



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**EVALUACIÓN TÉCNICA-ECONOMICA DE LA PRODUCCIÓN BIOTECNOLÓGICA DE
ETANOL A PARTIR DE BAGAZO DE AGAVE**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA EN ALIMENTOS
P R E S E N T A :
LORENA ESTUPIÑÁN GARCÍA**



MÉXICO, D. F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado:

Presidente Prof: RAUL GENARO AGUILAR CABALLERO

Vocal Prof: RAUL VALDIVIESO MARTINEZ

Secretario Prof: JORGE ARTURO ABURTO ANELL

1er.Suplente Prof: RENE JULIO DE LOS RIOS CAMPELLA

2do.Suplente Prof: MARICARMEN QUIRASCO BARUCH

Sitio en donde se desarrolló el tema:

INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO

ASESOR

FIRMA
Dr. JORGE ARTURO ABURTO ANELL

SUSTENTANTE

FIRMA
LORENA ESTUPIÑÁN GARCÍA

*La existencia se divide en ciclos,
etapas en las cuales se evoluciona en pro de la sabiduría;
es el conocimiento y su obtención la verdadera razón
de nuestra presencia en el mundo.*

Anónimo.

A Dios

Por permitirme llegar a este momento, el camino fue difícil pero nunca me desamparaste, gracias por estar siempre a mi lado y darme la fortaleza necesaria, para cumplir este objetivo.

A Ilse Nava Estupiñán

Mi Hija por ser mi mayor inspiración y mi motor de vida, por llegar a mi para ser una mejor persona y enseñarme que solo con el ejemplo uno puede predicar, mi niña hermosa, te amo mi pequeña.

A Mis Padres

Hilario Estupiñán Cordova y Socorro García Hernández

Por estar siempre aquí a mi lado apoyándome, regañándome, animándome; sin su apoyo y su guía, hoy no sería la persona que soy, gracias.

A mis Hermanos

Claudia por tu carácter que aunque fuerte, gracias a eso me inspiras ya que eres una luchadora incansable y Noé por tu ayuda, comprensión y apoyo, este éxito también es suyo.

A mi Asesor

Doctor Jorge Arturo Aburto Anell

Por el tiempo, la guía y la paciencia que me otorgo, para llevar acabo este objetivo, por ser una persona llena de virtudes y transmitir sus conocimientos a cada uno de sus alumnos.

A mis Amigas

Yvette, Paty, Ericka, Blanca, Sonia, Tania, Rocío, Rebeca, Gilda a cada una de ustedes por estar conmigo en las buenas, pero sobre todo en las malas por que siempre tuvieron palabras de apoyo y consuelo para mí cuando más lo necesitaba, por haber llegado y estar en mi vida, las quiero.

A la Universidad

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Y a mí *Facultad de Química*

Por que en tus salones y laboratorios, crecí como persona me formé como profesionista, en ellas guardo gratos recuerdos, a todos y a cada uno de mis profesores por su sabiduría, ayuda, enseñanza y orientación para lograr mi objetivo de vida.

Confía en el tiempo, que suele dar dulces salidas a muchas amargas dificultades.

RESUMEN

Los biocombustibles se identifican con aquellos obtenidos a partir de biomasa mediante su procesamiento químico o biotecnológico. Entre ellos se encuentran el biodiesel, bioetanol, biogás y biohidrógeno. México se ha rezagado en la implementación de un plan energético que considere la utilización de biocombustibles que permita paliar con la constante disminución de las reservas de combustibles fósiles así como con el incremento del precio del petróleo y destilados. La Ley de bioenergéticos recién aprobada en 2008, menciona que se debe “Procurar la reducción de emisiones contaminantes a la atmósfera y gases de efecto de invernadero”, por lo cual obliga a PEMEX a disminuir el uso de agentes oxigenantes como el MTBE que ha resultado dañino para el ecosistema y se promueve el uso de materiales lignocelulósicos para la fabricación de etanol carburante.

La producción mundial de bioetanol ha presentado un comportamiento de crecimiento continuo en los últimos años y se espera que siga la misma tendencia. Los materiales lignocelulósicos son los que ofrecen un mayor potencial para la producción de bioetanol por lo que el bagazo de agave resulta una materia prima atractiva.

En el presente trabajo se considera el estudio del estado del arte de la producción de bioetanol a partir de los azúcares del agave (tequila) así como del bagazo de agave; se realizará un estudio de mercado del potencial de producción de bioetanol a partir del bagazo; y se realizará la simulación *in silico* del proceso considerando únicamente las operaciones unitarias corriente arriba (upstream) de la fermentación. Esta base se estableció ya que se consideró que la mejora en la eficiencia del pretratamiento, sacarificación, fermentación son los cuellos de botella para la factibilidad técnico-económica de la producción de etanol a partir de bagazo de agave. Lo anterior permitirá identificar las limitantes técnicas del proceso así como realizar una evaluación económica del mismo que permitan enfocar los esfuerzos de Investigación y Desarrollo Tecnológico (I&DT) en México.

ÍNDICE

	PÁGINA
INTRODUCCIÓN	1
I. Antecedentes	
I.1 Producción, distribución de agave en México e internacional.	4
I.2 Composición del agave.	10
II. Estado del arte de la producción de bioetanol por métodos convencionales y a partir de residuos lignocelulósicos.	
II.1. Producción y elaboración de tequila	12
Plantación y cultivo del agave	12
Jima o cosecha	13
Recepción de agave	14
Recepción de adjuntos	14
Cocimiento	16
Extracción (Molienda)	20
Fermentación	22
Destilación	25
Maduración	27
Envasado	28
Subproductos de la industria tequilera	29

II.2. Obtención de etanol a partir de residuos lignocelulósicos

Pretratamiento	30
Sacarificación	32
Fermentación	34

II.3 Escenarios técnico-económicos para la producción de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos.

Objetivos	36
------------------	----

Hipótesis	38
------------------	----

III. Metodología	39
-------------------------	----

III.1 Simulación método convencional (Obtención Tequila)	40
--	----

III.2 Simulación a partir de bagazo de agave para obtención de etanol	40
---	----

III.3 Diseño de experimentos	44
------------------------------	----

IV. Discusión y Resultados

IV.1 Modelo de Superficie de respuesta para el estudio de la obtención de etanol a partir de bagazo de agave	53
--	----

IV.1.1 Elección del modelo y comprobación de su adecuación	53
--	----

IV.1.2 Suposición de normalidad	56
---------------------------------	----

IV.1.3 Estandarización del modelo mediante el estudio de residuales	58
---	----

IV.2 Curvas de respuesta en la producción de etanol a partir de bagazo de agave	61
---	----

IV.2.1 Efecto de los factores sobre el costo de producción del etanol	62
---	----

IV.2.2 Efecto de los factores sobre el rendimiento de etanol	66
--	----

IV.2.3 Efecto de los factores sobre la inversión de capital para una planta de etanol	68
IV.2.4 Análisis del punto óptimo en la obtención de etanol a partir de bagazo de agave	69
IV.2.5 Comparación de costos, rendimiento e inversión para diversas materias primas	71
Conclusiones	73
Referencias	75
Anexos	78

INTRODUCCION

Los biocombustibles se identifican con aquellos obtenidos a partir de biomasa mediante su procesamiento químico o biotecnológico. Entre ellos se encuentran el biodiesel, bioetanol, biogás y biohidrógeno. México se ha rezagado en la implementación de un plan energético que considere la utilización de biocombustibles que permita paliar con la constante disminución de las reservas de combustibles fósiles así como con el incremento del precio del petróleo y destilados.

Sin embargo, los materiales lignocelulósicos son los que ofrecen un mayor potencial para la producción de bioetanol. Una gran parte de los materiales con alto contenido en celulosa, susceptibles de ser utilizados para estos fines, se generan como residuos en los procesos productivos de los sectores agrícola, forestal e industrial. Los residuos agrícolas proceden de cultivos leñosos y herbáceos y, entre otros, hay que destacar los producidos en los cultivos de cereal. Por su parte, los residuos de origen forestal proceden de los tratamientos silvícola y de mejora o mantenimiento de los montes y masas forestales. También pueden utilizarse residuos generados en algunas industrias, como la papelera, la hortofrutícola o la fracción orgánica de residuos sólidos industriales (Aburto, 2006)

Con la ya aprobada ley de bioenergéticos en México, se fomenta la producción de insumos y “Estas estarán dirigidas a los productores de Insumos y deberán impulsar la productividad, fomentar la generación de empleos, motivar la creación y consolidación de empresas rurales, cuya participación accionaria de los productores de insumos sea de un porcentaje de al menos 30 por ciento”, así como “Fortalecer la competitividad del sector y garantizar la protección de los recursos naturales.”

Dentro de esta se contempla que tanto SAGARPA y SENER apoyarán a “Fomentar y desarrollar la investigación científica para la producción sustentable de insumos destinados a la producción de Bioenergéticos” “Fomentar y desarrollar la investigación de tecnologías de producción, distribución y uso de los Bioenergéticos”.

El Sistema Nacional de Investigación y Transferencia Tecnológica para el Desarrollo rural Sustentable contará con las siguientes facultades:

“Coordinar la integración y funcionamiento de una red nacional de grupos, institutos de investigación y universidades, en materia de insumos, para la articulación de acciones, la optimización en recursos humanos, financieros y de infraestructura ”.

“Dar asesoramiento científico y técnico a los agricultores, que así lo soliciten, para conservar, repoblar, fomentar, cultivar y desarrollar especies asociados a la producción de insumos”

El sistema promoverá y coordinará la integración de la Red Nacional de Información e Investigación en materia de insumos, con el objeto de vincular y fortalecer la investigación científica y el desarrollo tecnológico, así como el desarrollo, innovación y transferencia tecnológica para el manejo y administración de los recursos naturales asociados a la producción de bioenergéticos y su desarrollo ordenado (Ley de Bioenergéticos, 2008).

México se beneficiaría de la introducción del etanol como combustible de muchas formas: creación de empleo, desarrollo de la economía rural, ampliación de las infraestructuras sociales en zonas rurales, mejora de la seguridad energética, conservación de los recursos petrolíferos, mejor gestión del agua, expansión de la agricultura a tierras más secas cosechando cultivos resistentes, ahorro en los intercambios exteriores, motivación de la comunidad científica y tecnológica, incentivos a la industria de bienes de producción, mejora del medio ambiente local y global.

Los consumidores a los cuales van dirigidos este bio-combustible son principalmente:

- Automóviles particulares
- Auto-transporte público y privado
- Automotores de uso agrícola
- Embarcaciones
- Trenes

En 25 años, se pronostica que el etanol a base de materia celulósica será competitivo con los actuales combustibles comerciales y si el precio del barril de petróleo sigue en ascenso, se podrían acelerar los tiempos de implantación comercial de las tecnologías para la producción de etanol en el mundo (SENER, 2006). Sin embargo, el departamento de Energía de los EUA (US-DOE) plantea que el etanol celulósico podrá ser producido comercialmente en el 2012 a un precio de 1.33 US\$/gal (DOE, 2008).

El presente proyecto propone la evaluación técnico-económica de la producción biotecnológica de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos, en particular, el bagazo de agave por tratarse de uno de los cultivos extensivos de mayor producción en México.

ANTECEDENTES

I.1. Producción, distribución de agave en México e internacional.

Con base a estadísticas del banco mexicano de comercio exterior y datos anuales de la Cámara Nacional de la Industria Tequilera, el consumo nacional e internacional del Tequila en los últimos años ha ido en aumento, siempre y cuando el producto tenga calidad y buen precio.

De manera general, la producción y comercio del tequila tuvo un crecimiento de 1995 al año 1999 y con una baja de manera generalizada durante el 2000-2002 (período de crisis en el agave) pero la tendencia se ha presentado favorablemente por lo cual la recuperación ha ido en aumento hasta la fecha, alcanzando en el 2006 un 58 % en exportación y el 42% Consumo Nacional Aparente (Figura 1).

EXPORTACIÓN, CONSUMO NACIONAL APARENTE Y PRODUCCIÓN TOTAL
(al mes de diciembre 1995-2006)

Año	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	Inc. 06/05
Exportación	64.5	75.2	84.3	86.5	97.3	98.8	75.6	88.0	101.6	109.0	117.0	140.0	19.66%
Consumo Nacional Aparente	39.8	59.5	72.2	83.3	93.3	82.8	71.0	53.0	38.7	67.0	92.7	102.6	10.68%
Producción Total	104.3	134.7	156.5	169.8	190.6	181.6	146.6	141.0	140.3	176.0	209.7	242.6	15.69%

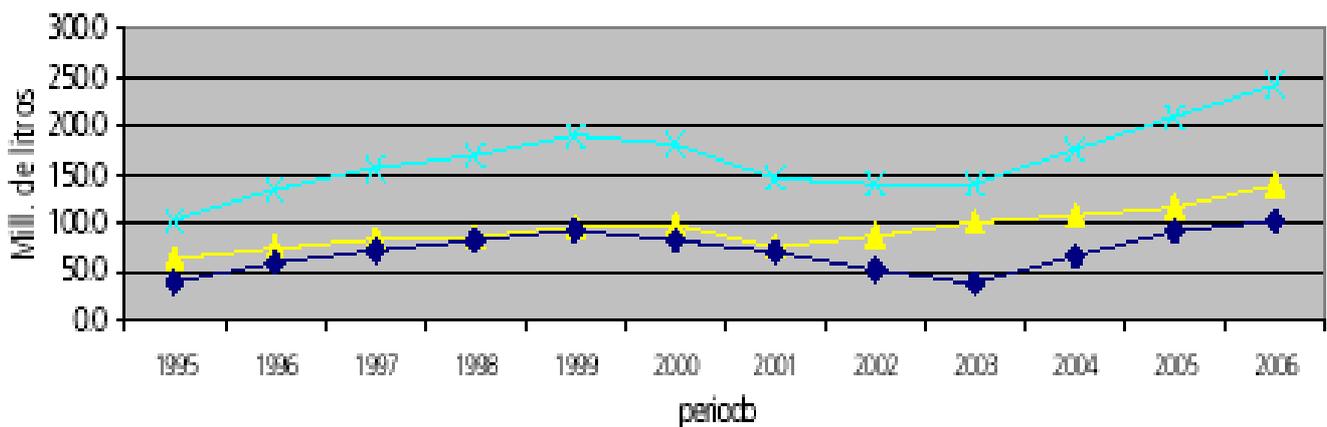


Figura 1. Informe estadístico 2006 (datos en millones de litros referidos a 40% Alc. Vol.)

-----Consumo Nacional Aparente - - - - -Exportación - - - - -Producción Total

Fuente: CRT, 2007

El Tequila se exportó de la forma Tequila a granel (tipos Tequila joven y blanco) y de manera secundaria se exportó Tequila de la forma envasada (tipo Tequila reposado y blanco principalmente). Es importante mencionar que las exportaciones han ido en aumento siendo Estados Unidos el principal comprador de la bebida (con un 76.31%) seguido por Alemania, Francia y España como se puede observar en la Tabla 1.

