

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**EVALUACIÓN TÉCNICA-ECONÓMICA DE LA PRODUCCIÓN
BIOTECNOLÓGICA DE ETANOL A PARTIR DE BAGAZO DE CAÑA
DE AZÚCAR MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DEL SOFTWARE
SUPERPRO DESIGNER.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA DE ALIMENTOS

PRESENTA:

TABATA JAHIEL MARTÍNEZ CISNEROS

MÉXICO, D.F.

2009



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: Amelia Farrés González Sarabia

VOCAL: René de los Ríos Campanella

SECRETARIO: Jorge Arturo Aburto Anell

1er. SUPLENTE: Maricarmen Quirasco Baruch

2° SUPLENTE: Ma. Lourdes Osnaya Suárez

SITIO EN DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio de Bio-catálisis y Reconocimiento Molecular del
Instituto Mexicano del Petróleo.

Asesor del Tema

Dr. Jorge Arturo Aburto Anell

Sustentante

Tabata Jahel Martínez Cisneros.

AGRADECIMIENTOS

A mi mami y a Papá Juan por enseñarme el camino a seguir, por todo el amor, comprensión, apoyo y confianza que me han dado. Gracias a ustedes soy lo que soy.

Al Dr. Jorge Aburto por su tiempo, recursos, conocimientos, consejos, momentos, amistad y amor que me ha dedicado todo este tiempo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por todos los conocimientos que adquirí en estos años.

A mis hermanos: Rodri, Les, Piolín y Angie por los buenos momentos que hemos compartido, por el apoyo y la amistad incondicional que me han brindado durante estos 12 años de mi vida.

A mis amigos: Luis, Anita, Víctor, San, Lau y Danielo por hacerme muy divertido todo el tiempo que estuve en la facultad y por hacer los momentos difíciles más sencillos; espero contar con ustedes mucho tiempo más.

Tabata Jahel Martínez Cisneros

INDICE

	PAGINA
RESUMEN.....	1
INTRODUCCION.....	2
1. ANTECEDENTES.....	4
1.1 Proyección futura para el bioetanol.....	7
1.2 Biocombustibles de 1ª y 2ª generación.....	8
1.3 Evaluación del costo total en la producción de bioetanol.....	12
1.4 Materia prima. Caña de azúcar.....	13
1.4.1 Obtención de azúcar a partir de caña.....	17
1.5 Proceso para la producción de bioetanol.....	24
1.6 Obtención de bioetanol a partir de residuos de caña.....	27
1.6.1 Pretratamiento Físico.....	28
1.6.1.1 Trituración Mecánica.....	28
1.6.1.1 Pirólisis.....	28
1.6.2 Pretratamiento Fisicoquímico.....	29
1.6.2.1 Explosión por vapor (autohidrólisis).....	29
1.6.2.2 Explosión de la fibra con amonia.....	31
1.6.2.3 Explosión con CO ₂	31
1.6.3 Pretratamiento Químico.....	32
1.6.3.1 Ozonólisis.....	32
1.6.3.2 Hidrólisis ácida.....	32
1.6.3.3 Hidrólisis alcalina.....	33
1.6.3.4 Deslignificación oxidativa.....	34

1.6.3.5	Disolventes orgánicos.....	34
1.6.4	Pretratamiento Biológico.....	35
1.7	Puntos críticos de control en el proceso de obtención de bioetanol a partir de materiales lignocelulósicos.....	37
	OBJETIVOS.....	41
	HIPOTESIS.....	42
2.	METODOLOGIA.....	43
2.1	Revisión Bibliográfica.....	44
2.2	Diseño de Experimentos.....	44
2.3	SuperPro Designer.....	47
2.4	Simulación del proceso con SuperPro Designer.....	49
2.5	Construcción del escenario para el uso de etanol como carburante en México.....	54
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	55
3.1	Análisis de la Probabilidad Normal.....	57
3.2	Análisis del estudio de Residuales.....	59
3.3	Análisis de los factores experimentales en el costo, rendimiento e inversión en la producción de bioetanol.....	62
3.3.1	Eficiencia de los factores experimentales con un 20% ($x=-1$) de eficiencia sobre las variables de respuesta.....	62
3.3.2	Eficiencia de los factores experimentales al 60% ($x= 0$) de eficiencia sobre las variables de respuesta.....	69

3.3.3 Eficiencia de los factores experimentales al 100% (x=1) de eficiencia sobre las variables de respuesta.....	76
3.4 Escenario.....	84
4. CONCLUSIONES.....	90
5. REFERENCIAS.....	92
ANEXO I.....	96
ANEXO II.....	99
ANEXO III.....	100

RESUMEN

El bioetanol es considerado como una nueva alternativa como oxigenante para gasolina, ya que puede producir la misma cantidad de oxígeno desprendido al medio ambiente que producen el MTBE, ETBE, TAME, etc. pero incluido en menor cantidad en la gasolina.

En este trabajo se realizó una simulación del proceso de obtención de etanol a partir de bagazo de caña de azúcar, en donde se hizo previamente un diseño de experimentos para determinar los valores de cada una de las operaciones incluídas en este proceso con la finalidad de evaluar la conveniencia técnica y económica del uso de residuos lignocelulósicos de este tipo para la producción de bioetanol en México.

Se consideró el proceso integral de bagazo de caña para la obtención de bioetanol con énfasis en cuatro operaciones unitarias: pretratamiento de la biomasa por ozonólisis, sacarificación y la fermentación de hexosas y de pentosas. La conclusión de este trabajo es que el proceso de obtención de bioetanol a partir de bagazo de caña de azúcar es una buena opción ya que aporta un alto rendimiento y bajo costo de producción del bioetanol.

INTRODUCCION

Un combustible es el material o sustancia que genera una gran cantidad de energía mediante su combustión. La mayoría de los combustibles que se utilizan en la actualidad son de origen fósil (derivados del petróleo), sin embargo, esta fuente de materia prima se ha comenzado a agotar, siendo cada vez más difícil y costosa su obtención. Esto ha obligado tanto a la industria como a los investigadores a buscar fuentes alternativas de producción de combustibles, resurgiendo de esta manera los llamados biocombustibles.

Los biocombustibles se utilizan principalmente como fuente de energía de vehículos a motor y electricidad, se obtienen a partir de materias primas de origen agrícola, ganadero y desechos orgánicos, los cuales pueden ser sustitutos de forma parcial o total de los combustibles de origen fósil, en algunos casos, sin necesidad de modificar los motores o el diseño de los vehículos. Entre los principales biocombustibles se encuentran: bioetanol, biometanol, biodiesel, biodiesel sintético, biohidrógeno y biogas (metano).

En algunos países del mundo como son Brasil y Estados Unidos, la investigación, uso y producción de biocombustibles se ha realizado desde hace ya algunos años. México se ha rezagado en la implementación de un plan energético que considere la utilización de biocombustibles para contrarrestar la constante disminución de las reservas de combustible fósiles, así como el incremento del precio del petróleo y sus destilados. Es importante destacar la

aprobación de la ley de bioenergéticos que obliga a PEMEX a utilizar biocombustibles en los combustibles que distribuye en el país.

El presente proyecto propone la evaluación técnico-económica de la producción biotecnológica de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos, en particular el bagazo de caña por tratarse de uno de los cultivos extensivos de mayor producción en México. Se construirá un escenario técnico-económico de la producción de bioetanol en México a partir de datos bibliográficos. Posteriormente, se realizará la simulación del proceso de obtención de bioetanol con el software SuperPro Designer con el fin de evaluar cuatro operaciones unitarias (pretratamiento, sacarificación, fermentación de hexosas y de pentosas). Los resultados obtenidos de la optimización de la simulación del proceso se analizarán mediante superficies de respuesta tomando como variables de respuesta al rendimiento de bioetanol, costo de producción e inversión inicial necesaria para la construcción de una planta de bioetanol a partir de bagazo de caña. Los resultados entonces se analizarán en el escenario económico seleccionado y serán comparados con otros resultados de la literatura.

1. ANTECEDENTES

El bioetanol carburante es un alcohol producido a partir de la fermentación de los azúcares que se encuentran en la remolacha, maíz, cebada, trigo, caña de azúcar, sorgo u otros cultivos energéticos, que mezclado con la gasolina produce un biocombustible de alto poder energético con características muy similares a la gasolina pero con una importante reducción de las emisiones contaminantes en los motores tradicionales de combustión.

Las empresas o particulares que se dedican a la producción industrial de bioetanol es muy amplia y contempla particulares, micro, pequeñas y medianas empresas así como empresas multinacionales instaladas principalmente en Brasil, Estados Unidos e Indonesia, los cuales abarcan el 64.2% de la producción mundial (Figura 1). Actualmente, el bioetanol es el biocombustible con mayor producción mundial. Durante el año 2004 se obtuvo una producción alrededor de los 40,000 millones de litros en todo el mundo. Es importante señalar que el volumen global de bioetanol representa menos del 1% del mercado actual de combustibles de origen fósil ¹.

¹ García Camus, 2006

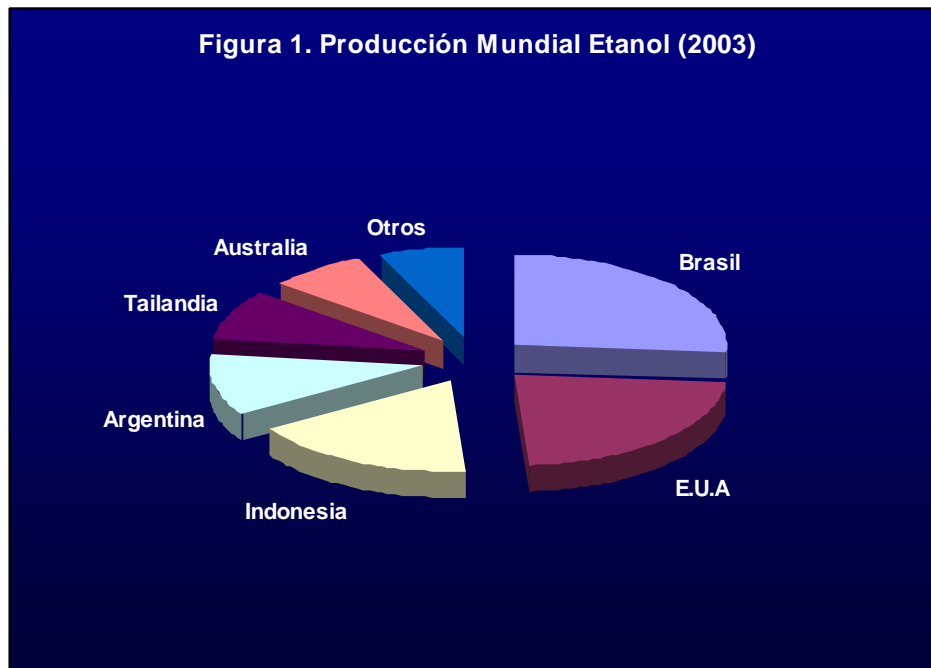
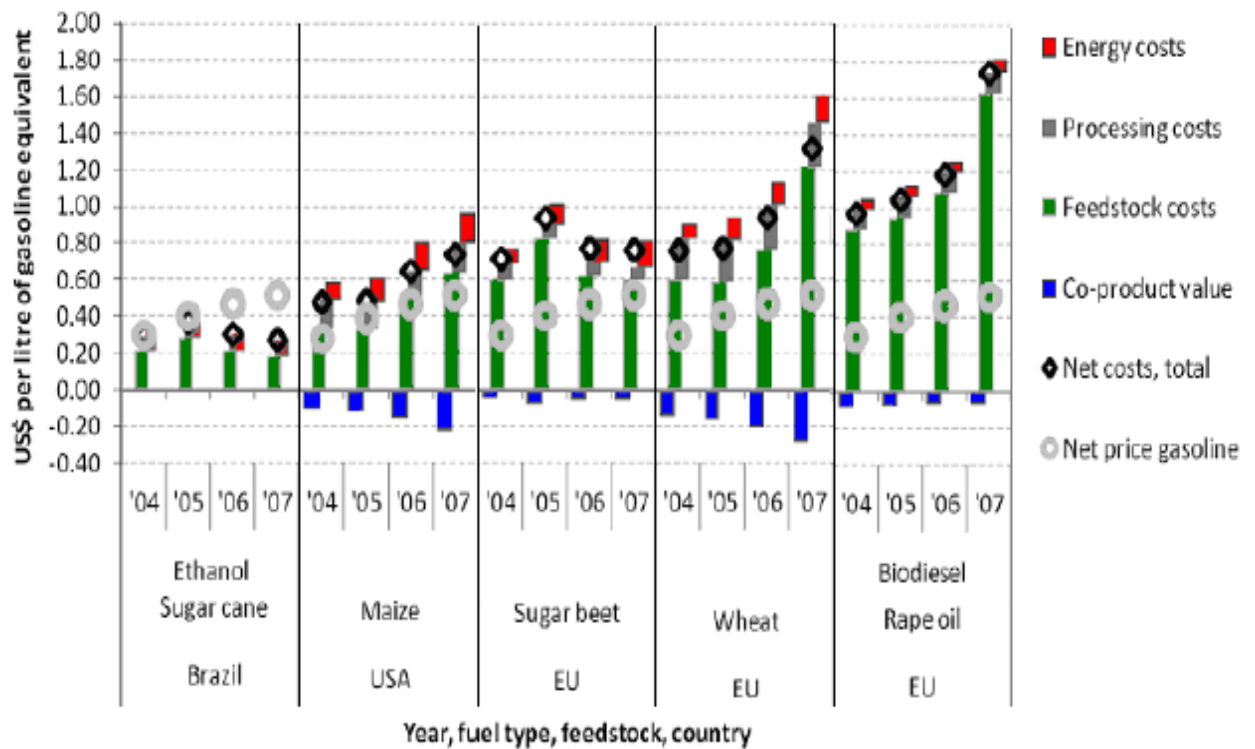


Figura 1. Producción Mundial de Etanol²

La producción mundial de bioetanol no se reduce simplemente a la utilización de materiales como el maíz en Estados Unidos o la caña de azúcar en Brasil, sino que también se han utilizado otro tipo de materiales como son el trigo, el betabel y la remolacha en Europa. Como podemos apreciar en la Figura 2, la comparación entre las distintas materias primas y el costo del litro equivalente de gasolina a partir del 2004 y hasta el 2007 es muy variable dependiendo de la materia prima. Por ejemplo, en el caso de Brasil que utiliza como materia prima a la caña de azúcar, el costo de producción de bioetanol ha disminuido considerablemente. En el caso de maíz en Estados Unidos, podemos ver que el costo del bioetanol se sitúa por encima del precio neto de la gasolina. Sin embargo, en el caso de materias primas como el trigo, la remolacha o aun el biodiesel, los costos de producción son muy superiores al precio de la gasolina en la comunidad europea.

² García Camus, 2006



Source: Data from Aglink-Cosimo database, LMC International, IEA and other sources. The co-product value of exported electricity generated from bagasse in some plants in Brazil is not shown.

Figura 2. Comparación entre el costo de Etanol y la Gasolina

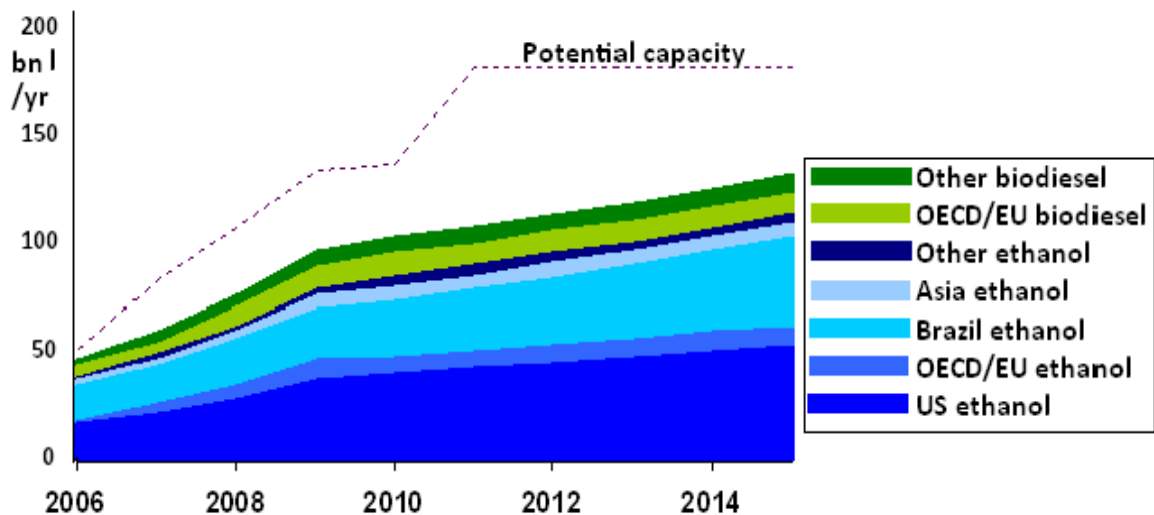
1.1 Proyección futura para el bioetanol.

Aparte de la Unión Europea y los Estados Unidos, hay países que también están interesados en la producción del bioetanol de 1ª generación. Por ejemplo, Malasia espera capturar el 10% del mercado global del bioetanol para el 2010 y China tiene la intención de alcanzar un 10% del mercado interior hacia 2010. Por otro lado, Indonesia amplía su mercado hacia el uso de biodiesel que actualmente es usado como biocarburante. Pero la preocupación

por el medio ambiente y la deforestación pueden prolongar esta extensión en el mercado.

La proyección para el etanol a mediano plazo (2015) es un crecimiento un poco mas despacio pero estable (Figura 3), esto esta basado en el análisis de mercado y particularmente de Brasil y Estados Unidos. Una cifra similar de crecimiento es predicha para el biodiesel.

En 2006 y 2007 según la OPEC (Organización de los Países Exportadores de Petróleo), los biocombustibles representan alrededor del 30% del crecimiento, pero este valor aumentará hacia el 2013. Esto es que en los últimos 2 años el uso de biocombustibles es la fuente más importante de energía para el transporte en todo el mundo (IEA/OECD, 2008).



Source: IEA 2008b

Figura 3. Capacidad en Planta para la producción de biocombustibles por regiones.

1.2 Biocombustibles de 1ª y 2ª generación.

Los biocombustibles, bioetanol y biodiesel, de la primera generación son aquellos obtenidos a partir de almidón o azúcares o bien de granos de oleaginosas, respectivamente; y que serán solamente capaces de sustituir una pequeña parte de los derivados del petróleo. El bioetanol de segunda generación es aquél proveniente de la hidrólisis de materiales lignocelulósicos o biomasa.

La diferencia fundamental de los nuevos combustibles de la segunda generación con respecto a los actuales es que se van a elaborar a partir de mejores procesos tecnológicos y utilizando materias primas que no se destinan a la alimentación y se producen en terrenos no agrícolas o marginales. Para ello, los biocombustibles de la 2ª generación aparecen con el objetivo de superar las limitaciones de expansión y los graves conflictos que pueden generar los actuales combustibles.

Los principales países, y que poseen mayor experiencia en la tecnología de producción de biocombustibles de segunda generación como Estados Unidos o Suecia y Alemania en Europa, tienen un plan gubernamental para sustituir completamente el petróleo en el transporte por combustibles de origen vegetal para el 2020 (IEA/OECD 2008).

Algunas ventajas de utilizar biocombustibles de 2ª generación es que al disponer de una mayor variedad de materias primas y no ser comestibles, no

generarán competencia con la industria alimentaria ni la alimentación humana. Sin embargo, la competencia se desplazará seguramente a otras industrias como la que utiliza fibras vegetales o madera. Otras importantes ventajas del bioetanol lignocelulósico es que las emisiones de gases de efecto invernadero se ven reducidas de manera importante en comparación con el bioetanol de 1ª generación (Figura 4). Pueden ser generados en terrenos no agrícolas ó marginales, y los costos de producción pueden ser menores con respecto a los actuales biocombustibles a largo plazo.

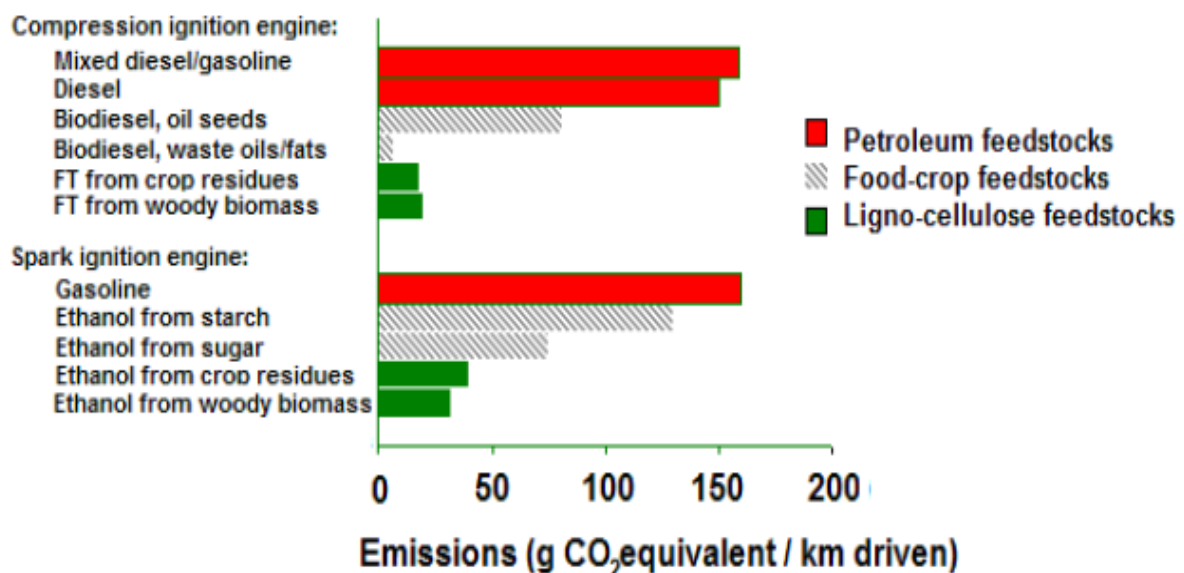


Figura 4. Comparación entre las emisiones producidas por Gasolina y Biocombustibles de 1ª y 2ª generación.³

La principal materia prima para esta nueva generación en la producción de bioetanol es la biomasa celulósica, la biomasa residual de productos industriales o en residuos urbanos y pastos.

³ Spitzer y Jungmeier, 2006

Podemos ver que conforme ha transcurrido el tiempo, el uso de biocombustibles de la 2ª generación ha tenido un aumento marginal con respecto a los biocombustibles de la 1ª generación (Figura 5). Esto se debe principalmente al costo asociado a la hidrólisis de los materiales lignocelulósicos que necesita de una gran variedad de enzimas celulasas, xilanasas, hemicelulasas, etc.; para convertir a la celulosa y a la hemicelulosa en glucosa y pentosas fermentables.

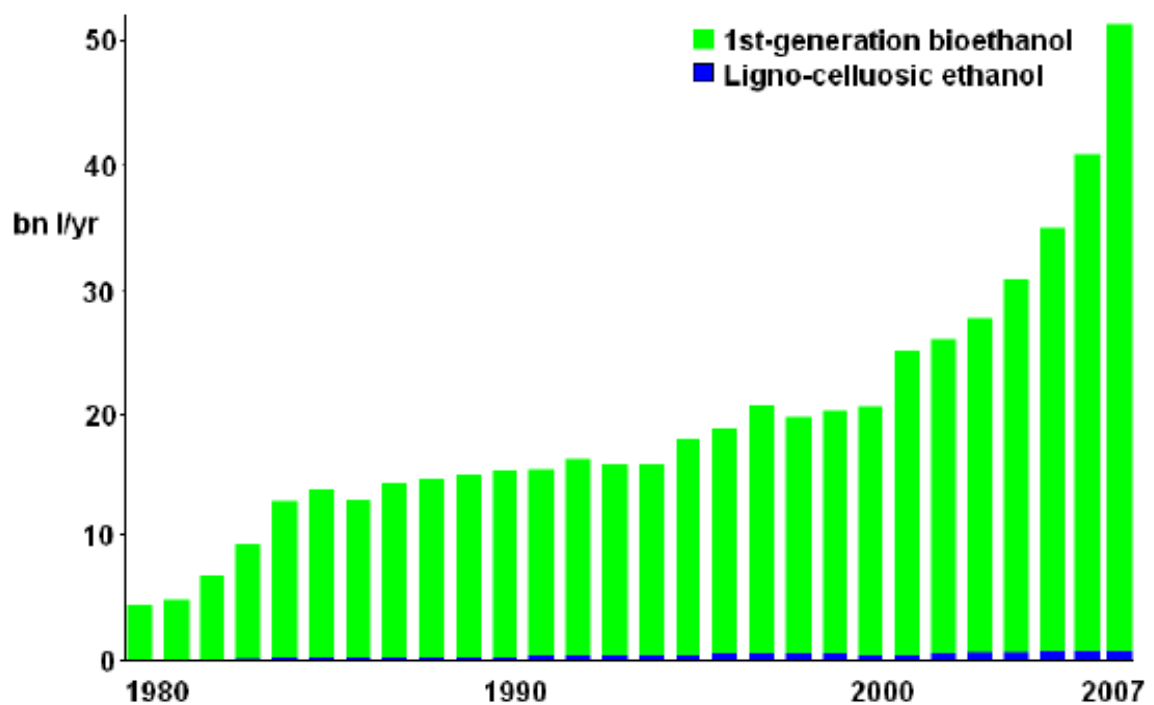


Figura 5. Producción mundial de etanol de la 1ª. Generación y de material lignocelulósico.⁴

⁴ Mabee y Saddler, 2007

1.3 Evaluación del costo total para la producción de bioetanol.

Los objetivos más recientes para la reducción en el costo de etanol son incluidos en la iniciativa de Energía Avanzada (BFI) de biocombustibles anunciada por Bush en 2006⁵. Según la BFI, el objetivo debe alcanzar la reducción del costo del etanol a partir de lignocelulósicos de manera a que sea más competitivo con el etanol proveniente de grano de maíz para el 2012. Esencialmente, esto se traduce a aproximadamente 0.28 USD por litro de bioetanol basado en las estimaciones de los gastos corrientes de producción y lo cual representaría una mejora substancial del producto que competiría con las tecnologías de 1ª generación (Figura 6).

