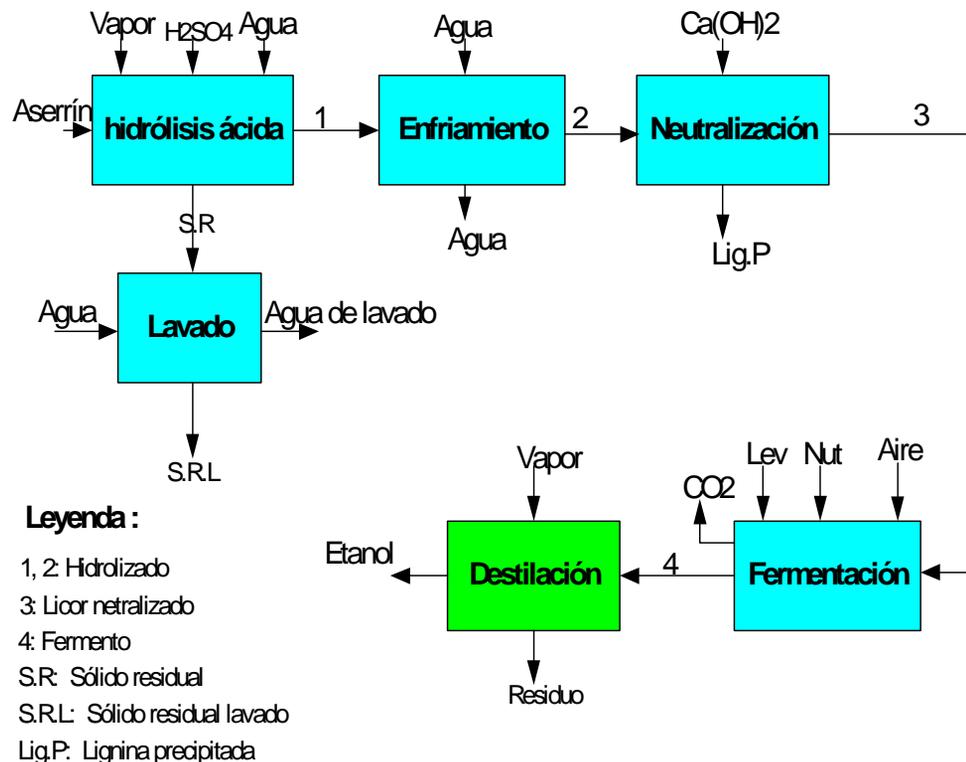


Figura 3.1 Esquema del proceso de obtención de etanol a partir de aserrín de *pinus Caribaea*

3.2 Diagrama de simulación del proceso.

El diagrama de simulación del proceso de obtención de etanol a partir de aserrín de *Pinus caribaea* partiendo del caso base se muestra en la figura 3.2

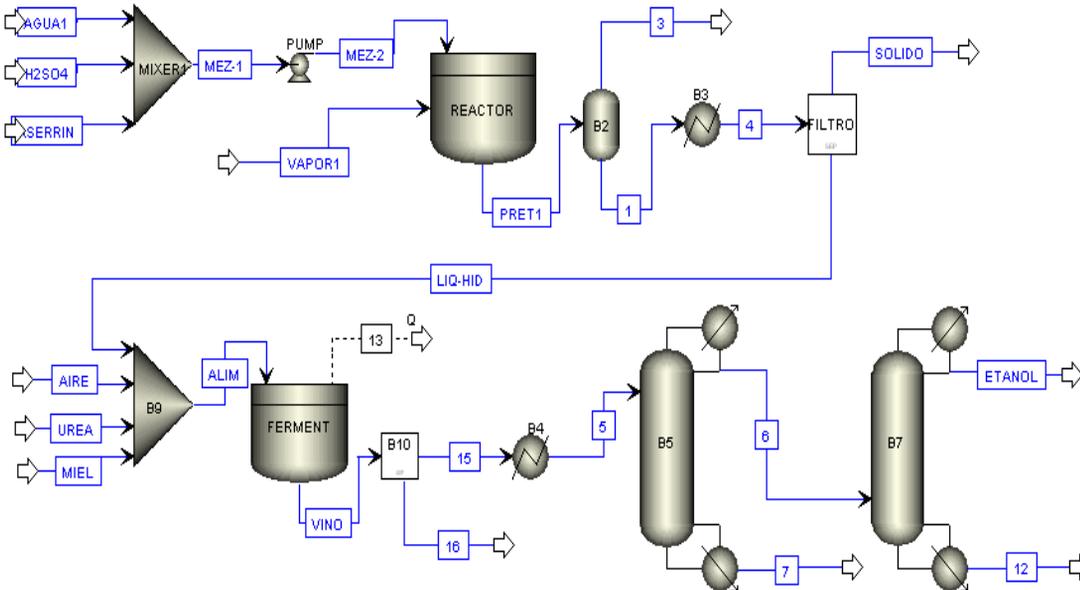


Figura 3.2 Diagrama de flujo del proceso de obtención de etanol de aserrín de pinus caribaea

3.2.1 Consideraciones para la simulación.

A continuación se describen las condiciones definidas para la simulación del proceso:

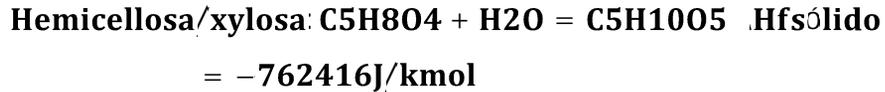
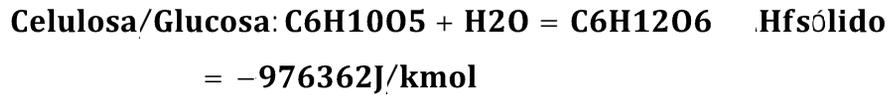
- El simulador de procesos Aspen Plus es una poderosa herramienta para la simulación de procesos que vinculan la biomasa ya que es capaz de simular procesos con materiales sólidos no convencionales, como la celulosa, hemicelulosa y la lignina.

(Woley, 1996; Aspen, 2001) por tanto en la tabla 3.1 se definen los componentes utilizados.

Tabla 3.1 Componentes utilizados en la simulación del proceso.

Componentes	Tipo de definición por AspenPlus
Celulosa, hemicelulosa, lignina	Sólido (base de datos para propiedades de biomasa.(Wooley, 1996)
Xilosa, glucosa, H ₂ O, H ₂ SO ₄ , urea, aire(N ₂ +O ₂), etanol	Convencional (base de datos del paquete de AspenPlus)

- Se considera solamente el fraccionamiento del aserrín hacia la transformación de la celulosa en glucosa y la hemicelulosa en xilosa según las reacciones definidas por (Woley, 1996).



- Se consideran las cinéticas de reacción obtenidas según las ecuaciones 2.9 y 2.10 para tener un criterio en la selección del reactor.
- No se considera la presencia de los compuestos inhibidores, como son ácido acético, furfural, hidroximetilfurfural, ácido láctico y ácido succínico.
- Se considera la composición de aserrín inicial con contenido de celulosa, 37.57%, hemicelulosa, 35.52% y lignina 24.22%.
- El paquete termodinámico seleccionado para el proceso es el VANL-RK, siendo el de mejor ajuste dentro de todos los que analizaron.
- La hidrólisis ácida ocurre a la temperatura de 170 °C, tiempo de reacción de 30 min, alimentación continua de vapor a 1800C, relación sólido-líquido 1:5, H₂SO₄ al 1.1%.
- Para la fermentación se consideran dos condiciones: una la conversión de los azúcares del líquido hidrolizado solamente y dos, la mezcla del líquido hidrolizado obtenido y miel, según las condiciones experimentales obtenidas por Morales, 2011, del diseño de mezclas de 0.5 miel y 0.5 de hidrolizado.
- Dada la complejidad de las reacciones biológicas involucradas en el proceso de fermentación y no disponer aún de los estudios cinéticos en esta etapas. Se considera la reacción estequiométrica utilizada por (Watt and Sidhu, 2010) para el balance en fermentación de sustratos azucarados.