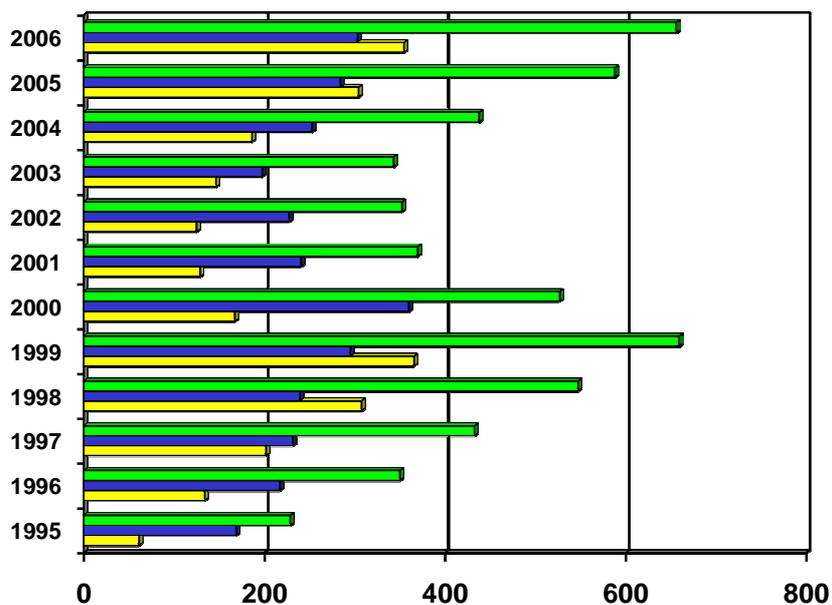
15 PRINCIPALES PAISES DESTINO DE EXPORTACIÓN
(tabla en miles de litros)

País	Total	%
EUA	106,896	76.31%
Alemania	5,280	3.77%
Francia	2,203	1.57%
España	2,024	1.44%
Grecia	1,390	0.99%
Rusia	1,082	0.77%
Canadá	1,072	0.77%
Reino Unido	1,050	0.75%
Portugal	996	0.71%
Japón	887	0.63%
Singapur	869	0.62%
Sudáfrica	840	0.60%
Suiza	769	0.55%
Bermudas	777	0.55%
Países Bajos	749	0.53%
Otros	13,202	9.42%
Total	140,086	100.00%

Tabla 1. Exportación y destino de tequila. Fuente: CRT 2007

Consumo de Agave

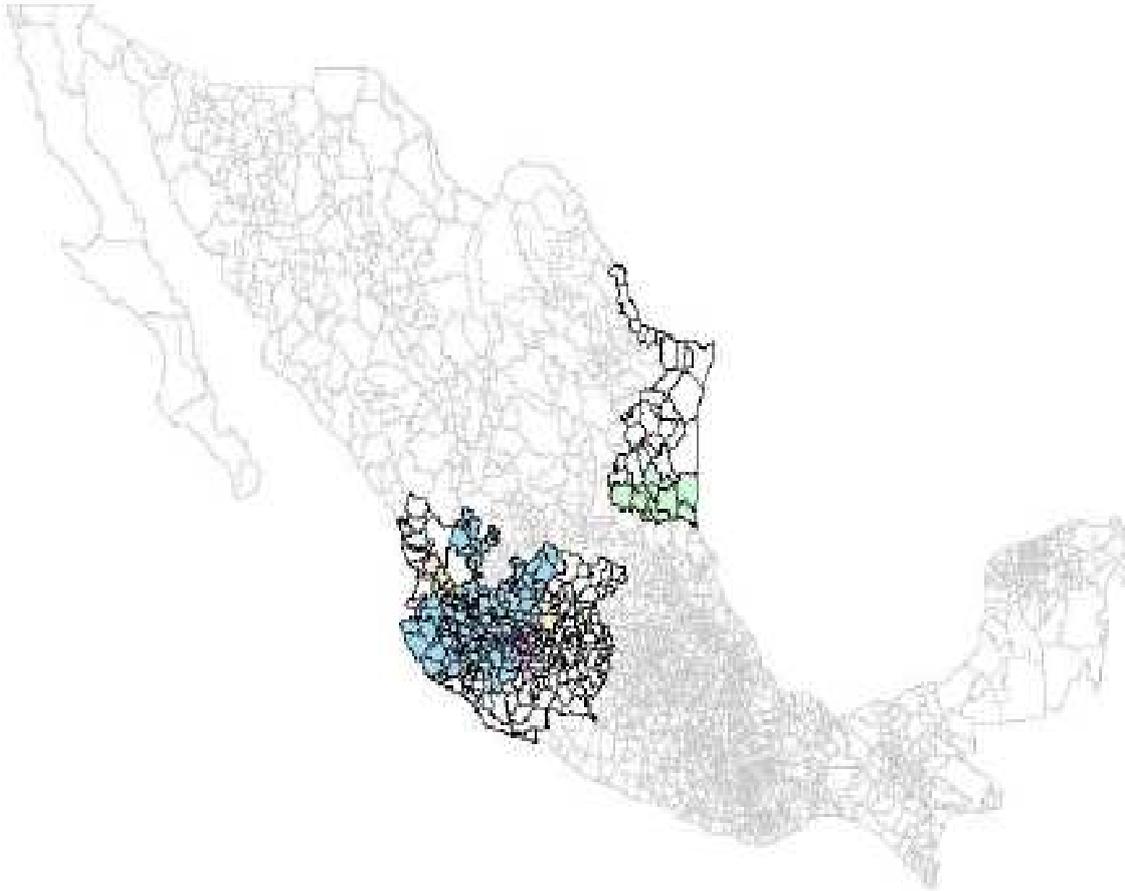
De 1995 a 1999, el consumo de *Agave Tequilana Weber var*, mantuvo un crecimiento sostenido, debido a esto en 1999 se consumieron 659 miles de toneladas. En el período de 2000 a 2002, el consumo se redujo a consecuencia de la crisis del agave. Posteriormente, se ha observado un crecimiento continuo hasta el 2006 año donde se consumieron 656 miles de toneladas (Figura 2).



	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
■ Total	228,5	349,6	432,1	547	659,4	526,2	368,8	351,2	342,7	437,2	587,4	656,3
■ Tequila	168,1	216,3	231	239,5	294,7	359,6	240,2	227,1	196,5	251,9	283,8	302,3
■ Tequila 100%	60,4	133,3	201,1	307,5	364,7	166,6	128,6	124,1	146,2	185,3	303,6	354

Figura 2. Consumo de Agave para Tequila y Tequila 100% de Agave (miles de toneladas). Fuente: CRT, 2007.

Inventario de agave al mes de Enero de 2007.
Cantidad de plantas por estado y año de plantado en la DOT, Enero de 2007.



Estado	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	TOTAL
Guanajuato	271165	345178	2085818	2454294	1675093	638099	257768	7,727,415
Jalisco	50907745	66469775	79861421	69854043	35168389	23574270	10502654	336,338,297
Michoacán	334262	803599	3017627	4575567	2622358	629639	59443	12,142,505
Nayarit	8278354	4529727	5896064	4741375	1431349	2972663	1908104	29,757,636
Tamaulipas	240753	588357	2172813	4277145	1123958	173805	137805	8,714,636
TOTAL	60,032,279	72,736,636	93,033,743	86,002,424	42,021,157	27,988,476	12,865,774	394,680,489

Figura 3. Estados de la república mexicana productores de tequila y producción anual 2000-2006. Fuente: CRT, 2007

La industria mexicana del tequila sigue con una tendencia ascendente en los mercados internacionales, ya que el volumen de exportación aumento 14 por ciento en el primer semestre de 2006 en relación con el mismo periodo de 2005. Esta industria tiene amplias perspectivas en el mediano y largo plazo, sobre todo si se contempla que en México el mercado de esta bebida sólo

representa el 5 por ciento del total de las bebidas alcohólicas, y a nivel mundial representa 3 por ciento. Esto indica un alto potencial de crecimiento a futuro.

I.2. Composición del agave.

La planta del Agave tequilana Weber var azul tiene tres principales productos (Tabla 2):

- Hojas: se subdividen en tres grupos: Hojas jóvenes, hojas maduras y hojas secas,
- Cabeza ó “Piña”, empleada para el proceso de obtención de tequila,
- Productos derivados de la limpieza de la piña o cabezas: Esto se subdivide en base de la hoja (separadas por el jimador en el momento de pulir el agave) y base de la planta (material entre cabeza y la raíz del agave).

Porción	Hojas frescas Parte inicial	Hojas Frescas parte media	Hojas Frescas parte final	Hojas semi-secas Parte inicial	Hojas semi-secas Parte exterior	Fracción de la limpieza cabeza del agave
%Materia seca ^a	19.2	25	24.5	19.8	22.5	25.4
Azúcares reductores totales (%ART) ^b	9.7	5.5	3.3	16.1	8.7	13.1

Tabla 2. Distribución de fracciones de la planta de Agave tequilana Weber var. Azul en % de materia seca y total de azúcares reductores.

El Agave *tequilana Weber* var. azul contiene principalmente agua 60%, inulina 24%, fibras 11%, azúcares reductores 1.50%, proteínas 0.02% y cenizas 2.70%. Mientras que la composición química de las hojas es:

lignina 15.9%, alfa-celulosa 64.8%, hemicelulosa 5.1%, cenizas 1.0, otros componentes 13.25 %. La inulina, principal carbohidratos presentes en el agave, es un oligosacárido que pertenecen a la familia de las fructanas. El contenido de inulina varía en función de la edad del agave y de la estación del año (Cedeño,1995).

La fibra o bagazo de agave es el primer residuo de la elaboración del Tequila y se produce durante la extracción del jugo de las cabezas cocidas enteras o en trozos. En la producción de cada litro de tequila se genera 1.2 Kg de bagazo húmedo. La Fibra presenta una composición de 43% de celulosa,

^a Análisis de materia seca, su determinación fue hecha secando las fracciones a 105°C por 24 hrs.

^b Porcentaje de azúcares reductores totales (%ART), método volumétrico (AOAC, 1990).

19% de hemicelulosa, 15% de lignina, 3% de nitrógeno total, 1% de pectina, 10 % de azúcares residuales y 9% de otras sustancias (Covarrubias y col.,1997).

II. Estado del arte de la producción de bioetanol por métodos convencionales y a partir de residuos lignocelulósicos.

II.1 Producción y elaboración de tequila

Plantación y cultivo del agave

El proceso comienza cuando nuevas plántulas de Agave tequilana Weber variedad azul son plantados en una parcela recientemente trabajada (Figura 4), en la cual crecerán y se desarrollarán como plantas aptas para que, al término de seis a ocho años, sean jimadas y trasladadas a las fábricas productoras de Tequila.



Figura 4. Sembrado de plántulas de Agave tequilana. Fuente: CRT,2007

Jima o cosecha

Al agave seleccionado como maduro se le cortan las hojas desde la base de la planta; a este procedimiento se le llama "jima" y se realiza con una barreta de metal con una punta semicircular cortante llamada "coa". El producto principal dentro de este proceso es la parte central de la planta llamada "piña", cuyo peso oscila desde 25 a 60 Kg y es ahí donde se concentra la mayor cantidad de carbohidratos (inulina).

Los subproductos obtenidos son la hoja del agave y material obtenido del pulido de la piña (bases de las hojas). La "jima" ó "jimado" es realizada en cualquier época del año y las piñas jimadas son transportadas del campo a las industrias tequileras (Figura 5) (Garduño,1996).



Figura 5. Piñas resultantes de la jima del agave. Fuente: CRT,2007

Recepción de Agave

Durante la recepción del agave se controla la calidad, discriminando primero a las piñas deterioradas por plagas; posteriormente a la piña se le determina el porcentaje de azúcares reductores totales (%ART) referidos a glucosa y fructosa. El precio del kilogramo de agave se castiga cuando el contenido de ART está por debajo del 25%. La calidad de las piñas es ideal cuando se presentan porcentajes de ART entre 25-30%(Ruiz-Corral 2002).

Recepción de adjuntos

La única fuente de carbohidratos para la producción de tequila 100% agave es la inulina proveniente del agave. Para el tequila que no es 100% de agave, las leyes permiten el uso de hasta un 49% en peso de otros carbohidratos (adjuntos) en la formulación del mosto y el 51% debe corresponder a azúcares provenientes del Agave tequilana Weber var Azul (NOM-006-SCFI-2005)

En teoría cualquier tipo de azúcar fermentable por las levaduras puede emplearse para la formulación del mosto. En la práctica y desde de un punto de vista económico, sólo cinco fuentes de carbohidratos son empleadas:

1. Azúcar de caña o sacarosa que es recibida y almacenada usualmente en paquetes de 50 Kg.
2. Piloncillo, el cual consiste en conos color café constituidos de jugo de caña cristalizado el cual contiene sacarosa pero es un producto impuro y su presentación es en sacos.
3. Melazas de caña, es un jugo de caña sin cristalizar, que contiene sacarosa; en su manejo tiene un riesgo muy alto de contaminación microbiana.
4. Jarabe de maíz: es una solución de monómeros de D-glucosa y D-fructosa obtenidos de la hidrólisis ácida o enzimática de los polímeros de amilosa y amilopectina presentes en el almidón de maíz.
5. Inulina: un polímero formado de 20 a 60 unidades de fructosa con una moléculas de glucosa terminal (PM=500). Las moléculas de fructosa están conectadas mediante uniones fructosil-fructosa

en posición β -(2-1), la última molécula de fructosa en la cadena está unida con una glucosa por medio de uniones en posición α -(1-2). La inulina no es directamente fermentable, pero se transforma en fructosa y glucosa por hidrólisis ácida durante la cocción. Se reporta que la inulina se solubiliza a temperaturas medias (50°C en adelante) y se hidroliza a temperaturas mayores de 80°C, lo cual se favorece al ajustar el pH del medio de hidrólisis hacia valores de cuatro o menores (Kim, 2001; Mendoza, 2001). A las diversas fuentes de carbohidratos a emplearse en la formulación del mosto, se les analizan sólidos totales y porcentaje de ART.

Cocimiento

El cocimiento es una etapa particularmente importante (Figura 6), ya que además de la generación de azúcares fermentables por hidrólisis de la inulina presente en el agave, se llevan a cabo una serie de reacciones químicas, como las de Maillard, que generan muchos de los compuestos responsables de las características organolépticas del tequila (CIATEJ, 2004). El cocimiento ablanda la textura del agave facilitando su molienda. Ello se debe a diversos factores como la pérdida de turgencia, de aire vascular y extracelular y a la desnaturalización y degradación de los componentes de la membrana celular y de otros polisacáridos (CIATEJ, 2004).



Figura 6. Horno de cocimiento de piñas de agave. Fuente: CRT,2007

El cocimiento del agave tiene tres propósitos:

- La hidrólisis y solubilización de la inulina a pH de 4.5 y alta temperatura.

- La producción de aromas y sabores del tequila. Esto debido a que los carbohidratos sufren una degradación térmica mediante reacciones de caramelización principalmente.
- La facilitación en operaciones de molienda ya que el cocimiento de la piña de agave da como resultado una consistencia suave y manejable para sus operaciones unitarias.

El cocimiento es un punto crítico de control del proceso, el cual se realiza de 90° a 121°C y el valor de pH igual a 4.5 (dado por el jugo del agave). Bajo estas circunstancias se generan compuestos no deseables como: enoles, furfural e hidroximetil furfural. Durante el cocimiento también son generados ésteres etílicos de alanina que muestran su máximo nivel a las 8 hrs del cocido. Posteriormente, su concentración decrece, excepto del 5-HMF, el cual alcanza su máxima concentración a las 12 hrs de cocción y tiende a mantenerse constante durante el resto del proceso. En esta etapa se debe controlar las variables de tiempo de cocimiento, temperatura y presión del sistema, esto último en el caso de realizarse el cocimiento en autoclaves.

Tipos de cocimiento

Se conocen dos principales tipos de cocimiento: Cocimiento en húmedo y cocimiento en seco.