⁵ http://www1.eere.energy.gov/biomass/biofuels_initiative.html

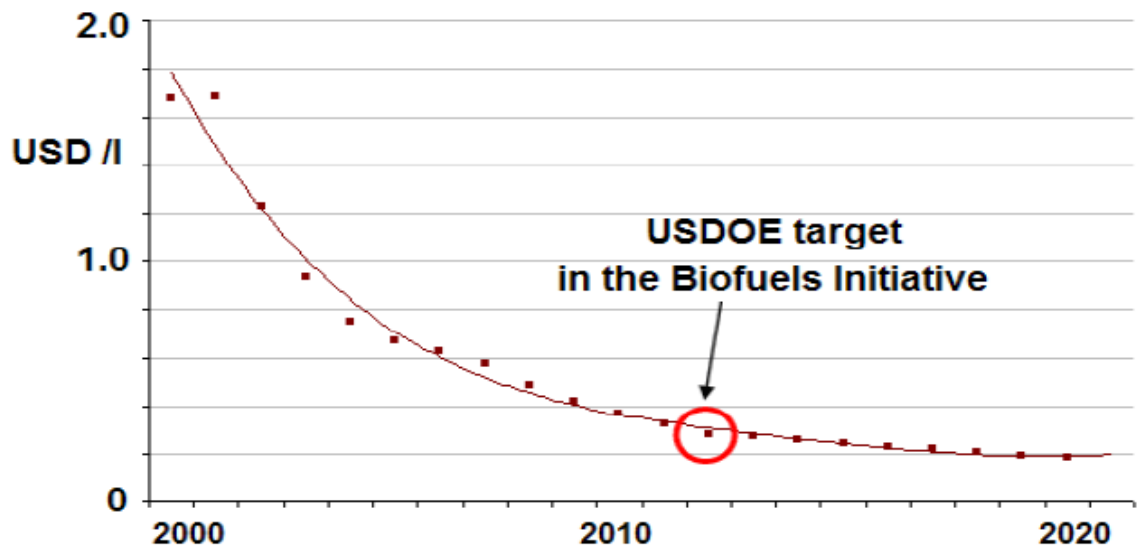


Figura 6. Proyección en el costo del etanol a partir de lignocelulósicos.⁶

1.4 Materia prima: Caña de azúcar

Los azúcares y los cereales son la principal fuente para la producción de bioetanol, destacando el uso de la caña de azúcar en Brasil y el maíz en Estados Unidos. En México existen varios recursos que pueden utilizarse como materia prima para la obtención de bioetanol, sin embargo, el uso de bagazo de caña de azúcar es una buena opción debido a su composición, producción y concentración en los ingenios azucareros.

La caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) es una gramínea tropical, un pasto gigante emparentado con el sorgo y el maíz en cuyo tallo se forma y acumula un jugo rico en sacarosa. El tronco de la caña de azúcar está compuesto por una parte sólida llamada fibra y una parte líquida, el jugo, que contiene agua y

⁶ IEA/OECD, 2008

[sacarosa](#). En ambas partes también se encuentran otras sustancias en cantidades muy pequeñas (Valdéz Barrón, et al., 1996).

Las proporciones de los componentes varían de acuerdo con la [variedad](#) (familia) de la caña, edad, madurez, clima, suelo, método de cultivo, abonos, lluvias, riegos, etc. Sin embargo, unos valores de referencia general se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de la caña de azúcar⁷

Agua	73 - 76 %
Sacarosa	8 - 15 %
Fibra	11 - 16 %

La sacarosa del jugo es cristalizada en el proceso como [azúcar](#) y la fibra constituye el bagazo una vez molida la caña. El bagazo de la caña de azúcar esta compuesto en aproximadamente un 45% de material lignocelulósico, un 50% de humedad, de un 2 a 3% de sólidos insolubles y de un 2 a 3% de sólidos solubles. A su vez el material lignocelulósico seco esta compuesto por los siguientes componentes (Tabla 2).

⁷ Valdéz Barrón, et al., Universidad Autónoma de Chapingo, 1996.

Tabla 2. Composición del bagazo de caña seco⁸

	Bagazo Integral	Fibra	Médula
Celulosa (%)	46.6	47.7	41.2
Hemicelulosa (%)	25.2	25.0	26.0
Lignina (%)	20.7	19.5	21.7

México ocupa el séptimo lugar a nivel mundial tanto en producción (8.8 ton/ha) como en consumo (44 Kg/hab por año) de azúcar y el cuarto lugar en la producción de campo de caña por hectárea (Tabla 3). La producción de caña en el país se lleva a cabo en 15 estados (Figura 7), siendo el mayor productor el estado de Veracruz⁹. En cuanto al mercado de azúcar y edulcorantes, cabe señalar que a nivel nacional, el consumo de estos es de 5.8 millones de toneladas, de los cuales, 5 millones corresponden a azúcar y 800 mil toneladas a alta fructuosa. Se estima que para el 2012 el consumo llegue a 6.4 millones de toneladas, lo que significa que el incremento en el consumo de azúcar y edulcorantes en el país es de 150 mil toneladas por año.¹⁰

⁸ Valdéz Barrón, et al., Universidad Autónoma de Chapingo, 1996.

⁹ Unión Nacional de Cañeros, 2007

¹⁰ Unión Nacional de Cañeros, 2007

Tabla 3. Producción Mundial de campo de caña de azúcar por hectárea¹¹

País	Producción de caña (ton/ha)
Colombia	110 – 120
Australia	90 – 100
Guatemala	78 – 90
México	74 – 75
EE. UU.	68 – 75
Sudáfrica	65 – 68



Figura 7. Estados productores de caña de azúcar en México.¹²

¹¹ www.caneros.org.mx

¹² www.sagarpa.gob.mx

La producción total de caña de azúcar en México entre el año 2005 y 2006 ascendió a 47,293,529 toneladas, de las cuales se obtuvieron 13,742,927 toneladas de bagazo. El costo promedio de la caña de azúcar en México durante el mismo periodo fue de 386.13 pesos por tonelada.¹³

1.4.1 Obtención de azúcar a partir de caña.

La caña de azúcar ha sido sin lugar a dudas uno de los productos de mayor importancia para el desarrollo comercial en el continente americano y europeo. El azúcar se consume en todo el mundo, puesto que es una de las principales fuentes de calorías en las dietas de todos los países. El azúcar puede obtenerse principalmente a partir de la caña de azúcar y la remolacha azucarera (Figura 8 y 9).

Cultivo y Transporte: La sacarosa se forma en los tallos de la caña de azúcar. Esta es una gramínea tropical gigante que tarda en madurar aproximadamente 12 meses. La caña de azúcar se transporta y se le hacen evaluaciones previas para analizar y determinar el contenido de azúcar, la caña es pesada y se coloca en los molinos (Meade y Chen, 1977).

Molienda: La caña es desmenuzada por medio de cuchillos rotatorios y una desfibradora antes de molerla, esto con la finalidad de facilitar la extracción del jugo. Cada molino está equipado con una turbina de alta presión. En el recorrido de la caña por el molino se agrega agua, generalmente caliente, para

¹³ Unión Nacional de Cañeros, 2007

extraer al máximo la cantidad de sacarosa que contiene el material fibroso (94-95%). Éste proceso de extracción es llamado maceración (Meade y Chen, 1977). El bagazo que sale de la última unidad de molienda se conduce a una bagacera para que seque y luego se va a las calderas como combustible, produciendo el calor y el vapor de alta presión que se emplea en las turbinas de los molinos o también se utiliza como fertilizante en la fabricación de tableros de bagazo o bien en la producción de bioetanol de 2ª generación.

Clarificación: La clarificación básicamente consiste en calentar el jugo y decantarlo. El jugo obtenido en la etapa de molienda es de carácter ligeramente ácido (pH aproximado 5.2), éste se trata con cal, la cual eleva el pH con el objetivo de minimizar las posibles pérdidas de sacarosa. La cal también ayuda a precipitar impurezas orgánicas o inorgánicas que vienen en el jugo y para aumentar o acelerar su poder coagulante. Después se eleva la temperatura del jugo encalado o clarificado mediante un sistema de tubos calentadores. La clarificación del jugo se da por sedimentación; los sólidos independientes del azúcar se precipitan en forma de lodo llamado cachaza y el jugo claro queda en la parte superior del tanque. Éste jugo sobrante se envía a los evaporadores y la cachaza sedimentada que todavía contiene sacarosa pasa a un proceso de filtración antes de ser desechada al campo como abono. Así, la cachaza es una mezcla de fibra de caña, sacarosa, coloides, coagulados, incluyendo la cera, fosfato de calcio y partículas de suelo (Meade y Chen, 1977).

Evaporación: El jugo claro, pasa por los evaporadores en los cuales se elimina aproximadamente el 80% de agua contenida en el jugo, éste se recibe en los evaporadores con un porcentaje de sólidos solubles entre 10 y 12% y se obtiene una melaza o jarabe con una concentración aproximada de sólidos solubles del 55 al 60%. Éste proceso se da en evaporadores de múltiples efectos al vacío, que consisten en una solución de celdas de ebullición dispuestas en serie. El jugo entra primero en el preevaporador y se calienta hasta el punto de ebullición. Al comenzar a ebullición se generan vapores los cuales sirven para calentar el jugo que se encuentra a una menor temperatura en el siguiente efecto. En el proceso de evaporación se obtiene el jarabe o melaza. La melaza es purificada en un clarificador. La operación es similar a la anterior para clarificar el jugo filtrado (Tellows P, 1980).

Cristalización: Esta se realiza en los tachos (recipientes al vacío de un solo efecto). El material resultante que contiene líquido (miel) y cristales (azúcar) se denomina masa cocida. El trabajo de cristalización se lleva a cabo empleando el sistema de tres cocimientos o templeas para lograr la mayor concentración de sacarosa. Los tachos trabajan con vacío para efectuar la evaporación a baja temperatura de manera de evitar la caramelización del azúcar (Chen James, 1978)

Centrifugación: La masa cocida pasa por las centrífugas, máquinas giratorias en las cuales los cristales se separan del licor madre por medio de una masa centrífuga aplicada a tambores rotatorios que contienen mallas interiores. La miel que sale de las centrífugas se bombea a tanques de almacenamiento para

luego someterla a superiores evaporaciones y cristalizaciones en los tachos. Aquí se llevan dos etapas adicionales de cristalización que termina en los cocimientos, o templeas de tercera de las cuales en las centrifugas se obtiene la miel fina o melaza; el azúcar de tercera se utiliza como pies para la cristalización del segundo cocimiento y el azúcar de segunda para el cocimiento de primera. Al cabo de tres cristalizaciones sucesivas se obtiene una miel final que se retira del proceso y se comercializa como materia prima para la elaboración de alcoholes (Tellows P, 1980).

Refinación: El azúcar de primera es refundida o redisuelta con agua; luego es aireada en un recipiente a presión y pasa a las clarificadoras donde las impurezas flotan y el licor clarificado es extraído por la parte inferior. El licor clarificado es pasado por filtros de lecho profundo en donde se eliminan el resto de las impurezas, y de allí es filtrado y se va a los tachos de refino, al igual que en los tachos de crudo en estos se elimina el agua y se obtiene azúcar refinada y cristalizada. La miel es retornada al cocimiento del crudo para mezclarse con el azúcar húmeda de las centrifugas, de allí pasa a los secadores (Meade y Chen, 1977).

Secado: El azúcar húmeda se transporta por elevadores y bandas para alimentar las secadoras que son elevadores rotatorios en los cuales el azúcar se coloca en contacto con el aire caliente que entra en contracorriente. El azúcar debe tener baja humedad, aproximadamente 0.05%, para evitar la formación de terrones (Chen James, 1978).

Enfriamiento: El azúcar se seca con temperatura cercana a 60° C, se pasa por los enfriadores rotatorios inclinados que llevan el aire frío en contracorriente, en donde se disminuye su temperatura hasta aproximadamente 40-45° C para conducir al envase (Tellows P, 1980).

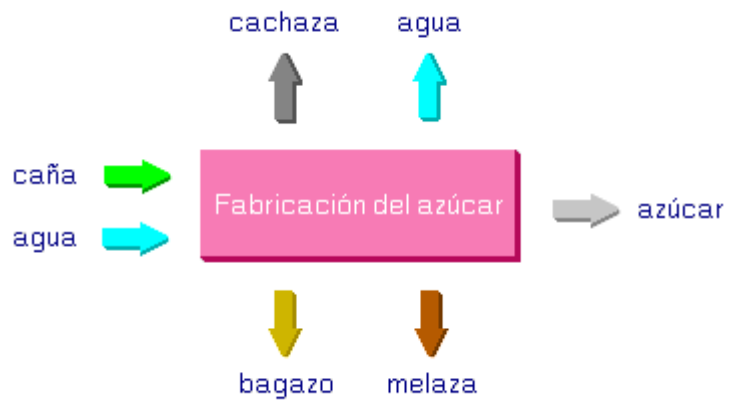


Figura 8. Esquema simplificado del proceso de fabricación del azúcar.¹⁴

¹⁴ Meade y Chen, 1977

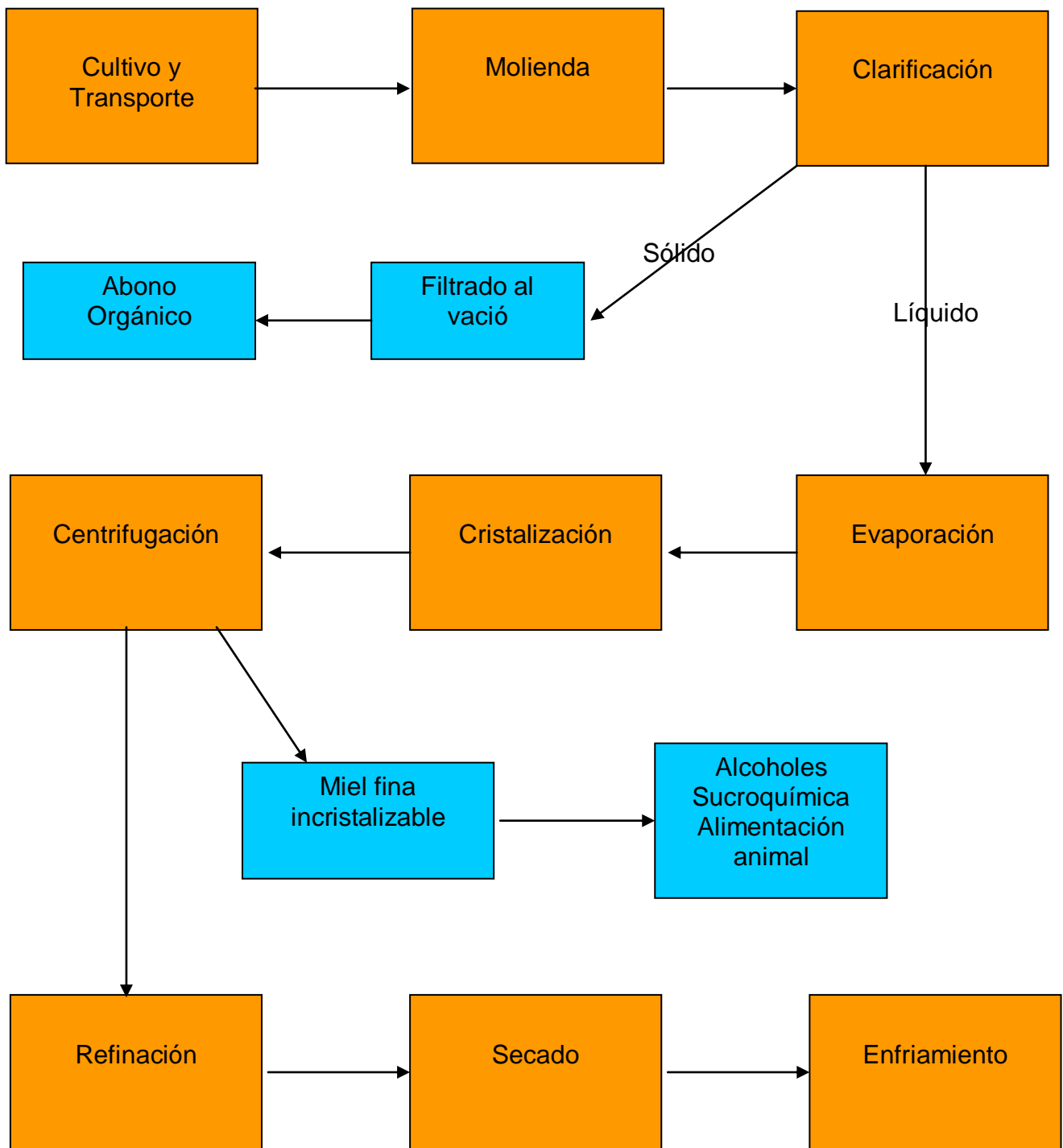


Figura 9. Diagrama de proceso de obtención de azúcar de caña.

1.5 Proceso para la producción de bioetanol.

El proceso de producción de bioetanol se conforma de cuatro subprocesos: acondicionamiento de la materia prima, obtención del azúcar, fermentación y destilación, en donde varía ligeramente la segunda etapa dependiendo del tipo de materia prima (Figura 10).

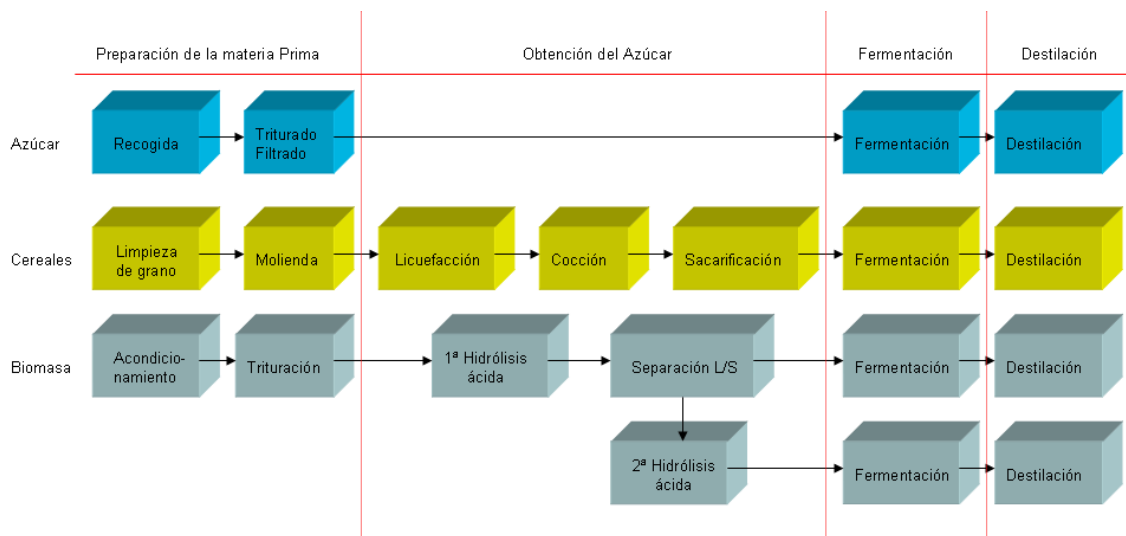


Figura 10. Etapas de la producción de bioetanol ¹⁵

Así, el proceso de producción de bioetanol a partir de bagazo de caña de azúcar se conforma de siete etapas:

Recepción. Consiste en la recepción y almacenamiento de la caña proveniente de la producción del campo.

¹⁵ Abengoa, 2006

Limpieza. En esta etapa del proceso se remueven de la materia prima todos los agentes extraños y las partículas finas, utilizando sopladores y pantallas.

Reducción de tamaño. Consiste en la disminución del tamaño de la materia prima, posterior a esta etapa, la materia prima es enviada a los tanques de proceso manteniendo un flujo constante.

Hidrólisis. En esta etapa del proceso y para lograr la degradación completa del material lignocelulósico es necesaria la ayuda de varias enzimas para degradar cada uno de sus componentes, esto quiere decir que para la celulosa es necesario utilizar celulasas, para la hemicelulosa se necesitan hemicelulasas y para la degradación de la lignina, si fuera necesario, se utilizan oxidoreductasas; todo esto con la finalidad de llevar a cabo la mayor conversión del material lignocelulósico a azúcares simples y fermentables y separar la lignina.

Fermentación. En esta etapa, la conversión de la glucosa a etanol y dióxido de carbono se lleva a cabo usando la levadura *Saccharomyces cerevisiae*. La corriente de salida del fermentador se calienta usando una corriente de proceso, y después se envía a través de un tambor a un desgasificador, separando el vapor. La corriente del vapor esta compuesta principalmente por etanol y agua con un poco de bióxido de carbono residual. Los vapores del etanol y de agua después se condensan y se recombinan con la corriente líquida antes de la destilación.

Destilación. El primer paso en la recuperación del etanol es una columna de destilación que captura casi todo el etanol producido durante la fermentación. Una cantidad casi igual de agua también es destilada y se debe separar del etanol en la siguiente etapa de rectificación. El fondo de la columna de destilación contiene una cantidad considerable de agua y material no-fermentable tal como fibras, y productos químicos residuales no consumidos durante la fermentación. La recuperación del etanol en la destilación dentro de la columna se logra con la acción combinada del rectificador, del separador, y de los tamices moleculares. El 99% del etanol se recupera en el domo de la columna de destilación como destilado. El destilado de la columna, que contiene principalmente etanol, pasa a través de tamices moleculares, que capturan los residuos de agua, produciendo etanol con un grado de pureza del 99.6%.

1.6 Obtención de bioetanol a partir de residuos de caña.

Biomasa Lignocelulósica: Es la primera parte del proceso de obtención de etanol y se refiere a la materia prima. El bagazo de caña de azúcar está compuesto en aproximadamente un 45% de material lignocelulósico (46.6% de Celulosa, 25.2% de Hemicelulosa y 20.7% de Lignina), un 50% de humedad, de un 2 a 3% de sólidos insolubles y de 2 a 3% de sólidos solubles.

Limpieza: En esta etapa lo que se busca es remover partículas y agentes extraños de la materia prima por medio de sopladores y pantallas.

Pretratamiento: El propósito del pretratamiento es incrementar la porosidad del material lignocelulósico para permitir la eliminación de la lignina y la separación de la hemicelulosa y la celulosa. De esta manera se trata de hacer más accesible a los polisacáridos para la operación posterior de sacarificación. Así mismo, el aumento de la accesibilidad de los polisacáridos permitirá una mayor penetración de catalizadores que hidrolizan a monosacáridos fermentables y se reduce la degradación o pérdida de carbohidratos. También se busca evitar la formación de productos inhibitorios para los microorganismos encargados de la fermentación como es el hidroximetil furfural (HMF) y derivados, con lo cual se incrementa la eficiencia y se reduce el costo del proceso. De manera general, existen diversos tipos de pretratamientos para la producción de bioetanol, como son el pretratamiento físico, el fisicoquímico, el químico, el biológico o bien combinaciones de ellos (McMillan, 1994).

1.6.1 Pretratamiento Físico.

1.6.1.1 Trituración Mecánica.

Los materiales pueden ser tratados por una combinación de triturado, molido y prensado para disminuir la cristalinidad de la celulosa. El tamaño de los materiales es usualmente de 10-30 mm después del triturado y 0.2-2 mm después del molido. Esto se lleva a cabo por medio de un equipo vibratorio en

el que la ruptura de la estructura cristalina de la celulosa es destrozada eficazmente (Mollet et al., 1976).

1.6.1.2 Pirólisis.

Consiste en tratar el material lignocelulósico con altas temperaturas superiores a los 300° C que provoca que la celulosa rápidamente se descomponga, produzca gas y se carbonice (Shafizadeh y Bradbury, 1979). En la pirólisis se produce el 80-85% de la conversión de celulosa a azúcares con más de 50% de glucosa (Fan et al, 1987). El proceso puede reforzarse con la presencia de oxígeno, o bien, agregar cloruro de cinc y carbonato de sodio como catalizador. La descomposición de la celulosa puede ocurrir a más baja temperatura (Shafizadeh y Lai, 1975).