A continuación se describen los modelos seleccionados para cada etapa por separado, las condiciones operacionales de los equipos, así como las condiciones fijadas para cada corriente involucrada en el proceso.

-Etapa de hidrólisis ácida:

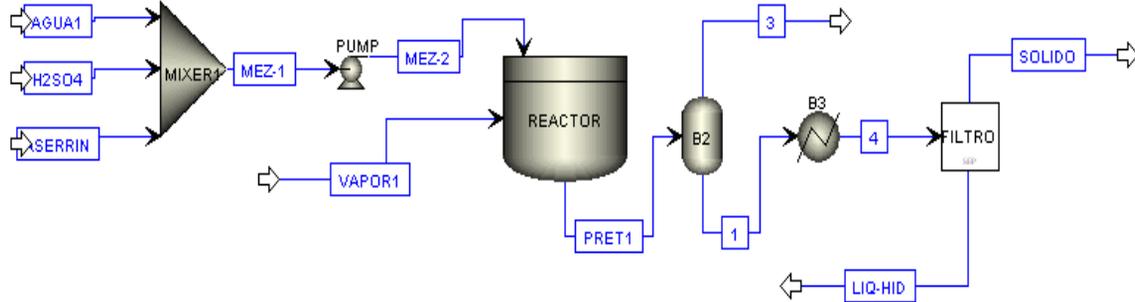


Figura 3.3. Etapa de hidrólisis ácida.

Legenda: Aserrín: Aserrín alimentado al mezclador 1; H2SO4: Ácido sulfúrico alimentado al mezclador 1; Agua 1: Agua alimentado al mezclador 1; MIXER1: El Mezclador 1; MEZ-1: La mezcla alimentada a la bomba 1 con una presión de 1 atm; MEZ-2: La mezcla alimentada al reactor con una presión de 9 atm; REACTOR: El reactor donde ocurre las reacciones de hidrólisis ácida; VAPOR1= El vapor alimentado al reactor como fuente de calor suministrado; PRET: La corriente de salida del reactor; B2: El tanque flash donde ocurre la separación; 3: La corriente de vapor que sale del evaporador; 1: La corriente líquida proveniente del separador y entra al condensador B3; 4: corriente líquida que sale del enfriador y entra al FILTRO. SOLIDO: La corriente separada en el filtro; LIQ-HID: Líquido hidrolizado separado en el filtro y que entra al prefermentador B9.

• **Condiciones de las corrientes externas alimentadas a la etapa:**

- Aserrín: Temperatura= 25°C; Presión= 1atm; Flujo MIXED= 2.92 kg/h; fracción masa H₂O=0.14; Flujo (MIXCISLD): 17.91 kg/h.
- Ácido sulfúrico: Temperatura= 25°C; Presión= 1 atm; Flujo: 1.04 kg/h; Fracción masa= 0.98 de (H₂SO₄)
- Agua: Temperatura=25°C; Presión=1 atm; Flujo= 104.17 kg/hr; Mass- Frac=1 (Agua)
- Vapor 1: fracción vapor=0.99; Presión= 9 atm; Flujo= 43 kg/d

• **Equipos seleccionados:**

Mezclador: Se selecciona el modelo Mixer (Triangle), el mismo combina corrientes de materiales (también de calor o trabajo) en una corriente única de salida y se usa para modelar operaciones de mezclado de diferentes corrientes de alimentación. Además posibilita la obtención de una corriente opcional de agua decantada con el fin de separar el agua de la corriente de salida. Tiene la posibilidad de especificar la presión

de salida y caída de presión de las corrientes entrantes. También determina la temperatura y estado de agregación de la corriente de salida mediante una calculación de un equilibrio adiabático de las corrientes alimentadas.

Condiciones del mezclador: Presión= 1 atm; Temperatura=25°C.

Bomba: Se selecciona el modelo PUMP porque el mismo calcula la potencia requerida o producida, cuando se le da una especificación de la presión de salida. Este tipo de modelo puede trabajar como una bomba o una turbina. Cuando trabaja como una bomba, el puede calcular la presión de la corriente de salida, dándole una especificación de potencia y viceversa; Eficiencia= 0.85.

Reactor: Se selecciona el modelo RBatch; el mismo se usa para modelar reactores a batch o semi-batch. Mediante este modelo se puede especificar unas corrientes adicionales. Con este modelo se puede modelar solamente reactores con reacciones que dependen de la velocidad cinética.

Condiciones del reactor: Presión=9 atm; Temperatura=170°C; Tiempo de parada del batch=30 min; Tiempo de alimentación o máximo de batch=1 hr; Intervalos de tiempo entre puntos sobre los perfiles=10 min; Máximo números de los puntos sobre los perfiles= 8

Se seleccionan reacciones del tipo POWERLAW. Las reacciones de este tipo representan reacciones de equilibrio, o reacciones cuyas velocidades son controladas. También se usa para modelar reactores de los tipos RCSTR, RPlug, y RBatch. Para especificar este tipo de reacciones se debe definir el tipo y estequiometría de las reacciones, insertar los parámetros de equilibrio o cinética. A continuación en la figura 3.4 se muestra un ejemplo de cómo se insertan los valores en el simulador para el caso de este tipo de reacciones.

The screenshot shows a software window with three tabs: 'Stoichiometry', 'Kinetic', and 'Equilibrium'. The 'Kinetic' tab is selected. A reaction list at the top shows '1) CELLU*(Csolid) + H2O --> GLUCOSE'. Below this, the 'Reacting phase' is set to 'Liquid & solid'. A box titled 'Power Law kinetic expression' contains the formula:
$$\text{Kinetic factor} = k(T/T_o)^n e^{-(E/R)[1/T-1/T_o]}$$
 The parameters are: k: 1.08, n: 0.012, E: 7898 J/kmol, To: C, and [C] basis: Molarity. There are buttons for 'Edit reactions' and 'Solids'.

**Figura 3.4 Definición de la cinética para el caso de la reacción de la celulosa.
Etapa de fermentación**

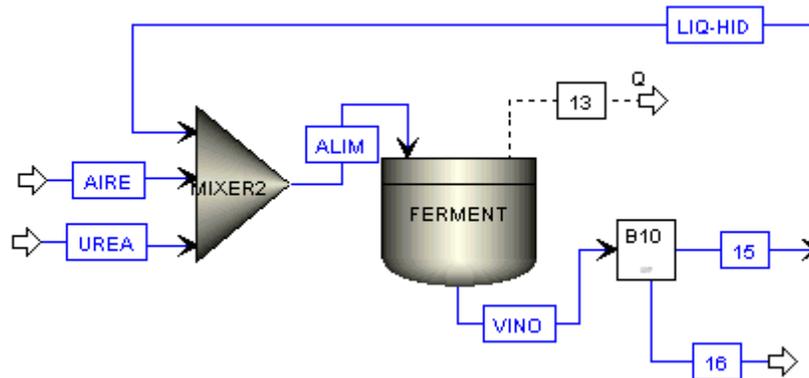


Figura 3.5. Etapa de fermentación.

Legenda: LIQ-HID, la corriente líquida que sale del FILTRO y que entra al prefermentador MIXER2; UREA, la corriente que contiene la urea para la fermentación; AIRE, la corriente que contiene el aire para la fermentación; MIXER2, mezclado de las corrientes antes de la fermentación; ALIM, la corriente de salida del mezclador y al fermentador; FERMENT, el fermentador en que ocurren las reacciones de fermentación; VINO, la corriente de salida del fermentador y entrada del separador B10.

- **Condiciones de corrientes externas adicionales alimentadas a la etapa:**

- Miel: Temperatura=25°C; Presión=1atm; Flujo: 0.1kg/s; concentración glucosa=60g/L Solvente, agua

- Urea: Temperatura=25°C; Presión=1 atm; Flujo: 0.006 kg/s; fracción masa=1 (urea)

- Aire: Temperatura=25°C; Presión=1 atm; Flujo: 0.12 kg/s; fracción masa=0.21 para oxígeno y 0.79 para nitrógeno.

- **Equipos seleccionados:**

Reactor: Se selecciona el modelo RBatch de las mismas características que el reactor de hidrólisis ácida.