- Cocimiento en húmedo, puede ser realizado de manera tradicional en hornos de ladrillo o autoclaves.
- Cocimiento en hornos de ladrillo (artesanal): las piñas permanecen durante 36 a 48 horas en el cual se inyecta vapor hasta alcanzar una temperatura de 100°C, se apaga la inyección de vapor y al agave es dejado en el horno por 2 días hasta que su cocción se completa. En este proceso se obtienen un subproducto llamado mieles de cocimiento, con un concentración aproximada al 10% w/v en azúcares reductores, las cuales son empleadas en la formulación del mosto.
- Cocimiento en autoclaves; las piñas permanecen de 8 a 12 horas bajo una temperatura de 121°C y una presión de 1.2 Kg/cm². El proceso inicia con un precocimiento del agave en la autoclave que dura de 2 a 4 horas. Aquí, el vapor se inyecta por una hora y los líquidos de condensación lavan y

lixivian ceras de la cutícula del agave, a este líquido se le llama “mieles amargas”, que son desechadas por su bajo contenido en azúcares reductores y por contener los agentes que propician la formación de metanol, además de ceras de la cutícula del agave y otras impurezas que pueden dar un sabor indeseable al jugo. Una vez eliminadas, el vapor se inyecta por 6 horas adicionales hasta completar las 8 o 12 horas. El resultado es una miel con una concentración aproximada al 10% w/v de azúcares reductores, la cual es empleada para la formación del mosto.

Posteriormente al desalojo de las mieles amargas se generan durante el cocimiento las mieles dulces que son el producto de la hidrólisis de la inulina contenida en el agave, las cuales se recolectan a fin de llevar a cabo la fermentación (Ramírez, 2002).

La tendencia actual de las empresas con grandes volúmenes de producción de tequila es a realizar el cocimiento con vapor de agua en autoclaves verticales u horizontales debido a las ventajas que esta ofrece:

- 1) reducción del tiempo de cocimiento y del consumo de vapor,
- 2) control de la temperatura y la presión que permite un cocimiento más homogéneo y estandarizado,
- 3) mayor facilidad de carga y descarga (CIATEJ, 2004).

En un proceso típico, se generan aproximadamente 0.018 Kg de mieles amargas y 0.193 Kg de mieles dulces por cada Kg de agave crudo (Castro, 2003). En ocasiones las mieles dulces se someten a una recocción.

- Cocimiento en seco: consiste en una hidrólisis en horno donde el agua (elemento de la reacción) es limitante. El oxígeno es abundante e interacciona rápidamente con los azúcares generando compuestos de oxidación y caramelización. Un ejemplo de este tipo de cocimiento es el realizado en tiempos prehispánicos. Donde la cocción se llevaba a cabo en hoyos cubiertos de piedra (lugar dónde se colocaba el agave) y se empleaba leña como combustible (Álvarez, 1996).

Es importante señalar que el tiempo de cocimiento tiene influencia sobre el tipo y cantidad de los compuestos organolépticos y alcoholes producidos durante la etapa fermentativa. El cocimiento convierte los carbohidratos complejos de las piñas en azúcares simples, aptos para la fermentación y al mismo tiempo suaviza las piñas haciendo más fácil el proceso posterior de extracción de azúcares (CIATEJ, 2004).

Extracción (Molienda)

La etapa de extracción del jugo de agave es fundamental en el rendimiento productivo del proceso ya que de ella dependerá la cantidad de azúcares fermentables que posteriormente se biotransformarán en etanol (Figura 7).



Figura 7. Molienda del bagazo de agave para la extracción de los azúcares.

Fuente: CRT, 2007.

En la extracción se busca romper los tejidos del agave para que los azúcares queden expuestos y puedan así transferirse con facilidad al agua que es agregada al agave en la descarga de los molinos (CIATEJ, 2004).

Ésta tiene presenta tres variantes:

- Prensado con mazos, la cual se realiza con maderos o mazos de acero para extraer el jugo,
- Prensado en molino, se realiza empleando un molino rudimentario constituido por una piedra de forma circular (1.3 m de diámetro y 50 cm de ancho), la cual al girar alrededor de un tipo de piscina circular, extrae el jugo del agave recién cocido. Dicho jugo se recolecta a mano empleando vasijas de madera y llevado a tanques de fermentación.

- Destrozado y molienda, se realiza empleando cortadoras en donde el agave cocido pasa y es destrozado y prensado, realizando un lavado de este al mismo tiempo con la finalidad de extraer sus azúcares; este proceso tiene similitud con el realizado por la industria de caña. Ésta última variante de la molienda es comúnmente la más empleada, se extraen los azúcares solubilizados del agave tratado térmicamente y son separados en jugo y bagazo. La eficiencia de este proceso se calcula determinando la cantidad de azúcares residuales del bagazo, los cuales deben ser menores al 5%. El jugo obtenido en este paso tiene 12% de azúcares reductores.

El porcentaje del jugo obtenido durante la molienda, es mayor a las “mieles de cocimiento” (con un contenido de 10 % de azúcares reductores) debido a que estas últimas escurren durante la cocción y no son exprimidas de la piña del agave (Ramírez, 2002).

Después de obtenidos los jugos, conocidos como “mosto fresco”, éstos pueden tomar dos destinos distintos: pueden ser utilizados para la producción de Tequila o para la producción de Tequila 100% de Agave. La diferencia estriba en que, en el caso del Tequila, antes de la fermentación dichos jugos son mezclados con azúcares provenientes de otras fuentes distintas al Agave tequilana Weber variedad azul pero siempre y cuando se mantenga una relación mínima de 51 por ciento de los azúcares provenientes del Agave y el 49 por ciento restante proveniente de las otras fuentes (CRT, 2007).

Fermentación

Una vez que el mosto está formulado con la cantidad deseable de azúcares y nutrientes se pueden iniciar la fermentación (Figura 8). En esta etapa se presentan dos opciones al productor: realiza una fermentación espontánea o inocular la tina con una levadura previamente desarrollada. En la industria tequilera, la gran mayoría de las empresas sigue utilizando la fermentación espontánea.



Figura 8. Fermentación de los azúcares provenientes del agave. Fuente: CRT, 2007.

En el caso del desarrollo de un inóculo, se utilizan diferentes cepas de *Saccharomyces cerevisiae*. Estas levaduras son, en general, levaduras secas o semisecas y específicas para vino, cerveza, whisky o pan. La levadura recomendada es una levadura aislada de este mismo mosto. Esta opción es la más indicada para obtener buenos rendimientos de fermentación y sobre todo para evitar variaciones en el aroma del producto final. Algunas tequileras utilizan levaduras aisladas de su propio mosto las cuales se conservan de diferentes maneras para estar siempre a la disposición del productor.

Para el desarrollo del inóculo se propaga primero la levadura en el laboratorio a partir de un cultivo puro conservado, por ejemplo, en nitrógeno líquido, en forma liofilizada o refrigerada, sobre un medio de cultivo a base de jugo de agave, siempre con aireación e idealmente con agitación a una temperatura a 30°C. Se realizan cultivos sucesivos escalando el volumen del cultivo, conservando las mismas condiciones, con aireación, hasta obtener un volumen suficiente para inocular los tanques de fermentación entre un 5% y 10% de su volumen. Existe un tiempo ideal para pasar las levaduras a la fase de fermentación, antes de alcanzar la fase estacionaria del cultivo. Una práctica en la industria es la de desarrollar el inóculo sobre un mosto con concentraciones más altas de azúcares que en la fase de fermentación. Una variante de este proceso es la adición, directamente en la tina de fermentación, de levaduras frescas, en general de *Saccharomyces cerevisiae*.

Cuando la fermentación se inicia de manera espontánea esta etapa puede tener una duración de hasta cinco días o más en invierno (por la baja temperatura ambiente). Con la adición de una levadura previamente desarrollada en un inóculo la fermentación puede tener una duración de 20 horas a tres días. La temperatura ideal para la levadura es de alrededor de 35°C. El pH del mosto es de 4.5 y en el transcurso de la fermentación tiende a bajar hasta alcanzar en el mosto muerto un valor alrededor de 3.9 (CIATEJ, 2004).

En la formulación del mosto de fermentación se requiere asegurar condiciones óptimas para el crecimiento de levaduras y la obtención de etanol a partir de la fermentación de azúcares; lo cual requiere fuentes de carbono, nitrógeno, azufre, fósforo, vitaminas y oligoelementos; así como un valor de pH ácido. Por otro lado la formulación del mosto, debe cumplir con aspectos de la Norma Oficial Mexicana NOM-006-SCFI-2005 (Bebidas alcohólicas-Tequila-Especificaciones).

La fermentación es un proceso biológico anaeróbico donde los azúcares simples (glucosa y fructosa) son metabolizados hacia la ruta Embden-Meyerhof Parnas (EMP) en la cual por cada molécula de glucosa se obtiene dos moléculas de piruvato, que es transformado a acetaldehído y etanol. La producción de etanol inicia durante las primeras horas de la cinética de fermentación, terminando junto con el crecimiento de los microorganismos. Una vez que el proceso ha concluido y que el mosto ha alcanzado una graduación alcohólica de entre 5 y 7 por ciento, éste puede ser dejado en reposo unas horas más antes de pasar al proceso de destilación.

El valor teórico de rendimiento etanólico por gramo de glucosa es de 0.511g o 0.647 mL a 20°C, pero esta cantidad nunca es lograda debido al desvío de carbono para procesos metabólicos como generación de biomasa y mantenimiento celular; sin embargo, bajo condiciones ideales de fermentación, un 90 a 95% de glucosa es convertida a etanol. Se reportan tiempos de fermentación de 2 a 7 días y temperaturas de fermentación de 25 a 30 °C.

El final de la fermentación se da cuando el contenido de ART tiene un valor cercano a 0.4, la producción de alcohol (determinado por medio del alcoholímetro) oscila entre 4.5 y 6 % v/v para el

tequila 100% de agave y tequila mixto respectivamente, junto con la caída del valor pH de 4.5 a 3.9. En el mosto fermentado se alcanzan poblaciones de levaduras de 2×10^8 ufc/mL (Ramirez, 2002).

Destilación

La destilación del mosto de fermentación llamado ahora “mosto muerto” contiene residuos de celulosa y pectinas así como también células de levadura, proteínas, sales minerales y orgánicas (Figura 9).



Figura 9. Destilación de etanol a partir del mosto. Fuente: CRT, 2007.

Durante la destilación ocurre la inactivación enzimática, la esterilización del mosto y la precipitación de proteínas. La destilación es otro punto crítico de control del proceso donde se debe cuidar el corte de la fracción del destilado (cabeza y cola). La destilación se lleva a cabo en alambiques que generalmente son de cobre o de acero, o en torres de destilación continua.

En cerca del 90% de las empresas tequileras se emplean la destilación denominada diferencial y se realiza en dos etapas. El objetivo de la primera, también llamada destrozamiento, es obtener un destilado denominado ordinario, con un grado alcohólico que oscila del 20 al 30% etanol volumen, lo que depende de la empresa. En algunas empresas, durante esta etapa la primera fracción destilada, llamada cabeza, se separa y se recicla hacia el mosto fermentado. La finalidad de la segunda etapa o rectificación es aumentar la concentración alcohólica del ordinario y obtener un destilado (corazón) con un grado alcohólico que oscila del 38 hasta el 65 % volumen de etanol y con la mayor parte de compuestos congéneres que interesan.

En los procesos de destilación, las sustancias se dividen en tres partes. La “cabeza” que contiene aldehídos no deseados son desechadas. El “corazón” que se utiliza para el Tequila. Por último, la “cola” que algunas veces es reciclada en la siguiente destilación y algunas otras veces simplemente desechada.

De la rectificación se obtiene un líquido transparente que ya puede ser considerado Tequila Blanco o que puede ser sujeto a maduración para convertirse en alguno de los otros tipos de Tequila (CIATEJ, 2004).

Maduración

Para la obtención del tequila abocado se realiza la adición de color caramelo, extractos de roble o encino natural y glicerina para estandarizar el producto al mismo tiempo que se suaviza.

Para la obtención de tequila añejo o reposados, se realiza el proceso de maduración o añejamiento, el cual se lleva a cabo en barriles de roble blanco o encino de capacidad 200L (Figura 10). El tiempo legalmente requerido es de dos meses para tequila reposado y un mínimo de 12 meses para tequila añejo.



Figura 10. Barricas de añejamiento del tequila. Fuente: CRT, 2007.

Los factores que pueden que influyen en esta etapa del proceso son: material de la barrica (roble o encino), grosor y calidad de la madera del barril, graduación alcohólica del producto que se está

madurando, área del barril, recicle del mismo, condiciones de humedad y ventilación durante el añejamiento. Los cambios durante la maduración del tequila son:

- Atenuación del tequila: la acción del alcohol sobre diversos compuestos de la madera (extracción de los aceites de la madera) los cuales favorecen las características organolépticas del producto,
- Oxidación de compuestos, originales y de aquellos extraídos de la madera,
- El resultado del paso de maduración es un incremento de ácidos, ésteres y aldehídos.

El ajuste de la maduración del tequila en cuanto a color, se realiza usualmente mediante la adición de color caramelo (Ramirez, 2002).

Envasado

Antes de ser envasados la mayoría de los Tequilas son filtrados por celulosa o carbón activado, para la eliminación de sólidos o turbiedad conferida por la madera. La graduación alcohólica de los productos se reduce a nivel comercial mediante la adición de agua destilada o desmineralizada. Sólo pueden utilizarse envases nuevos que estén hechos de materiales permitidos por la normatividad (Figura 11).



Figura 11. Envasado del tequila. Fuente: CRT, 2007.

Subproductos de la industria tequilera

Del porcentaje aprovechable de la planta, la piña representa únicamente el 54% del peso húmedo. Del resto, el 32% se puede utilizar los azúcares y la fibra, y el 14% correspondiente a las hojas aparentemente no tienen utilidad; sin embargo, su contenido de azúcares reductores totales (13.1-16.1), las hacen susceptibles de algún aprovechamiento. La generación de los subproductos obtenidos durante la obtención del tequila se pueden agrupar en dos categorías:

- Categoría 1: Subproductos de la Jima: los cuales de manera general es toda aquella porción de la planta del agave que no es utilizada para la producción del tequila (todo lo que no forma parte de la piña),
- Categoría 2: Subproductos de obtención del Tequila, las cuales de manera general son el bagazo, vinazas y sólidos de la fermentación.

II.2 Obtención de etanol a partir de residuos lignocelulósicos

La biomasa lignocelulósica presenta una estructura compleja, compuesta de varias fracciones que deben ser procesadas por separado para asegurar una conversión eficiente de estos materiales a etanol. La fracción mayoritaria de la biomasa es la celulosa, compuesta por varias cadenas de glucosa unidas por enlaces $\beta(1-4)$ que, a su vez, se agrupan en estructuras superiores de gran cristalinidad. Esta estructura cristalina es la que dificulta la hidrólisis de la celulosa para la obtención de azúcares fermentables, por lo cual es necesario llevar a cabo un pretratamiento que permita el hinchamiento del material lignocelulósico y la eliminación de la lignina, subproducto del proceso (Oliva, 2003).

Pretratamiento

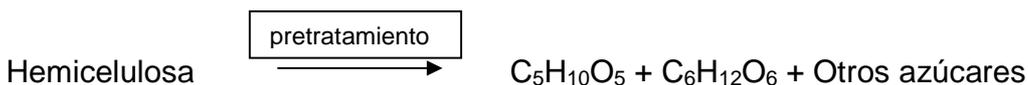
Los objetivos fundamentales del pretratamiento van encaminados a reducir la cristalinidad de la celulosa, disociar el complejo celulosa-lignina, aumentar el área superficial del material y disminuir la presencia de aquellas sustancias que dificulten la hidrólisis. Además, un pretratamiento eficaz debe reunir otras características como bajo consumo energético, bajos costes de inversión, utilización de reactivos baratos y fácilmente recuperables y debe ser aplicable a diversos sustratos (Oliva, 2003).