1.6.2 Pretratamiento Fisicoquímico.

1.6.2.1 Explosión por vapor (autohidrólisis).

Es el método más común para el pretratamiento del material lignocelulósicos y se basa en tratar al material con alta presión de vapor y después, esta presión es rápidamente reducida lo cual hace que los componentes del material lignocelulósico sufran una descompresión explosiva (McMillan, 1994). La explosión del vapor se inicia típicamente a una temperatura de 160-260° C por varios segundos. El proceso causa degradación de la hemicelulosa y transformación de lignina debido a la alta temperatura, lo cual incrementa el potencial de la hidrólisis de la celulosa. El 90% de la eficiencia de la hidrólisis enzimática se realiza en 24 horas a partir de materiales tratados por explosión

de vapor comparado con solo el 15% de hidrólisis de materiales que no han sido retratados (Graus et al., 1986). Los factores que afectan el pretratamiento de explosión de vapor son el tiempo, temperatura, el tamaño del material y el contenido de humedad (Duff y murria, 1996). La solubilización hemicelulósica óptima y la hidrólisis se pueden llevar a cabo juntas a altas temperaturas y cortos tiempos (270° C, 1 min.) o a menos temperatura y un mayor tiempo (190° C, 10 min.). Estudios recientes indican que una menor temperatura y un mayor tiempo es más favorable al pretratamiento. Otra opción es la adición de H₂SO₄ o CO₂ en este pretratamiento ya que puede mejorar una posterior hidrólisis enzimática bajando la producción de componentes inhibitorios y conduciendo a la más completa remoción de hemicelulosa. Las condiciones óptimas de la explosión de vapor del bagazo de caña de azúcar es de 220° C durante 30 segundos, una proporción 2:1 de agua-sólidos y 1% de H₂SO₄ (Morjanoff y Gray, 1987).

Las ventajas de este pretratamiento son el requerimiento de poca energía comparado con la trituración mecánica. Los métodos convencionales mecánicos requieren 70% más de energía que la explosión de vapor para alcanzar la misma calidad de reducción. La explosión de vapor se reconoce como el proceso de pretratamiento mas efectivo para el manejo de los residuos de la agricultura y maderas duras, pero es el menos efectivo para maderas suaves (Clark y Mackie, 1987). Las limitaciones del pretratamiento de explosión de vapor incluye la destrucción de una parte de la xilosa, la incompleta alteración de la matriz de lignina-carbohidratos y la generación de

componentes que pueden ser inhibitorios para las bacterias usadas en procesos hidrólisis enzimática y la fermentación (McMillan, 1994).

Finalmente, la biomasa tratada debe ser lavada con agua para remover los materiales inhibitorios.

1.6.2.2 Explosión de la fibra con amonía.

Este es otro tipo de pretratamiento fisicoquímico para los lignocelulósicos en donde el material es expuesto a un líquido de amonía 1-2 Kg amonía/Kg de biomasa seca a una temperatura de 90° C durante 30 minutos y a presión constante. Posteriormente la presión es reducida drásticamente. Este pretratamiento es muy similar al de explosión de vapor, sin embargo, para reducir el costo y proteger el medio ambiente, el amoníaco debe reciclarse después de haberlo usado en el pretratamiento (Vlasenko et al., 1997). Este pretratamiento para lignocelulósicos tiene la ventaja de que no produce los inhibidores para los microorganismos fermentadores, por lo que el lavado final no es necesario a comparación del método anterior (Holtzapple et al., 1991).

1.6.2.3 Explosión con CO₂.

Este pretratamiento es similar al de explosión con amonía y al de explosión de vapor. La explosión con CO₂ es un método caro y menos efectivo que los anteriores, sin embargo, en este tipo de pretratamiento tampoco se producen sustancias inhibitorias para los procesos de hidrólisis enzimática y fermentación (Zheng et al., 1998).

1.6.3 Pretratamiento Químico

1.6.3.1 Ozonólisis

El ozono es utilizado para la degradación de lignina y hemicelulosa del material lignocelulósico de muchos productos. La degradación es esencialmente limitada a lignina y hemicelulosa y con este pretratamiento la celulosa no se ve afectada. Este método tiene varias ventajas, 1) quita a la lignina eficazmente, 2) no produce residuos tóxicos para los microorganismos de la fermentación ni afecta la hidrólisis enzimática y 3) las reacciones se llevan a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica, sin embargo, tiene la desventaja de ser un proceso caro por la gran cantidad de ozono que se requiere (Vidal y Moliner, 1988).

1.6.3.2 Hidrólisis ácida

Los ácidos concentrados como el sulfúrico y el clorhídrico se han usado para tratar el material lignocelulósico. Aunque estos son los agentes poderosos para la hidrólisis de la celulosa, los ácidos concentrados son tóxicos y corrosivos, y requieren también de reactores resistentes a la corrosión. Además, el ácido concentrado debe ser recuperado después de la hidrólisis para que el proceso sea económicamente factible (Sivers y Zacchi, 1995).

Hay principalmente dos tipos de tratamiento por este método: temperatura alta con el flujo continuo; y temperatura baja y el proceso por lote. Aunque el pretratamiento con ácidos pueden mejorar la hidrólisis de la celulosa significativamente, su costo es normalmente más alto que cualquier proceso de pretratamiento fisicoquímico como explosión de vapor o la explosión con

amonía. Después del proceso es necesaria una neutralización para poder continuar con el proceso de obtención de bioetanol (Brennan et al., 1986; Converse et al., 1989).

1.6.3.3 Hidrólisis alcalina

Este tipo de pretratamiento depende del contenido de lignina en el material lignocelulósico y el mecanismo de la hidrólisis alcalina es la saponificación de esterres intermoleculares que unen a la lignina con el resto del material lignocelulósico. Al momento de romper estos enlaces, el material lignocelulósico se vuelve más poroso. La hidrólisis alcalina (NaOH) permite la hinchazón del material lignocelulósico y aumenta su área de superficie desde el interior del material; con esto provoca la disminución en el grado de polimerización, la disminución en el cristalinidad, la separación de uniones estructurales entre el lignina y otros carbohidratos y rupturas de la estructura del lignina. La eficiencia de este pretratamiento es del 60 al 80% aproximadamente (Tarkow y Feist, 1969).

1.6.3.4 Deslignificación oxidativa

La biodegradación de la lignina puede ser catalizada por la enzima peroxidasa en presencia de peróxido de hidrógeno. El pretratamiento de bagazo de la caña con peróxido del hidrógeno refuerza ampliamente la susceptibilidad a la hidrólisis enzimática. Aproximadamente 50% lignina y la mayoría del hemicelulosa es solubilizada con 2% de H_2O_2 a 30° C durante 8 horas. La eficiencia en la producción de glucosa a partir de celulosa es del 95% aproximadamente en una sacarificación a 45° C por 24 horas (Azzam, 1989).

1.6.3.5 Disolventes orgánicos

Con este pretratamiento lo que se busca es romper la estructura interna de la lignina y la hemicelulosa por medio de disolventes orgánicos como pueden ser el metanol, etanol, acetona, etilenglicol, etc., ácidos orgánicos como el ácido oxálico, ácido acetilsalicílico, etc (Chum et al., 1988).

Para llevar a cabo una buena catálisis y la ruptura de la estructura de lignina, es necesario utilizar temperaturas cercanas a 185° C. La desventaja de este pretratamiento es que es caro, ya que se necesita de equipo especial (reactor, evaporador y condensador para reciclar y reducir costos) para la adición de estos disolventes orgánicos. Por otra parte, es necesaria la eliminación de los residuos de disolventes orgánicos para no alterar la hidrólisis enzimática y la fermentación (Sarkanwn, 1980).

1.6.4 Pretratamiento Biológico

En este pretratamiento se utilizan hongos putrefactores tales como los hongos cafées, los blancos y los suaves para degradar la lignina y la hemicelulosa contenidos en los materiales lignocelulósicos. Los hongos cafées atacan principalmente la hemicelulosa, mientras que los hongos blancos y los suaves atacan ambos a la celulosa y la lignina. Los hongos blancos son los más efectivos para el pretratamiento biológico de materiales lignocelulósicos.

Las ventajas de este pretratamiento son que tiene bajo requerimiento de energía y condiciones experimentales moderadas. Sin embargo, la proporción

en el proceso de hidrólisis es baja en el punto más alto de este pretratamiento (Blenchette, 1991).

Hidrólisis Enzimática: En esta etapa y por medio de la utilización de diversas enzimas (Celulasas y Hemicelulasas) se obtienen los azúcares simples o fermentables en condiciones de pH de 4.8 aproximadamente y temperatura entre 45 y 50° C. Cabe señalar que en esta etapa del proceso se obtienen monómeros de Glucosa y Xilosa, principalmente (Zhang et al., 1995).

Fermentación: En esta etapa se lleva a cabo la conversión de los azúcares fermentables a etanol y dióxido de carbono por medio de microorganismos. Si sólo se utiliza *Saccharomyces cerevisiae* (que es la levadura más común) sólo sería posible la fermentación de la Glucosa. También se obtienen pentosas provenientes de la hidrólisis de la Hemicelulosa que resulta principalmente en Xilosa (Ho et al., 1998).

Cabe mencionar que la hidrólisis enzimática y la fermentación pueden llevarse a cabo simultáneamente (sacarificación-fermentación).

Destilación o Purificación: Lo primero que se hace es recuperar el etanol en una columna de destilación que lo atrapa durante la fermentación. La recuperación del etanol en la destilación se logra con la acción combinada del rectificador, del separador y de los tamices moleculares que logran atrapar el agua obteniendo etanol con 99.6% de pureza (Gregg y Saddler, 1996).

1.7 Puntos críticos de control en el proceso de obtención de bioetanol a partir de materiales lignocelulósicos

Pretratamiento: Este es el punto de control más importante, ya que el material lignocelulósico se somete a condiciones de presión, temperatura, tiempo, en presencia de ácidos, álcalis u otros reactivos. Dependiendo del tratamiento al que se someta el material lignocelulósico, se puede transformar a la celulosa y a la hemicelulosa en compuestos no fermentables e inhibidores de las levaduras. El objeto de esta operación es realizar la separación de la lignina del material lignocelulósico de manera a tener disponibles mediante hidrólisis de la celulosa y la hemicelulosa los azúcares que serán empleados en la obtención de etanol (Figura 11).

Por otra parte, si se lleva a cabo la hidrólisis ácida para abrir la estructura de la lignina, al momento de dejar disponible a la celulosa y hemicelulosa y por medio de la acidez del medio y la temperatura, se pueden llevar a cabo reacciones de oxidación en donde se forma en primer lugar hidroximetil furfural (HMF) que es un compuesto tóxico para los microorganismos fermentadores.

Sacarificación y Fermentación simultánea: Este es otro punto crítico de control, ya que se necesitan diversas enzimas (Celulasa y Hemicelulasas) y es necesario optimizar el tiempo y la temperatura de trabajo (45° C, 72 h.) para que lleven a cabo lo más rápido y eficientemente la hidrólisis de la Celulosa y Hemicelulosa para obtener azúcares fermentables.

En el caso de la fermentación, se necesita la colaboración de varios microorganismos o la recombinación de alguno, para que no solo fermente a la Glucosa, sino también a las pentosas. La hidrólisis de la Hemicelulosa produce principalmente Xilosa que es un azúcar no fermentable por las típicas levaduras. Así mismo, el microorganismo debe ser termotolerante ya que la temperatura en la sacarificación y fermentación simultánea es aproximadamente de 42° C.

Destilación o Purificación: Este punto crítico de control es el último en el proceso. En efecto, la necesidad de obtener etanol anhidro requiere de una destilación muy eficiente que permita desplazar el azeótropo etanol-agua. Para ello se ha utilizado tamiz molecular para llegar a 99.6% de etanol pero es un proceso caro y otras opciones tecnológicas deberán ser evaluadas. Por ejemplo, la pervaporación (PV) que es la evaporación selectiva de un componente de una alimentación líquida al poner ésta en contacto con una membrana semipermeable. Al no depender del equilibrio químico, se trata de un proceso más eficaz que la destilación en algunas separaciones difíciles. La permeación es un proceso de separación de componentes líquidos a través de una membrana, esto se puede describir utilizando el modelo de disolución-difusión, es decir, se asume que la membrana es compacta y que el flujo es debido al gradiente de concentraciones entre el rechazado (alta concentración) y el permeado (baja concentración). Una sustancia permeará si su naturaleza es afín a la membrana (se disuelve en la membrana) y no permeará en el caso contrario. El gradiente de concentración se logra sometiendo el permeado al

vacío (a una presión lo suficientemente más baja que la presión de vapor del compuesto que permea).

Una membrana es una lámina que permite el paso selectivo de sustancias a través de ella, el flujo de estas sustancias está determinado por las diferentes fuerzas impulsoras como pueden ser la presión y la concentración. La ventaja de utilizar membranas en el proceso de separación es que normalmente se trabaja en condiciones suaves de temperatura, los equipos suelen ser pequeños, tiene bajo costo de energía ya que normalmente el gasto energético principal es el bombeo de sustancias y por último, es de fácil montaje y desmontaje.

Procesamiento de sólidos: La materia vegetal que no reacciona, así como la biomasa producida es tratada para la elaboración de alimento balanceado para animales, fertilizantes para el campo o bien como combustible sólido para calderas.

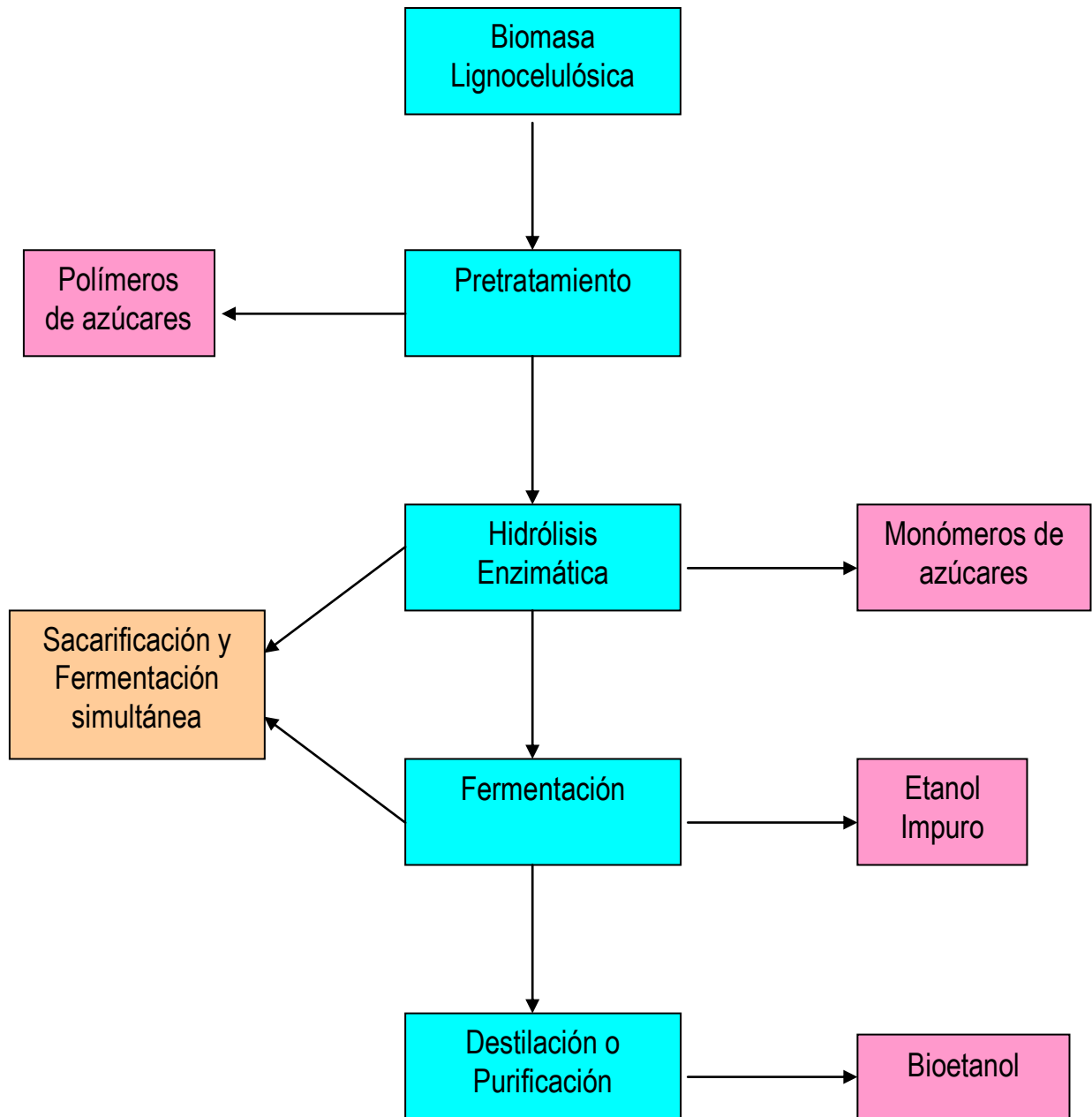


Figura 11. Diagrama de obtención de etanol a partir de biomasa.

OBJETIVOS

- Evaluar la factibilidad técnico-económica en México de la producción biotecnológica de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos como el bagazo de caña.
- Identificar las brechas tecnológicas para la obtención de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos.
- Conocer los factores necesarios para realizar estudios de factibilidad de proyectos en el área de biotecnología industrial.

HIPÓTESIS

- El bagazo de caña de azúcar puede ser utilizado en la producción de bioetanol en México lo que permitirá cumplir con un escenario de utilización de bioetanol como agente oxigenante de las gasolinas producidas en el país.

2. METODOLOGIA

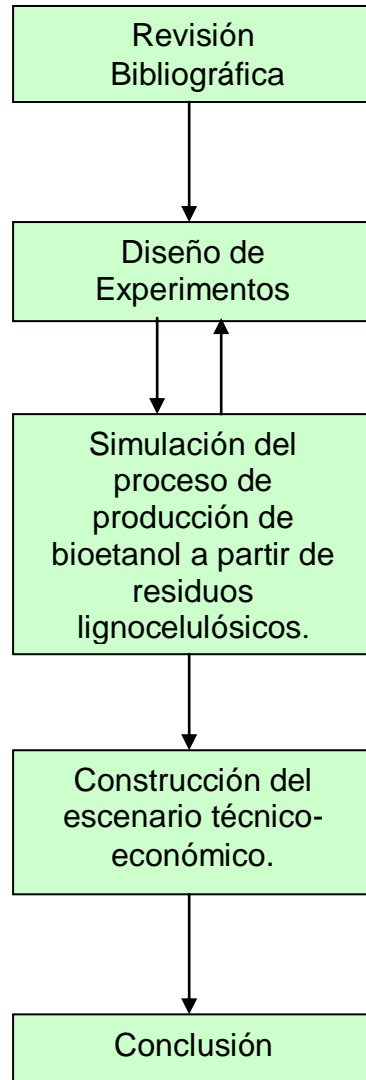


Figura 12. Metodología experimental.

2.1 Revisión Bibliográfica. En esta primera parte del proyecto se definirá la materia prima para la producción de bioetanol, el mercado de este biocombustible en México así como la composición, producción, distribución y precio de la caña de azúcar en México y el mundo.

2.2 Diseño de Experimentos. En esta parte se diseñará el modelo de experimentación a seguir en la simulación del proceso, esto es con el fin de ajustar los parámetros experimentales. El diseño de experimentos es el Método de Superficie de Respuesta que es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para modelar y analizar problemas en los cuales una respuesta de interés es influida por varias variables y el objetivo es optimizar esa respuesta. El diseño que se va a utilizar para este trabajo es el de Box-Behnken, en éste se generan puntos seleccionando cuatro variables y perturbando en forma completa sus tres niveles. Esta estrategia se repite para todos las corridas de valores posibles. En este diseño de experimentos (Box-Behnken) vamos a partir de 4 factores experimentales con tres niveles, así para este caso tenemos que $4^3=64$ experimentos. Sin embargo, sólo se realizaran 27 experimentos debido a que se optó por un diseño factorial incompleto 4^{3-1} que contempla además 3 estimaciones en el centro del dominio experimental y 8 estimaciones suplementarias en los vértices del cubo del diseño de experimentos. El Diseño de experimentos permitirá colocar en el software diferentes valores de eficiencia en los factores seleccionados (pretratamiento, sacarificación, fermentación de hexosas y pentosas) que nos permitan simular y estimar el rendimiento de cada una de las operaciones unitarias seleccionadas y del proceso en su conjunto.

El valor de los factores experimentales se codificó utilizando la siguiente ecuación de manera a facilitar el análisis de la superficie de respuesta.

$$Y = \frac{X1 - X2}{\Delta X}$$

Y = Valor codificado
 X1 = Valor factor
 X2 = Valor promedio
 ΔX = Diferencia entre las variables

1. Ozonólisis

1	100%
0	60%
-1	20%

2. Sacarificación

1	100%
0	60%
-1	20%

3. Fermentación de Hexosas

1	100%
0	60%
-1	20%

4. Fermentación de Pentosas

1	100%
0	60%
-1	20%

MODELO DE REGRESION

a) Variable de respuesta: Costo de producción (USD/L)

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_1 \beta_2 X_1 X_2 + \beta_1 \beta_3 X_1 X_3 + \beta_2 \beta_3 X_2 X_3 + \beta_2 \beta_4 X_2 X_4 + \beta_3 \beta_4 X_3 X_4 + \epsilon$$

b) Variable de respuesta: Rendimiento de bioetanol (kg_{EtOH}/kg_{bagazo})

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_1 \beta_2 X_1 X_2 + \beta_1 \beta_3 X_1 X_3 + \beta_1 \beta_4 X_1 X_4 + \beta_2 \beta_3 X_2 X_3 + \epsilon$$

c) Variable de respuesta: Inversión de capital (MMUSD)

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_1 \beta_2 X_1 X_2 + \beta_1 \beta_3 X_1 X_3 + \epsilon$$

- En donde: Y es la respuesta (costo, inversión o rendimiento).
- β 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 la Sacarificación.
- X_3 es la variable que representa al factor de la Fermentación de Hexosas.
- X_4 es la variable que representa al factor de la Fermentación de Pentosas.
- ϵ es el término del error al azar.

El análisis de la varianza así como los valores estimados de β para cada respuesta se determinaron por medio del Software Statistica v. 6.

2.3 SuperPro Designer. El Software SuperPro Designer es un programa fabricado por la compañía Intelligen Inc. que permite modelar, evaluar y optimizar procesos integrados en una amplia gama de industrias (farmacéuticas, biotecnológicas, productos químicos especializados, alimentos, bienes de consumo, procesos minerales, microelectrónica, purificación de

agua, tratamiento de aguas residuales, control de la contaminación atmosférica, etc.)¹. La combinación de modelos de producción y modelos ambientales en un mismo programa permite diseñar y evaluar concurrentemente diversos procesos.

SuperPro Designer es una herramienta importante para ingenieros y científicos en el desarrollo de procesos, procesos de ingeniería y procesos de producción. También es una invaluable herramienta para profesionales relacionados con problemas ambientales (tratamiento de aguas residuales, control de la contaminación ambiental, reducción de residuos, prevención de la contaminación, etc.). SuperPro Designer proporciona bajo el modelo de un proceso de producción y un proceso de tratamiento, la evaluación económica del proyecto y las consecuencias para el medio ambiente.

Entre sus principales características se encuentran:

- Modelos para cerca de 140 unidades de proceso/operaciones.
- Modelos rigurosos de reactores.
- Balances de materia y energía.
- Extensa base de datos de componentes químicos y mezclas.
- Extensa base de datos de equipos y recursos.
- Costo y tamaño de equipos.
- Economía cuidadosa del proceso.
- Programación de operaciones en lotes.
- Seguimiento de los recursos en función del tiempo (utilidades, materias primas y trabajo).

¹ www.intelligen.com

- Caracterización de corrientes residuales.
- Estudios sobre impacto ambiental.
- Compatibilidad con una gran variedad de paquetes de gráficos, hojas de cálculo, y procesamiento de textos.

