

**PROPUESTA DE UNA ESTRATEGIA DE IMPLEMENTACIÓN PARA LA  
PRODUCCIÓN DE BIOETANOL PARTIENDO DE CASCARILLA DE ARROZ EN  
COLOMBIA**

**JUAN NICOLÁS MUÑOZ CAMPOS**

**CHRISTOPHER ALEXANDER VILLAMIZAR VARGAS**

**Proyecto integral para optar por el título de  
INGENIERO QUÍMICO**

**Director**

**JUAN CAMILO CELY GARZÓN**

**Ingeniero Químico**

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS**

**PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**BOGOTÁ D.C**

**2021**

**NOTA DE ACEPTACIÓN**

---

---

---

---

---

---

---

---

Juan Camilo Cely Garzón  
Director

---

Juan Sandoval  
Jurado

---

Orlando Castiblanco  
Jurado

Bogotá D.C. Julio de 2021.

## **DIRECTIVOS DE LA UNIVERSIDAD**

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

**Dr. MARIO POSADA GARCÍA-PEÑA**

Consejero Institucional

**Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA**

Vicerrectora Académica y de Investigaciones

**Dra. ALEXANDRA MEJÍA GUZMÁN**

Vicerrector Administrativo y Financiero

**Dr. RICARDO ALFÓNSO PEÑARANDA CASTRO**

Secretario General

**Dr. JOSÉ LUIS MACIAS RODRIGUEZ**

Decano General de la Facultad de Ingeniería

**Ing. JULIO CESAR FUENTES ARISMENDI**

Director Programa de Ingeniería Química

**Ing. NUBIA LILIANA BECERRA OSPINA**

## DEDICATORIA

*Quiero dedicar este trabajo a mi Madre y Padre por su constante apoyo, amor y esfuerzo, por permitirme la formación como profesional, ser mi ejemplo de perseverancia y temple, así como de enseñarme el valor de la excelencia en cada proyecto que realizo para forjarme como una persona de calidad y responsabilidad. A mi Tía por su soporte y cariño a lo largo de estos años. A mi compañero de tesis y amigo Christopher con quien compartimos buenos momentos durante los pregrados y durante el desarrollo de este documento. ¡Por fin se acabó!*

*Juan Nicolás Muñoz Campos.*

*El esfuerzo y el tiempo invertido en este proyecto de grado se lo quiero dedicar a Dios, pues debido a él me encuentro en esta etapa la cual me permite culminar mi segundo pregrado; Además, quiero resaltar a personas realmente significantes en mi vida como Mi padre, el cual me apoyó en todas mis decisiones hasta el momento, mi madre la cual me brindó sus consejos y opiniones, mis hermanos, los cuales me vieron siempre como un triunfador, mi novia, la cual ha sido un soporte incondicional junto a una fuente de inspiración, motivación y amor. Finalmente, a mi compañero y amigo Nicolás, quien me ha ayudado a crecer profesionalmente, me ha enseñado y guiado infinidad de veces durante esta etapa que culmino hoy. Sin ellos no sería el profesional que soy ahora.*

*Christopher Alexander Villamizar Vargas.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A nuestras familias que nos brindaron apoyo y soporte a lo largo de estos años para poder terminar con éxito este programa

Al Ingeniero y Profesor Juan Camilo Cely Garzon, nuestro director, quien nos guio y ayudo a mejorar esta investigación reunión tras reunión, nos brindó su experiencia para entregar un documento adecuadamente estructurado y presentable.

A los profesores de la Universidad de América, quien nos brindó sus conocimientos y experiencias para ser un mejor profesional, así como para entregar trabajos de calidad

A Alexandra Elbakyan, creadora de SciHub, que gracias a ella fue posible culminar este documento con todos sus aspectos necesarios para ser un documento de calidad.

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores

## TABLA DE CONTENIDO

	pág.
RESUMEN	13
INTRODUCCIÓN	15
OBJETIVOS	17
1. PROCESOS PARA LA OBTENCIÓN DE BIOETANOL	18
1.1. Materiales Lignocelulósicos	18
1.2. Celulosa.	20
1.3. Hemicelulosa	21
1.4. Lignina	23
1.5. Bioetanol	24
1.6. Procesos y tecnologías para la obtención de etanol	28
1.6.1. <i>Pretratamiento</i>	31
1.6.2. <i>Tratamiento</i>	47
1.6.3. <i>Fermentación.</i>	51
1.6.4. <i>Separación y deshidratación</i>	61
1.6.5. <i>Aplicaciones de subproductos</i>	73
2. PROCESOS DE OBTENCIÓN DE BIOETANOL PARTIENDO DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES	75
2.1. Pretratamientos físicos	75
2.2. Pretratamientos físico-químicos	77
2.3. Pretratamientos químicos	84
2.4. Hidrólisis ácida	97
2.5. Hidrolisis Enzimática	102
2.6. Fermentación	105
3. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LA CASCARILLA DE ARROZ	107
4. SELECCIÓN DEL PROCESO ADECUADO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOETANOL PARTIENDO DE CASCARILLA DE ARROZ	114
4.1. Resultados obtenidos en la encuesta de profesionales y expertos.	115
4.2. Selección del esquema más adecuado partiendo con cascarilla de arroz como materia prima.	117
4.2.1. <i>Pretratamiento</i>	119