Por su naturaleza, los pretratamientos se pueden dividir en cuatro grupos: físicos, físico-químicos, químicos y biológicos (Tabla 3. Sun y Cheng, 2002).

<u>MODO DE ACCIÓN</u>	<u>MÉTODOS</u>
FÍSICO	Trituración mecánica Radiación de alta energía
FÍSICO-QUÍMICOS	Explosión por vapor Proceso de explosión por vapor con amoníaco(AFEX). Explosión con CO2
QUÍMICOS	Tratamiento con agua caliente líquida Oxidación húmeda Tratamiento con ozono Hidrólisis con álcalis Tratamiento con organosolventes
BIOLÓGICOS	Hongos de la podredumbre blanca Hongos de la podredumbre marrón o blanda.

Tabla 3. Métodos de pretratamiento de materiales lignocelulósicos.

Durante el pretratamiento, la hemicelulosa puede sufrir una reacción de hidrólisis que resulta en la obtención de azúcares, hexosas y pentosas principalmente:



Cabe destacar que se utilizará para nuestro estudio el pretratamiento con ozono que ha sido utilizado para degradar la lignina y la hemicelulosa de numerosos materiales lignocelulósicos como paja de trigo, bagazo, pino, algodón y serrín de chopo (Vidal y Moliner, 1988). La degradación se limita

fundamentalmente a la lignina ya que la hemicelulosa es atacada ligeramente y la celulosa apenas si se ve afectada. El tratamiento con ozono tiene una serie de ventajas como la eliminación efectiva de la lignina, no origina productos tóxicos que afecten a los procesos posteriores y la reacción se produce a una temperatura ambiente y presión atmosférica. Sin embargo, la gran cantidad de ozono empleado hace de este proceso un método caro.

Sacarificación

Posterior al pretratamiento, la celulosa liberada es hidrolizada a glucosa mediante el empleo de catalizadores ácidos o enzimas (celulasas).

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. Las plantas superiores, algunos invertebrados y principalmente microorganismos (hongos y bacterias) son productores de este tipo de enzimas. Las celulasas de origen fúngico, principalmente de los géneros *Trichoderma*, *Phanerochaete* y *Fusarium*, han sido las más estudiadas por la capacidad de estos microorganismos de producirlas en grandes cantidades y de forma extracelular, facilitando su separación en los medios de cultivo, del cual se obtienen básicamente una mezcla de celobiohidrolasas y endoglucanasas. Las primeras hidrolizan los enlaces $\beta(1,4)$ de la cadena de celulosa a partir de los extremos no reductores o reductores liberando celobiosa o inclusive glucosa, mientras la endoglucanasa rompe estos mismos enlaces en forma aleatoria dentro de la cadena (Figura 12). Sin embargo, la celobiohidrolasa es inhibida por la celobiosa, por lo que es necesario agregar una β -glucosidasa de otra fuente para completar la acción de las celulasas de este hongo (Oliva, 2003).

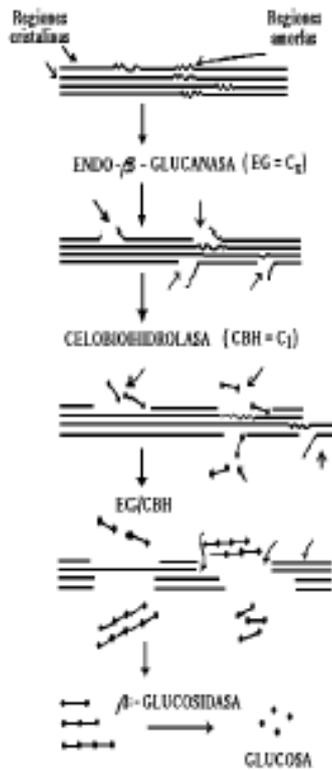
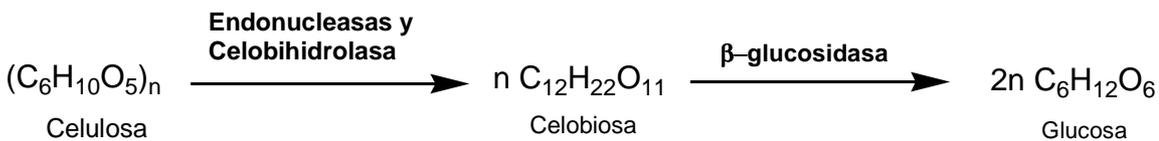


Figura 12. Mecanismo de acción de las celulasas (Oliva, 2003).

El complejo celulolítico de hongos está formado por distintos componentes que actúan sinérgicamente.



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 las enzimas (Oliva, 2003).

Como consecuencia de las altas temperaturas empleadas en algunos tipos de pretratamientos, los azúcares originados en la hidrólisis, principalmente de la hemicelulosa, se degradan originando dos compuestos derivados del furano: el furfural, formado a partir de la degradación de las pentosas (xilosa y arabinosa) y el 5-hidroximetil furfural (HMF), formado como consecuencia de la degradación de las hexosas (glucosa, manosa y galactosa). Estos compuestos pueden inhibir la fermentación subsiguiente por lo cual es necesario llevar a cabo su eliminación mediante procesos de destoxificación (Sánchez-Cardona, 2005).

Fermentación

Las etapas de sacarificación y fermentación se pueden realizar en forma secuencial (hidrólisis y fermentación separadas, *SHF* por sus siglas en inglés) o bien, se realiza en una sola operación la sacarificación y la fermentación (sacarificación y fermentación simultáneas, *SSF*). El microorganismo más utilizado para este proceso es *S. cerevisiae* que fermenta las hexosas presentes en el hidrolizado más no las pentosas. Wyman y col. (1992) realizaron una evaluación de los rendimientos de alcohol a partir de diferentes materiales lignocelulósicos en procesos de *SSF* y de *SHF* por lotes a 37°C con diferentes dosis de enzimas y tiempos de procesos de 7-8 días con rendimientos del 92-94%. South y col. (1993) llevaron a cabo ensayos de *SSF* en reactores por lotes adicionando celulasas a mezclas de madera dura y de álamo pretratadas con ácido diluido utilizando *S. cerevisiae*. La conversión de celulosa alcanzó a los 3 días valores de 91% y 96% para la mezcla de madera dura y de álamo, respectivamente. Se estudió también el comportamiento de un reactor totalmente agitado (CSTR) mediante el proceso de *SSF* utilizando una mezcla de madera dura alcanzando conversiones del 83% y concentraciones de EtOH de 20.6 g *L⁻¹ para tiempos de residencia de 2-3 días. Se ensayó además la conversión microbiana directa (DMA) de celulosa utilizando *C. thermocellum* que produce celulasas y a la vez fermenta la glucosa hasta etanol obteniendo mayores conversiones para tiempos de residencia de 0.5 días en comparaciones con la *SSF* continua (Sánchez-Cardona, 2005).

II.3 Escenarios técnico-económicos para la producción de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos

Substitución total de éteres (MTBE y TAME) que PEMEX utiliza (Nacional + importación).

En este escenario se plantea la eliminación del empleo de éteres derivados de petróleo en la formulación de gasolinas, manteniéndose la exigencia de oxigenación de gasolinas en las Zonas Metropolitanas al nivel de 2% en peso, empleando etanol como componente oxigenante. Los oxigenantes actualmente empleados por Pemex-refinación en la formulación de la gasolina son el metil terbutil éter (MTBE) y el teramil metil éter (TAME).

Así, es posible estimar la demanda potencial de etanol, con auxilio de las siguientes hipótesis o consideraciones:

- en las gasolinas oxigenadas se asumió un contenido de oxígeno de 2%, a pesar de la especificación indicar que se podría oxigenar hasta 2.7% (SEMARNAT, 2006), como una manera de considerar la necesaria flexibilidad operativa en las refinerías.
- para alcanzar un contenido de oxígeno de 2% en peso en la gasolina, se requiere la mezcla con 11% de MTBE o 12.5% de ETBE o 5.7% de etanol en volumen.

Un resumen de las ventas de gasolina y las correspondientes fracciones de MTBE observadas en 2005, según su calidad y presencia del oxigenante es presentado en la Tabla 4. Las ventas de gasolina corresponden a los datos informados por la empresa productora y suministradora del mercado (PEMEX, 2006), mientras el volumen demandado de MTBE fue estimado para una fracción de 11% en volumen (2% oxígeno en peso), aunque la presencia de ese oxigenante pueda variar siempre que se mantenga el contenido de oxígeno hasta 2.7 % de oxígeno en peso, para la fracción de gasolinas especificadas de acuerdo con la legislación mexicana.

Tabla 4. Consumo de gasolina en México en 2005.

Fuente: SENER-BID-GTZ, 2007

Tipo de gasolina	Mercado	Volumen de gasolina (MBD)	Volumen de MTBE (MBD)
PEMEX Premium	todo el país	111.9	12.3
PEMEX Magma	3 zonas metropolitanas	163.7	18.0
PEMEX Magma	resto del país	395.9	0.0
Total	-	671.5	30.3

De esta forma, se asume que toda la gasolina oxigenada en 2005, 275.6 MBD, deba contener 5.7% de etanol para alcanzar el 2% de oxígeno en peso, resultando en demanda anual de 911.7 miles m³ (Tabla 5).

Tabla 5. Escenario de introducción de etanol combustible en México para el año 2005. Fuente: SENER-BID-GTZ, 2007

Escenario	Demanda de etanol (millones de L/año)	Ahorro de divisas por la reducción de la importación de gasolina y MTBE (mil US\$)
Substitución total de los éteres por etanol a 5.7% en 44% de la gasolina (2% de oxígeno)	911.7	410,265

OBJETIVOS

- Conocer los factores económicos y tecnológicos que intervienen en la producción de tequila y etanol anhidro carburante.
- Evaluar la factibilidad técnico-económica de la producción biotecnológica de etanol a partir de bagazo de agave.
- Comparar la producción potencial de etanol anhidro carburante a partir de bagazo de agave con otras materias primas.
- Conocer y utilizar un software de simulación de bioprocesos (Superpro designer) para la evaluación de la factibilidad técnico-económica de la producción de bioetanol a partir de bagazo de agave.

HIPÓTESIS

El bagazo de agave (*Agave Tequilana*) generado en la producción de tequila en México puede ser una fuente de material lignocelulósico para la producción de etanol carburante sí se identifican *in silico* las limitantes técnicas y económicas del proceso que permitan su aprovechamiento.

III. METODOLOGÍA

III.1 Simulación in silico del método convencional de obtención de etanol (Tequila)

Para empezar a utilizar el Software Superpro-Designer es necesario fijar el modo de operación en la planta, los componentes y las mezclas de registro, por lo cual se inicia registrando la siguiente información:

Operación: Se consideró un proceso continuo de manera a simplificar el proceso de producción de etanol.

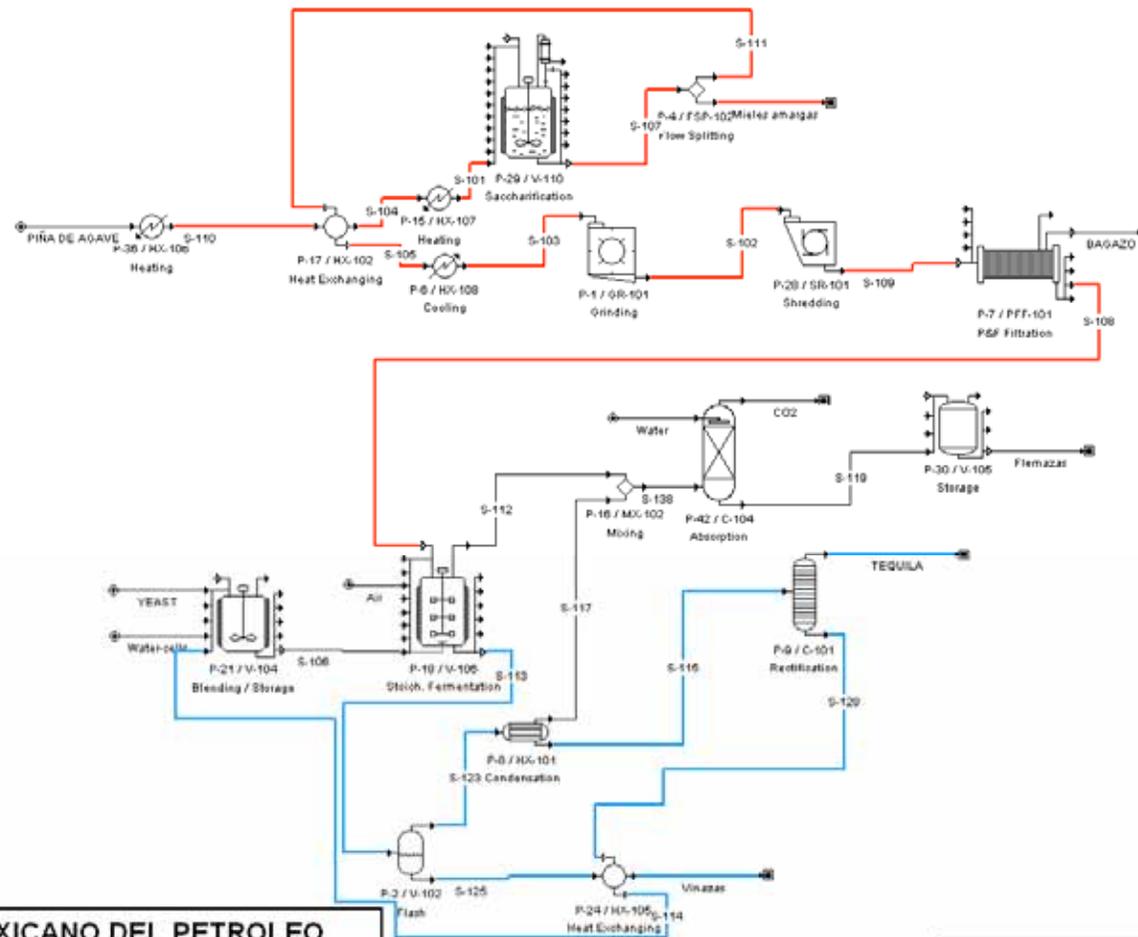
Componentes y mezclas:

Agave:

Cenizas	2.70 %
bagazo de agave	11%,
glucosa	1.5%,
inulina	24%
proteínas	0.0200 %
agua	60.7800 %

Diseño del proceso: Se construye el proceso mediante la adición de operaciones unitarias, corrientes de entrada y salida así como las condiciones de cada operación. Se definen el tipo de reacciones químicas o tratamientos físicos que ocurren en cada operación.

En este proyecto, se consideró el proceso de obtención de tequila a partir de agave ya que de éste se obtendrá la materia prima (bagazo) para el estudio. Para ello, se construyó el proceso utilizando el software Superpro Designer considerando todo el tren de procesamiento desde el tratamiento térmico (cocido) de la piña de agave hasta la destilación del tequila (Figura 13):



INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO
 Coordinación de Procesos y Reactores

Modelo de producción de tequila 40% v/v
 1.7 MMTON Agave/año 205 MML Tequila/año

Mexico 2007

Meade, G. P., Chen, J. C. P. Case sugar handbook, 10th edition, John Wiley and Sons

IDENTIFICACION DE CORRIENTES

— SUGARS

— ETHANOL

Figura 13. Diagrama del proceso de producción de tequila de Agave tequilana

Cocido: En esta etapa se lleva a cabo la hidrólisis y solubilización de la inulina a alta temperatura (entrada 85°C y salida a 95°C), aquí se presenta la producción de aromas y sabores del tequila, así como también facilita la operación de molienda.