Condiciones: Presión= 1 atm; Temperatura=40°C; Tiempo de parada del batch=86400 s (24 hr.); Tiempo de alimentación o máximo de batch=30 h.; Tiempo mínimo de batch: 2 horas; Intervalos de tiempo entre puntos sobre los perfiles= 8 horas; Máximo números de los puntos sobre los perfiles= 10.

Se selecciona una reacción del tipo POWERLAW son las siguientes:

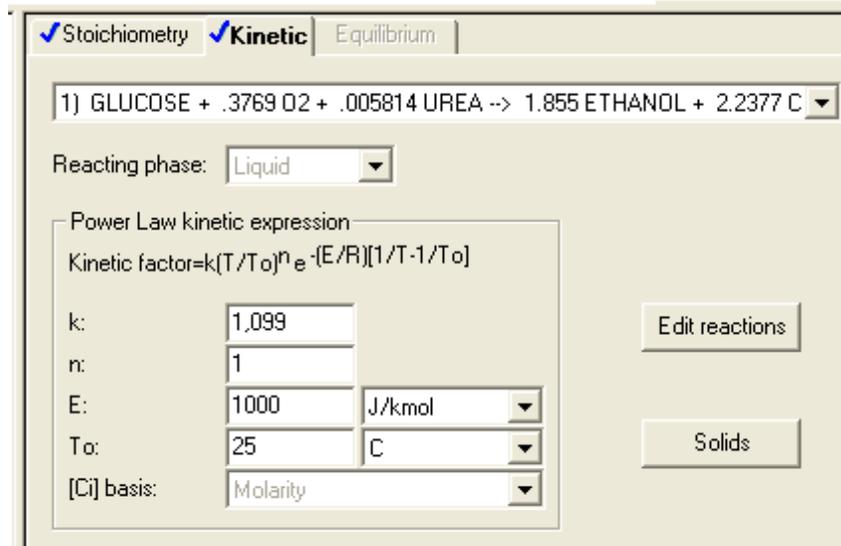


Figura 3.6 Definición de la cinética para el caso de la reacción de la glucosa. Etapa de separación de componentes.

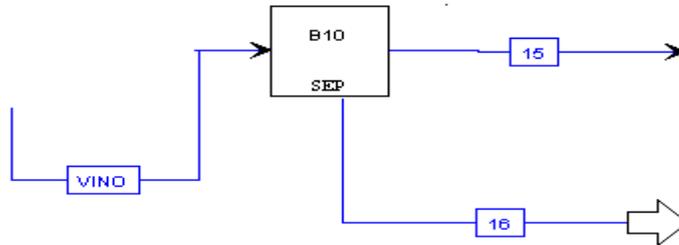


Figura 3.7. Etapa de separación de componentes

Leyenda: VINO, la corriente de salida del fermentador y entrada del separador; SEP, equipo para la separación de los componentes, 16, la corriente que contiene los componentes no requeridos en el fermento; 15, corriente de fermento que contiene solamente agua y etanol a una temperatura de 40°C.

- **Equipo seleccionado:**

Separador: Se selecciona el modelo SEP (ICON1), el mismo se usa para unir corrientes de salida y separar la corriente resultante en dos o más corrientes de salidas, de acuerdo a las especificaciones de separación para cada componente. También se usa para representar operaciones de separación como la destilación cuando el fraccionamiento requerido no es conocido o no es de gran importancia.

-Etapa de calentamiento del vino.

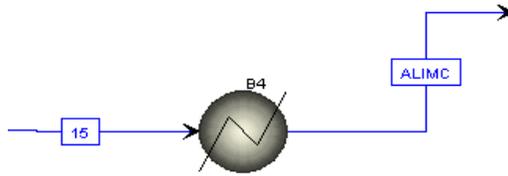


Figura 3.8 Etapa de calentamiento del vino.

Leyenda: 15, el vino alimentado que contiene solamente agua y etanol a una temperatura de 40°C; ALIMC, el vino alimentado a la salida del intercambiador a una temperatura de 70°C y que entra a la columna hidroselectora para la destilación.

En esta etapa no entra ninguna corriente adicional externa.

- **Equipo seleccionado:**

Intercambiador de calor: Se selecciona el modelo Heater para calentar el vino a la salida del separador de componentes. Condiciones para el intercambiador de calor B4: Temperatura= 70°C y presión= 1 atm.

-Etapas de destilación en columnas hidroselectora y rectificadora.

Para la capacidad de producción de la planta piloto de 1HL/día se requiere el diseño de las columnas para estas condiciones. En este caso, primeramente se realiza un diseño previo de las columnas utilizando el simulador Hysys. Para ello se selecciona el modelo Short cut distillation.

El modelo short cut permite conocer el número de platos que tendrá la columna de destilación pudiendo así modelar a continuación una columna de destilación con estos datos de diseño seguido de otra columna que permita conocer los parámetros de diseño de la torre rectificadora. El modelo utilizado para ambos es el modelo distillation column.

Las especificaciones definidas son:

Alimentación a la columna:

- Flujo: $9.50 \cdot 10^4$ Kg/h
- Composición: agua (5% mol) y etanol (95% mol)
- Temperatura: 70°C
- Presión: 304 Kpa

Condiciones del short cut (T-100):

- Composición del componente ligero en el fondo: etanol (0,01% mol)
- Composición del componente pesado en el destilado: agua (10% mol).

- Presión del rehervidor: 101,325 kpa
- Presión del condensador: 101,325 kpa
- Relación de reflujo: 10

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Para la torre destiladora (T-101):

- Número de platos de la columna: 12
- Plato óptimo de alimentación: 2
- Mínima relación de reflujo: 4,98
- Temperatura del condensador: 78,1°C
- Temperatura del rehervidor: 99,97°C

Para la torre rectificadora (T-102):

- Número de platos: 24
- Plato de alimentación: 8
- Relación de reflujo: 12
- Diámetro de la columna: 1,5 m
- Espaciado entre platos: 0,55 m
- Temperatura en el tope: 88,73°C
- Presión en el tope: 152 kpa
- Composición de etanol en el tope: 85% mol (94% masa)
- Flujo másico en el tope: 3.35 kg/h

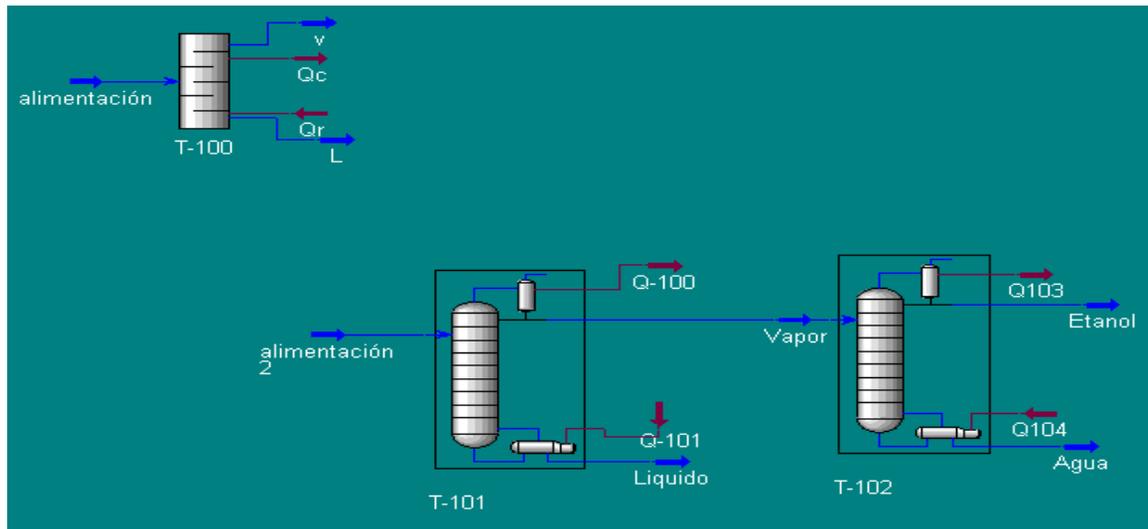


Fig 3.9 Diseño en Hysys de las condiciones de las torres de destilación para 1HL/d de etanol.