<b>4.2.2. Tratamiento</b>	<b>120</b>
<b>4.2.3. Fermentación</b>	<b>121</b>
<b>4.2.4. Separación y deshidratación</b>	<b>122</b>
<b>4.3. Definición del proceso productivo partiendo de los resultados de las matrices</b>	<b>123</b>
<b>5. FORMULACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE BIOETANOL</b>	<b>125</b>
<b>5.1. Condiciones de operación.</b>	<b>125</b>
<b>5.2. Estimación de precios asociados a los equipos</b>	<b>136</b>
<b>6. CONCLUSIONES</b>	<b>138</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>140</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>161</b>

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
<b>Figura 1.</b> <i>Estructura de celulosa</i>	20
<b>Figura 2.</b> <i>Fibra de celulosa</i>	21
<b>Figura 3.</b> <i>Estructura de hemicelulosa</i>	22
<b>Figura 4.</b> <i>Componentes presentes en la lignina</i>	24
<b>Figura 5.</b> <i>Distribución de plantas de bioetanol en Colombia</i>	27
<b>Figura 6.</b> <i>Esquema de proceso para la obtención de bioetanol</i>	31
<b>Figura 7.</b> <i>Mapa conceptual con los métodos de pretratamiento físico-químico</i>	34
<b>Figura 8.</b> <i>Formación del piruvato</i>	51
<b>Figura 9.</b> <i>Formación del acetaldehído</i>	52
<b>Figura 10.</b> <i>Formación del etanol</i>	52
<b>Figura 11.</b> <i>Reacción global para la producción de bioetanol</i>	53
<b>Figura 12.</b> <i>Esquema tecnológico del proceso de hidrólisis y fermentación separada</i>	54
<b>Figura 13.</b> <i>Diagrama de proceso del proceso de hidrólisis y fermentación separada</i>	54
<b>Figura 14.</b> <i>Esquema tecnológico del proceso de hidrólisis y fermentación simultánea</i>	55
<b>Figura 15.</b> <i>Diagrama del proceso de hidrólisis y fermentación simultánea</i>	56
<b>Figura 16.</b> <i>Saccharomyces Cerevisiae usado en procesos de fermentación</i>	59
<b>Figura 17.</b> <i>Mucor Indicus empleado para procesos de fermentación</i>	60
<b>Figura 18.</b> <i>Rhizopus Oryzae empleado para procesos de fermentación</i>	61
<b>Figura 19.</b> <i>Esquema de destilación extractiva</i>	62
<b>Figura 20.</b> <i>Esquema de destilación azeotrópica</i>	63
<b>Figura 21.</b> <i>Representación del tamiz molecular</i>	65
<b>Figura 22.</b> <i>Esquema del proceso de pervaporación</i>	67
<b>Figura 23.</b> <i>Esquema de sistema híbrido (destilación - pervaporación)</i>	68
<b>Figura 24.</b> <i>Esquema de sistema de destilación al vacío</i>	70
<b>Figura 25.</b> <i>Esquema de operación de Gas Stripping</i>	71
<b>Figura 26.</b> <i>Productos obtenidos de la lignina</i>	74
<b>Figura 27.</b> <i>Análisis químico de la cascarilla de arroz</i>	108
<b>Figura 28.</b> <i>Composición elemental de la cascarilla de arroz de Colombia y el promedio mundial</i>	110

<b>Figura 29.</b> <i>Resultado de la encuesta a profesionales y expertos</i>	116
<b>Figura 30.</b> <i>Esquema general para la obtención de bioetanol con cascarilla de arroz</i>	124
<b>Figura 31.</b> <i>Molino de rodillos marca Taixing</i>	126
<b>Figura 32.</b> <i>Autoclave de capacidad 5000 L</i>	128
<b>Figura 33.</b> <i>Reactor de 5 m<sup>3</sup> marca HG</i>	130
<b>Figura 34.</b> <i>Diagrama de bloques para producción de bioetanol</i>	133