Sacarificación: aquí se llevarán dos reacciones simultáneamente: la hidrólisis de sacarosa e inulina presentes en el jugo de la piña de agave con una temperatura de entrada y salida de 110°C (Tabla 5). Es importante mencionar que se consideró que la inulina está únicamente conformada por fructosa y glucosa para fines de simplicidad de la simulación.

Estequiometría molar de reacción	<i>Hidrólisis de sacarosa</i>				
Reacción	Sacarosa + Agua		→	Fructosa + Glucosa	
mol	1.0	1.0		1.0	1.0
	Hidrólisis de Inulina				
Reacción	Inulina + Agua		→	Fructosa + Glucosa	
mol	1.0	1.0		1.0	1.0

Tabla 5. Reacciones de hidrólisis que se realizan durante la operación de sacarificación de la piña de agave.

Fermentación: en esta etapa se realiza la fermentación de glucosa y fructosa a etanol en medio anaerobio por medio de una cepa o varias cepas que tengan la capacidad de fermentar tanto las hexosas como las pentosas, con una temperatura de entrada y salida del proceso de 28 °C.

Estequiometría molar de reacción	<i>Fermentación de hexosas</i>			
Reacción	Glucosa	→	CO ₂ + CH ₃ CH ₂ OH	
mol	1.0		1.0	1.0
	<i>Fermentación de pentosas</i>			
Reacción	Fructosa	→	CO ₂ + CH ₃ CH ₂ OH	
mol	1.0		1.0	1.0

Tabla 6. Reacciones que se realizan durante la operación de fermentación.

Destilación : La destilación se realizó con el fin de obtener un tequila con un 40.0% de alcohol etílico.

Condiciones de operación:

MATERIAL	DETALLES
Agave	212632.90790 Kg/h
Sacarificación	48834.85 L/5 h
Filtración	300L/m ² -h
levadura	22.11070 Kg/h
Agua	109.54 Kg/h
Fermentación	68 h tiempo de residencia
	1616092.06 L

III.2 Simulación a partir de bagazo de agave para obtención de etanol

Para empezar a utilizar el Software Superpro-Desinger es necesario fijar el modo de operación en la planta, los componentes y las mezclas de registro, por lo cual se inicia registrando la siguiente información:

Operación: Se considera un proceso continuo de manera a simplificarlo.

Componentes y mezclas:

Agave:

Cenizas	2.70 %
bagazo de agave	11%,
glucosa	1.5%,
inulina	24%
proteínas	0.0200 %
agua	60.7800%

Bagazo:

celulosa	43%
hemicelulosa	19%
lignina	15%
pectina	1%
proteína	18.75%
sucrosa	3.255%

Diseño del proceso: Se construye el proceso mediante la adición de operaciones unitarias, corrientes de entrada y salida así como las condiciones de cada operación. Se definen el tipo de reacciones químicas o tratamientos físicos que ocurren en cada operación.

En este proyecto se consideraron únicamente para fines de cálculo las operaciones corriente arriba (upstream) de la fermentación. Esta base se estableció ya que se consideró que la mejora en la eficiencia del pretratamiento (ozonólisis), sacarificación y fermentación son los cuellos de botella para la

factibilidad técnico-económica de la producción de etanol a partir de bagazo de agave y de alto impacto en la I&DT (Figura 14).

Las operaciones corriente abajo (downstream) de la fermentación (destilación y procesamiento de sólidos) se mantuvieron constantes debido a que se consideró que la mejora posible sería únicamente de tipo incremental y con baja oportunidad de I&DT.

Pretratamiento: este se realizará por medio de Ozonólisis a una temperatura de 25°C, por medio de un reactor de tanque continuamente agitado. Aquí se llevarán a cabo dos reacciones: en la primera es la hidrólisis y eliminación de la lignina (constante a 100% de eficiencia) y la segunda consiste en la hidrólisis de la hemicelulosa (ésta será variable con el fin de buscar las condiciones óptimas):

Estequiometría másica de reacción	<i>Ozonólisis de la lignina</i>						
Reacción	Bagazo + ozono de agave		→	Celulosa + hemicelulosa + lignina soluble + O ₂			
Relación másica	1.0	0.15		0.43	0.19	0.15	0.15
	<i>Fermentación de pentosas</i>						
Reacción	Hemicelulosa + ozono + agua		→	Glucosa + xilosa + O ₂			
Relación másica	0.9	1.0	0.10	0.10	0.90	1.0	

Tabla 7. Reacciones que se realizan durante la operación de pretratamiento del bagazo de agave.

Sacarificación: aquí se llevarán cuatro reacciones simultáneamente con una temperatura de entrada y salida de 25°C: la primera y la segunda es la hidrólisis (por medio de celulasas y hemicelulasas) de la celulosa y hemicelulosa (en ambos casos se variará la eficiencia de la operación de hidrólisis). La tercera y cuarta reacción consideran la hidrólisis de sacarosa y pectina (ambas fijas en 100% de eficiencia de hidrólisis).

Estequiometría molar de reacción	<i>Celulólisis</i>				
Reacción	Celulosa + Agua		→	Glucosa	
mol	0.90	0.10		1.0	
	Hidrólisis de Hemicelulosa				
Reacción	Hemicelulosa + Agua		→	Glucosa + Xilosa	
mol	0.90	0.10		0.10	0.90
	Hidrólisis de Sacarosa				
Reacción	Sacarosa + Agua		→	Fructosa + Glucosa	
mol	0.90	0.10		0.10	0.90
	Hidrólisis de Pectina				
Reacción	Pectina + Agua		→	Ácido D-galacturónico	
mol	0.90	0.10		1.0	

Tabla 8. Reacciones de hidrólisis que se realizan durante la operación de sacarificación del bagazo de agave.

Fermentación: en esta operación se realiza la fermentación de glucosa, fructosa y xilosa por medio de una cepa que integre la capacidad de fermentación de hexosas y pentosas a una temperatura de entrada del fermentador de 25°C y de

salida de 32°C. La eficiencia de fermentación de ambos tipos de azúcares será variado (20, 60 y 100% de eficiencia) para conocer las condiciones óptimas.

Estequiometría molar de reacción	<i>Fermentación de hexosas</i>				
Reacción	Glucosa	→	CO ₂ + CH ₃ CH ₂ OH + Biomasa		
mol	1.0		1.90	1.90	0.06
	<i>Fermentación de pentosas</i>				
Reacción	Fructosa	→	CO ₂ + CH ₃ CH ₂ OH + Biomasa		
mol	1.0		1.90	1.90	0.06
Reacción	Xilosa	→	CO ₂ + CH ₃ CH ₂ OH + Biomasa		
mol	1.0		1.90	1.90	0.06

Tabla 9. Reacciones que se realizan durante la operación de fermentación.

Purificación: Esto se realizará por medio de tres destilaciones para la obtención de etanol anhidro (99.68%) a utilizarse como carburante en mezclas con gasolina.

En la primera destilación la corriente entra con 12 % de etanol y sale con un 58%, este a su vez se somete a una segunda destilación para obtener un 91.40% de etanol que se hace pasar a través de un reactor empacado con tamiz molecular para deshidratar al etanol y obtener una concentración final de etanol de 99.68%.

Procesamiento de sólidos: La materia vegetal que no reacciona así como la biomasa generada es tratada para la elaboración de sólidos que pueden ser utilizados en la elaboración de alimento animal.

Condiciones de operación:

MATERIAL	DETALLES
Bagazo	59292.29 Kg/h
Agua	120000 Kg/h
ozono	10000 Kg/h
Pretratamiento (ozonólisis)	35914L/h
Celulasas	336 tiempo de residencia
Sacarificación	464623.95L/5 h
levadura	22.11070 Kg/h
Agua	109.54 Kg/h
	1760352.65 L

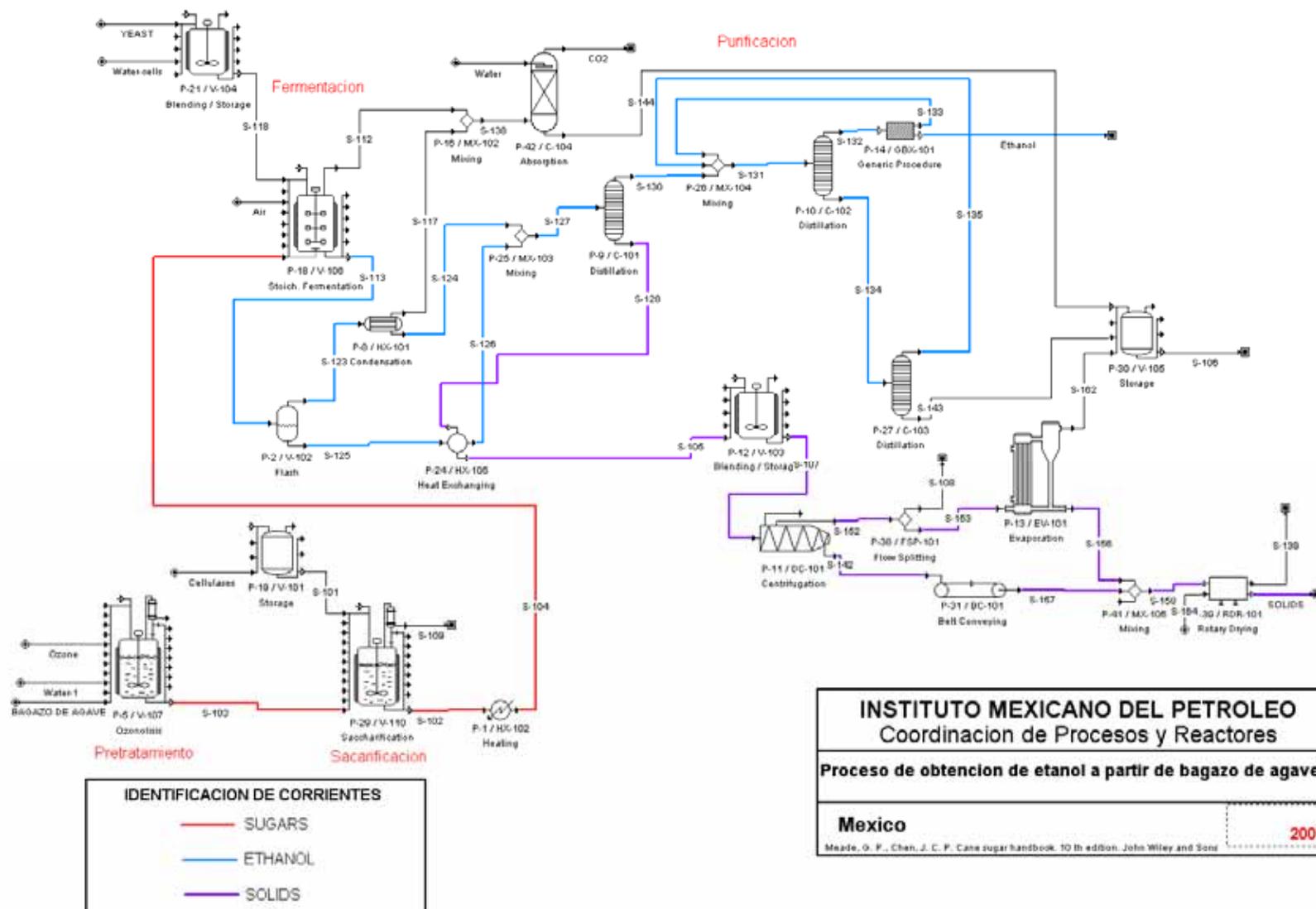


Figura 14. Diagrama del proceso de producción de bioetanol a partir de bagazo de agave

Como se puede observar existen algunas similitudes en el proceso de producción de tequila y de etanol anhidro carburante. El bagazo de agave es un subproducto de la producción de tequila que puede ser utilizado para generación de energía y vapor en la planta o bien como fertilizante en los campos de cultivo de agave. Asimismo, el bagazo de agave es la materia prima en la producción de etanol anhidro carburante, de tal manera que ambos procesos son complementarios y permiten valorizar un subproducto de la industria tequilera.

III. Diseño de experimentos

El diseño que se usó fue un experimento factorial fraccionario $3^{(4-1)}$ con 27 tratamientos (Tabla 10) para su análisis de Superficie de Respuesta mediante el Software Statistica v. 6.0. Se estudiaron los efectos del pretratamiento (ozonólisis), Sacarificación, fermentación de hexosas y de pentosas en tres variables de respuesta: el costo del etanol (USD/L), la inversión de capital (MM USD) y el rendimiento en etanol $\text{kg}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{bagazo}}$. Los niveles de los factores fueron (-1) 20, (0) 60 y (1) 100% de eficiencia en las reacciones descritas para cada etapa.

Tabla 10. Dominio experimental de tratamientos

Las variables codificadas se calcularon de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$y = \left(\frac{x_1 - x_0}{\Delta x} \right)$$

.....(ec. 1)

donde y es la variable codificada, x_1 es la variable real, x_0 es el valor de la variable al centro del

Experimento	Ozonólisis	Sacarificación	Fermentación hexosas	Fermentación pentosas
1	-1	-1	-1	-1
2	-1	-1	0	1
3	-1	-1	1	0
4	-1	0	-1	1
5	-1	0	0	0
6	-1	0	1	-1
7	-1	1	-1	0
8	-1	1	0	-1
9	-1	1	1	1
10	0	-1	-1	1
11	0	-1	0	0
12	0	-1	1	-1
13	0	0	-1	0
14	0	0	0	-1
15	0	0	1	1
16	0	1	-1	-1
17	0	1	0	1
18	0	1	1	0
19	1	-1	-1	0
20	1	-1	0	-1
21	1	-1	1	1
22	1	0	-1	-1
23	1	0	0	1
24	1	0	1	0
25	1	1	-1	1
26	1	1	0	0
27	1	1	1	-1

dominio experimental y Δx es el incremento para los límites de la variable.

MODELO DE REGRESIÓN

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_1 \beta_2 x_1 x_2 + \beta_1 \beta_3 x_1 x_3 + \beta_1 \beta_4 x_1 x_4 + \beta_2 \beta_3 x_2 x_3 \varepsilon$$

donde y es la respuesta (costo del etanol (USD/L) , la inversión de capital (MM USD) y el rendimiento en etanol ($\text{kg}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{bagazo}}$),

las β 's son los coeficientes de las variables cuyos valores serán estimados en el modelo de regresión,

x_1 es la variable que representa al factor de Pretratamiento(ozonólisis),

x_2 es la variable que representa al factor de Sacarificación,

x_3 es la variable que representa al factor de Fermentación de hexosas,

x_4 es la variable que representa al factor de fermentación de pentosas y,

ε es el término del error al azar.

El análisis de varianza así como los estimados de β 's para cada una de las respuestas se determinaron mediante el software Statistica v. 6.0.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1 Identificación de las condiciones óptimas para la obtención de etanol a partir de bagazo de agave mediante superficie de respuestas

La serie de pruebas realizadas que permitieron determinar el efecto del pretratamiento (ozonólisis),sacarificación, fermentación de hexosas y fermentación de pentosas y la influencia de estos parámetros en el costo, inversión y rendimiento en la obtención de etanol, se realizaron mediante un diseño de superficie de respuestas, para lo cual se mantuvo constante el valor de uno de los factores y se varió el valor de los otros dos factores, i.e. 20, 60 o 100% de eficiencia en la operación unitaria.

IV.1.1 Elección del modelo y comprobación de su adecuación

Para la evaluación del efecto de los factores, x_1 : pretratamiento (ozonólisis), x_2 : Sacarificación, x_3 : Fermentación de hexosas, y x_4 : Fermentación de pentosas; sobre el costo de etanol, inversión y rendimiento para la producción de etanol; se realizó un diseño de experimentos factorial fraccionado $3^{(4-1)}$ con tres niveles para cada factor (20, 60 y 100% de eficiencia de la operación).