- **Modelo de columnas seleccionas en Aspen**

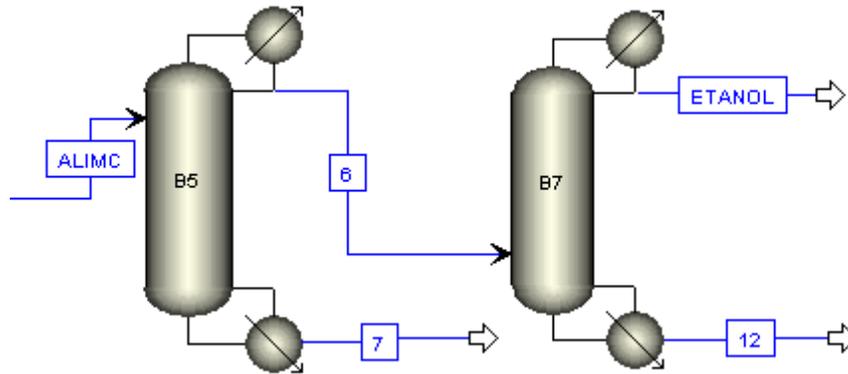


Figura 3.10 Etapas de la destilación en las columnas hidroselctora y rectificadora.

Leyenda: ALIMC, vino de alimentación a la temperatura de 70°C y que entra a la columna hidroselctora para la destilación; 6, destilado que sale de la columna hidroselctora; B5, columna hidroselctora, 7, corriente de residuo extraída de la columna hidroselctora, B7, columna rectificadora donde ocurre la segunda destilación de etanol; ETANOL, destilado que sale de la columna rectificadora; 12, corriente de residuo extraída de la columna hidroselctora.

- **Equipo seleccionado:**

Columnas Hidroselctora y Rectificadora: Se selecciona el modelo DISTL (ICON1); el mismo se usa para modelar columnas de destilación de multicomponentes. Este modelo utiliza la aproximación de Edmister para separar una corriente de entrada en dos productos. Para una adecuada operación de esta columna se debe especificar: el número de etapas teóricas, el reflujo, la presión de condensación y la relación entre el destilado y la alimentación expresada en moles. También brinda la opción de seleccionar entre una destilación parcial o total.

Las condiciones de trabajo de la columna hidroselctora se seleccionan en función de datos de diseño obtenidos:

Números de etapas=12; Etapa de alimentación =3;

Reflujo= 5; Relación destilado/ alimentación= 0.05 mol;

Tipo de condensador = Total; Presión de condensador= 1atm; Presión de rehervidor= 1 atm.

Las condiciones de trabajo de la columna rectificadora:

Números de etapas=24; Etapa de alimentación =20;

Reflujo= 8; Relación destilado/ alimentación= 0.09 mol;

Tipo de condensador = Total; Presión de condensador= 1atm; Presión de rehervidor= 1 atm.

3.3 Aplicación de los modelos para la determinación de los balances de masa y energía.

A continuación en la tabla 3.2 y 3.3 se muestran los resultados de los balances de masa y energía para las principales corrientes del proceso, considerando la fermentación del líquido hidrolizado obtenido del aserrín pretratado sin y con adición de mieles.

Tabla 3.2 Balances de masa y energía.

	Flujo (kg/h)	Flujo (kg/día)	Flujo (kg/año)	Entalpia (J/Kg)
ASERRIN	2.9	500	20880	-15857895
H2SO4	1.04	24.96	1488	-8088882.7
AGUA1	104.17	2500	750024	-15857895
VAPOR1	1.79	43	12900	-13159714
PRET1	117.67	2824.08	847224	-14534415
SOLIDO	21.09	506.16	151848	-15779656
LIQ-HID	93.97	2255.49	676649.66	-14971278
UREA	6	144	43200	-5555832.1
AIRE	12	288	86400	-235.65603
ALIMC	72.36	1736.64	520992	-15061641
ETANOL	3.6	86.4	25920	-6563118.6

Tabla 3.3 Balances de masa y energía obtenidos con adición de miel.

	Flujo (kg/h)	Flujo (kg/día)	Flujo (kg/año)	Entalpia (J/Kg)
ASERRIN	2.9	69.6	20880	-15858000
H2SO4	1.04	24.96	1488	-8088900
AGUA1	104.17	2500	750024	-15858000
VAPOR1	1.79	43	12900	-13160000
PRET1	117.67	2824.08	847224	-14534000
SOLIDO	21.09	506.16	151848	-15780000
LIQ-HID	93.97	2255.49	676649.66	-14971000
MIEL	360	8640	2592000	-15364000
UREA	6	144	43200	-5555800
AIRE	12	288	86400	-235,656
ALIMC	72.36	1736.64	520992	-15023000
ETANOL	3.6	86.4	25920	-6505200

3.3.1 Análisis de sensibilidad.

El análisis de sensibilidad es una medida para determinar como un proceso se comporta cuando los valores de sus variables importantes de operación y diseño varían. Se puede usar para variar uno o más variables de una hoja y estudiar el efecto de dicha variación sobre otros variables presentes en el sistema.

El análisis de sensibilidad brinda una medida valorable para realizar estudios del tipo "what if". Las variables que se varían deben ser variables con datos de entradas. No pueden ser variables que se calculan durante la simulación.

Para este caso se analiza la influencia del flujo de alimentación de aserrín en un rango estimado desde 310 a 550 kg/día según reportes de disponibilidad de aserrín de desecho en la región donde se proyectará la planta piloto de etanol a partir de biomasa. Las variables respuestas a analizar son fracción de glucosa obtenida a la salida de la etapa de hidrólisis y flujo de etanol de salida del proceso. El resto de las variables permanecen constantes. En la tabla 3.4 se muestran los resultados obtenidos para los puntos evaluados, así como en las figuras 3.11 y 3.12 se muestran la influencia de la fracción glucosa y el flujo de etanol con respecto al flujo de alimentación de aserrín respectivamente.

Tabla 3.4. Resultados obtenidos según la sensibilidad de las variable manipulada.

No	Aserrín (kg/día)	Fracc glucosa	Flujo de Etanol HL/día
1	310.08	0.05932874	0.941503
2	336.7467	0.06558996	0.951523
3	363.4133	0.07170075	0.961364
4	390.08	0.07769074	0.970995
5	416.7467	0.08366309	0.980565
6	443.4133	0.08952711	0.990353
7	470.08	0.09538359	1.001147
8	496.7467	0.10140636	1.008509
9	523.4133	0.10692483	1.017404
10	550.08	0.11291776	1.027942

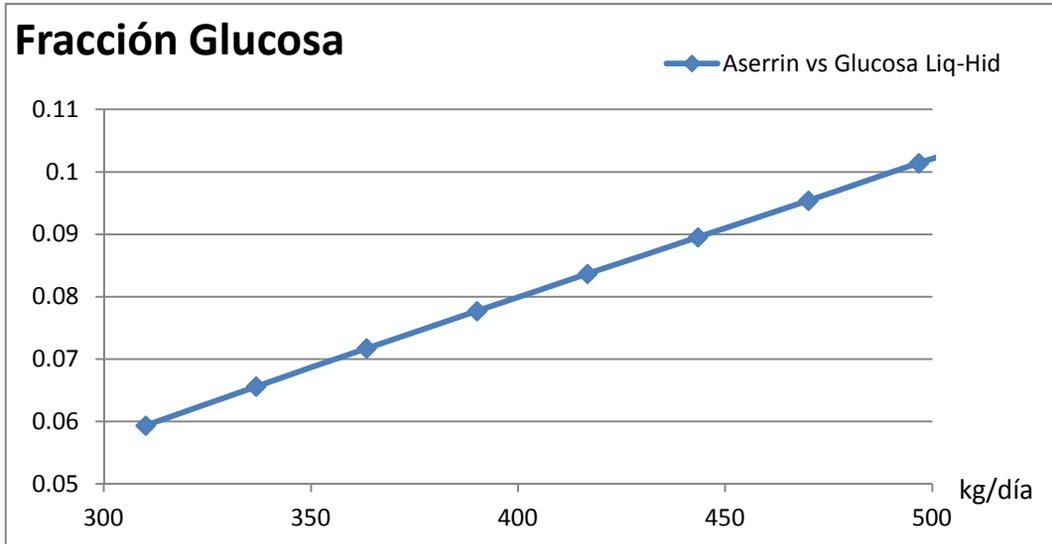


Figura 3.11 Influencia de la fracción glucosa a la salida de la etapa de hidrólisis ácida con respecto al flujo de aserrín alimentado.