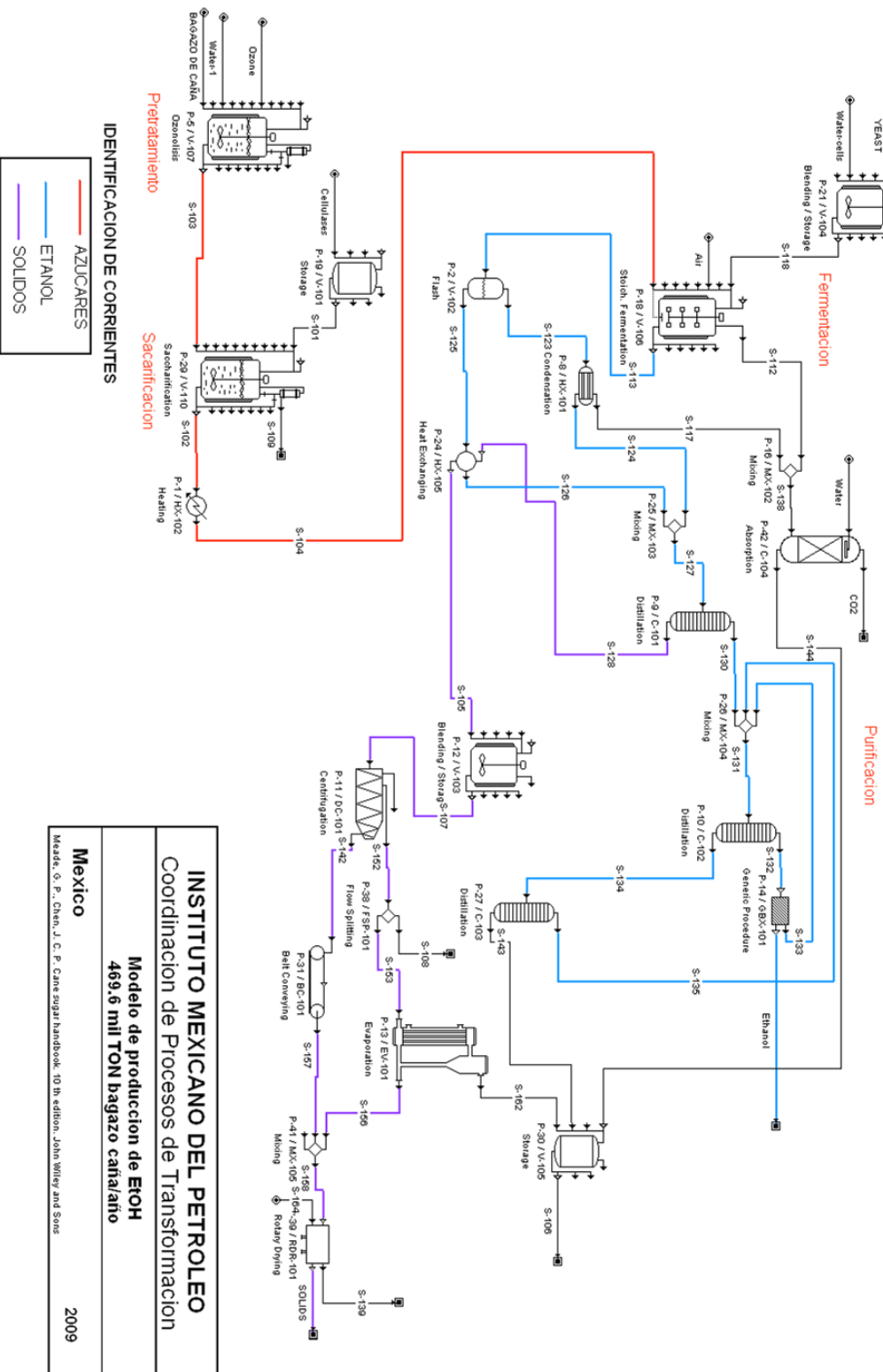
2.4 Simulación del proceso con SuperPro Designer. En esta parte se utilizará el software en base al diseño de experimentos realizado (Figura 13). En la primera parte se deberá de determinar cuál es el proceso a seguir (lote o continuo). Después se incluirán las operaciones unitarias necesarias para integrar el proceso de la producción de bioetanol. Se seleccionaron para su análisis solamente cuatro operaciones arriba de la destilación, las cuales son el pretratamiento por ozonólisis, la sacarificación y la fermentación de hexosas y pentosas. A estas operaciones se les asignarán condiciones fisicoquímicas para el proceso y se variará el rendimiento de cada una de ellas. Los factores experimentales que se usarán en la elaboración del proyecto con el software SuperPro Designer serán:

1) Pretratamiento por ozonólisis a 25° C y en la que se definieron dos tipos de reacción: oxidación de lignina (20, 60 y 100%) y la hidrólisis de la hemicelulosa (15%).

2) La sacarificación, en donde la temperatura fue de 25° C y se lleva a cabo cuatro reacciones que son, la hidrólisis de celulosa (20, 60 y 100%), hemicelulosa (20, 60 y 100%), sacarosa y pectina, estas últimas dos siempre se llevarán a cabo al 100%.

3) La fermentación de hexosas (Glucosa y Fructuosa) y de pentosas (Xilosa) a bioetanol y CO₂ a una temperatura de 32° C y con una eficiencia de 20, 60 y 100%.

Figura 13. Proceso de obtencion de bioetanol a partir de bagazo de caña



INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO
 Coordinación de Procesos de Transformación
Modelo de producción de EtOH
 469.6 mil TON bagazo caña/año
Mexico
 Meade, G. P., Chen, J. C. P. Cane sugar handbook, 10 th edition, John Wiley and Sons
 2009

El diseño de experimentos dará las variables experimentales y después el software hará un balance de materia y energía en donde determinará el costo de producción, el rendimiento del bioetanol así como la inversión de capital. Al finalizar, el software de proceso proporciona aspectos técnico-económicos de cada uno de los experimentos y con ello se definirá el escenario para la producción de bioetanol en México a partir de residuos lignocelulósicos (bagazo de caña de azúcar).

Las reacciones químicas que ocurren en el proceso de obtención de bioetanol a partir de bagazo de caña de azúcar y las correspondientes operaciones unitarias en la simulación del proceso son:

Ozonólisis

Estequiometría							
Reacción	Bagazo + O ₃ → Ceniza + Celulosa + Hemicelulosa + Hid. Lignina + O ₂						
mol	1.00	0.23	0.15	0.39	0.23	0.23	0.23
Reacción	Hemicelulosa + O ₂ + H ₂ O → Glucosa + O ₂ + Xilosa						
mol	0.90	1.00	0.10	0.10	1.00	0.90	

Sacarificación

Estequiometría				
Reacción	Celulosa + H ₂ O → Glucosa			
mol	0.90	0.10	1.00	
Reacción	Hemicelulosa + H ₂ O → Glucosa + Xilosa			
mol	0.90	0.10	0.10	0.90
Reacción	Sacarosa + H ₂ O → Fructuosa + Glucosa			
mol	0.90	0.10	0.50	0.50
Reacción	Pectina + H ₂ O → Acido Galacturónico			
mol	0.90	0.10	1.00	

Fermentación Hexosas

Estequiometría							
Reacción	Glucosa	→	CO ₂	+	EtOH	+	Proteína
mol	1.00		1.90		1.90		0.06
Reacción	Fructuosa	→	CO ₂	+	EtOH	+	Proteína
mol	1.00		1.90		1.90		0.06

Fermentación Pentosas

Estequiometría							
Reacción	Xilosa	→	CO ₂	+	EtOH	+	Proteína
mol	3.00		4.90		4.90		0.06

2.5 Construcción del escenario para el uso de etanol como carburante en México.

Esta es la última parte del proyecto, lo que se pretende es que en base a la revisión bibliográfica, el diseño de experimentos y la simulación del proceso se construya un escenario técnico-económico para la producción de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos (caña de azúcar), tomando en cuenta producción, inversión, costo, rendimiento y los aspectos fisicoquímicos establecidos. En base a la construcción del escenario y el uso del SuperPro Designer se concluirá cual es la mejor condición técnico-económica para la producción de bioetanol.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

La serie de 27 tratamientos experimentales permitieron estimar el efecto de los factores (Pretratamiento, la Sacarificación y la Fermentación de hexosas y pentosas) sobre las variables de respuesta: costo de producción de bioetanol (USD/L), la inversión (MMUSD) y el rendimiento de bioetanol (kg EtOH/kg bagazo) mediante el análisis de superficie de respuesta (Tabla 4). En el análisis de superficie de respuesta se mantuvo constante el valor de dos de los factores y se varió el valor de eficiencia de las otras dos operaciones unitarias en el intervalo de 0 a 100%.

Tabla 4. Tratamientos y resultados experimentales del proceso de obtención de bioetanol a partir de bagazo de caña

Pretratamiento	Sacarificación	Fermentación Hexosas	Fermentación Pentosas	Costo EtOH (USD/L)	Rendimiento (kg _{EtOH} /kg _{Bagazo})	Inversión (MM USD)
1	1	1	-1	0.2032	0.2388	47.640
-1	1	-1	-1	1.8995	0.0131	53.936
-1	-1	-1	1	2.6912	0.0089	54.051
1	-1	-1	-1	2.9374	0.0161	53.618
1	-1	1	1	0.6156	0.0805	52.645
-1	1	1	1	0.4037	0.0657	53.635
-1	-1	1	-1	2.3567	0.0104	54.043
0	0	0	0	0.5152	0.0736	52.730
1	1	-1	1	0.3140	0.1552	48.727
1	1	-1	-1	0.7403	0.0657	49.849
1	-1	-1	1	1.1015	0.0448	53.473
-1	-1	-1	-1	6.2519	0.0032	54.095
-1	1	-1	1	0.8404	0.0310	53.825
1	-1	1	-1	0.9530	0.0519	53.433
-1	1	1	-1	0.5522	0.0478	53.734
1	1	1	1	0.1475	0.3284	47.121
0	0	0	0	0.5152	0.0736	52.730
-1	-1	1	1	1.5720	0.0161	54.012
0	0	0	1	0.4162	0.0913	52.635
1	0	0	0	0.4050	0.1227	52.153
0	0	-1	0	0.8932	0.0423	53.526
0	1	0	0	0.3216	0.1182	52.331
-1	0	0	0	1.0546	0.0245	53.913
0	0	1	0	0.3624	0.1049	52.557
0	0	0	0	0.5152	0.0736	52.730
0	0	0	-1	0.6794	0.0559	53.452
0	-1	0	0	1.2887	0.0290	53.752

3.1 Análisis de la Probabilidad Normal

Para estimar si el modelo matemático de la superficie de respuesta es robusto, se procedió al análisis de la distribución normal de los errores en las respuestas de costo, inversión y rendimiento. Este análisis considera que los residuales de las respuestas tienen un comportamiento lineal con respecto a los valores normales esperados (Figura 14-16). Cuando esto se satisface, la gráfica deberá salir como una muestra de distribución normal con centro en cero o cercano a él, así como también deberá tener la apariencia de una línea recta. Al no haber presencia de un punto en donde el residual es más grande que cualquier otro valor, se confirma que el modelo matemático resultante del análisis de superficie de respuesta es el adecuado para todas las variables de respuesta estudiadas.

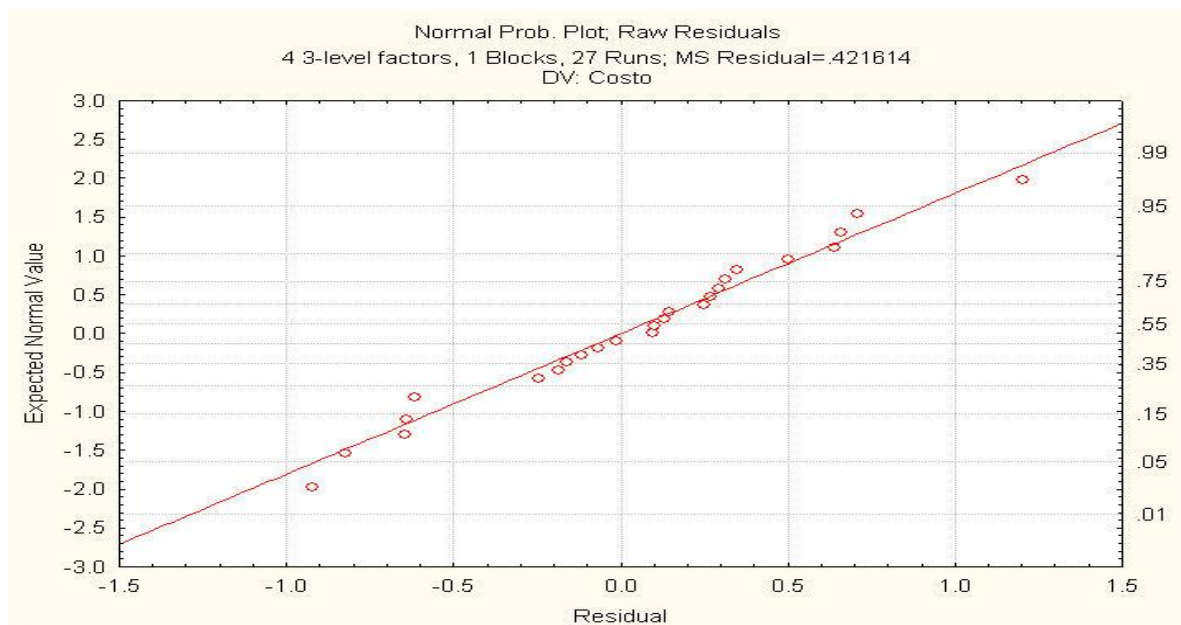


Figura 14. Probabilidad normal de residuos en la respuesta en el Costo.

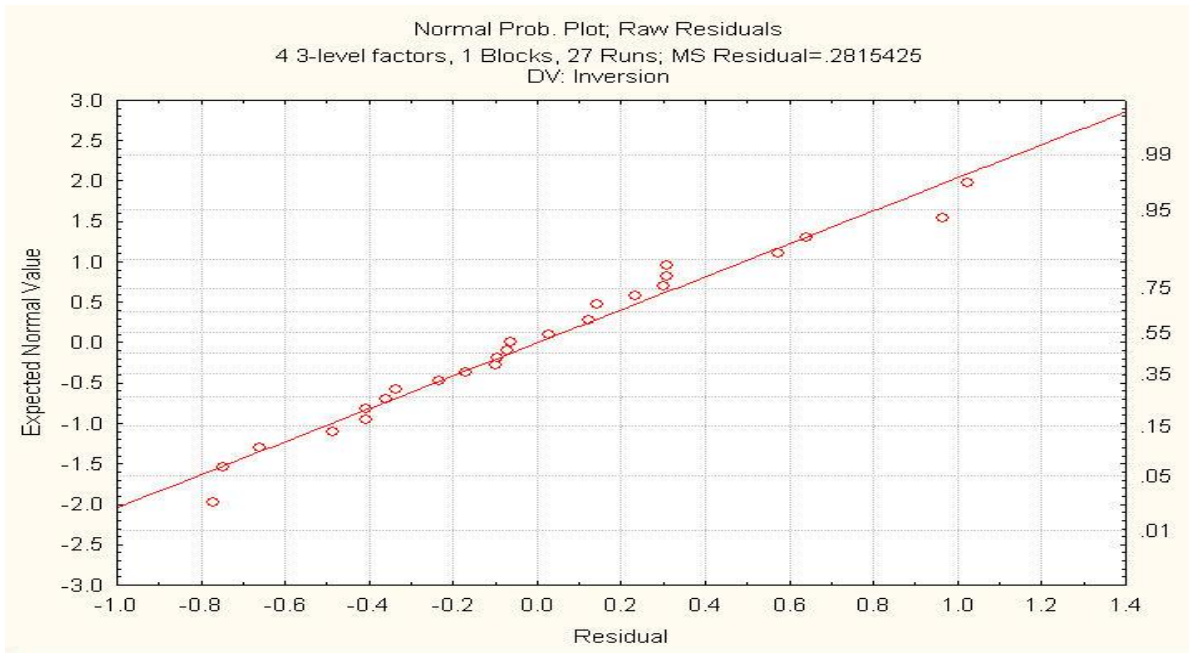


Figura 15. Probabilidad normal de residuos en la respuesta de la Inversión.

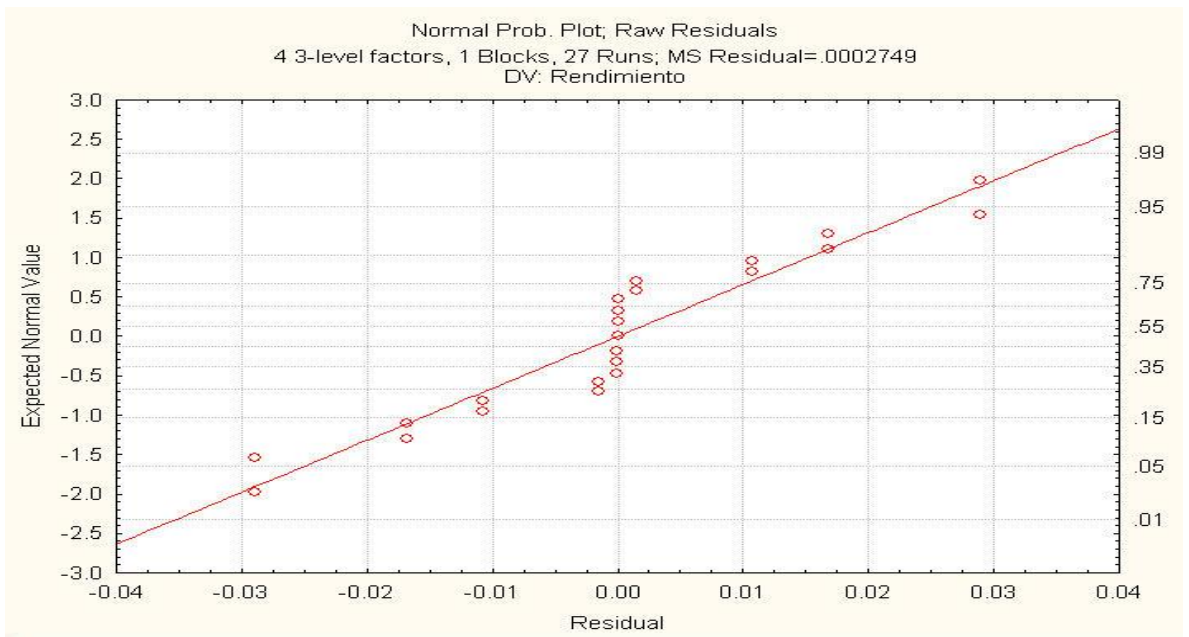


Figura 16. Probabilidad normal de residuos en la respuesta del Rendimiento.

3.2 Análisis del estudio de Residuales

Como vemos en las figuras 17 a 19, la variación de los residuales de las variables de respuesta (Costo, Inversión y Rendimiento en la producción del bioetanol) es muy dispersa o heterogénea. Esto nos indica que el modelo matemático es robusto siempre y cuando los residuales no tengan una estructura definida y no estén relacionados unos con otros (Montgomery, 2005). Lo anterior se cumple para las tres variables de respuesta ya que los residuales tienen una distribución normal como se planteó en el Análisis de la Probabilidad Normal.

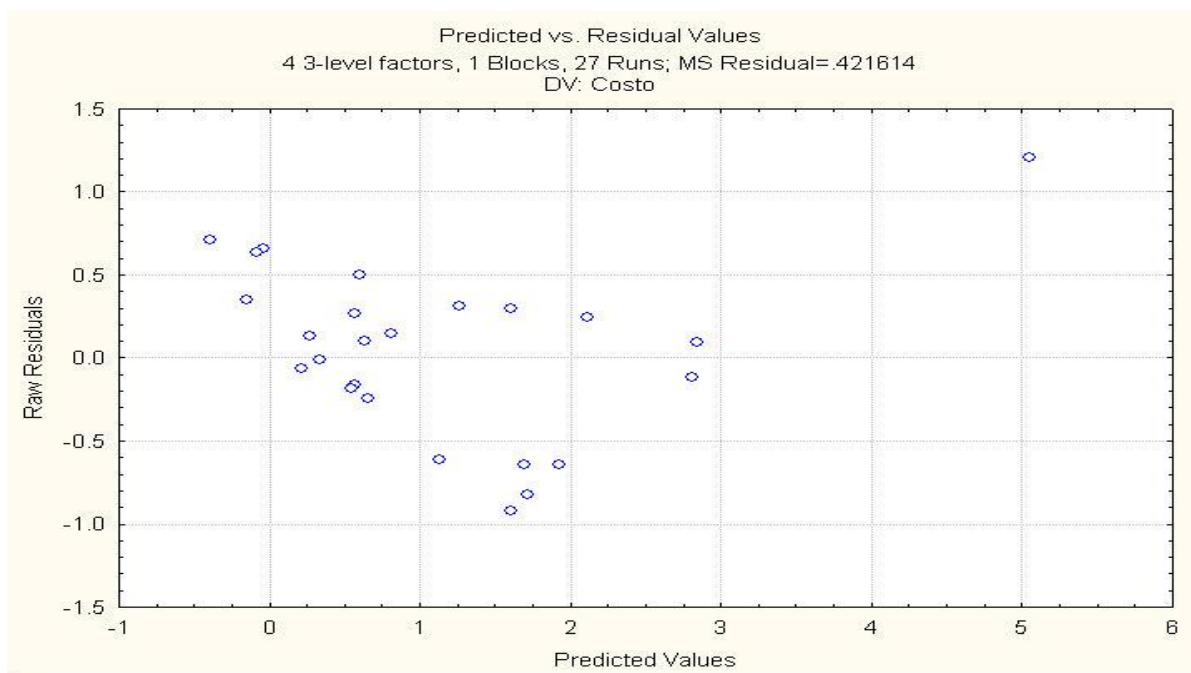


Figura 17. Residuos para la respuesta de Costo.

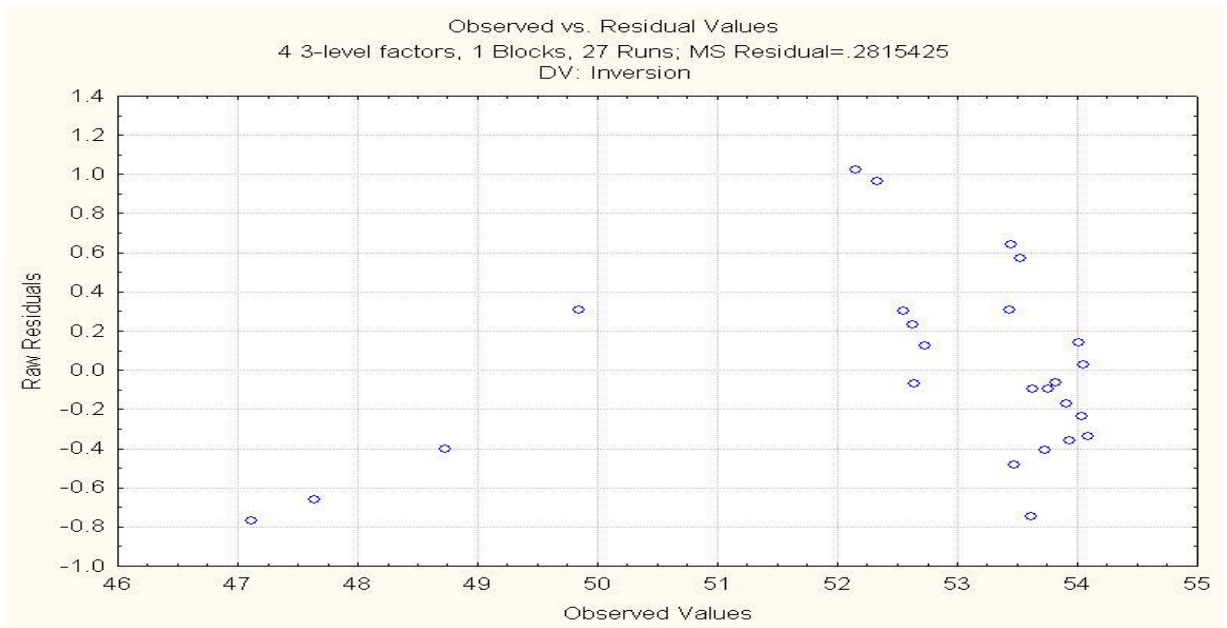


Figura 18. Residuos para la respuesta de Inversión.

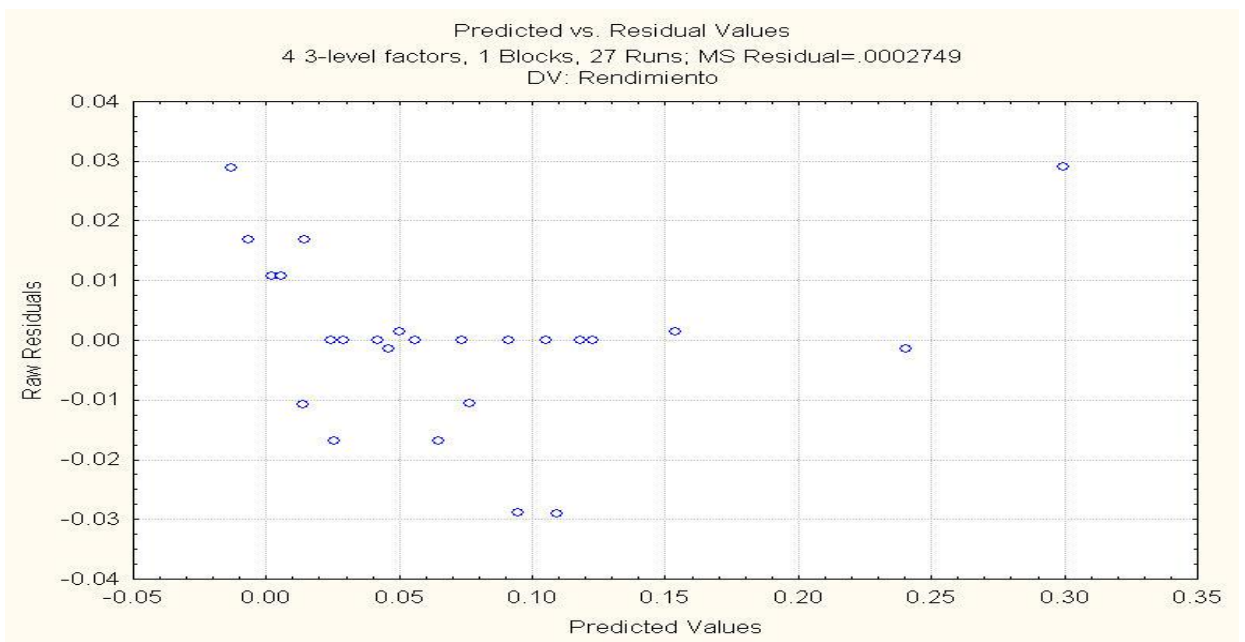


Figura 19. Residuos para la respuesta de Rendimiento.