En principio para llevar acabo el estudio del efecto de los factores sobre las respuestas (costo, rendimiento e inversión) se utilizó el siguiente modelo de regresión con interacción entre los efectos ($\beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_4x_4 + \beta_1\beta_2x_1x_2 + \beta_1\beta_3x_1x_3 + \beta_1\beta_4x_1x_4 + \beta_2\beta_3x_2x_3\varepsilon$), a partir del cual se trazaron las curvas de respuesta.

Por medio de los valores estimados de los errores de los coeficientes (Tabla 11) con un intervalo de confianza del 95% y empleando el programa Statistica V. 6.0, se observa que todos los factores evaluados influyen sobre la respuesta del costo de proceso del etanol. La respuesta de costo de producción de etanol está dirigida principalmente por la ozonólisis, la sacarificación y la fermentación de hexosas como se observa en la tabla 11 y Anexo Tabla 1 de los coeficientes de regresión del modelo y el análisis de varianza, respectivamente. En el caso del rendimiento ($\text{kg}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{bagazo}}$), los factores que más influyen sobre ésta respuesta son la ozonólisis, la sacarificación, la fermentación de hexosas y en menor medida la fermentación de pentosas. Lo anterior se ve reflejado en el análisis de varianza del modelo de regresión (Anexo Tabla 2), donde los factores con una mayor influencia sobre el costo de operación del etanol aparecen en rojo. Por último, la inversión de capital necesaria para una planta de bioetanol de 8.38 MM gal/año cuenta con un valor del coeficiente independiente de 12.82 MM USD. La inversión disminuye conforme se logra un incremento de la eficiencia de los factores principales así como de la interacción de la ozonólisis y la sacarificación (\square_{12} , Tabla 11 y Anexo Tabla 3).

Tabla 11. Coeficientes del modelo de regresión:

$$\beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_1 \beta_2 x_1 x_2 + \beta_1 \beta_3 x_1 x_3 + \beta_1 \beta_4 x_1 x_4 + \beta_2 \beta_3 x_2 x_3 \varepsilon .$$

Coeficiente	Costo (USD/L)	Rendimiento (kg _{EtOH} /kg _{biomasa9})	Inversión (MM USD)
β_0	-0.01 ± 1.01	0.08 ± 0.00	12.82 ± 0.09
β_1	-0.15 ± 0.41	0.05 ± 0.00	-0.32 ± 0.03
β_{11}	1.54 ± 0.71	0.00 ± 0.00	-0.00 ± 0.06
β_2	-0.04 ± 0.41	0.04 ± 0.00	-0.19 ± 0.03
β_{22}	1.39 ± 0.71	-0.00 ± 0.00	0.06 ± 0.06
β_3	-0.71 ± 0.41	0.03 ± 0.00	-0.12 ± 0.03
β_{33}	0.96 ± 0.71	-0.00 ± 0.00	-0.03 ± 0.06
β_4	-0.78 ± 0.41	0.01 ± 0.00	-0.10 ± 0.03
β_{44}	0.59 ± 0.71	-0.00 ± 0.00	-0.02 ± 0.06
β_{12}	1.58 ± 0.50	0.02 ± 0.00	-0.16 ± 0.04
β_{13}	1.26 ± 0.50	0.02 ± 0.00	-0.06 ± 0.04
β_{14}	1.21 ± 0.52	0.00 ± 0.00	-0.05 ± 0.04
β_{23}	1.58 ± 0.52	0.02 ± 0.00	-0.02 ± 0.04
x_1 : ozonólisis, x_2 : Sacarificación, x_3 : Fermentación de hexosas, x_4 : Fermentación de pentosas			

IV.1.2 Suposición de normalidad

La distribución de los errores en las respuestas (costo, rendimiento e inversión) se considera de tipo normal (Figuras 15,16,17), ya que la distribución de los residuales con respecto a los valores normales esperados sigue una línea recta. Cuando se satisface el supuesto de $NID(0,\sigma^2)$ para los residuales, la gráfica deberá aparecer como una muestra de una distribución normal con centro en cero, así como también esta gráfica tendrá la apariencia de una línea recta (Montgomery,2003). Al no haber presencia de un punto atípico (residual que es mucho más grande que cualquier otro), se confirma que el procesamiento de los datos generados experimentalmente en la simulación del proceso de obtención de etanol fue realizado de manera adecuada.

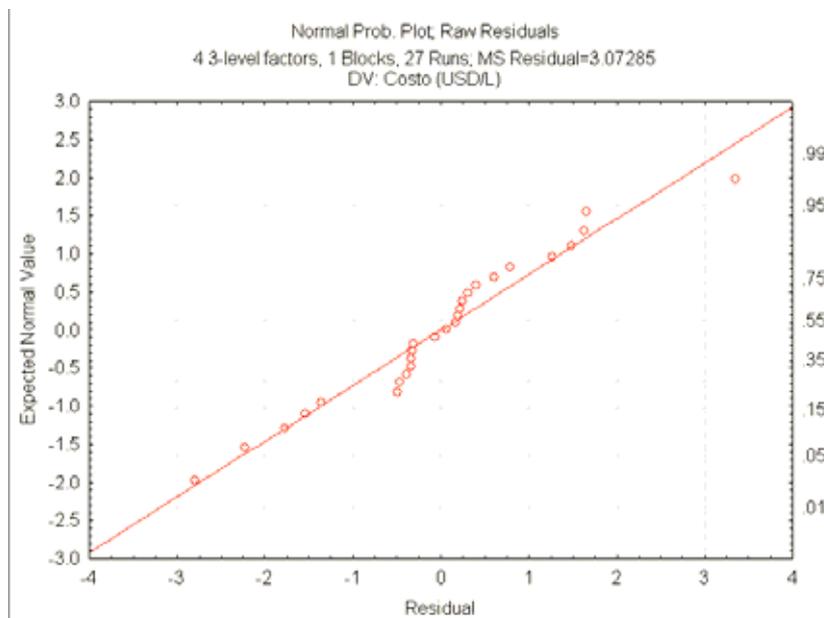


Figura 15. Probabilidad normal de los residuos para la respuesta de costo de producción de etanol.

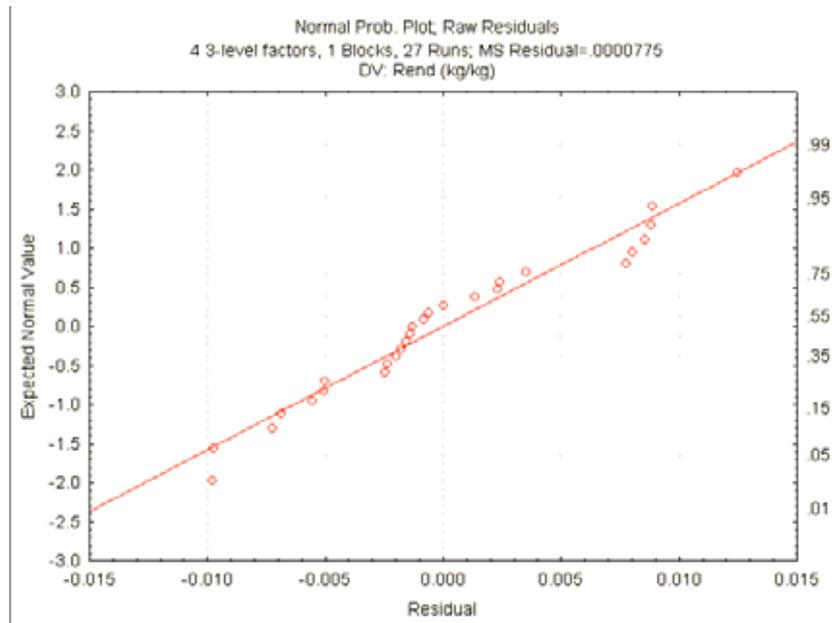


Figura 16. Probabilidad normal de los residuos para la respuesta de rendimiento de etanol.

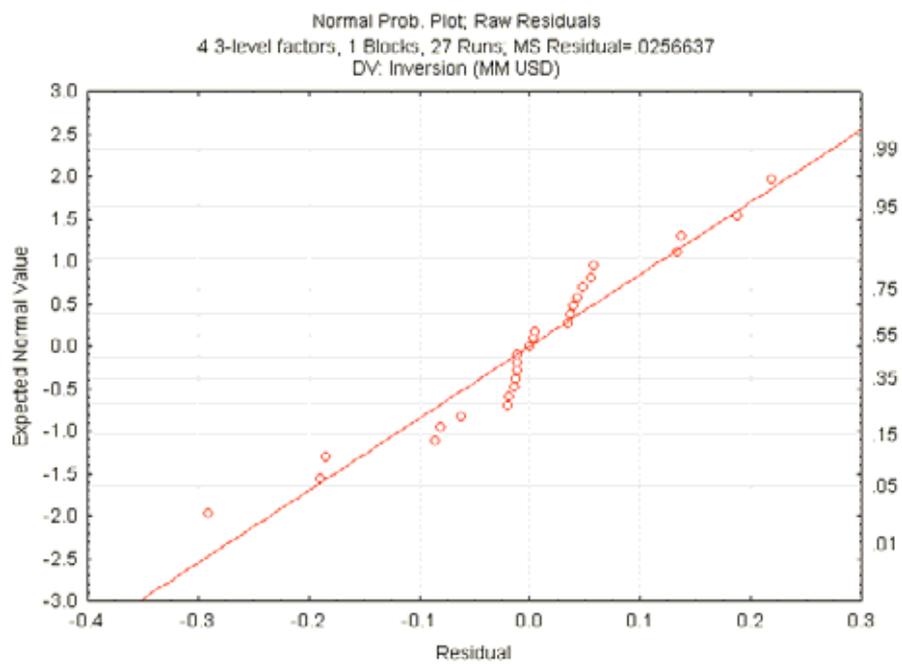


Figura 17. Probabilidad normal de los residuos para la respuesta de inversión de capital de una planta de etanol

IV.1.3 Estandarización del modelo mediante el estudio de residuales

En el estudio de estandarización del modelo para la respuesta de costo de producción de etanol, la variación de los residuales en función de los valores predichos por el modelo son de tipo heterogéneo y sin estructura definida (Figura 18). Sí el modelo es correcto y se satisfacen los supuestos, los residuales no deben tener una estructura regular ni deberán estar relacionados con ninguna otra variable, incluyendo la respuesta predicha (Montgomery, 2003). Para esta respuesta, los residuales siguen por lo tanto una distribución normal como se mostró en la sección anterior.

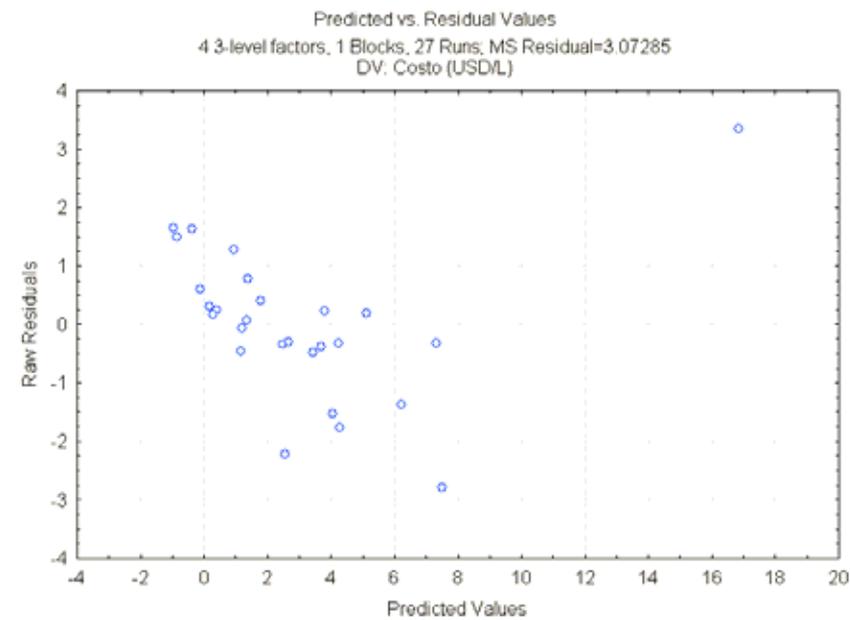


Figura 18. Residuos para la respuesta de costo de producción de etanol.

En el caso del rendimiento (Figura 19), se observa que los residuales están dispersos de una manera más evidente con respecto a los valores predichos por el modelo, por lo cual el modelo es correcto y sigue una distribución normal.

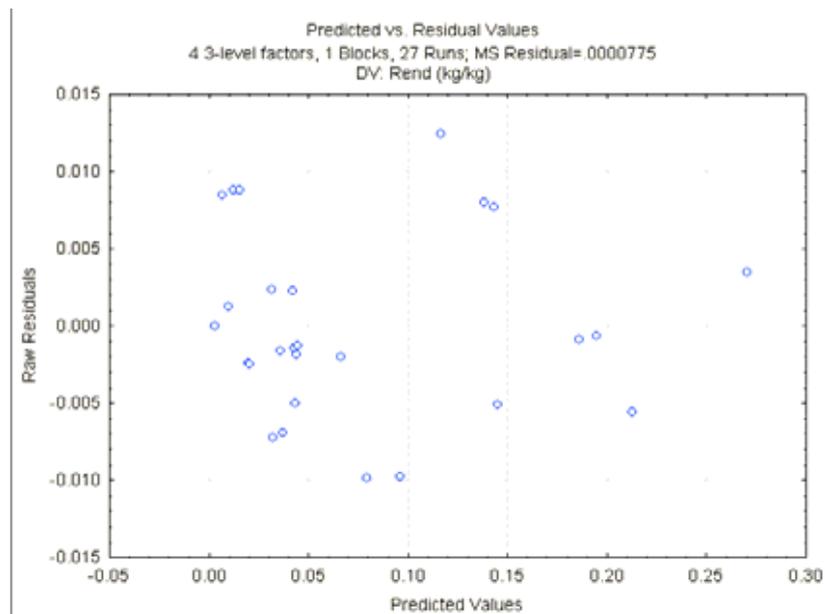


Figura 19. Residuos para la respuesta de rendimiento.

Por último, los residuales de la respuesta de inversión se encuentran dispersos con respecto a los valores predichos por el modelo en dos zonas de la gráfica (Figura 20). Sin embargo, los residuales no forman una especie de embudo, es decir, la variancia del error no se incrementa con la variable de respuesta y por tanto nos indica que los residuales se comportan de manera normal y que el modelo de regresión es adecuado.

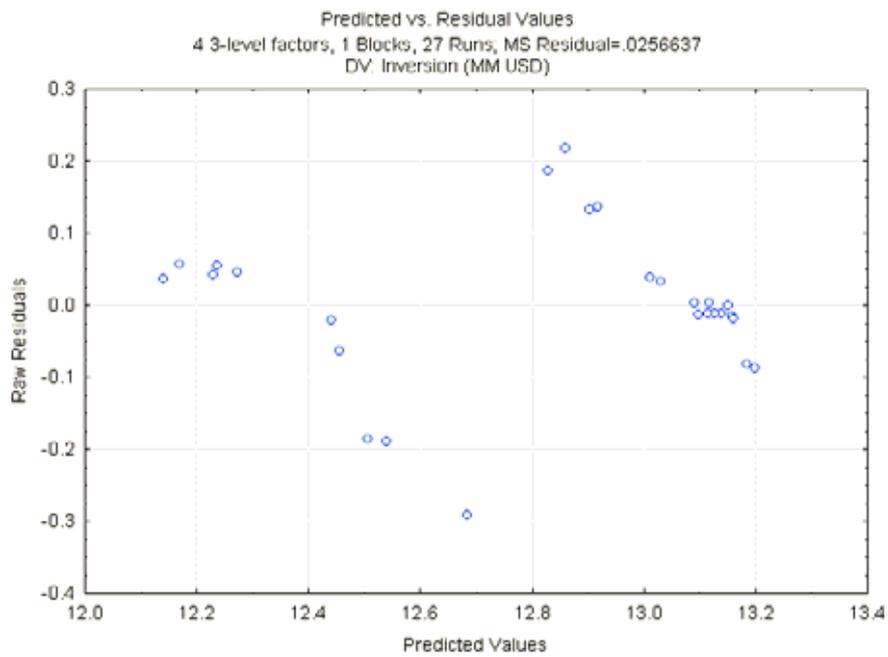


Figura 20. Residuos para la respuesta de inversión de capital de una planta de etanol.