De la figura 3.11 se puede observar el incremento relativo de la fracción glucosa en el líquido hidrolizado obtenido a la salida de la etapa de hidrólisis cuando se incrementa el flujo de la alimentación. Si bien los porcentajes de glucosa obtenidos son bajos al compararlos con los obtenidos por otros autores como **(Piccolo, 2007)** que tratan otros tipos de biomasa lignocelulósica, para el caso del aserrín, se encuentran en rango según **(Pergassere G)**

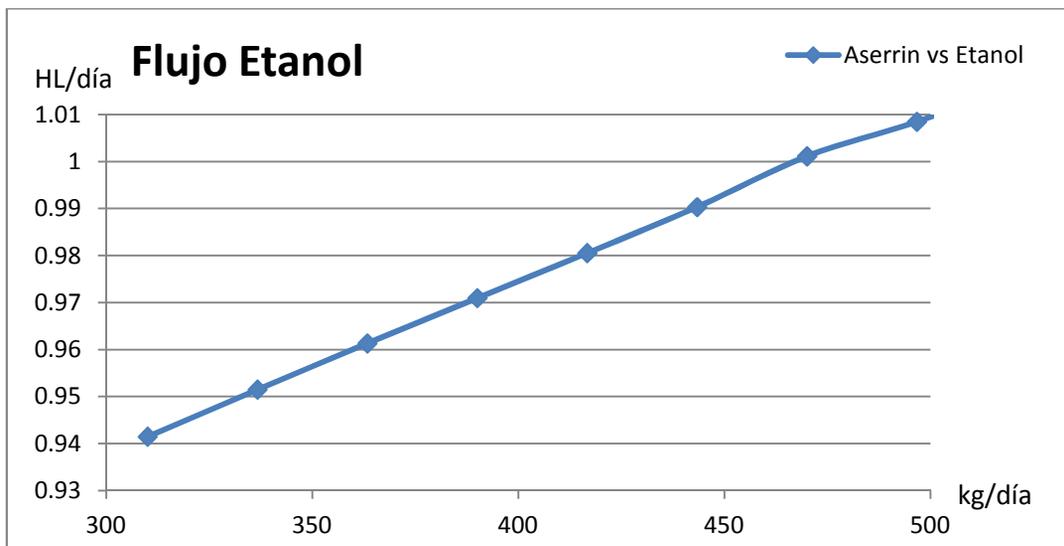


Figura 3.12 Influencia del flujo de etanol con respecto al flujo de aserrín alimentado.

En la figura 3.12 se observa como para bajos valores de flujo de alimentación el flujo de etanol disminuye lo cual repercute en el proceso por indisponibilidad de materia prima. Resulta interesante analizar la influencia que tiene la mezcla del líquido hidrolizado y miel. Para ello se varía el flujo de miel de alimentación en un rango entre 100 y 400 kg/h para incrementar la cantidad de azúcares en la mezcla a fermentar y considerando un estimado de disponibilidad de miel según el ingenio azucarero más cercano anexo a la planta piloto. En la figura 3.13 se muestra la influencia de esta variable, manteniendo constante el flujo de aserrín inicial a hidrolizar.

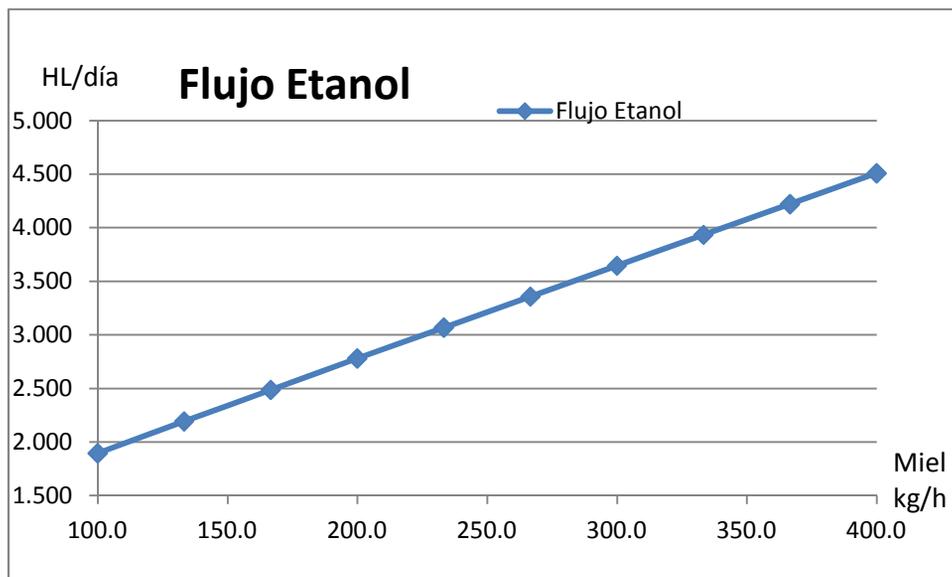


Figura 3.13 Influencia del flujo de etanol con respecto al flujo de miel.

Se puede observar como el flujo de etanol se incrementa si se incrementa el flujo de miel en la etapa de fermentación. Si bien estos resultados refuerzan la alternativa de producción de etanol por vía tradicional, es importante destacar que la utilización de biomasa residual hacia la alternativa de producción de etanol de segunda generación, más que un producto en cuestión, permitirá el fraccionamiento de los componentes de la biomasa hacia productos de alto valor agregado, como furfural, lignina, xilosa, entre otros y abrirán el enfoque hacia la concepción de biorefinerías a partir de la biomasa.

3.4 Análisis económico de la producción de etanol a partir de aserrín de *Pinus caribaea*.

El análisis económico de manera general permite valorar la futura planta y planificar de acuerdo a las necesidades existentes una producción más eficiente. Se puede determinar si la planta combina de forma racional, en el tiempo y espacio, así como si los procesos básicos, auxiliares y de servicio permiten alcanzar una mejor utilización de todos recursos laborales y materiales de la producción cuando se ponga en marcha la misma. Con el análisis económico se logra el perfeccionamiento del proceso y una utilización racional de los recursos. **(González, 1987; 2003; Brisuela, 1991).**

-Costo Total de Producción.

Representa los gastos por valores en que incurre la empresa en un periodo dado y que son restituidos y recuperados en la realización del producto.

Dentro de los componentes del costo total de producción se encuentran:

Costos directos de fabricación: son los directamente relacionados con el proceso de producción, dentro de los cuales se encuentran:

Costos directos del proceso: son los relacionados con el consumo, aquella parte del costo del producto que se puede identificar en forma directa con el mismo (materia prima, mano de obra, supervisión, mantenimiento, suministros, requerimientos del proceso, etc.)

Gastos generales: son los superestructurales de la fábrica, incluyen gastos que se estiman de forma aproximada. Representan el costo proporcional al producto del gasto incurrido en otros departamentos de la fábrica. Incluyen administración y dirección, distribución y venta, investigación y desarrollo.

Costos fijos: se entienden por aquellos que permanecen constantes para cualquier volumen de producción (depreciación, seguros e impuestos, administrativos).

Costos indirectos: representan un porcentaje del mantenimiento, supervisión y mano de obra.

Costo fijo de inversión: representa el capital necesario para tener instalados los equipos de procesos con los auxiliares que se necesitarían para un proceso de operación completa. Dentro del costo fijo de inversión se encuentran:

Costos directos de la inversión: los cuales incluyen adquisición de los equipos, instrumentación y control, tuberías y accesorios, edificaciones, mejoras de terreno, instalaciones eléctricas.

Costos indirectos de la inversión: los cuales incluyen ingeniería y supervisión, gastos de construcción, contingencias.