3.3 Análisis de los factores experimentales en el costo, rendimiento e inversión en la producción de bioetanol

Eficiencia de los factores experimentales con un 20% ($x=-1$) de eficiencia sobre las variables de respuesta

3.3.1.1 Costo de producción

El análisis de la superficie de respuesta nos indica que el valor en el costo de producción del etanol se incrementa por encima de 5 USD\$/L cuando la eficiencia de los factores experimentales es inferior a 20% (Figura 20). Esto se puede explicar en base a que el pretratamiento por ozonólisis no permitió aumentar de manera suficiente la accesibilidad de la celulosa y de la hemicelulosa. Así, la eficiencia de la sacarificación fue también inferior a 20% en la producción de monosacáridos fermentables. Posteriormente, la fermentación de estos azúcares es poco eficiente debido al pobre contenido de azúcares fermentables pero también a la posible presencia de inhibidores de la misma. Sin embargo, el aumento de la eficiencia del pretratamiento y de la sacarificación, aún con una baja fermentación de hexosas y pentosas (20% o $x=-1$), permite reducir substancialmente el costo de producción a valores inferiores a 1 USD/L.

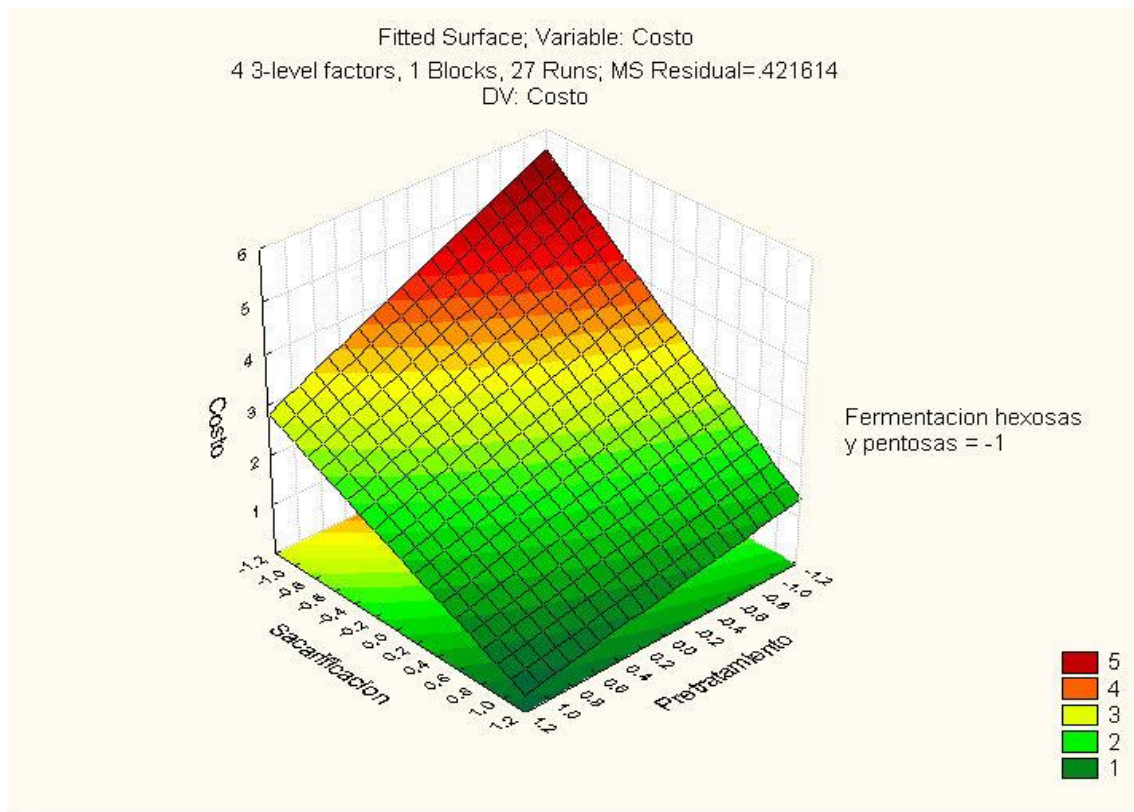


Figura 20. Costo de producción del bioetanol manteniendo la eficiencia de la fermentación de hexosas y pentosas al 20% ($x=-1$)

Cuando se considera una eficiencia del pretratamiento por ozonólisis y sacarificación del bagazo de caña al 20% ($x=-1$), el análisis de la superficie de respuesta nos indica que el valor en el costo de producción del etanol se incrementa a un valor cercano a 6 USD\$/L cuando se obtiene una baja fermentación de hexosas y pentosas (Figura 21). Esto se puede explicar en base a que cuando se trabaja esencialmente con la sacarificación y el pretratamiento en un valor de 20%, los monosacáridos están poco disponibles y en poca proporción. Así, los factores como la fermentación de hexosas y pentosas tiene que elevarse por encima del 60% para disminuir el costo en la producción de etanol.

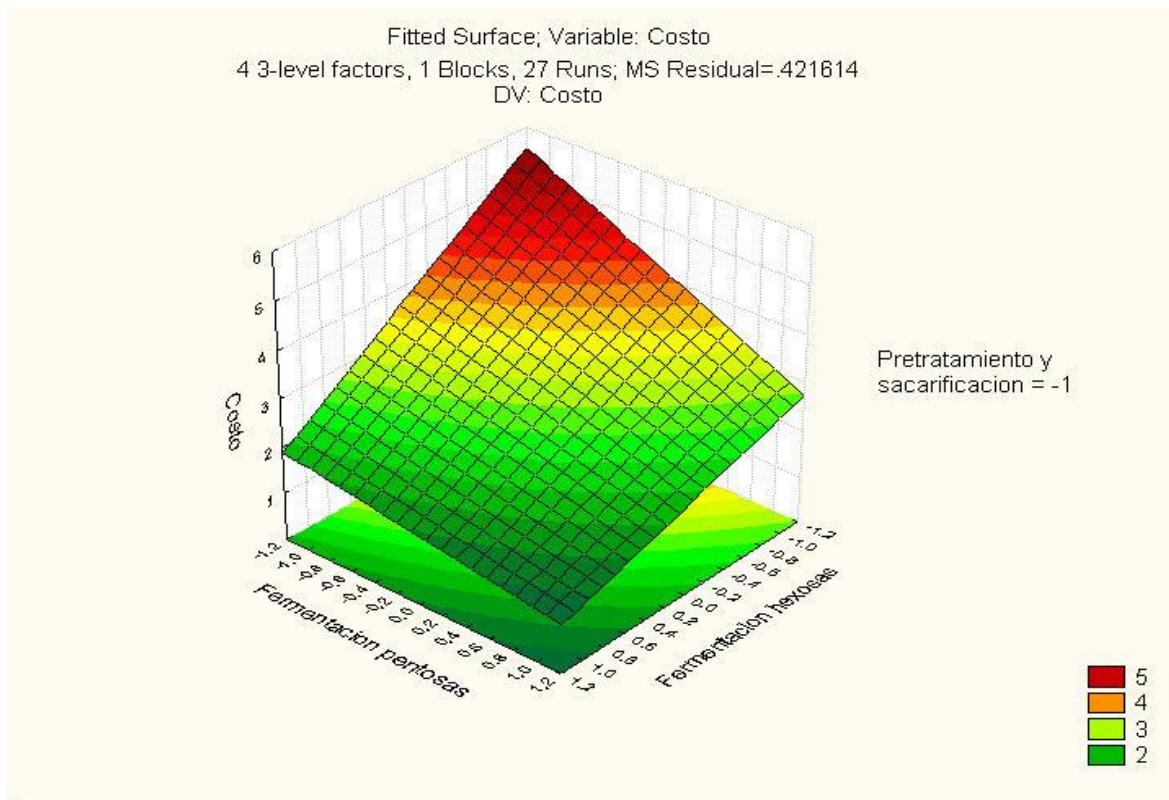


Figura 21. Costo de producción del bioetanol manteniendo la eficiencia del pretratamiento y la sacarificación al 20% ($x=-1$)

3.3.1.2 Rendimiento de etanol

Un rendimiento de la fermentación de hexosas y pentosas al 20% influye de manera significativa en el rendimiento de bioetanol por kg de bagazo (Figura 22). En este caso, es necesario llevar a cabo la sacarificación por lo menos al 60% para la producción de azúcares fermentables y el pretratamiento por ozonólisis a un 20% de eficiencia para alcanzar a producir bioetanol de manera marginal ($<0.02 \text{ kg}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{bagazo}}$). El aumento de la eficiencia en el pretratamiento y sacarificación permiten en este caso incrementar el rendimiento de etanol hasta un valor de $0.12 \text{ kg}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{bagazo}}$, que respresenta

poco menos de un tercio del rendimiento teórico total correspondiente a 0.37 $\text{kg}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{bagazo}}$.

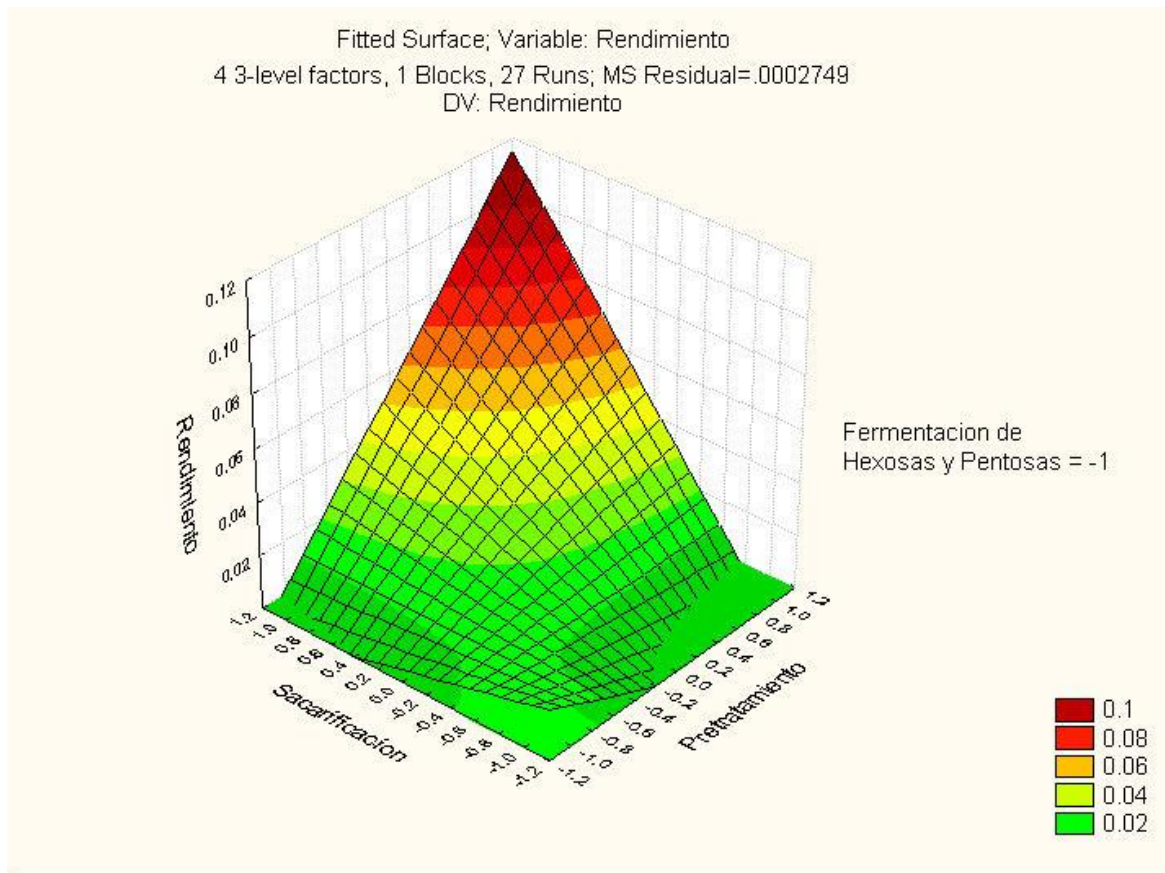


Figura 22. Rendimiento ($\text{kg}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{bagazo}}$) en la producción de bioetanol manteniendo la fermentación de hexosas y pentosas al 20% ($x=-1$)

3.3.1.3 *Inversión de capital*

En base al análisis de superficie de respuesta observamos que el valor de la inversión de capital en la producción de etanol está por encima de los \$54 MMUSD cuando se fijan una eficiencia de 20% en el pretratamiento, sacarificación y fermentación de azúcares (Figura 23). El aumento de la eficiencia del pretratamiento y sacarificación conlleva a la reducción de la inversión de capital hasta un valor cercano a los \$48 MMUSD. Si bien no se

discutirán los datos financieros de cada caso en el presente trabajo, la reducción del costo de capital se debe al aumento de la capacidad de producción de la planta que mejora la viabilidad financiera del proyecto.

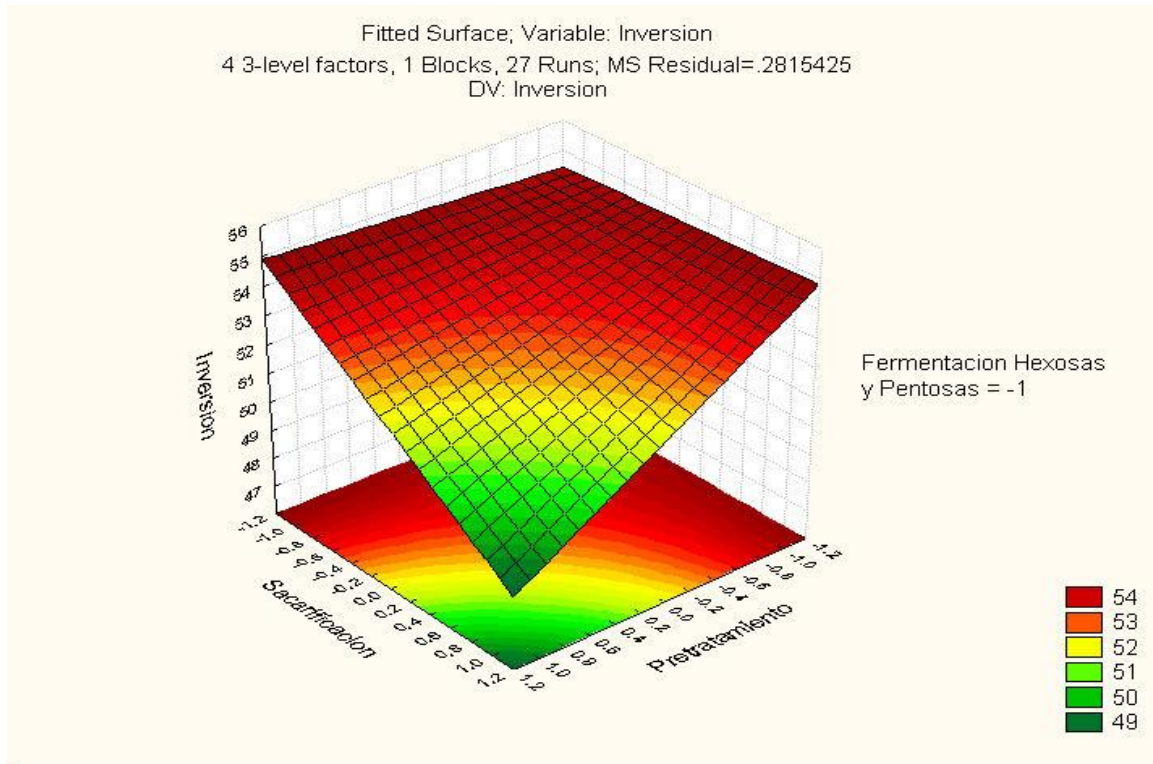


Figura 23. Inversión en la producción de bioetanol manteniendo la eficiencia de la fermentación de hexosas y pentosas al 20% ($\alpha=-1$).

El costo de capital de una planta de bioetanol, con una eficiencia del 20% en pretratamiento y la sacarificación, disminuye de aproximadamente \$54.5 a 53.8 MMUSD en cuanto se mejora la eficiencia de la fermentación de los azúcares en la planta de producción de bioetanol (Figura 24). Aquí es importante mencionar que el pretratamiento y sacarificación del bagazo de caña son la principal limitante al procesamiento y viabilidad financiera del proyecto.

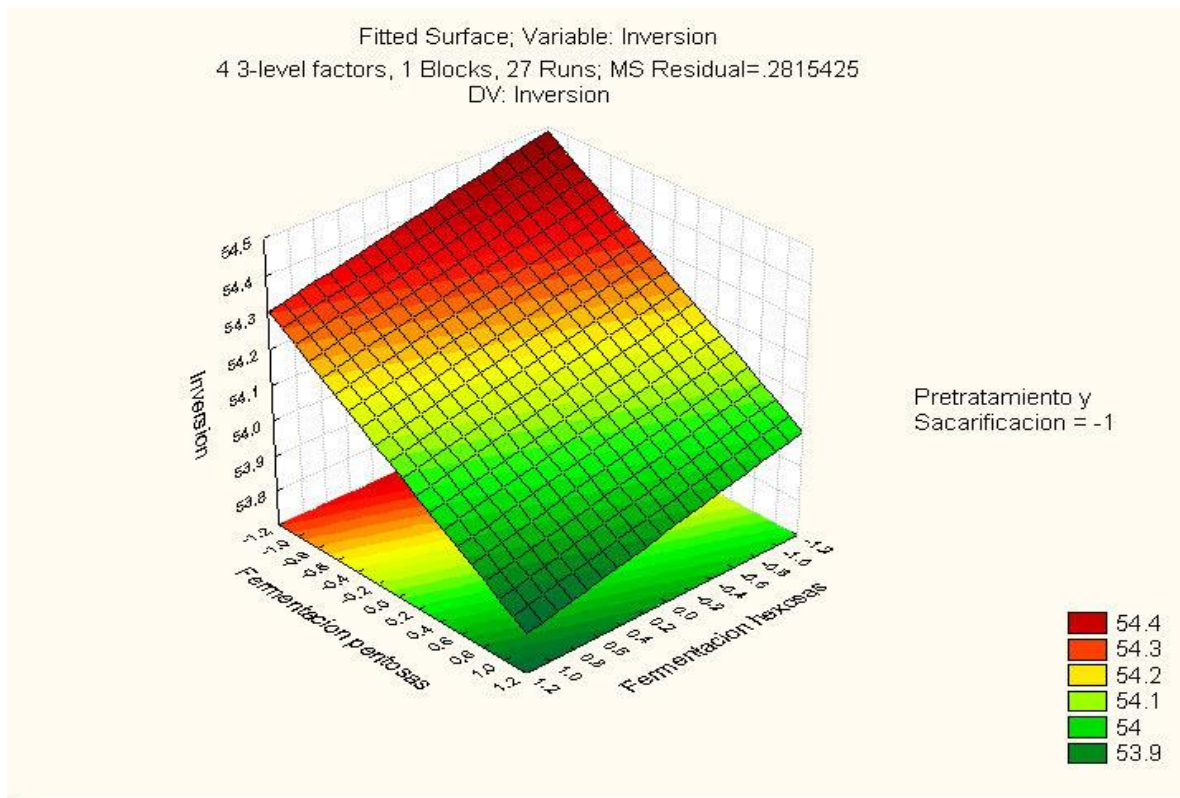


Figura 24. Inversión en la producción de bioetanol manteniendo el pretratamiento y la sacarificación al 20% ($x=-1$)

3.3.2 Eficiencia de los factores experimentales al 60% ($x=0$) de eficiencia sobre las variables de respuesta

3.3.2.1 Costo de producción

En base al análisis de superficie de respuesta tenemos que cuando llevamos a cabo la producción de etanol tomando en cuenta la fermentación de los azúcares al 60%, el costo de producción del etanol se ve incrementado a 3.3 USD\$/L para una baja eficiencia del pretratamiento y sacarificación (Figura 25). Por otro lado, se aprecia que la sacarificación requiere de una eficiencia mínima del 60% para reducir el costo de producción por debajo de 1 USD/L. En tanto que el pretratamiento no es un factor que afecte de manera significativa el costo en este caso, por lo que podría manejarse al 20% ($x=-1$).

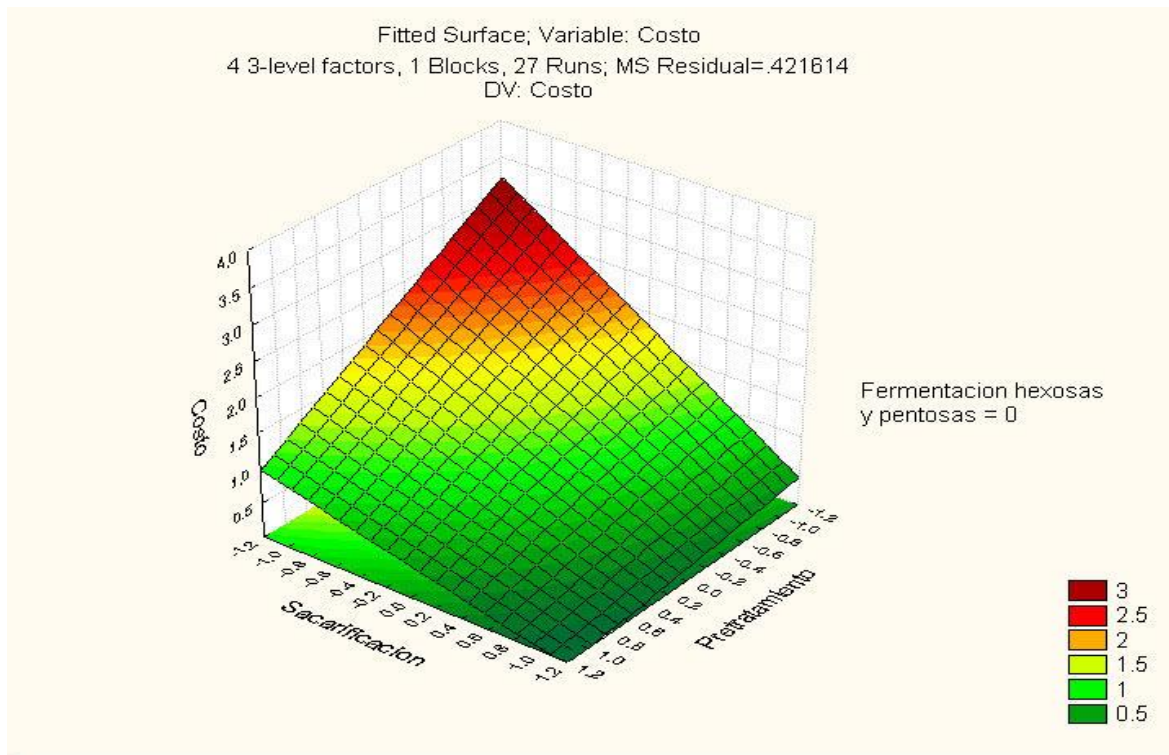


Figura 25. Costo de producción de bioetanol manteniendo la eficiencia de la fermentación de hexosas y pentosas al 60% ($x=0$).

En cuanto se fijaron los valores de la eficiencia de los factores de pretratamiento y sacarificación al 60%, el costo de etanol se calculó en 3 USD\$/L para una eficiencia de fermentación menor al 20% (Figura 26). Nuevamente la fermentación de los monosacáridos se vuelve el factor que influye de manera importante en la economía del proceso de obtención de etanol. Sin embargo, el costo es poco sensible a sí se realiza de manera exclusiva la fermentación de las hexosas o de las pentosas. En este caso, es claro que se podría optar por la fermentación de las hexosas en tanto se desarrolla o perfecciona la tecnología de fermentación de pentosas.