Cabe destacar que el modelo de regresión presenta un mejor ajuste con la respuesta de rendimiento de etanol, sin embargo, las tres respuestas mostraron una distribución normal que valida el modelo seleccionado.

IV.2 Curvas de respuesta en la producción de etanol a partir de bagazo de agave

Una vez que se realizó el análisis de los coeficientes, del análisis de varianza y de la adecuación del modelo de regresión, se procedió al análisis particular de cada una de las tres respuestas en estudio en función de los cuatro factores u operaciones unitarias de interés en el proceso integral de la producción de etanol anhidro carburante a partir de bagazo de agave.

IV.2.1 Efecto de los factores sobre el costo de producción del etanol

La sacarificación y la ozonólisis fijadas con un valor mayor a 60% de eficiencia disminuyen el costo de producción del etanol a su nivel más bajo, situándose el precio del mismo a menos de 2 USD/L (Figura 21). Cabe mencionar que la respuesta (costo de etanol) se evaluó con la consideración que la fermentación de hexosas y pentosas se mantuvieron constantes a un 20%. Sin embargo, una eficiencia del 20% tanto en la sacarificación como en la ozonólisis provoca un incremento del costo de etanol hasta alcanzar un precio de alrededor de 6-8 USD/L.

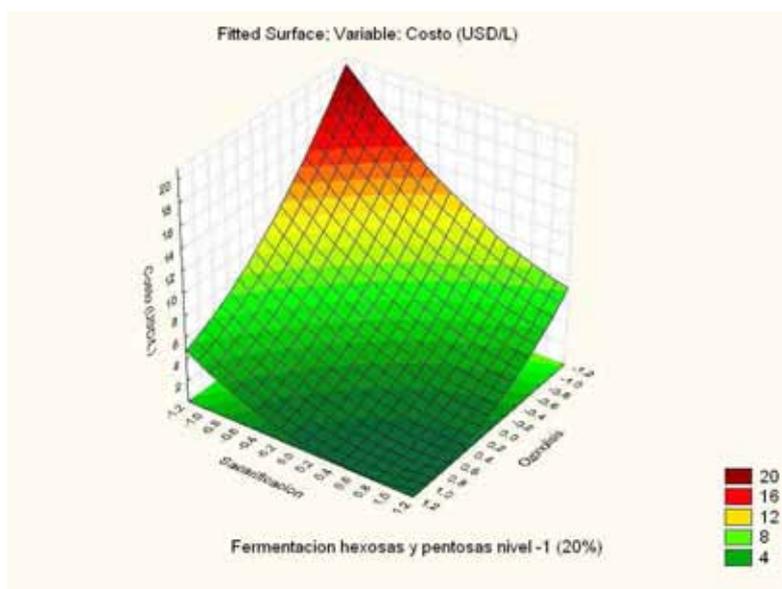


Figura 21. Costo de etanol en función de los factores de sacarificación y ozonólisis. La eficiencia de la fermentación de hexosas y pentosas se fijó a 20%.

En el caso de 100% de eficiencia en la fermentación de las hexosas y las pentosas (Figura 22), el incremento de la eficiencia de la ozonólisis y de la sacarificación a 100% provoca el aumento del costo de producción del etanol hasta 5-6 USD/L. Sí se mantiene una eficiencia de ozonólisis baja, el costo del etanol disminuye entonces a alrededor de 2 USD/L. Es evidente que el costo del ozono presenta una influencia mayor sobre los costos de operación y por tanto incrementa el costo de producción del etanol.

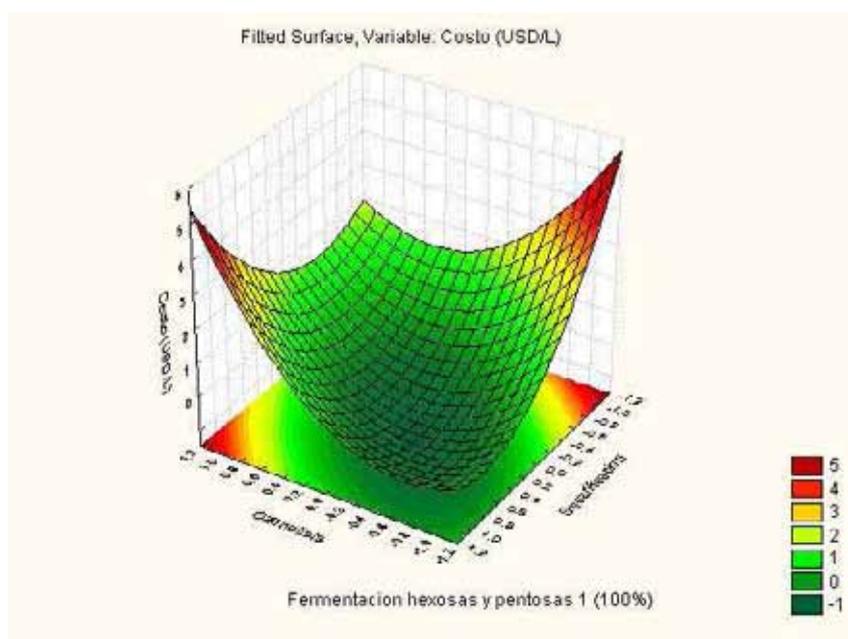


Figura 22. Costo de etanol en función de los factores de sacarificación y ozonólisis. La eficiencia de la fermentación de hexosas y pentosas se fijó a 100%.

Cuando se fija la ozonólisis y la sacarificación a un valor de 60 y 20 % de eficiencia, respectivamente (Figura 23); se observa que una baja fermentación de los azúcares presenta una influencia significativa en el costo para la producción de etanol situándose así en 6-10 USD/L, un costo que es prohibitivo para que la tecnología sea competitiva en el mercado de los combustibles fósiles. Ahora bien, sí la eficiencia de la fermentación es mayor al 80%, el costo de producción de etanol se encuentra por debajo de los 2 USD/L. Es importante mencionar que la eficiencia en la fermentación de hexosas determina en mayor grado el costo final del etanol ya que éste se reduce de 11 a 3 USD/L para 0 y 100% de fermentación de las hexosas. No es el caso cuando sólo se considera la fermentación de las pentosas, ya que sólo se observa una disminución de 11 a 8 USD/L para las mismas eficiencias. Esto se debe a la composición del bagazo de agave que presenta un contenido de celulosa, hemicelulosa y sacarosa de 43, 19 y 3.25%, respectivamente. Además, la relación de pentosas a hexosas en la hemicelulosa es de 9 a 1. Lo anterior nos explica porqué la fermentación de pentosas presenta una ligera influencia sobre el costo de etanol, pero lo importante es que la fermentación de ambos azúcares nos permite alcanzar un bajo costo de producción del etanol.

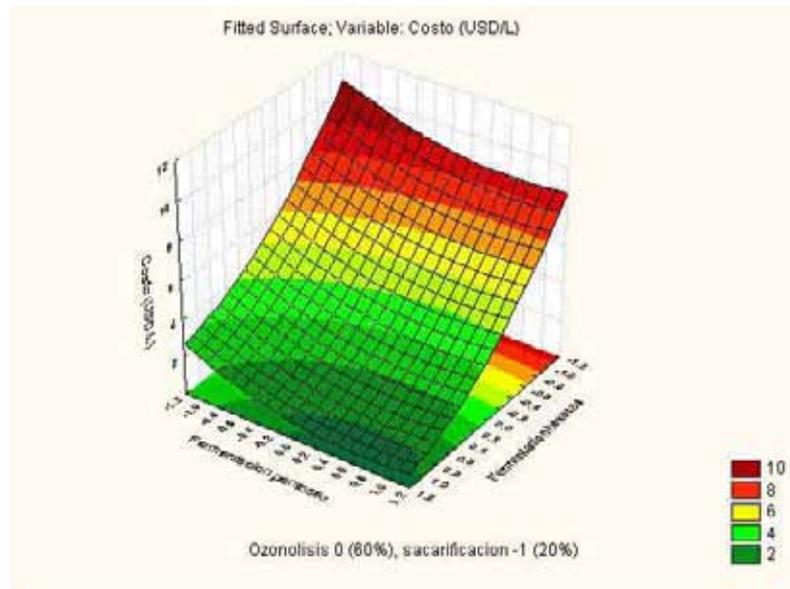


Figura 23. Costo de etanol en función de los factores de fermentación pentosas y fermentación hexosas. La eficiencia de la ozonólisis se fijo al 60% y sacarificación a 20%.

IV.2.2 Efecto de los factores sobre el rendimiento de etanol

La sacarificación y ozonólisis fijada con un valor a 60% de eficiencia (Figura 24), el rendimiento sería de 0.04 $\text{kg}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{bagazo}}$, este se vería optimizado a 0.08 $\text{kg}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{bagazo}}$ si se alcanzará un 100% de eficiencia en ambas operaciones, esto bajo condiciones de fermentación de hexosas y pentosas del 20%. Es fácil observar en este caso que la limitante es la fermentación de los azúcares a etanol, por lo que la implementación de una tecnología para la producción de etanol debe considerar el uso de microorganismos capaces de fermentar tanto las hexosas como las pentosas, presentar tolerancia a un alto contenido de etanol así como a la presencia de compuestos derivados de furfural que pueden estar presentes en los jarabes producidos durante las operaciones de ozonólisis y sacarificación.

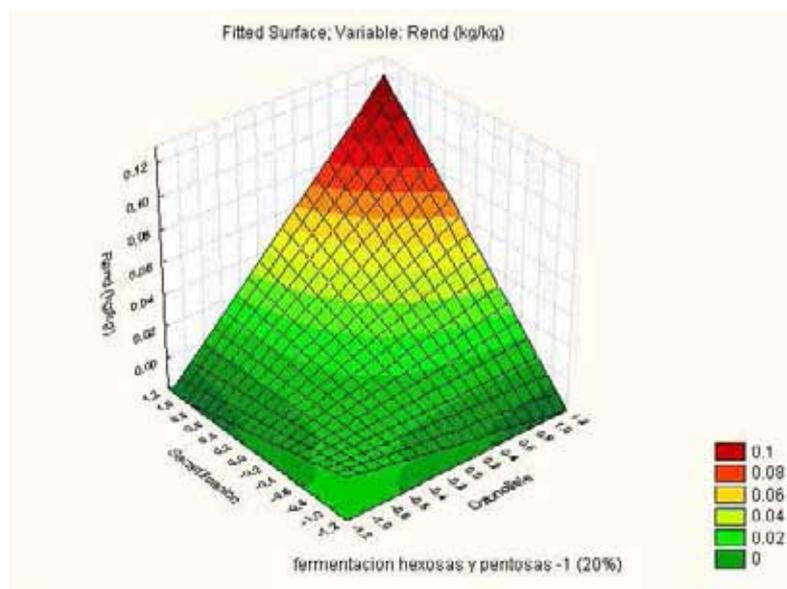


Fig.24. Rendimiento de etanol en función de los factores sacarificación y ozonólisis. La eficiencia de la fermentación de hexosas y pentosas se fijó a un 20%.

En el caso de 100% de eficiencia en la ozonólisis y sacarificación (Figura 25), el incremento de la eficiencia del rendimiento para la obtención de etanol se ve influenciado principalmente por la fermentación de hexosas y no así de pentosas como se mencionó en la sección anterior. Así, se obtiene un mejor rendimiento de etanol de $0.26 \text{ kg}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{bagazo}}$, que representa más de cuatro veces el rendimiento obtenido con un 20% de eficiencia de las operaciones de ozonólisis y sacarificación como se mencionó anteriormente.

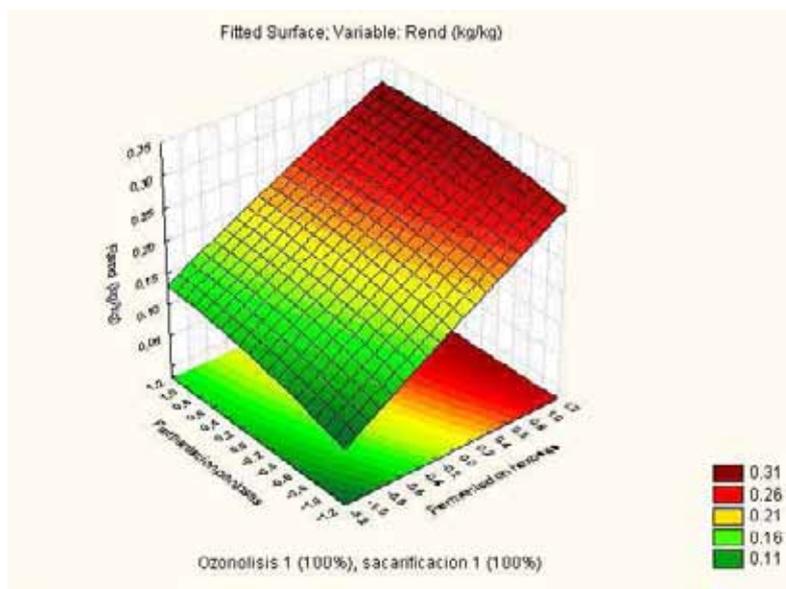


Figura 25. Rendimiento de etanol en función de los factores sacarificación y ozonólisis. La eficiencia de la ozonólisis y la sacarificación se fijó al 100%.

IV.2.3 Efecto de los factores sobre la inversión de capital

La inversión de capital de una planta de etanol varía con la capacidad instalada que está relacionada con la eficiencia de las operaciones unitarias que integran el proceso. Sí se considera una eficiencia de sacarificación y ozonólisis de 60 o 100%, sería necesario 12.2 o 11.6 MMUSD (Figura 26). Es necesario entonces lograr la optimización de las operaciones que integran al proceso de obtención de etanol a partir de bagazo de agave y así minimizar la inversión de capital de la planta. Es importante mencionar que la optimización del proceso significaría una reducción de 1 MM USD en la inversión de capital.

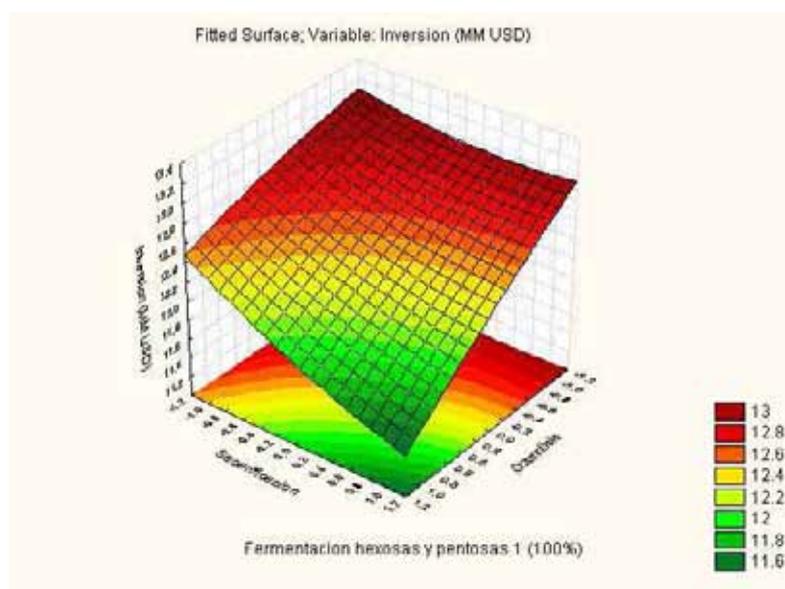


Figura 26. Inversión de capital en función de los factores de ozonólisis y sacarificación. La eficiencia de la fermentación de hexosas y pentosas se fijó a un 100%.