Costo total de la inversión: consiste en el costo fijo de la inversión para equipos físicos y facilidades en la planta y de la inversión del trabajo.

Inversión de trabajo: son los consumos de la etapa de puesta en marcha hasta que se entrega funcionando.

Estimado del costo total de Inversión.

La planta piloto que se desea proyectar es para una capacidad de producción de 1HL/día de etanol a partir de diferentes fuentes de biomasa. En este caso se analiza el aserrín de *Pinus caribaea*

El análisis económico se programó con ayuda de hojas de cálculo en Excel, donde se evaluaron todos los índices de costos, así como los indicadores económicos mediante la metodología planteada por **(Peter, 2003)**

Para el estimado del costo total de inversión, se determinó el costo de equipamiento utilizado, el cual tiene gran incidencia en éste, específicamente en los elementos que contiene la inversión fija, de esta manera se tiene que:

$$\text{Costo de inversión} = \text{Inversión Fija} + \text{Inversión de Trabajo}$$

$$\text{Inversión Fija} = \text{Costos Directos} + \text{Costos Indirectos}$$

Costos de equipamiento:

$$\text{Costo actual} = \text{Costo Original} * \text{índice actual} / \text{índice original}$$

Índice de costo original de 2003: 402 **(Peters and Timmerhaus, 2003)**

Índice de costo actual 2012: 593 **(Chemical Engineering, 2012)**

Tabla 3.5 Costo de adquisición de equipos.

Equipos				
Nombre	Nº	Costo Unitario	Índice de costo actual	Costo total
Hidrolizadores	3	10797	11177.58	33532,75
Prensas de separación	3	4718	4884,08	14652,25
Sistema de recuperación y condensado	3	4033	4175,06	12525,18
Fermentadores	3	133871	138595,86	415787,58
Reactor de neutralización	2	134871	139631,15	279262,31
Tanque de residuos de lavado	3	40436	41863,62	125590,88
Manejos de sólido	2	89646	92809,97	185619,95
Otros (bombas, molino, etc.)	2	1227	1269,92	2539,85

Columnas de destilación	2	551036	570483,91	1140967,83
Costo total de Inversión				2210478,57

Tabla 3.6 Costo total de inversión

Elementos del Costo de Inversión	Costo (\$)
<i>Costos directos (CD)</i>	
Costo del Equipamiento	2210478.572
Instalación del Equipamiento	948295.307
Instrumentación y Controles (Instalado)	632196.872
Tuberías (Instaladas)	753773.193
Sistemas Eléctricos (instalados)	243152.643
Construcción (Incluye servicios)	0
Movimiento de terrenos	0
Servicios, Facilidades (Instalado)	0
Costos totales directos	5008944.444
<i>Costos Indirectos (CI)</i>	
Ingeniería y Supervisión	778088.457
Gastos de construcción	0
Contingencias	899664.680
Costos totales indirectos	167753.236
Inversión fija (If) = CD + CI	6686697.680
Inversión de trabajo (Itrab)	1823644.822
Costo total de inversión = If + Itrab	8510342.502

Costo total de producción.

En el estimado del costo de producción para la obtención del producto de la tecnología propuesta, se tuvieron en cuenta, los gastos de la materia prima, mano de obra y requerimientos del proceso, los demás elementos se determinaron según la metodología expuesta por Peters, 2003.

Costos Totales de Producción (CTP) = Costos de Fabricación (CF) + G.Generales (GG).

Costos de fabricación (CF) = Costos Directos (CD) + Costos fijos (CF) + Costos Indirectos (CI)

Tabla 3.7 Costos de materias primas empleadas.

Materia Prima		Días de trabajo=	300d/año
	Precio(\$/t)	cantidad(t/a)	Costo (\$/año)
Aserrín	7	149.9	1049.30
H ₂ SO ₄	10	7.48	74.8
Ca(OH) ₂	48	9.5	456
Miel	85	2572	218620

Total			220200.10
--------------	--	--	------------------

Tabla 3.8 Costos Totales de Producción para 1 HI/d

<i>Elementos de Costos</i>	<i>%</i>	<i>Base</i>	<i>Costo (\$/año)</i>
Materias Primas	-	-	220200.10
Mano de Obra	-	-	16896.530
Supervisión	0,1	Mano de Obra	1689.653
Requerimientos del Proceso	-	-	474.900
Mantenimiento y reparación	0,02	Inv. Fija	133733.954
Suministros	0,1	Mto y Rep.	13373.395
Cargos de Laboratorios	0,05	Mano de Obra	844.827
Costos Variables			387213.358
Impuestos	0,01	Inv. Fija	66866.977
Seguros	0,004	Inv. Fija	26746.791
Amortización	0,066	Inv. Fija	135535
Costos Fijos			93613.768
Costos exteriores	0,5	MO+Sup+ Mto	
Costos de Fabricación			556987.194
Administración	0,15	MO+Sup+ Mto	22848.020
Distribución y venta	0,02	C. Total Prod	12079.900
Investigación y Desarrollo	0,02	C. Total Prod	12079.900
Gastos Generales			47007.821
Costos Totales de Producción			603995.015

Valor de la producción = P.Venta* Producción

Valor de la producción = 24000 \$/a

$$\text{Costo por peso} = \frac{CTP}{V. Producción}$$

Ganancia = Valor de la producción – C.T.P

Ganancia = -579995.015 \$/a

Indicadores dinámicos.

Una valoración de la factibilidad de la inversión se realizó sobre la base del cálculo del indicador dinámico VAN, tomando una tasa de interés del 12%.

$$\text{Valor Actual Neto} = \sum_{k=1}^n \frac{\text{Flujo .de.caja}}{(1+i)^k} - \text{Inversión .total}$$

Valor Actual neto (VAN)= -579995.015 \$

Como resultado del análisis económico se obtiene que no es factible económicamente la planta piloto de producción de etanol a partir de aserrín de *Pinus caribaea*. Los resultados coinciden con la no factibilidad económica de plantas piloto. Sin embargo, en este caso, se recomienda continuar el estudio del fraccionamiento de los diferentes componentes de la biomasa hacia la obtención de coproductos en el concepto de biorefinería a partir de biomasa.

Conclusiones

1. De la evaluación preliminar de la tecnología de obtención de etanol a partir de aserrín de *Pinus caribaea* se obtienen buenas condiciones para el fraccionamiento si se realiza una etapa de hidrólisis ácida, seguido de una neutralización del líquido hidrolizado para fermentación de los azúcares.
2. Las condiciones para la hidrólisis ácida son utilizando ácido sulfúrico al 1.1%, a una temperatura de 170°C, relación sólido-líquido de 1/5, durante un tiempo de 30 minutos. Para la neutralización se utiliza hidróxido de calcio al 4%, relación de ml de hidróxido de calcio por ml de líquido a hidrolizar 6/20.
3. Los modelos obtenidos de la simulación para la obtención de etanol a partir de aserrín responden satisfactoriamente a partir de los resultados de laboratorio y permiten predecir el comportamiento del proceso para futuros análisis.
4. Del análisis de sensibilidad realizado en la simulación del proceso de obtención de etanol se obtienen relativos incrementos en las variables de salida fracción glucosa y flujo de etanol a medida que se incrementa el flujo de aserrín en la alimentación.
5. La propuesta de planta piloto para la obtención de etanol a partir de aserrín de *Pinus caribaea* no es rentable económicamente debido a su poca capacidad de producción. La concepción de la planta constituye centro de estudio de diferentes biomásas lignocelulósicas hacia el desarrollo de productos de alto valor agregado en el concepto de biorefinerías.

Recomendaciones

1. Que se continúe trabajando en el proceso de fraccionamiento de aserrín de *Pinus caribaea* para la obtención de etanol profundizando en la etapa de hidrólisis ácida y la etapa de separación de los componentes inhibidores ya que los mismos, por si solos tienen potencialidades para su desarrollo y aplicación.
2. Continuar el estudio del fraccionamiento de los diferentes componentes de la biomasa hacia la obtención de coproductos en el concepto de biorefinería a partir de biomasa.
3. Continuar trabajando en la simulación del aserrín de *Pinus caribaea* para la obtención de etanol, vinculando la separación de los inhibidores, para obtener mejores condiciones en los modelos que logren un acercamiento más profundo a la realidad.