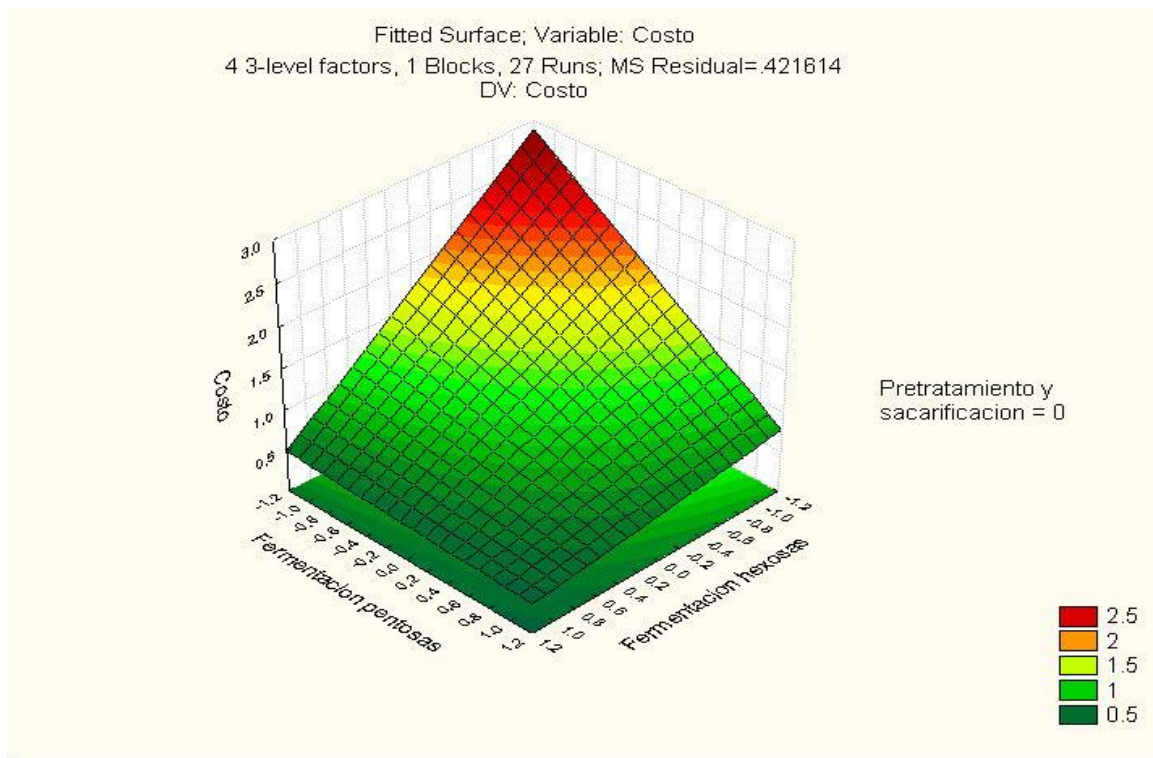


Figura 26. Costo de producción de bioetanol manteniendo la eficiencia del pretratamiento y la sacarificación al 60% ($x=0$)

3.3.2.2 Rendimiento de bioetanol

En base al análisis de superficie de respuesta con un nivel de fermentación de hexosas y pentosas al 60% ($X=0$), el rendimiento de bioetanol se eleva de manera significativa de 0.02 a 0.22 $\text{kg}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{bagazo}}$ con el incremento en la sacarificación y le pretratamiento del bagazo de caña (Figura 27). Asimismo, el rendimiento de bioetanol aumentó de 0.02 a 0.14 $\text{kg}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{bagazo}}$ cuando se fijó el valor de la eficiencia del pretratamiento y de la sacarificación al 60% ($x=0$) (Figura 28). En este caso es importante señalar que el incremento de la fermentación de las pentosas tiene una mayor efecto sobre el rendimiento en etanol en comparación con el efecto de la fermentación de las hexosas.

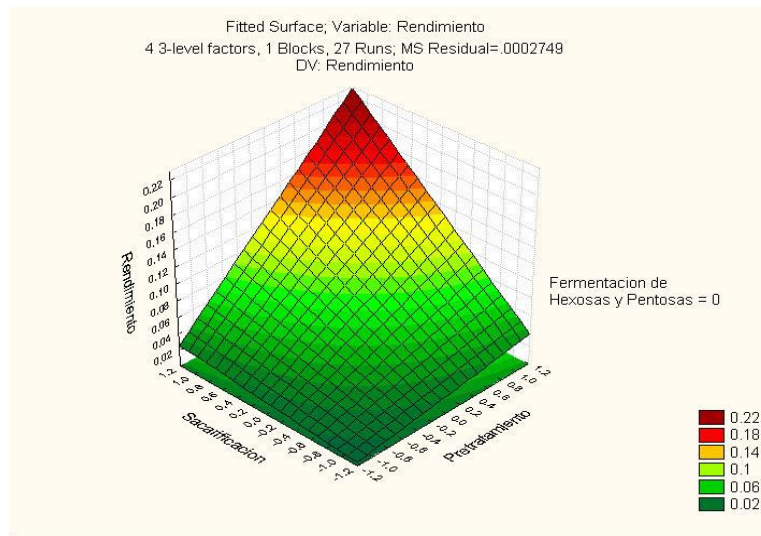


Figura 27. Rendimiento en la producción de bioetanol manteniendo la eficiencia de la fermentación de hexosas y pentosas al 60% (x=0).

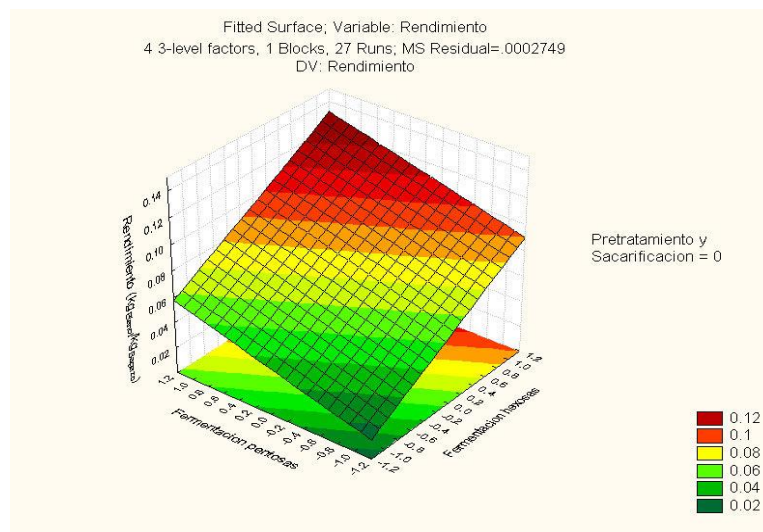


Figura 28. Rendimiento en la producción de bioetanol manteniendo la eficiencia del pretratamiento y la sacarificación al 60% (x=0).

3.3.2.3 *Inversión de capital*

La inversión de capital en una planta de bioetanol, para una eficiencia en el pretratamiento-sacarificación y fermentación de hexosas y pentosas del 60 % ($X=0$), mantiene el mismo comportamiento ya descrito anteriormente (Figura 29 y 30). El mayor efecto sobre la inversión lo produce el cambio de eficiencia en el pretratamiento y sacarificación del bagazo de caña, por lo que éstos factores se vuelven críticos para desarrollar tecnología que permita la separación de los componentes celulósicos y hemicelulósicos de la lignina presente en el bagazo de caña, así como de una eficiente hidrólisis de los carbohidratos a monosacáridos fermentables. Además, la fermentación de las hexosas tiene el mayor efecto sobre la disminución de la inversión de capital debido al mayor contenido de celulosa (46.6%) en el bagazo de caña en comparación con el de hemicelulosa (25.2%) rica en pentosas. Esto se atribuye a que la hemicelulosa presente ha sido ya hidrolizada en su totalidad así como al incremento paulatino de la sacarificación de la celulosa.

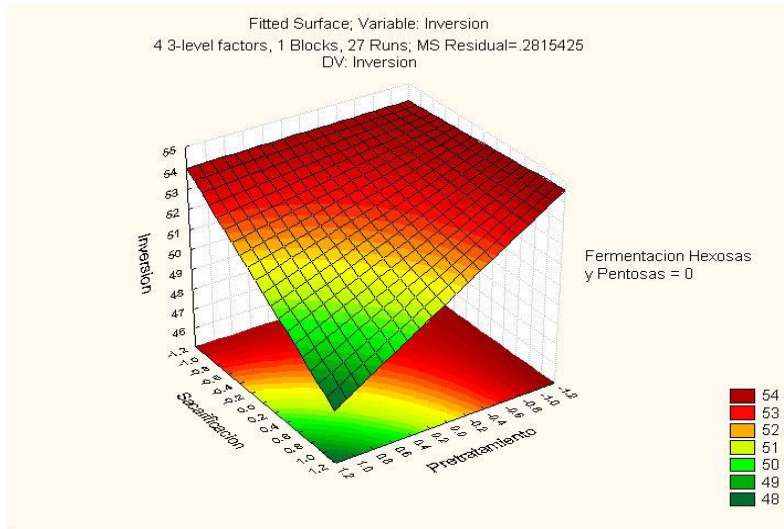


Figura 29. Inversión en la producción de bioetanol manteniendo la fermentación de hexosas y pentosas al 60% ($x=0$).

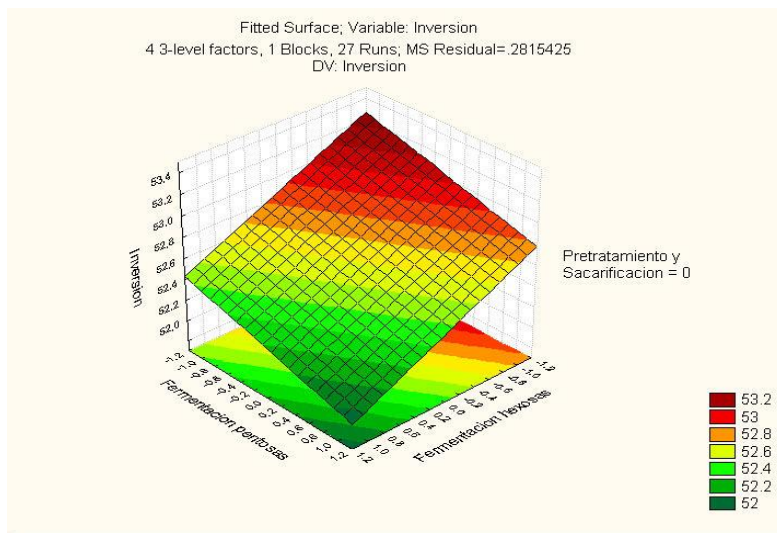


Figura 30. Inversión en la producción de bioetanol manteniendo el pretratamiento y la sacarificación al 60% ($x=0$).

3.3.3 Eficiencia de los factores experimentales al 100% ($x=1$) de eficiencia sobre las variables de respuesta

3.3.3.1 Costo de producción

Cuando se eleva la eficiencia de los valores experimentales al 100% para la fermentación de hexosas y pentosas, el análisis de superficie de respuesta indica para este caso que el costo en la producción de etanol se ve reducido a casi 1.6 USD\$/L en comparación con los casos anteriores (Figura 31). Esto sugiere que una baja eficiencia del pretratamiento y la sacarificación al 20% permite generar suficientes monosacáridos disponibles que serán fermentados en su totalidad provocando con esto una disminución substancial en el costo de producción de etanol. El incremento de la eficiencia de estos factores u operaciones no mejora de manera significativa la economía del proceso, sin embargo, es importante mencionar que el incremento de la eficiencia del pretratamiento y sacarificación permitirá aumentar, como se discutirá más adelante, el rendimiento en etanol a partir del bagazo de caña.

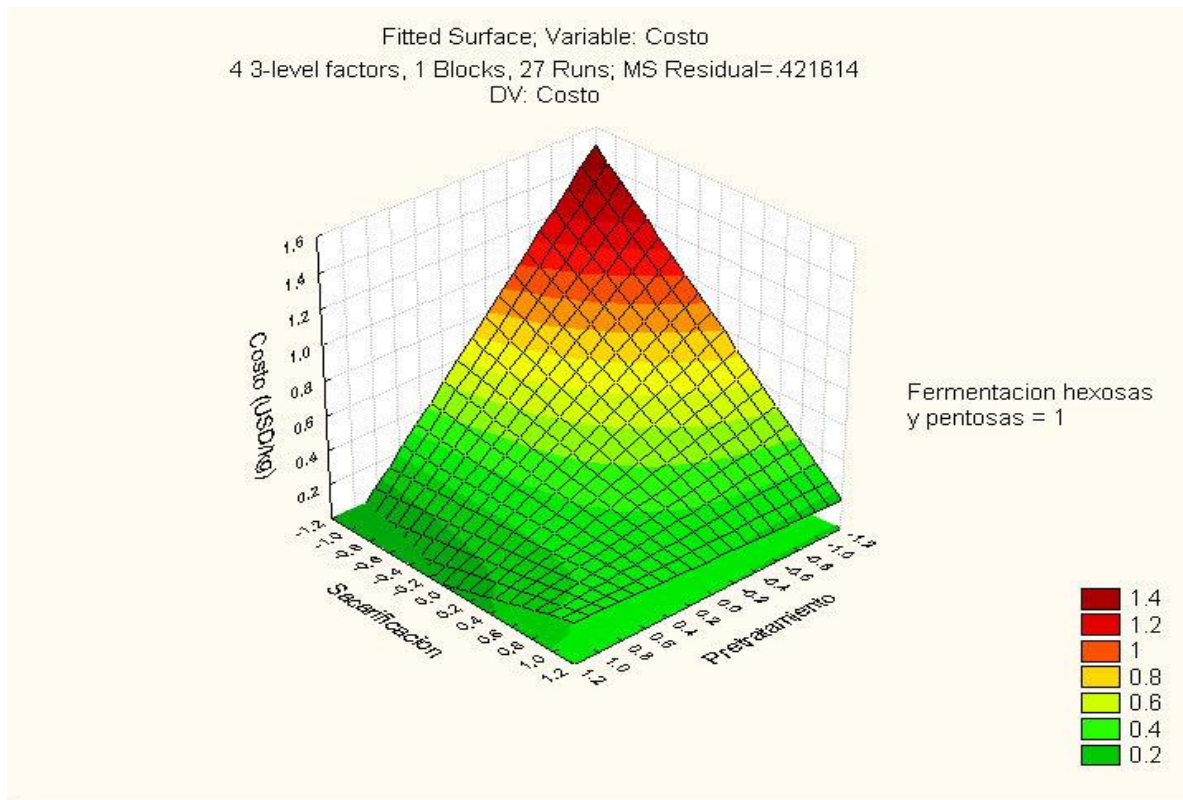


Figura 31. Costo de producción de bioetanol manteniendo la eficiencia de fermentación de hexosas y pentosas al 100% (x=1)

Si el pretratamiento y sacarificación del bagazo de caña se realiza al 100% de eficiencia, el análisis de superficie de respuesta muestra que el costo de la producción de etanol disminuye de manera importante (Figura 32). El costo de producción disminuye por debajo de 1 USD\$/L debido a que se logró volver disponibles a la celulosa y hemicelulosa a la hidrólisis de manera que se generó un jarabe rico en hexosas y pentosas susceptibles de ser fermentadas a etanol. Así, una fermentación superior al 60% permite disminuir el costo de producción del etanol por debajo de 0.3 USD /L.

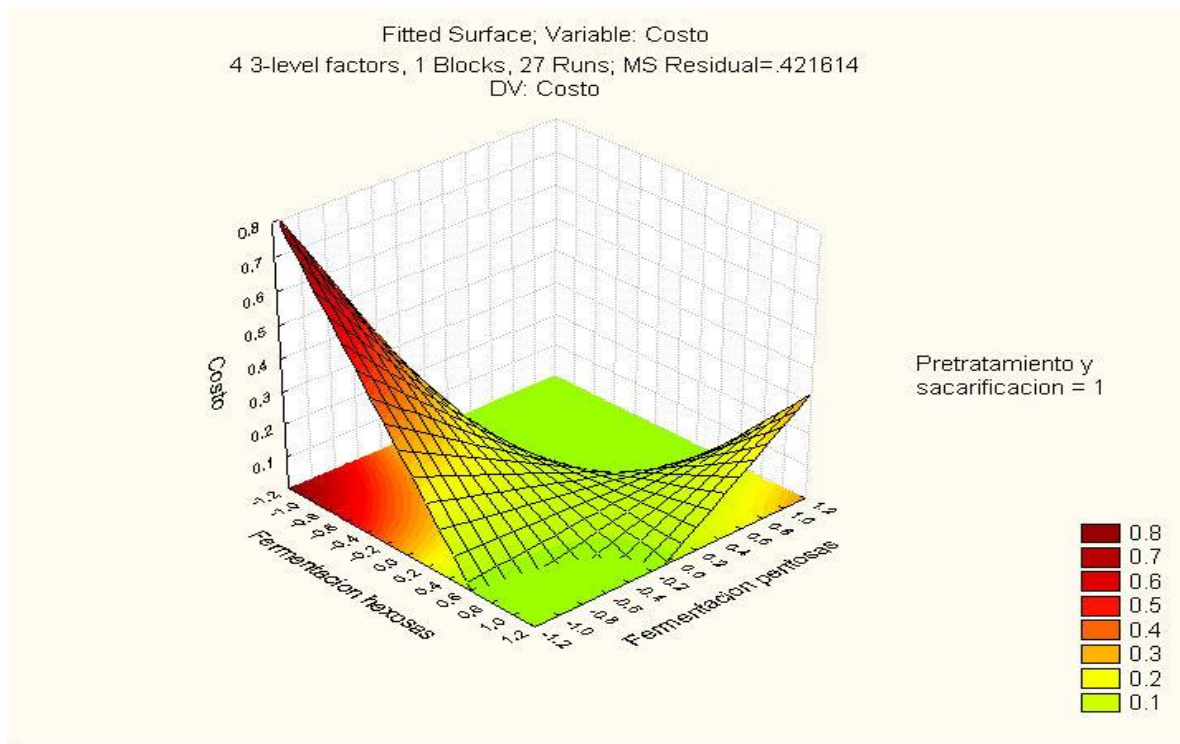


Figura 32. Costo de producción del bioetanol manteniendo la eficiencia del pretratamiento y la sacarificación al 100% (x=1)

3.3.3.2 Rendimiento de producción de bioetanol

Como podemos observar en base al análisis de superficie de respuesta en las Figuras 33 y 34, al mantener al 100% la eficiencia del pretratamiento, sacarificación y fermentación de hexosas y pentosas, el rendimiento de bioetanol aumenta de 0.05 a 0.299 $\text{kg}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{bagazo}}$. Si consideramos que el rendimiento teórico es de 0.37 $\text{kg}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{bagazo}}$ de acuerdo al cálculo realizado con el simulador del Departamento de Energía de los EE.UU ¹, podemos decir que tenemos una conversión de 80.8 % del material lignocelulósico presente en el bagazo de caña a bioetanol. La diferencia encontrada en los valores calculados en el simulador del DOE y del presente trabajo se debe principalmente al contenido de polímeros C6 (celulosa) y C5 (hemicelulosa).

¹ http://www1.eere.energy.gov/biomass/ethanol_yield_calculator.html

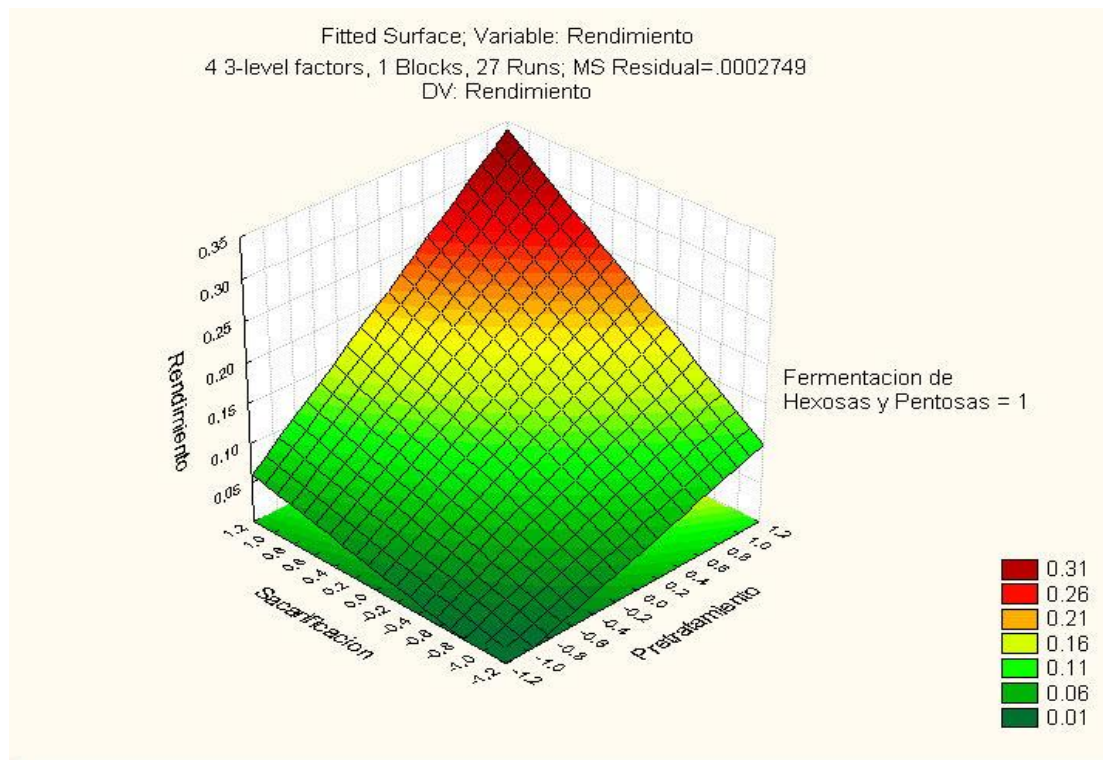


Figura 33. Rendimiento en la producción de bioetanol manteniendo la fermentación de hexosas y pentosas al 100% (x=1).

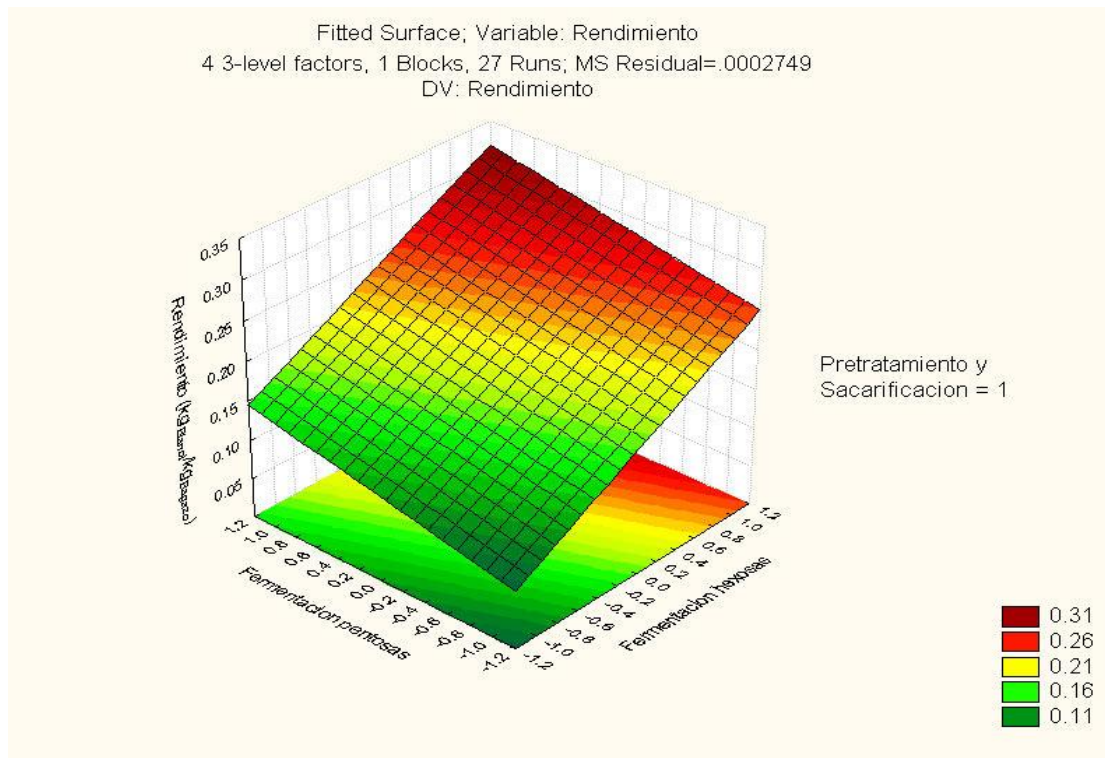


Figura 34. Rendimiento en la producción de bioetanol manteniendo el pretratamiento y la sacarificación al 100% ($x=1$).

3.3.3.3 Inversión de capital

En base al análisis de superficie de respuesta tenemos que a pesar de que la inversión en la producción de etanol no varía mucho en cuestiones numéricas como en los casos anteriores, si podemos ver que el aumento de la eficiencia de todos los factores bajo estudio al 100% resulta en la disminución de la inversión de capital (Figura 35 y 36). Se corrobora así mismo los resultados obtenidos en la sección anterior en donde la fermentación de las hexosas tiene el mayor efecto sobre la disminución de la inversión de capital debido al mayor contenido de celulosa (46.6%) rico en hexosas en comparación con el de hemicelulosa (25.2%) presente en el bagazo de caña. Así, la hemicelulosa

presente ha sido ya hidrolizada en su totalidad y el incremento paulatino de la sacarificación de la celulosa permite una mayor producción de bioetanol y un mejor aprovechamiento de la infraestructura de la planta de producción.