IV.2.4 Análisis del punto óptimo en la obtención de etanol a partir de bagazo de agave

Después de realizar el análisis de las curvas de superficie de respuesta, hemos encontrado que la producción de etanol a partir de bagazo de agave está mayormente influenciado por las operaciones de ozonólisis, sacarificación y la fermentación de hexosas, mientras que la fermentación de pentosas influye en menor medida en el proceso debido al menor contenido de pentosas en comparación con el de hexosas. Así, se determinaron las respuestas a un valor de 100% de eficiencia para cada uno de los factores. El costo de producción de etanol es de 0.177 USD/L, el rendimiento de 0.297 kg_{EtOH}/kg_{bagazo} con una inversión de 11.63 MM USD..

En México se producen anualmente 656 mil toneladas métricas de agave con un contenido de 11% de bagazo. El potencial existente de bagazo de agave es de 72,160 toneladas que podrían destinarse a la producción de etanol anhidro carburante.

Si consideramos que el rendimiento óptimo obtenido en este trabajo es de 0.297 kg_{EtOH}/kg_{bagazo}, entonces:

$$72160 \text{ e}3 \text{ kg}_{\text{bagazo}} * 0.297 \frac{\text{kg}_{\text{EtOH}}}{\text{kg}_{\text{bagazo}}} = 21.43 \text{ e}6 \text{ kg}_{\text{EtOH}}$$

$$21.43 \text{ e}6 \text{ kg}_{\text{EtOH}} * \frac{1 \text{ L}_{\text{EtOH}}}{0.789 \text{ kg}_{\text{EtOH}}} = 27.16 \text{ e}6 \text{ L}_{\text{EtOH}}$$

Por lo que existe un potencial de producción de 27.16 millones de litros de etanol anualmente a partir de la utilización de bagazo de agave. Si consideramos una demanda de etanol de 911.7 millones de L al año considerado en el escenario elaborado por la SENER (Tabla 5), el etanol producido a partir del bagazo de agave sólo satisface en un 2.98% la demanda de etanol al año y que significaría un ahorro de divisas de 12.22 mil USD por la reducción de la importación de gasolina y MTBE.

Por otro lado, sí consideramos únicamente que el estado de Jalisco tiene una demanda de 2833 millones de litros de gasolinas al año (PEMEX Informe, 2007) y que deberán contener un 5.7 % de etanol anhidro (2% oxígeno), la demanda potencial de este Estado es de 161.5 MM de etanol anhidro al año. La producción de etanol a partir de bagazo de agave podría entonces cubrir el 16.8% de la demanda esperada en Jalisco.

Es claro que la demanda de etanol anhidro carburante en México deberá ser cubierta con otras fuentes de materiales lignocelulósicos, por ejemplo el bagazo de caña, otros residuos agrícolas y forestales así como con residuos de la industria papelera.

IV.2.5 Comparación de costos, rendimiento e inversión para diversas materias primas

El etanol anhidro carburante puede ser obtenido de diversas materias primas como el maíz, la caña de azúcar, la paja de trigo y el agave de maíz. Los valores promedio del costo de producción del etanol, del rendimiento y la inversión de capital existen en la literatura y se muestran en la Tabla 13.

	Costo de producción (USD/L)	Rendimiento (kg_{EtOH}/kg_{bagazo})	Inversión de capital (MM USD)
Maíz ¹	0.34	0.333	46.7
Caña de jugo directo ²	0.254	0.08	50
Caña de jugo directo e hidrolizado de bagazo ²	0.147	0.138	158
Paja de trigo ²	0.079	0.345	N.D.
Bagazo de agave ³	0.177	0.297	11.63

Tabla 13. Comparación de la materia prima y costos de operación y de inversión para una planta de etanol. ¹ Kwiatkowski *et al*, 2005; ² Valores promedio, 1 USD_11 MXN, tomado de SENER, 2007; ³ Resultados del presente estudio; ND: no disponible.

Se observa que el costo de producción del etanol a partir de bagazo de agave resulta en un valor promedio de 0.177 USD/L cuando se compara con el etanol obtenido del maíz (0.34 USD/L) o de la paja de trigo (0.079 USD/L). Si bien para el maíz y la paja de trigo se encuentra un rendimiento similar, 0.333 y 0.345 kg_{EtOH}/kg_{bagazo}, respectivamente; el costo de producción del residuo lignocelulósico es 4.3 veces inferior al del maíz. Lo anterior obedece principalmente a la diferencia

de precio de la materia prima, 27.18 de la paja de trigo (SENER, 2007) vs 87 USD/ton del maíz (DOE, 2007), pero también al grado de maduración de las tecnologías empleadas para la producción del etanol. En el caso del bagazo de agave se consideró un costo de materia prima de 53 USD/ton que lo sitúa nuevamente en el promedio de las otras dos materias primas. En cuanto a la inversión, la tecnología de producción de etanol anhidro carburante basada en maíz es madura y ha sido probada por más de 15 años en los EUA, por lo que la inversión de capital necesaria para una planta es bastante conocida (50 MM USD). Sin embargo, la tecnología basada en materiales lignocelulósicos está aun en ciernes y no existe ninguna planta en operación comercial, por lo que la estimación de la inversión varía de 11.63 a 158 MMUSD para el caso de bagazo de agave o de jugo de caña-hidrolizado de bagazo, respectivamente.

CONCLUSIONES

- La producción mundial de bioetanol ha presentado un comportamiento de crecimiento continuo en los últimos años y se espera que siga la misma tendencia. Sin embargo, la producción en México ha ido decayendo hasta alcanzar alrededor de 50 MM de litros de etanol producidos anualmente. Es necesario impulsar el desarrollo científico y tecnológico para invertir tal tendencia.
- Utilizando el software Superpro Designer , se construyó el proceso de elaboración de tequila y de etanol anhidro carburante a partir de la piña y bagazo de agave, respectivamente.
- Se construyó un modelo de superficie de respuesta que permitió evaluar con un 95% de confianza la influencia de las operaciones unitarias de ozonólisis, sacarificación, fermentación de hexosas y pentosas sobre el costo de producción, rendimiento de etanol e inversión de capital para una planta industrial basada en la utilización de bagazo de agave.
- Las operaciones unitarias de ozonólisis (pretratamiento), sacarificación y fermentación de hexosas presentan una gran influencia en la factibilidad tecnológica y económica del proceso de obtención de etanol. La fermentación de pentosas presenta una menor influencia debido al menor contenido de azúcares de este tipo pero es determinante para que el proceso integral sea factible.

- Cuando se consideró que las operaciones unitarias en estudio alcanzan un 100% de eficiencia, el costo de producción del etanol anhidro es de 0.177 USD/L, con un rendimiento de 0.297 $\text{kg}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{bagazo}}$ y una inversión de 11.63 MM USD.
- La producción potencial anual de etanol anhidro carburante a partir de bagazo de agave es de 27.16 millones de litros, lo que permite oxigenar con un contenido de 5.7% de etanol el 44% de las gasolinas comercializadas en el país y satisfacer entonces el 2.98 % del mercado. Asimismo, el etanol producido a partir de bagazo de agave podría abastecer el 16.8% del mercado de gasolinas del Estado de Jalisco.

REFERENCIA

- Aburto J.(2006) Producción de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos. IMP Diciembre .Informe de publicación interna. Pp 3-8
- Álvarez, C. J (1996) :¿Gusta usted un tequila?.Inf. científico Tecn.,CONACYT.18(232):44-51.
- Ballesteros P.M.(2007) Biocarburantes de Segunda generación. Jornadas Técnicas. Madrid.15-23,
- “Biomass.(2008) Multi-year Program Plan”. Department of Energy, USA.
pp 192.
- Cedeño,C.M. (1995)”Tequila Production”. Critical Reviews in Biotechnology, Vol 15,No 1 ;pp1-11.
- CIATEJ, (2004)Ciencia y tecnología del Tequila, avances y perspectivas. Guadalajara, Jalisco. pp 40-20,89-92,122-127,262.
- Grisales P.A., Ríos A.L. & Triana M.(2001)Diseño de un proceso de producción de etanol anhidro a partir de jugo de caña. Colombia. Escuela de Ingeniería Química - Universidad del Valle.4-5.
- Iñiguez - Covarrubias (2001) “Utilización of by products from the tequila industry”. Part 2 potential value of Agave tequilana Weber azul Leaves. Bioresource Technology vol 77,año 2001;pp101-108.
- Keller F. A.(1996)Integrated bioprocess development for bioethanol production. In:Wyman CE (ed) Handbook on bioethanol: production and utilization. Taylor and Francis, Bristol. 351-357.
- Kwiatkowski R.J. et al. (2005). Modeling the process and costs of fuel ethanol production. by the corn dry-grind process. U.S. Department of Agriculture. pp 1-22.
- Luna, Z.R.(1991) La historia del tequila, de sus regiones y sus hombres. Consejo Nacional para las Culturas y las Artes, México D.F.
- LEY DE PROMOCIÓN Y DESARROLLO DE LOS BIOENERGÉTICOS. Febrero 2008.Diario Oficial .pp 75-80

- Montgomery. (2003)Diseño y análisis de Experimentos. Editorial Limusa Wiley. Cap 11
- NORMA Oficial Mexicana NOM-006-SCFI-2005, Bebidas alcohólicas-Tequila-Especificaciones.
- Nguyen Q. A., Tucker M. P., Keller F. A., Beaty D. A., Connors K. M., & Eddy F. P.(1999)Dilute acid hydrolysis of softwoods. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 77-79: 133-142.
- Oliva D.M(2003). Efecto de los productos de degradación originados en la explosión por vapor de biomasa de chopo sobre *kluyveromyces marxianus*. Universidad Complutense de Madrid.12-29.
- Rico, B .F (1995) "Las bebidas alcohólicas" (definición ,clasificación y descripción) "Bebidas Mexicanas, vol 4 No 1,feb-mar 1995 .pp 13.
- Sánchez J.O. &Cardona C.A.(2005).Producción Biotecnológica de alcohol carburante I: Obtención a partir de diferentes materias primas. *Interciencia.*30-011:674-677
- SENER-BID-GTZ.(2006)Potenciales y viabilidad del uso de bioetanol para el transporte en México..Capitulo 5. pp 5-8
- SENER-BID-GTZ.(2006).Estudio sobre los potenciales y viabilidad del etanol y de biodisel derivados de biomasa como combustible para el transporte en México. pp 72-76
- Sun Y. & Cheng J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresurce Technology.* 83: 1-11,2002
- Voet,D.(1992) Bioquímica. Ediciones Omega. Barcelona..pp 459,469.
- Wyman C. E.(1996) Ethanol production from lignocellulosic biomass: overview,1996.Wyman, C. E. 1-18. Bristol, Taylor and Francis. Handbook on bioethanol: production and utilization. pp1-18.

Portales de la red consultados

- [http:// www.tequileros.org](http://www.tequileros.org)
- [http:// www.crt.org.mx](http://www.crt.org.mx)
- <http://bagazo de agave/Sistema de noticias SAGARPA, Delegación Jalisco.htm>

A N E X O

Factor	SS	Df	MS	F	P
X_1 : Ozonólisis (L)	83.873	1	83.87370	27.29508	0.00012
Ozonólisis (Q)	14.319	1	14.31927	4.65993	0.04872
X_2 : Sacarificación (L)	75.391	1	75.39183	24.53482	0.00021
Sacarificación (Q)	11.676	1	11.67634	0.79984	0.07158
X_3 : Fermentación hexosas (L)	52.759	1	52.75905	17.16942	0.00099
Fermentación hexosas (Q)	5.623	1	5.62305	1.82991	0.19758
X_4 : Fermentación pentosas (L)	11.027	1	11.02777	3.58878	0.07901
Fermentación pentosas (Q)	2.133	1	2.13376	0.69439	0.41866
1L por 2L	29.973	1	29.97323	9.75421	0.00748
1L por 3L	19.270	1	19.27006	6.27107	0.02526
1L por 4L	16.564	1	16.56418	5.39050	0.03584
2L por 3L	28.440	1	28.44065	9.25546	0.00878
Error	43.019	14	3.07285		
Total SS	385.49	26			

TABLA 1. Análisis de varianza para el costo de producción del etanol a partir de bagazo de agave.

Factor	SS	Df	MS	F	P
X_1 : Ozonólisis (L)	0.048454	1	0.048454	624.9263	0.000000
Ozonólisis (Q)	0.000001	1	0.000001	0.0083	0.928852
X_2 : Sacarificación (L)	0.039584	1	0.039584	510.5400	0.000000
Sacarificación(Q)	0.000000	1	0.000000	0.0000	0.998792
X_3 : Fermentación hexosas(L)	0.025908	1	0.025908	334.1613	0.000000
Fermentación hexosas (Q)	0.000048	1	0.000048	0.6237	0.445008
X_4 : Fermentación pentosas(L)	0.001961	1	0.001961	25.2985	0.000294
Fermentación pentosas(Q)	0.000323	1	0.000323	4.1680	0.063814
1L por 2L	0.009891	1	0.009891	127.5701	0.000000
1L por 3L	0.006239	1	0.006239	80.4651	0.000001
1L por 4L	0.000196	1	0.000196	2.5245	0.138078
2L por 3L	0.004523	1	0.004523	58.3370	0.000006
2L por 4L	0.000201	1	0.000201	2.5949	0.133183
3L por 4L	0.000332	1	0.000332	4.2765	0.060906
Error	0.000930	12	0.000078		
Total SS	0.139883	26			

TABLA 2. Análisis de varianza para el rendimiento ($\text{kg}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{biomasa}}$) de etanol a partir de bagazo de agave.

Factor	SS	Df	MS	F	P
X_1 : Ozonólisis (L)	1.9214	1	1.92145	74.8704	0.00000
Ozonólisis (Q)	0.0067	1	0.00673	0.26237	0.61779
X_2 : Sacarificación (L)	0.7196	1	0.71960	28.0395	0.00019
Sacarificación (Q)	0.0268	1	0.02680	1.04428	0.32698
X_3 : Fermentación hexosas (L)	0.2862	1	0.28627	11.1547	0.00588
Fermentación hexosas (Q)	0.0061	1	0.00614	0.23940	0.63345
X_4 : Fermentación pentosas (L)	0.2037	1	0.20373	7.93863	0.01553
Fermentación pentosas(Q)	0.0049	1	0.00498	0.19437	0.66714
1L por 2L	0.2976	1	0.29768	11.5992	0.00521
1L por 3L	0.0536	1	0.05369	2.09242	0.17364
1L por 4L	0.0346	1	0.03463	1.34972	0.26791
2L por 3L	0.0081	1	0.00817	0.31851	0.58289
2L por 4L	0.0027	1	0.00276	0.10790	0.74821
3L por 4L	0.0655	1	0.06555	2.55424	0.13598
Error	0.3079	12	0.02566		
Total SS	3.8870	26			

TABLA 3. Análisis de varianza para la inversión (MM USD) de una planta de etanol a partir de bagazo de agave.