Bibliografía

1. ACOSTA, D. 2011. *Estudio de la etapa de pretratamiento Químico del aserrín de Pinus sp con vistas a la obtención de etanol*
2. BANERJEE, R., PANDEY, A. 2002. Bio-industrial applications of sugarcane bagasse: A technological perspective. *In: INT. SUGAR J.* (ed.). 64-68.
3. BARI, I., CUNA, D., NANNA, F., GIACOBBE, B. 2004. Ethanol production in immobilized-cell bioreactors from mixed sugar syrups and enzymatic hydrolysates of steam-exploded biomass. *Appl Biochem Biotechnol* 113-116, 539-557.
4. BROWNING, B. L. 1998. *Methods of wood chemistry*. 2a Edición.
5. CLARK, T. A., AND MENZ, D.N.J 1987. *J.Wood. Chem. Technol.* . 7(3), 373-403.
6. COLECTIVO DE AUTORES. 2006. La integración de procesos en la producción de biocombustibles en condiciones energéticamente sustentable y ambientalmente compatible.
7. DUARTE, Y. 2008. *Evaluación de la etapa de Pretratamiento e Hidrólisis Enzimática para la obtención de etanol a partir del bagazo de la caña de azúcar*.
8. DUFF, J. B., MURRAY, W.D. 1996. Bioconversion of forest products industry waste cellulosic to ethanol. *Bioresource Techn.*
9. ESPINO, I. 2010. *Evaluación técnica -económica de residuales celulósicos de la hidrólisis del bagazo para la producción de tableros de fibras*
10. FENGEL, D. & WEGENER, G. 2001. *Wood chemistry, ultrastructure reaction*. Berlín, 1984.
11. FERNÁNDEZ, T. 2010 *Evaluación de la capacidad fermentativa de diferentes organismos para la producción de etanol celulósico. Tesis para optar por el grado de doctor en Ciencias Técnicas.* . Universidad de Matanzas.
12. FONSECA, M. M. 2006. *Determinación de la Composición Química de la Madera de Pino candelillo*. Guatemala.
13. GALVEZ ;L.O 1996. "La diversificación y sus ventajas comparativas". En: Seminario Taller Facultad de Ingeniería Y Arquitectura, Ing. Amin Abel Hasbua. Republica Dominicana.
14. GARDIOLA, J. L. & Y AMPARO, G. L. 1995. "Fisiología Vegetal, Nutrición y Transporte". . Valencia, España 1995.

15. GHOSH, P., GHOSE, T.K 2003. Bioethanol in India: recent past and emerging future. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. 1-27.
16. GÍRIO, F. M., AMARO, C., AZINHEIRA, H., PELICA, F., AMARAL-COLLAÇO, M.T. 2000 Polyols production during single and mixed substrate fermentations in *Debaryomyces hansenii*. *Bioresour Technol* 71, 245-251.
17. GONG, C. S., CHEN, C. S. & CHEN, L. F. 1999. Pretreatment of sugar cane bagasse hemicellulose hydrolyzate for ethanol production by yeast. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 39/40, 83-88.
18. GONZÁLEZ E., R. S. 2009. Biocombustibles líquidos en Iberoamérica. *Ed. Cooperativas. Cámara del libro, Argentina, pp 244-253, 2009.*
19. GUARNIZO FRANCO A., M. Y. P. 2009 "Pretratamientos de la celulosa y biomasa para la sacarificación". *Scientia et Technica*, 15.
20. HAHN-HÄGERDAL, B., GALBE M., GORWA-GRAUSLUND, M.F., LIDÉN, G., ZACCHI, G. 2006. Bioethanol– the fuel of tomorrow from the residues of today. *Trends Biotechnol* 24, 549-556.
21. KATZEN, R. A. 1997 Oyar journey through conversion of biomass to ethanol. In: Ramos, L. P(ed) *Proceesiding of the fifth Brazilian Symposium on the chemistry of lignin and other wood components. .Curitiba. Brasil 63.*
22. KLINKE, H. B., THOMSEN, A.B., 2002 Athing, B.K.Potential inhibitors from oxidation of hot strawand their effect on groth and energy production by *Thermoanaerobacter mathfanil*. *Appl Microbiol. . Biotech. 58.*
23. LASER, M. S., SCHULMAN, D., ALLEN, S.G., LICHW, J., ANTAL, M.J., LEUND, L.R. 2002. A comparison of liquid hot water and steam pretreatment of sugarcane bagasse for bioconversion to ethanol.
24. MCMILLAN, J. D. 1994 Pretreatment of lignocellulosic biomass in: Enzymatic conversion of biomass for fuel production. (*eds M E Immel J.O: Baker and R.P Over end*) *American Chemical Society.*
25. MCMILLAN, J. N., M.M.; TEMPLETON, D.W.; MOHAGHEGHI, A.APPL. 1999. *Biochem. Biotechnol.*, 1999, 77-79, 649.
26. MESA, L. 2004. Obtención de lignina a partir del licor negro del pulpeo con etanol del bagazo de caña de azúcar para convertir en productos de alto valor agregado. *Revista.*
27. MUSSATTO SI, R. I. 2004. Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes: a review. *Bioresour Technol* 93:1–10.
28. NAVARRO, H. V. 2009. *Empleo del alcohol técnico B para la elaboración de productos pertenecientes a la industria de bebidas. . Tesis de Maestría.*

- Facultad de Ingeniería Química Instituto Superior Politécnico José Antonio Echevarría.
29. NEGRO, M. J., MANZANARES, P., BALLESTEROS, I., OLIVA, J.M., CABAÑAS, A., BALLESTEROS, M. 2003 Study of pretreatment conditions to enhance ethanol production from popular biomass. *Appl biochem. Biotechnol.*
 30. PEÑA, P. M. 2008. *Optimización de las condiciones de cultivo de las cepas Pichia Stipitis CBS 5770, 5773 y 6054 para la Producción de Bioetanol a partir del hidrolizado de aserrín de Curupau como Residuo Lignocelulósico.*
 31. PÉREZ, N. 2012. *Estudio de la composición química de los licores obtenidos a partir de la hidrólisis ácida de serrín de pinus sp, en el proceso de obtención de etanol celulósico.*
 32. PERGASSERE G., G. S. Influencia de las variables en el proceso organosolv para la delignificación de aserrín de pino.
 33. PETERS & TIMMERHAUS 2003. *Plant Design and Economic for Chemical Engineers.*
 34. PULS, J., POUNTANEN, K., KCONER, H.V AND VILCARI 1985 Biotechnical utilization of Wood carbohydrates after starting pretreatment.
 35. QUISPE, R. L. 2007. *Aprovechamiento de Residuos Lignocelulósicos.*, Bolivia 2007.
 36. ROMANO SD, S. E., LABORDE MA, EDITORS. 2008 *Combustibles Alternativos*
 37. SCENNA, N. J., ANTONIO, P. & JUDITH, S. (ed.) 1999. *Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos.*
 38. SCHACHT CH, Z. C., BRUNNER G. 2008. From plant materials to ethanol by means of supercritical fluid technology. *J. of Supercritical Fluids* 46 :299–321, 2008.
 39. SCHMIDT, A. S., THOMSEN, A.B. (ed.) 1998. *Optimization of oxidation pretreatment of hot straw. Bioresource tech.* 69.
 40. SLININGER, P. J., BOTHAST, R.J. 1988 Continuous fermentation of feed streams containing D-glucose and D-xylose in a two-stage process utilizing immobilized *Saccharomyces cerevisiae* and *Pachysolen tannophilus*. *Biotechnol Bioeng* 32, 1104-1112.
 41. SUN, Y. & CHENG, J. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *. Bioresource Technology.* 83(1), 1-11.
 42. TANNER, W. Y. & LOEWUS, F. A. 1981. "Extracelular Carbohydrates, Enciclopedia of Plant Physiology" New York, 1981

43. TERAMOTO, Y., LEE, S.H., ENDO, T. 2008. Pretreatment of woody and herbaceous biomass for enzymatic saccharification using sulfuric acid-free ethanol cooking. . *Bioresource Technology* 99 (18), 8856–8863.
44. THRING, R. W., CHORNER, E., OVEREND, R.P. 1990. Pacovery of a solvatic lignin: effects of spent liquor acid volume ratio, acid concentration and temperature. *Biomass* 26.
45. TSOUMIS & GEORGE 1999. Science and Technology of Wood. . *In: REINHOLD, E. V. N. (ed.). New York, 1982.*
46. VAN WALSUM, G. P., ALLEN, S.J., SPENCER, M.J., LASER, M.S., ANTAL, M.J., LYND, L.R. 1996. Converion of lignocellulosic pretreated with liquid hot water to ethanol. . *Appl. Biochem. Biotechn.* 57-58, 157-179.
47. WYMAN , C. 2007. What is (and is not) vital to adavancing cellulosic ethanol. . *Trends Biotechnol; 25:153-7, 2007.*
48. ZHENG, Y., LIN, H.M., TSAO, G.T. 1998 Pretreatment for cellulose hydrolysis by carbon dioxide explosion. *Biotech. Prog.*46.