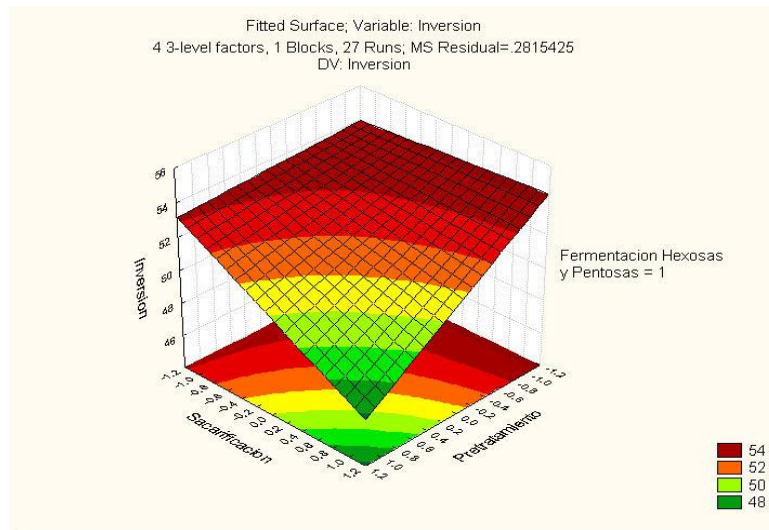


Figura 35. Inversión en la producción de bioetanol manteniendo la eficiencia de la fermentación de hexosas y pentosas al 100% ($x=1$).

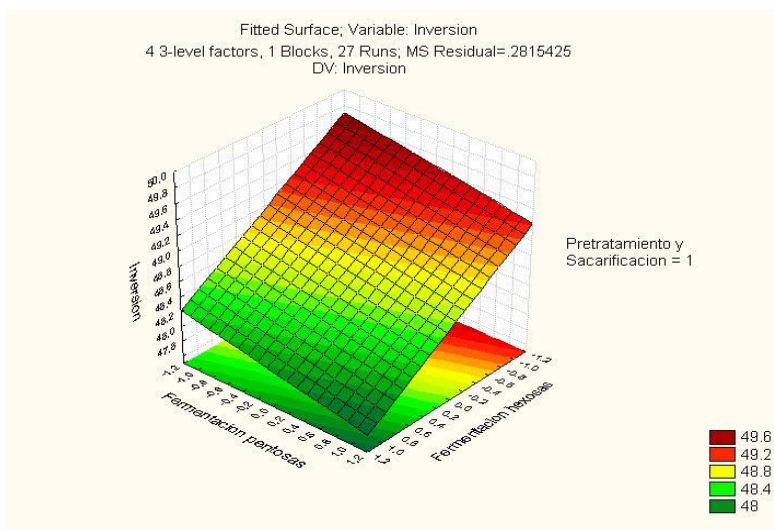


Figura 36. Inversión en la producción de bioetanol manteniendo la eficiencia del pretratamiento y la sacarificación al 100% ($x=1$).

3.4 Escenario de uso de bioetanol en México

En este escenario se plantea la eliminación del empleo de éteres derivados del petróleo en la formulación de gasolinas, manteniéndose la exigencia de la oxigenación de gasolinas en la Zona Metropolitana al nivel de 2% en peso, empleando etanol como componente oxigenante. Los oxigenantes empleados actualmente por PEMEX-Refinación en la formulación de gasolina son el MTBE y el TAME.

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

- En las gasolinas oxigenadas se asumió un contenido de oxígeno de 2%, a pesar de la especificación de que se podía oxigenar hasta el 2.7%², como una manera de considerar la necesaria flexibilidad operativa en las refinerías.
- Para alcanzar un contenido de oxígeno de 2% en peso de gasolina, se requiere la mezcla con 11% de MTBE, ó 12% de ETBE, ó 5.7% de etanol en volumen.

Es importante hacer notar que el mayor contenido de oxígeno en la molécula de etanol permite utilizar una menor cantidad y agregarlo a las gasolinas como agente oxigenante en comparación con el MTBE o TAME. Esto es importante para considerar la capacidad necesaria que deberá existir en México para

² NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, 2006

afrontar el reto de oxigenar las gasolinas con etanol producido en el país. Sin embargo, lo anterior significa que se requiere de un volumen mayor de nafta para consolidar la mezcla (pool) de gasolina que PEMEX distribuye en el país. Un resumen de las ventas de gasolina y las correspondientes fracciones de MTBE observadas en 2005, según su calidad y presencia oxigenante está presentado en la Tabla 5. 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% de oxígeno en peso), aunque la presencia de ese oxigenante pueda variar siempre que se mantenga en contenido de oxígeno hasta 2.7% de oxígeno en peso, para la fracción de gasolinas especificadas de acuerdo con la legislación mexicana.

Tabla 5. Consumo de gasolina en México en 2005.

MBD: miles de barriles diarios; 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 Magna	3 zonas metropolitanas	163.7	18.0
PEMEX Magna	Resto del país	395.9	0.0
Total		671.5	30.0

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 6).

Tabla 6. Escenario de introducción de etanol combustible en México para el año 2005.

Fuente SENER-BID-GTZ, 2007

Escenario	Demanda de etanol (mil m³/año)	Ahorro de divisas por la reducción de la importación de gasolina y MTBE (mil USD)
Substitución total de los éteres por etanol a 5.7% en 44% de la gasolina (2% de oxígeno)	911.7	410,265

En base al análisis estadístico de la superficie de respuesta tenemos que la producción de etanol a partir de bagazo de caña está determinada por cuatro operaciones unitarias que son el Pretratamiento (Ozonólisis), la Sacarificación y la Fermentación de hexosas y de pentosas.

Tomando en cuenta el valor al 100% de eficiencia en el proceso, los valores óptimos de las variables de respuesta calculados con los valores de los coeficientes de regresión utilizando el programa de cómputo STATISTICA V. 6.0 (ANEXO 1) son:

Rendimiento de etanol (kg _{EtOH} /kg _{bagazo})	0.2994
Costo de producción del Etanol (USD/L)	0.2121
Inversión de capital (MMUSD)	47.89

Se obtuvo entonces un 80.8% de eficacia del rendimiento de bioetanol calculado en este trabajo (0.2994 kg_{EtOH}/kg_{bagazo}) con el obtenido utilizando el simulador del DOE (0.3705 kg_{EtOH}/kg_{bagazo}). La diferencia se debe principalmente al contenido de polímeros C5 y C6 que contiene la materia vegetal. Por otro lado, se obtuvo un costo de producción del bioetanol de 0.2121 USD/L, valor menor al recomendado por la iniciativa de Energía Avanzada (BFI) de los EE.UU. para ser considerado como una tecnología competitiva. Finalmente, la inversión de capital de 47.89 MMUSD corresponde para una planta de producción de bioetanol con una capacidad de procesamiento anual de 469.6 mil toneladas de bagazo de caña y que corresponde al 5.8% de la biomasa disponible en el país.

Si la producción anual de caña de azúcar en México es de 50,892,600 toneladas y tenemos que ésta tiene el 16% de fibra, entonces la producción potencial de bagazo en México es de 8,142,816 toneladas, considerando que el total de dicha producción se usara para la producción de etanol, entonces:

$$(8,142,816e^3 \text{ kg}_{\text{biomasa}}/\text{año})(0.2994 \text{ kg}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{biomasa}})$$

= 2,438 millones kg_{EtOH} /año.

$(2,438 \times 10^6 \text{ kg}_{\text{EtOH}}/\text{año})(1\text{L}/0.789\text{kg})(1\text{m}^3/1000\text{L})$

= $3,147.0 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{año}$.

La producción potencial de etanol a partir del bagazo de caña de azúcar es de $3,147.0 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{año}$ y que equivale a 3.45 veces aproximadamente la cantidad de etanol que se requiere al año para sustituir a los anteriores oxigenantes.

4. CONCLUSIONES

- Se construyó un esquema de proceso de la producción de bioetanol a partir de bagazo de caña utilizando el programa de cómputo Superpro Designer.
- La utilización de un diseño de experimentos para la simulación de procesos a través de la definición de factores y respuestas experimentales nos permitió predecir el comportamiento de una planta de producción de bioetanol a partir de bagazo de caña.
- Los resultados experimentales muestran que para llevar a cabo de manera factible técnica y económicamente la producción de bioetanol a partir del bagazo de caña de azúcar es necesario realizar el pretratamiento (ozonólisis) y sacarificación de la biomasa así como una fermentación eficiente de las hexosas y pentosas resultantes.
- En cuanto al escenario propuesto, podemos concluir que la producción de bioetanol a partir de bagazo de caña para sustituir a los oxigenantes de la gasolina es factible económicamente en cuanto se resuelvan los problemas técnicos y científicos en el pretratamiento y sacarificación del bagazo de caña. Así mismo, la fermentación de hexosas y principalmente la de pentosas deberá ser resuelta.

- Por otra parte, el volumen de bioetanol obtenido del bagazo de caña de azúcar simulado con el software SuperPro Designer nos indica que se obtiene tres veces el volumen requerido en el escenario propuesto de oxigenar las gasolinas del Valle de México, Guadalajara y Monterrey.

5. REFERENCIAS

- Meade, George P., Chen, James C.P. Cane Sugar Handbook: a manual for cane sugar manufacturers and their chemists. 10ª edición. John Wiley & Sons, EE.UU, 1977. págs. v-947.
- Valdéz Barrón Emilia, et al., Caña de azúcar: Factores del cultivo-cosecha. Universidad Autónoma de Chapingo, 1ª edición, Edo. De Méx., Pág. 9-58, 1996.
- Burton, D.J., Routh, J.L., Química Orgánica y Bioquímica. McGraw-Hill, México D.F. Pág. 219-224, 1997.
- Voet D. Bioquímica. Ediciones Omega. Barcelona 1992. pp 459-470.
- Montgomery, et al, Diseño y Análisis de Experimentos. Gpo. Editorial Iberoamerica, México D.F. Pág. 467-500, 1991.
- Biofuels Joint Roadmap, June 2006, Office of Science and Office of Energy Efficiency and Renewable Energy U.S. Department of Energy. Pág 1-184
- Aburto J., Producción de Bioetanol a partir de residuos lignocelulosicos. Informe de publicación interna. IMP, Diciembre 2006.
- Yen Sun, Jiayang Cheng, Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production. ELSEVIER, 2001. Pág 1-9
- From 1st - 2nd Generation Biofuels Technologies, IEA Bioenergy, 2008.
- Montoya, R. Maria Isabel; Quintero Julián Andrés; Sánchez, T., Oscar Julián; Cardona, A., Carlos, Ariel, Evaluación Económica del Proceso de

Obtención de Alcohol Carburante a partir de Caña de Azúcar y Maíz, Septiembre 2005.

- Manuel G. Cerpa, Producción de Etanol Anhidro como Aditivo para la Gasolina a partir de Caña de Azúcar, Universidad de Valladolid. 2005.
- Ing. Manuel Enríquez Poy, Producción de Etanol Anhidro en Ingenios Azucareros, México, 2005.
- Dr. Erenio González Suárez, Proyección de Ciencia e Innovación en la Ingeniería Química con vista en las Producciones de Biocombustibles, México, 2006.
- Serra A, et al. Recuperación del Etanol producido por fermentación a partir de Biomasa. Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos. Volumen 27 No. 3, 1987.
- Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación, Ley de Desarrollo Sustentables de la Caña de azúcar, México, Agosto 2005.
- Comisión Nacional para el Ahorro de Energía, Eficiencia Energética y Costos Económicos de la Producción de Biocombustibles, Mayo, 2007.
- Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos. Diario Oficial, pp. 75-80, Febrero 2008.
- SENER-BID-GTZ, Estudio sobre los potenciales y viabilidad del etanol y el biodiesel derivados de biomasa como combustible para el transporte en México, pp. 72-26.
- Wyman C. E. Etanol production from lignocellylosic biomasa: everview, 1996. Wyman, C. E. 1-18. Bristol, Taylor and Francis. Handbook on bioethanol: production and utilization. Pp 1-18.

- “Biomass. Multi-year Program Plan”. Department of Energy, USA, pp 192.
- Ballesteros P.M. Biocarburantes de Segunda Generación. Jornadas Técnicas. Madrid, 15-23.
- NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental, 2006
- TELLOWS P. [Tecnología](#) del Procesado de los Alimentos, [Principios](#) y Prácticas. Editorial Acribia, S.A. [España](#) 1980.
- CHEN C.P. James. [Manual](#) de Caña, Editorial Limusa 1978.

Portales consultados

- FAO <http://www.fao.org/>
- INEGI <http://www.inegi.gob.mx/>
- SAGARPA <http://www.sagarpa.gob.mx/>
- Unión Nacional de Cañeros A.C. <http://www.caneros.org.mx/>
- European Union of Ethanol Producers <http://www.uepa.be>
- <http://www.genomicsgtl.energy.gov>
- <http://www.oit.doe.gov/agriculture>
- <http://www.intelligen.com>
- <http://www.abengoabioenergy.com/research/index.cfm?page=9&lang=2>
- <http://www.madrimasd.org>
- http://www1.eere.energy.gov/biomass/ethanol_yield_calculator.html

ANEXO I. Coeficientes de regresión para las variables de respuesta

Predicted Value; Var.:Costo; R-sqr=.8286; Adj:.73785 (datos- 4 3-level factors, 1 Blocks, 27 Runs; MS Residual=.421614 DV: Costo			
Factor	Regressn Coeff.	Value	Coeff. * Value
Constant	1.131363		
(1)Pretratamiento(L)	-0.566928	1.000000	-0.56693
(2)Sacarificacion(L)	-0.796978	1.000000	-0.79698
(3)Fermen hexosas(L)	-0.583506	1.000000	-0.58351
(4)Fermen pentosas(L)	-0.470639	1.000000	-0.47064
1L by 2L	0.310844	1.000000	0.31084
1L by 3L	0.226531	1.000000	0.22653
2L by 3L	0.312319	1.000000	0.31232
2L by 4L	0.301819	1.000000	0.30182
3L by 4L	0.347231	1.000000	0.34723
Predicted			0.21206
-95.% Conf.			-0.82382
+95.% Conf.			1.24793
-95.% Pred.			-1.50544
+95.% Pred.			1.92955

TABLA 1. Coeficientes de regresión para la variable de respuesta “Costo de producción (USD/L)” de bioetanol y valor óptimo predicho por el modelo matemático.

Predicted Value; Var.:Inversion; R-sqr=.94295; Adj:.92584 (dat 4 3-level factors, 1 Blocks, 27 Runs; MS Residual=.2815425 DV: Inversion			
Factor	Regressn Coeff.	Value	Coeff. * Value
Constant	52.60541		
(1)Pretratamiento(L)	-1.47694	1.000000	-1.47694
(2)Sacarificacion(L)	-1.24022	1.000000	-1.24022
(3)Fermen hexosas(L)	-0.34889	1.000000	-0.34889
(4)Fermen pentosas(L)	-0.20422	1.000000	-0.20422
1L by 2L	-1.17256	1.000000	-1.17256
1L by 3L	-0.27156	1.000000	-0.27156
Predicted			47.89100
-95.% Conf.			47.20490
+95.% Conf.			48.57711
-95.% Pred.			46.58878
+95.% Pred.			49.19323

**TABLA 2. Coeficientes de regresión para la variable de respuesta
“Inversión de capital (MMUSD)” de la planta de bioetanol y valor óptimo
predicho por el modelo matemático.**

Predicted Value; Var.:Rendimiento; R-sqr=.96404; Adj:.94806 (4 3-level factors, 1 Blocks, 27 Runs; MS Residual=.0002749
 DV: Rendimiento

Factor	Regressn Coeff.	Value	Coeff. * Value			
Constant	0.073600					
(1)Pretratamiento(L)	0.049078	1.000000	0.049078			
(2)Sacarificacion(L)	0.044611	1.000000	0.044611			
(3)Fermen hexosas(L)	0.031344	1.000000	0.031344			
(4)Fermen pentosas(L)	0.017722	1.000000	0.017722			
1L by 2L	0.029738	1.000000	0.029738			
1L by 3L	0.020875	1.000000	0.020875			
1L by 4L	0.011825	1.000000	0.011825			
2L by 3L	0.020613	1.000000	0.020613			
Predicted			0.299406			
-95.% Conf.			0.274547			
+95.% Conf.			0.324264			
-95.% Pred.			0.256611			
+95.% Pred.			0.342200			

TABLA 3. Coeficientes de regresión para la variable de respuesta

“Rendimiento de bioetanol ($\text{kg}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{bagazo}}$)” y valor óptimo predicho por el modelo matemático.

ANEXO II. Nomenclatura

ETBE Éter Etil-terbutílico, por sus siglas en inglés.

MTBE Éter metil-terbutílico, por sus siglas en inglés.

TAME Éter teramil-metílico, por sus siglas en inglés.

MMUSD Miles de millones de dólares de los Estados Unidos.

USD Dólares de los Estados Unidos.

**ANEXO III. Artículo de investigación publicado en la revista
Tecnología, Ciencia y Educación; IMIQ, 2008.**

Evaluación técnico-económica de la producción de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos

Technical and economical evaluation of bioethanol production from lignocelulosic residues

Jorge Aburto*, Tabata Martínez¹, Florentino Murrieta

Coordinación de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Procesos y Reactores, Instituto Mexicano del Petróleo, 07730 Ciudad de México, México. Correo-e: jaburto@imp.mx, ¹ Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 70-159, 04510 México DF, Mexico

RESUMEN

El bioetanol es uno de los principales biocombustibles, en estado puro o bien en mezclas con gasolina, para uso en vehículos automotores en países como Brasil y los Estados Unidos de América (EEUU) donde la producción en 2007 alcanza 19,000 y 24,600 MML/año a partir de caña de azúcar y maíz, respectivamente. Sin embargo, la utilización de dichas materias primas compromete y encarece la producción de alimentos para consumo humano y animal y presentan un balance energético ($\text{energía}_{\text{bioetanol}}/\text{energía}_{\text{fósil}}$) poco atractivo. Una alternativa tecnológica que permite superar esos problemas es la utilización de residuos lignocelulósicos como el bagazo de caña de azúcar obtenido en la refinación del azúcar como alternativa en la producción de bioetanol carburante en México. Se construyó una simulación del proceso completo de producción de bioetanol mediante la utilización del software comercial Superpro Designer y que considera únicamente las operaciones unitarias corriente arriba (*upstream*) de la fermentación de los azúcares para fines de una evaluación técnico-económica. Tal consideración se basa en que el análisis del estado del arte de la tecnología indica que los principales cuellos de botella técnicos y económicos se sitúan en el pretratamiento de la materia lignocelulósica, la sacarificación y la fermentación de las hexosas y pentosas presentes en el bagazo de caña de azúcar. Mediante el tratamiento de los resultados del simulador a diferentes niveles de conversión y utilizando un diseño de superficie de respuesta, el presente trabajo permitió identificar las limitaciones técnicas de la tecnología así como de los parámetros económicos del procesamiento de bagazo de caña de azúcar. Finalmente, los resultados obtenidos se interpretaron

tomando como base el escenario de sustitución total de los agentes oxigenantes usados en las gasolinas en México.

ABSTRACT

Bioethanol is one of the main biofuels used in vehicles in pure state or blended with gasoline in countries as Brazil and the USA, where the production in 2007 reached 19,000 and 24,600 MML/year from cane sugar and corn, respectively. Nevertheless, the use of such materials contrains the production of food and feed, presents a poor energy balance ($\text{energy}_{\text{ethanol}}/\text{energy}_{\text{fossil}}$), etc. A technological alternative that overcomes such problems is the utilization of lignocelulosic residues as the cane sugar bagasse obtained from the sugar refination process as the alternative raw material for bioethanol production in Mexico. In this work was built the complete process simulation using the commercial Superpro Designer software that considers only the upstream units for the technical and economical evaluation. Such consideration is based on a state-of-the-art analysis of the technology indicating that technical and economical bottlenecks include the material pretreatment, the saccharification and fermentation of hexoses and pentoses present in the cane sugar bagasse. The process simulation was carried out at different conversion levels and through a statistical analysis of surface responses, we identified the technical constraints as well as the economical parameters for the processing of cane sugar bagasse. Finally, the best results were analyzed in terms on a scenario of complete substitution of oxygenates in the gasoline distributed in Mexico.

Palabras clave: Evaluación técnico-económica, simulación de procesos, bioetanol, residuos lignocelulósicos

Keywords: Technical and economical evaluation, process simulation, bioethanol, lignocellulosic compounds

* Autor a quien debe enviarse la correspondencia
(Recibido: Enero 10, 2008, Aceptado: Mayo 25, 2008)

INTRODUCCIÓN

Los biocombustibles se identifican con aquellos obtenidos a partir de biomasa mediante su procesamiento químico, térmico o biotecnológico. Entre ellos se pueden mencionar el biodiesel, bioetanol, biogás y biohidrógeno. Los biocombustibles se utilizan principalmente como fuente de energía de vehículos a motor y producción de electricidad. Se obtienen a partir de materias primas de origen agrícola, ganadero y desechos orgánicos, los cuales pueden ser sustitutos de forma parcial o total de los combustibles de origen fósil, en algunos casos, sin necesidad de modificar los motores o el diseño de los vehículos.

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 sus destilados. En el año 2008 se aprobó la ley de bioenergéticos que fomenta la utilización de bioetanol en el pool de gasolina nacional con el fin de disminuir el uso de agentes oxigenantes como el éter metilterbutílico (MTBE, por sus siglas en inglés), que ha resultado dañino para el ecosistema, así como de reducir la importación de gasolina procedente de EEUU. El bioetanol se obtiene de manera convencional hoy en día a partir de dos fuentes principales de materia prima: el maíz y la caña de azúcar, siendo los EEUU y Brasil los principales productores en el 2007 con 19,000 y 24,600 MML de etanol por año, de acuerdo a datos de la Asociación de Combustibles Renovables (RFA, 2007).

En México, la producción de bioetanol a partir de los insumos mencionados compromete la autosuficiencia alimentaria del país debido al importante consumo humano del maíz. Por otro lado, el uso de los azúcares de la caña de azúcar como materia prima no permitiría producir el bioetanol necesario para el volumen de gasolina que se consume.

El presente trabajo presenta los avances en la evaluación técnico-económica de la producción biotecnológica de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos, en particular del bagazo de caña, por tratarse de uno de los cultivos extensivos de mayor producción en México. Se identificaron las operaciones unitarias limitantes del proceso así como el potencial de producción de bioetanol. Además, se realizó un análisis de sensibilidad de varios parámetros del proceso sobre el costo de producción del bioetanol, rendimiento e inversión de capital de una planta industrial basada en el aprovechamiento de bagazo de caña de azúcar.

METODOLOGÍA

Investigación del estado del arte de la producción de bioetanol

En esta primera parte del estudio se investigó el estado del arte para la producción de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos así como datos base para la simulación del proceso: Composición de la materia prima, producción, distribución y precio de la caña de azúcar en México.

Simulación del proceso de la producción de bioetanol

El proceso de producción de bioetanol se construyó mediante la utilización del Superpro Designer V.7. En el mismo se incluyeron las operaciones unitarias necesarias para la producción de bioetanol, pero solamente aquellas corriente arriba (*upstream*) de la fermentación de azúcares fueron estudiadas: el pretratamiento de la materia lignocelulósica mediante ozonólisis, la sacarificación y la fermentación de hexosas y pentosas. Las variables experimentales que se usaron en la elaboración del proceso fueron la ozonólisis a una temperatura de 298.15 K y se simularon dos reacciones: la eliminación de lignina al 100% y la hidrólisis de la hemicelulosa (15%).

La sacarificación, en donde la temperatura fue de 298.15 K y se realizan cuatro reacciones: la hidrólisis de celulosa (20-100%), hemicelulosa (20-100%), sacarosa y pectina. Estas últimas dos siempre se llevaron a cabo al 100%. Y, por último, la fermentación de hexosas (glucosa y fructosa) y pentosas (xilosa) que se llevó a cabo a una temperatura de 305.12 K. Las operaciones corriente abajo (*downstream*) de la fermentación se mantuvieron constantes ya que se consideró que son procesos convencionales que impactarían en menor medida la producción de bioetanol en su conjunto. Estas operaciones son la destilación del etanol y la recuperación de los sólidos generados en el proceso (biomasa y residuo lignocelulósico).

El diseño de experimentos da las variables experimentales y después el software hace un balance de materia y energía en donde determina el costo, la inversión y el rendimiento del bioetanol.

Análisis de sensibilidad

El análisis de sensibilidad de las operaciones unitarias antes mencionadas se realizó mediante un diseño de experimentos por el método de superficie de respuesta, que es un conjunto de técnicas matemáticas y

estadísticas útiles para modelar y analizar problemas en los cuales una respuesta de interés es influida por varias variables y donde el objetivo es optimizar esa respuesta. El diseño que se utilizó para esta investigación es el de Box-Behnken donde se generan puntos seleccionando cuatro variables y perturbando en forma completa sus tres niveles (Montgomery, 2005). Esta estrategia se repite para todos los corridas de valores posibles. En este diseño de experimentos (Box-Behnken) se parte de 4 variables experimentales con tres respuestas y, así, para este caso se tienen $4^3=64$ experimentos. Sin embargo, sólo se realizaron 27 experimentos debido a que se optó por un diseño 4^{3-1} que contempla además 3 estimaciones en el centro del dominio experimental y 8 estimaciones suplementarias en los vértices del cubo del diseño de experimentos. El diseño de experimentos permite simular en el proceso diferentes condiciones de operación (porcentajes) para estimar el rendimiento de cada una de las operaciones unitarias seleccionadas. Al finalizar, la superficie de respuesta permite conocer la sensibilidad de cada variable y su impacto en el costo de producción del bioetanol.