BIONEW	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total Flow kmol/hr	0,16208463	0,01060364	5,78231368	0,09945261	6,00472826	1,17083566	4,73667056	0,09990735	0,41716146	3,86295413	0,08691646
Total Flow kg/hr	2,92	1,04	104,17	1,79166667	117,672475	21,0929323	93,9791239	6	12	72,3683274	3,600494
Total Flow cum/hr	0,00293906	0,00057441	0,10485001	0,39088491	0,13385089	0,02165558	0,09088566	0,00860771	10,2011843	0,07758491	0,00499863
Temperature C	25	25	25	176,008123	170,003234	45	45	25	25	70	80,850065
Pressure atm	1	1	1	9	9	1	1	1	1	1	1
Vapor Frac	0	0	0	0,99999999	0	0	0	0	1	0	0
Liquid Frac	1	1	1	1,00E-08	1	1	1	1	0	1	1
Solid Frac	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Enthalpy J/kg	-15857895	-8088882,7	-15857895	-13159714	-14534415	-15779656	-14971278	-5555832,1	-235,65603	-15061641	-6563118,6
Entropy J/kg-K	-9030,8592	-3395,3075	-9030,8592	-2733,9866	-7259,8892	-8778,4472	-8679,6459	-7314,3383	139,366304	-8333,801	-7029,5788
Density kg/cum	993,514463	1810,54504	993,514463	4,58361686	879,131055	974,018065	1034,03683	697,049361	1,17633401	932,762886	720,295606
Average MW	18,01528	98,07948	18,01528	18,01528	19,5966361	18,01528	19,8407558	60,05564	28,7658403	18,7339339	41,424762
Liq Vol 60F cum/hr	0,00292562	0,00056874	0,10437076	0,00179511	0,11669905	0,02113358	0,09343327	0,00487804	0,02234225	0,07369676	0,00447884

Substream: \$TOTAL												
Total Flow kg/hr	20,83	1,04	104,17	1,79166667	126,976911	30,397369	93,9791239	6	12	72,3683274	3,600494	
Enthalpy kW	-44,484523	-2,3367883	-458,86583	-6,5493948	-491,65553	-109,60762	-390,8299	-9,2597203	-0,0007855	-302,77382	-6,5640192	
Substream: CISOLID												
Mass Flow kg/hr												
CELLU*	8,6055633	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HEMICEL*	5,8254055	0	0	0	5,8254055	5,8254055	0	0	0	0	0	0
LIGNINA*	3,47903119	0	0	0	3,47903119	3,47903119	0	0	0	0	0	0
Mass Frac												
CELLU*	0,4804893				0	0						
HEMICEL*	0,32525994				0,626089	0,626089						
LIGNINA*	0,19425076				0,373911	0,373911						
Total Flow kmol/hr	0,12556955	0	0	0	0,07249465	0,07249465	0	0	0	0	0	0
Total Flow kg/hr	17,91	0	0	0	9,3044367	9,3044367	0	0	0	0	0	0

Total Flow cum/hr	0,01471511	0	0	0	0,00741457	0,00741457	0	0	0	0	0
Temperature C	25				170,003234	45					
Pressure atm	1	1	1	9	9	1	1	1	1	1	
Vapor Frac	0				0	0					
Liquid Frac	0				0	0					
Solid Frac	1				1	1					
Enthalpy J/kg	-6356182,4				-6411928,6	-6636426,5					
Entropy J/kg-K	-21256,502				-21628,691	-22218,477					
Density kg/cum	1217,11585				1254,8839	1254,8839					
Average MW	142,630121				128,34652	128,34652					

ANEXO II RESULTADOS DE LOS BALANCES DE MASA Y ENERGIA CONSIDERANDO ASERRIN Y MIEL

	ASERRIN	H2SO4	AGUA1	VAPOR1	PRET1	SOLIDO	MIEL	UREA	AIRE	ALIMC	ETANOL
Substream: MIXED											
Mass Flow kg/hr											
H2O	2,92	0	104,17	1,791667	107,0251	21,09294	337,6272	0	0	211,649	0,199827
H2SO4	0	1,04	0	0	1,04	0	0	0	0	0	0
ETHANOL	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15,18149	2,827471
GLUCOSE	0	0	0	0	9,60735	0	22,37275	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CELLU*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HEMICEL*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
LIGNINA*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O2	0	0	0	0	0	0	0	0	90,72	0	0
N2	0	0	0	0	0	0	0	0	341,28	0	0

UREA	0	0	0	0	0	0	0	21,6	0	0	0
BIOOLD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BIONEW	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mass Frac											
H2O	1	0	1	1	0,9095171	1	0,9378535	0	0	0,9330712	0,066008
H2SO4	0	1	0	0	8,84E-03	0	0	0	0	0	0
ETHANOL	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0669288	0,9339875
GLUCOSE	0	0	0	0	0,0816448	0	0,0621465	0	0	0	0
Total Flow kg/hr	2,92	1,04	104,17	1,791667	117,6725	21,09294	360	21,6	432	226,8305	3,027312
Temperature C	25	25	25	176,0081	170,0032	45	25	25	25	70	80,64883
Pressure atm	1	1	1	9	9	1	1	1	1	1	1
Vapor Frac	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0
Liquid Frac	1	1	1	1,00E-08	1	1	1	1	0	1	1
Solid Frac	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Enthalpy J/kg	-1,59E+07	-8,09E+06	-1,59E+07	-1,32E+07	-1,45E+07	-1,58E+07	-1,54E+07	-5,56E+06	-235,656	-1,50E+07	-6,51E+06
Entropy J/kmol-K	-1,63E+05	-3,33E+05	-1,63E+05	-49253,53	-1,42E+05	-1,58E+05	-1,71E+05	-4,39E+05	4008,989	-1,56E+05	-2,94E+05

GLUCOSE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CELLU*	8,605563	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HEMICEL*	5,825405	0	0	0	5,825405	5,825405	0	0	0	0	0	0
LIGNINA*	3,479031	0	0	0	3,479031	3,479031	0	0	0	0	0	0
Mass Frac												
CELLU*	0,4804893				0	0						
HEMICEL*	0,3252599				0,626089	0,626089						
LIGNINA*	0,1942508				0,373911	0,373911						
Total Flow kmol/hr	0,1255695	0	0	0	0,0724946	0,0724946	0	0	0	0	0	0
Total Flow kg/hr	17,91	0	0	0	9,304437	9,304437	0	0	0	0	0	0
Total Flow cum/hr	0,0147151	0	0	0	7,41E-03	7,41E-03	0	0	0	0	0	0
Temperature C	25				170,0032	45						
Pressure atm	1	1	1	9	9	1	1	1	1	1	1	1
Vapor Frac	0				0	0						

Liquid Frac	0				0	0					
Solid Frac	1				1	1					
Enthalpy J/kg	-6,36E+06				-6,41E+06	-6,64E+06					
Entropy J/kg-K	-21256,5				-21628,69	-22218,48					
Density kg/cum	1217,116				1254,884	1254,884					
Average MW	142,6301				128,3465	128,3465					