Escenario para el uso de etanol como carburante en México

Con base en la revisión bibliográfica, el diseño de experimentos y la simulación del proceso se utilizó el escenario de sustitución completa de los agentes oxigenantes utilizados por PEMEX en el total de la gasolina distribuida en México.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estado del arte y simulación del proceso de producción de bioetanol

Considerando que las operaciones *upstream* de la fermentación alcohólica son las críticas en la producción de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos (Figura 1), solamente se mencionan éstas:

Biomasa lignocelulósica: Es la primera parte del proceso de obtención de etanol y se refiere a la materia prima. El bagazo de caña de azúcar está compuesto en aproximadamente un 45% de material lignocelulósico, (46.6% de celulosa, 25.2% de hemicelulosa y 20.7% de lignina), un 50% de humedad, de un 2 a 3% de sólidos insolubles y de 2 a 3% de sólidos solubles (Valdez-Barrón, 1996).

Pretratamiento: El propósito del pretratamiento es incrementar la porosidad del material lignocelulósico

removiendo a la lignina y hemicelulosa de la celulosa y de esta manera transformar los polisacáridos en monosacáridos fermentables, así como evitar la degradación o pérdida de carbohidratos. También se busca evitar la formación de productos inhibitorios para los microorganismos encargados de la fermentación como es el hidroximetil furfural (HMF) y con ellos hacerlo de manera efectiva y al menor costo posible. Existen diversos tipos de pretratamientos para la producción de bioetanol, como son: el pretratamiento físico, el pretratamiento fisicoquímico, el pretratamiento químico y el pretratamiento biológico.

Fermentación: En esta etapa se lleva a cabo la conversión de los azúcares fermentables a etanol y dióxido de carbono por medio de microorganismos. Si sólo se utiliza *Saccharomyces cerevisiae*, que es la levadura más común, sólo fermentaría a la glucosa y se debe recordar que también se tienen productos hidrolizados de hemicelulosa que están compuestos no sólo por glucosa, sino también principalmente de xilosa. Cabe mencionar que la hidrólisis enzimática y la fermentación pueden llevarse a cabo simultáneamente (sacarificación-fermentación).

Diseño de experimentos: Superficie de respuesta basada en Box-Behnken

La base del diseño está conformada por 4 factores experimentales (ozonólisis, sacarificación, fermentación de hexosas y pentosas) a tres niveles (20, 60 y 100%) y 3 respuestas (rendimiento de bioetanol, costo de producción e inversión). Para ello, se utilizó un diseño Box-Behnken 4^{3-1} para el ajuste de las superficies de respuesta que, como ya se mencionó, resultó en 27 corridas experimentales. Los niveles para cada una de las operaciones unitarias (factores experimentales) consideradas críticas en la producción de bioetanol a partir de bagazo de caña se alimentaron a la simulación de manera que se obtuvieron 27 variantes del proceso y los resultados se muestran en la Tabla 1. A partir de estos datos, se realizó el análisis de la superficie de respuesta por medio del software Statistica V. 6.

En primer lugar, se analizó la variable de respuesta "costo de producción de bioetanol" en función del pretratamiento (ozonólisis) y la sacarificación (Figura 2). Una baja eficiencia de la ozonólisis (<60%) no permite hidrolizar a la lignina, los polifenoles son los causantes de la adhesión entre las fibras vegetales, de manera que la estructura del material lignocelulósico se mantiene y, por tanto, se reduce la accesibilidad del catalizador de hidrólisis a la celulosa y la hemicelulosa.

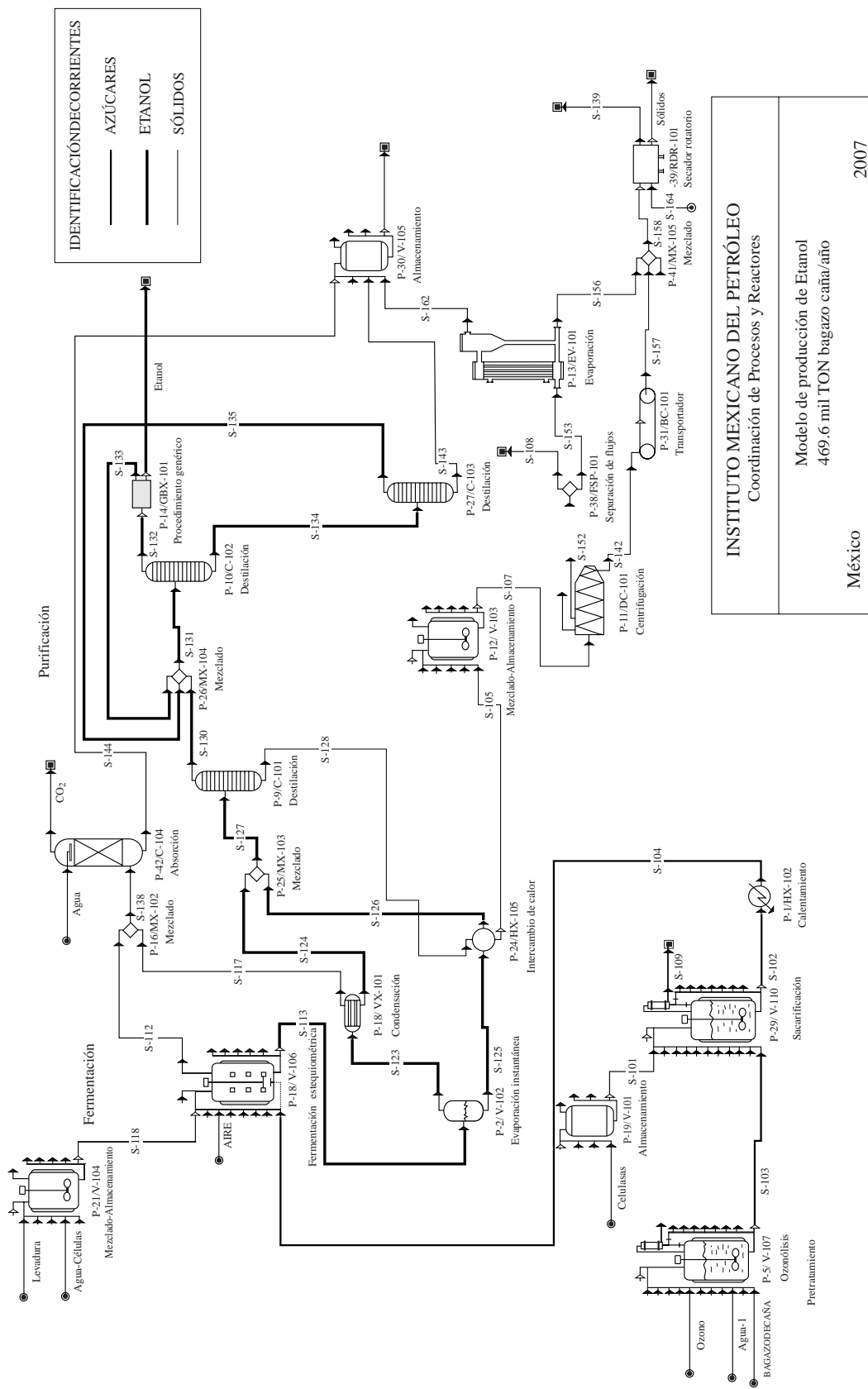


Figura 1. Esquema del proceso de producción de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos: Caso bagazo de caña de azúcar

Por otro lado, la eficiencia de la sacarificación influye de mayor manera al costo de producción. En efecto, la estructura cristalina de la celulosa en un arreglo en fibras disminuye el acceso del catalizador de sacarificación e incrementa el costo de producción. Se observa que en el caso de que la ozonólisis como la hidrólisis del bagazo de caña se realizara en un nivel de 60%, el costo del bioetanol se situaría por debajo de 0.5 USD/kg.

En cuanto a la inversión de capital necesaria para la planta de bioetanol, se observa que la respuesta mínima se obtiene para una ozonólisis y una sacarificación del 100% (Figura 3). En este caso, la fermentación de hexosas y pentosas se mantuvo constante a 60%. Podemos ahora decir que tanto la ozonólisis como la sacarificación son operaciones determinantes en el procesamiento del bagazo de caña de azúcar. Lo anterior se explica por el volumen de azúcares fermentables que son producidos en la operaciones mencionadas y que impactan de manera importante el tamaño de los equipos subsecuentes y por tanto la inversión de capital.

Por último, se analizó la respuesta correspondiente al rendimiento de bioetanol ($\text{kg}_{\text{Etanol}}/\text{kg}_{\text{biomasa}}$) en función de la ozonólisis y sacarificación (Figura 4). Se observa que el incremento del rendimiento en bioetanol depende de la eficiencia en la ozonólisis y la sacarificación con una fermentación tanto de hexosas como de pentosas al 60%. Para aumentar aun más el rendimiento en bioetanol es necesario por supuesto incrementar la fermentaciones de los azúcares, tanto de hexosas como pentosas.

Se puede observar con los resultados que la operación limitante en el proceso de producción de bioetanol es el pretratamiento del material lignocelulósico. La desagregación de las fibras como de la estructura cristalina de la celulosa condiciona la capacidad de generar azúcares fermentables en la sacarificación.

Posteriormente, la fermentación de los azúcares a etanol dependerá del contenido de hexosas y pentosas presentes y que provienen principalmente de la celulosa y la hemicelulosa, respectivamente. En este punto es importante considerar que las levaduras industriales sólo fermentan a bioetanol a las hexosas, por lo que será necesario considerar el uso de organismos genéticamente modificados que puedan también convertir las pentosas a etanol.

Escenario para el uso de etanol como carburante en México

En este escenario se plantea la eliminación del empleo de éteres derivados del petróleo en la formulación de

Tabla 1

Resultados del diseño de experimentos para la producción de bioetanol a partir de bagazo de caña en función de 4 factores experimentales: a) Pretratamiento, b) sacarificación, c) fermentación de hexosas, d) fermentación de pentosas; y 3 variables de respuesta (rendimiento de bioetanol, costo de producción e inversión)

Factores experimentales				Variables de Respuesta		
a)	b)	c)	d)	costo EtOH (USD\$/kg)	Rendimiento ($\text{kg}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{biomasa}}$)	Inversión (MMUSD\$)
1	1	1	-1	0.2045	0.2382	48.264
-1	1	-1	-1	1.9180	0.0129	53.936
-1	-1	-1	1	2.7512	0.0087	54.052
1	-1	-1	-1	2.9753	0.0159	53.617
1	-1	1	1	0.6241	0.0794	52.651
-1	1	1	1	0.4079	0.0649	53.639
-1	-1	1	-1	2.3658	0.0103	54.043
0	0	0	0	0.6826	0.0556	53.452
1	1	-1	1	0.3211	0.1518	48.760
1	1	-1	-1	0.7480	0.0649	49.850
1	-1	-1	1	1.1286	0.0437	53.479
1	-1	-1	-1	6.3153	0.0032	54.095
-1	1	-1	1	0.8598	0.0303	53.843
1	-1	1	-1	0.9570	0.0517	53.433
-1	1	1	-1	0.5540	0.0476	53.753
1	1	1	1	0.1490	0.03249	47.141
0	0	0	0	0.6260	0.0556	53.452
-1	-1	1	1	1.5924	0.0159	54.033
0	0	0	1	0.4223	0.0899	52.639
1	0	0	0	0.4095	0.1213	52.160
0	0	-1	-0	0.9104	0.0414	53.530
0	1	0	0	0.3250	0.1169	52.338
-1	0	0	0	1.0661	0.0243	53.931
0	0	1	0	0.3653	0.1041	52.561
0	0	0	0	0.6260	0.0556	53.452
0	0	0	-1	0.6826	0.0556	53.452
0	-1	0	0	1.3046	0.0286	53.754

gasolinas, manteniéndose la exigencia de oxigenación de gasolinas en la Zona Metropolitana al nivel de 2% en masa, empleando etanol como componente oxigenante. Los agentes oxigenantes empleados actualmente por PEMEX-refinación en la formulación de gasolina son el éter metil-terbutílico (MTBE, por sus siglas en inglés), éter etil-terbutílico (ETBE, por sus siglas en inglés) y el éter teramil-metilico (TAME, por sus siglas en inglés).

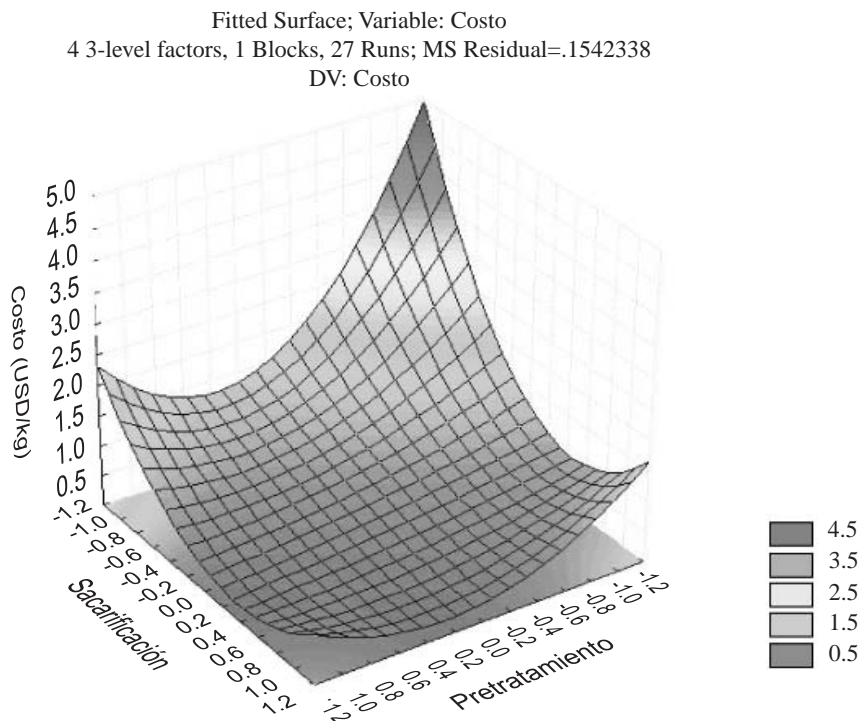


Figura 2. Costo de producción de bioetanol (USD/kg) en función del pretratamiento (ozonólisis) y la sacarificación. La fermentación de hexosas y pentosas se mantuvo constante en un 60% de eficiencia

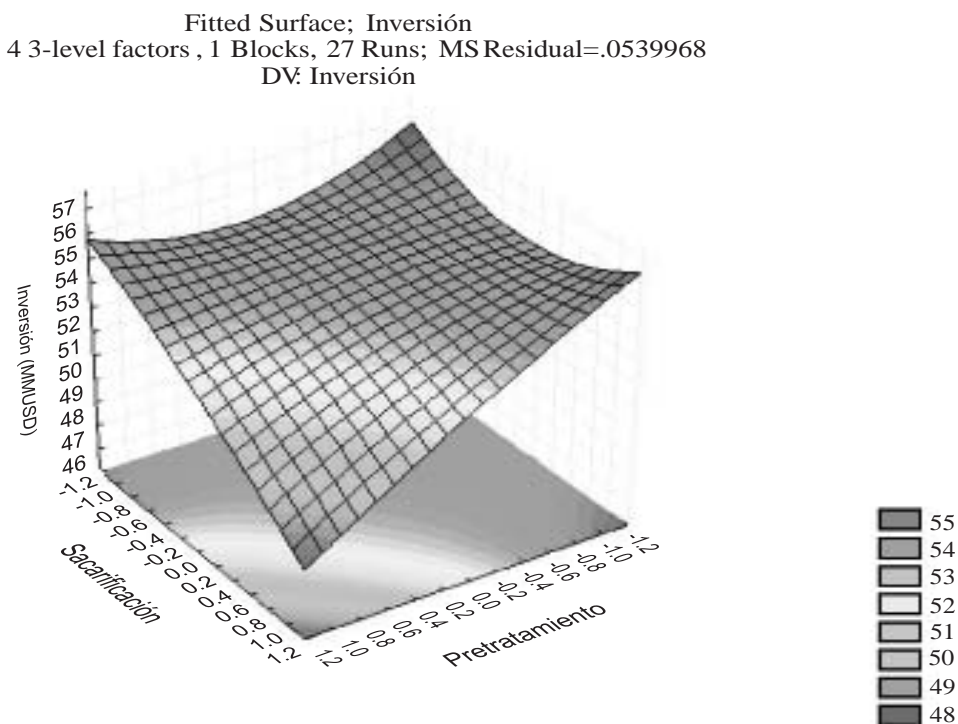


Figura 3. Variación de la inversión de capital (MMUSD) del proceso de producción de bioetanol a partir de bagazo de caña de azúcar en función del pretratamiento (ozonólisis) y sacarificación. La fermentación de hexosas y pentosas se mantuvo constante en un 60% de eficiencia

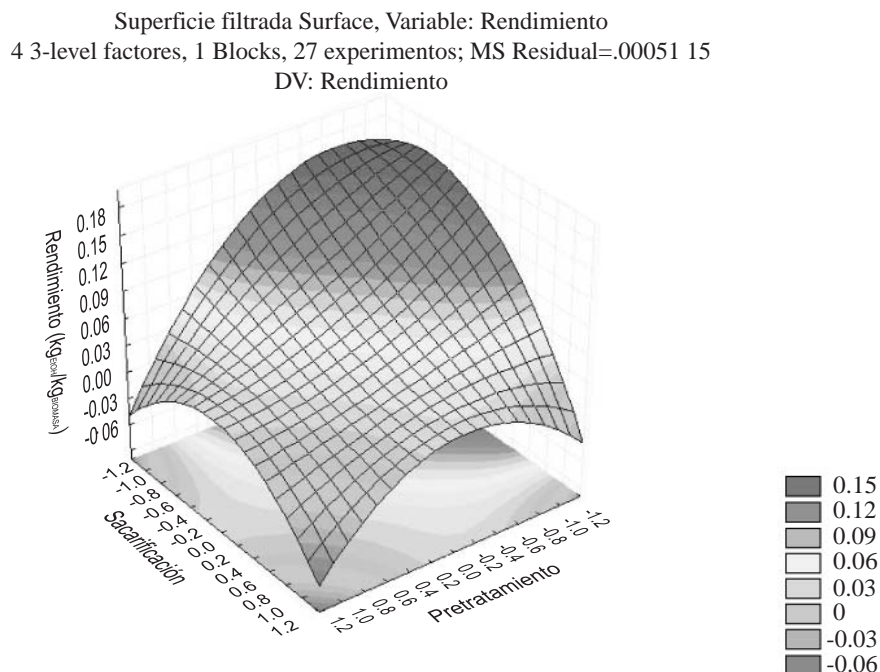


Figura 4. Variación de rendimiento de bioetanol (kg_{Etanol}/kg_{biomasa}) a partir de bagazo de caña de azúcar en función del pretratamiento (ozonólisis) y sacarificación. La fermentación de hexosas y pentosas se mantuvo constante en un 60% de eficiencia

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

En las gasolinas oxigenadas se supuso un contenido de oxígeno de 2%, a pesar de la especificación de que se podía oxigenar hasta el 2.7% (PEMEX, 2007; SEMARNAT, 2006), como una manera de considerar la necesaria flexibilidad operativa en las refinerías. Para alcanzar un contenido de oxígeno de 2% en masa de gasolina, se requiere de una mezcla con 11% de MTBE o 12% 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 oxigenante se presenta en la Tabla 2. Las ventas de gasolina corresponden a los datos informados por la empresa productora y suministradora del mercado (SENER, 2007), el volumen demandado de MTBE fue estimado para una fracción de 11% en volumen (2% de oxígeno en masa), aunque la presencia de ese agente oxigenante pueda variar siempre que se mantenga en contenido de oxígeno hasta 2.7% de oxígeno en masa, para la fracción de gasolinas especificadas de acuerdo con la legislación mexicana.

Tabla 2
 Consumo de gasolina en México en 2005 (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 Magna	3 zonas metropolitanas	163.7	18.0
PEMEX Magna	Resto del país	395.9	0.0
Total		671.5	30.0

De esta forma, se supone que toda la gasolina oxigenada en 2005, 275.6 MBD, deba contener 5.7% de etanol para alcanzar el 2% de oxígeno en masa, resultando en demanda anual de 911.7 miles m³ (Tabla 3).

Tabla3
 Escenario de introducción de bioetanol combustible en México para el año 2005 (SENER-BID-GTZ, 2007)

Escenario	Demanda de etanol (mil m ³ /año)	Ahorro de divisas por la reducción de la importación de gasolina y MTBE (mil USD)
Substitución total de los éteres por etanol a 5.7% en 44% de la gasolina (2% de oxígeno)	911.7	410,265

Con base en el análisis estadístico de superficie de respuesta se obtuvo un valor óptimo para las variables de respuesta (Tabla 4). Debe mencionarse que dicho óptimo es solamente válido dentro del dominio experimental y que el proceso puede aún mejorarse.

Tabla 4.
Valores óptimos de las variables de respuesta obtenidos mediante análisis de superficie de respuesta

Rendimiento	0.3053 kg de etanol/kg bagazo
Costo del etanol	0.5879 USD/L
Inversión	47.29 Millones USD

Si la producción anual en México de caña de azúcar es de 50,892,600 toneladas y ésta contiene el 16% de fibra, entonces la producción potencial de bagazo en México es de 8,142,816 toneladas, considerando que el total de dicha producción se usara para la producción de bioetanol:

$$(8,142,816 \text{ e}^3 \text{ kg}_{\text{biomasa}}/\text{año}) (0.3053 \text{ kg}_{\text{Etanol}}/\text{kg}_{\text{biomasa}}) = 2,486 \text{ millones kg}_{\text{Etanol}}/\text{año}.$$

$$(2,486 \text{ e}^6 \text{ kg}_{\text{Etanol}}/\text{año})(1 \text{ L}/0.789 \text{ kg})(1 \text{ m}^3/1000\text{L}) = 3,150.8 \text{ e}^3 \text{ m}^3/\text{año}.$$

La producción potencial de bioetanol a partir del bagazo de caña de azúcar es de 3,150.8 e³ m³/año y que equivale a 3.46 veces la cantidad requerida de oxígeno (911.7 mil m³/año) para la sustitución total de éteres de alquilo.

CONCLUSIONES

La simulación de bioprocesos y el análisis de sensibilidad por diseño de experimentos es una herramienta poderosa para la toma de decisiones tecnológicas, de investigación, de inversión y de políticas públicas.

Los resultados experimentales muestran que para llevar a cabo la producción de bioetanol a partir del bagazo de caña de azúcar es necesario hacer un pretratamiento (ozonólisis), la sacarificación y la fermentación de hexosas y pentosas. La ozonólisis debe mantenerse a un nivel de 100% que permita la hidrólisis de la lignina y la liberación de la celulosa y hemicelulosa para poder llevar a cabo la sacarificación y después la fermentación. Por otra parte, es necesario llevar a cabo

una sacarificación del 100% y la fermentación de hexosas y pentosas al 100% para disminuir la inversión de capital y el costo de etanol. Por su parte, el rendimiento de bioetanol se incrementa en estas condiciones.

En cuanto al escenario propuesto, la producción de bioetanol a partir de bagazo de caña para substituir a los oxigenantes de la gasolina tiene un potencial significativo y que permitiría dejar de importar los oxigenantes pero también exportar los excedentes de bioetanol.

NOMENCLATURA

ETBE	Éter etiliterbutílico, por sus siglas en inglés
L	Litro
MBD	Miles de barriles por día
MML	Miles de millones de litros
MMUSD	Miles de millones de dólares de los Estados Unidos
MTBE	éter metiliterbutílico, por sus siglas en inglés
TAME	éter teramil-metilico, por sus siglas en inglés
USD	Dólares de los EEUU

RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen al IMP por el financiamiento a través de los proyectos D.00448 y D.00463. Tabata Martínez realizó su tesis de licenciatura con la presente investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- Montgomery, D.C. 2005. *Design and analysis of experiments*. Ed. John Wiley & Sons, pp. 405-458, Nueva York, EEUU.
- Pemex. 2008. **Presentación**. Uso de etanol como oxígeno de gasolina. Dirección electrónica (redes internacionales): <http://www.pemex.com/files/content/etanol.pdf>.
- RFA. 2008. 2007 World fuel ethanol production. Renewables Fuels Association. Dirección electrónica (redes internacionales): <http://www.ethanolrfa.org/industry/statistics/#E>.
- SEMARNAT. 2006. Norma Oficial Mexicana *NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005*. Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. Diario Oficial de la Federación. México D.F. México.
- Sener-Bid-Gtz. 2007. *Potenciales y viabilidad del uso de bioetanol y biodiesel para el transporte en México*. SENER, Secretaría de Energía, México. BID, Banco Interamericano de Desarrollo. GTZ, Sociedad Alemana para la Cooperación Técnica (Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit), pp. 1-600, México, D.F., México.
- Valdez-Barrón, E. 1996. *Caña de azúcar: Factores del cultivo-cosecha*. Ed. Universidad Autónoma de Chapingo, pp. 9-58, 1ª edición. Edo. de México, México.