## LISTA DE TABLAS

	pág.
<b>Tabla 1.</b> <i>Composición de algunos materiales lignocelulósicos</i>	19
<b>Tabla 2.</b> <i>Comparación entre el bioetanol de primera y segunda generación</i>	25
<b>Tabla 3.</b> <i>Estudios de caso para la obtención de bioetanol</i>	29
<b>Tabla 4.</b> <i>Resumen de tecnologías para el pretratamiento químico</i>	35
<b>Tabla 5.</b> <i>Tecnologías para el pretratamiento de biomasa lignocelulósica</i>	38
<b>Tabla 6.</b> <i>Tecnologías para el tratamiento de biomasa amilácea</i>	46
<b>Tabla 7.</b> <i>Usos de algunos microorganismos productores de celulasa y hemicelulasa</i>	48
<b>Tabla 8.</b> <i>Tecnologías para hidrólisis de biomasa</i>	49
<b>Tabla 9.</b> <i>Síntesis de ventajas y desventajas asociadas a tecnologías de separación y deshidratación</i>	72
<b>Tabla 10.</b> <i>Algunos estudios en la reducción del tamaño de partícula de biomasa lignocelulósica</i>	76
<b>Tabla 11.</b> <i>Resumen de algunas tendencias en explosión de vapor</i>	79
<b>Tabla 12.</b> <i>Resumen de algunas fuentes de biomasa con el uso de LHW</i>	81
<b>Tabla 13.</b> <i>Resumen de algunas fuentes de biomasa tratadas con explosión de amoníaco</i>	83
<b>Tabla 14.</b> <i>Resumen de algunas fuentes de biomasa tratadas con ácido</i>	85
<b>Tabla 15.</b> <i>Resumen de algunas fuentes de biomasa tratadas con soluciones alcalinas</i>	88
<b>Tabla 16.</b> <i>Resumen de algunas fuentes de biomasa tratadas con líquidos iónicos</i>	90
<b>Tabla 17.</b> <i>Resumen de algunas fuentes de biomasa tratadas con oxidación húmeda</i>	92
<b>Tabla 18.</b> <i>Resumen de algunas fuentes de biomasa tratadas con ozonólisis</i>	94
<b>Tabla 19.</b> <i>Resumen de algunas fuentes de biomasa tratadas con organosolventes</i>	96
<b>Tabla 20.</b> <i>Rendimiento de azúcares obtenidos por hidrólisis con ácido sulfúrico</i>	100
<b>Tabla 21.</b> <i>Comparación de diferentes ácidos para hidrólisis ácida</i>	101
<b>Tabla 22.</b> <i>Rendimiento de etanol después de hidrólisis enzimática y fermentación</i>	105
<b>Tabla 23.</b> <i>Microorganismos usados en procesos de fermentación</i>	106
<b>Tabla 24.</b> <i>Contenido de humedad en la cascarilla de arroz</i>	109
<b>Tabla 25.</b> <i>Análisis próximo de la cascarilla de arroz colombiana y promedio mundial</i>	111

<b>Tabla 26.</b> <i>Determinación del nivel de importancia de cada factor</i>	117
<b>Tabla 27.</b> <i>Características de los puntajes presentes en las matrices</i>	118
<b>Tabla 28.</b> <i>Evaluación de tecnologías para proceso de pretratamiento</i>	120
<b>Tabla 29.</b> <i>Evaluación de tecnologías para proceso de tratamiento</i>	121
<b>Tabla 30.</b> <i>Evaluación de tecnologías para proceso de fermentación</i>	121
<b>Tabla 31.</b> <i>Evaluación de tecnologías para proceso separación y deshidratación</i>	122
<b>Tabla 32.</b> <i>Condiciones de operación del molino de rodillos</i>	127
<b>Tabla 33.</b> <i>Condiciones de operación en pretratamiento con agua caliente líquida</i>	129
<b>Tabla 34.</b> <i>Condiciones de operación en hidrólisis y fermentación simultánea</i>	131
<b>Tabla 35.</b> <i>Condiciones de operación en separación y deshidratación</i>	132
<b>Tabla 36.</b> <i>Balance de masa del proceso productivo</i>	134
<b>Tabla 37.</b> <i>Costos estimados para equipos presentes en el proceso de obtención de bioetanol</i>	137

## LISTA DE SIGLAS Y ABREVIATURAS

**HMF:** Hidroximetilfurfural o 5-(hidroximetil)furfural

**LHW:** Liquid Hot Water o Agua Caliente Líquida

**AFEX:** Ammonia Fiber Expansion

**ARP:** Ammonia Recycled Percolation o Percolación con Amoniaco recirculado

**ORGANOSOLV:** Organosolventes

**SHF:** Separated Hydrolysis and Fermentation o Hidrólisis y fermentación separada

**SSF:** Simultaneous saccharification and fermentation o Sacarificación y fermentación simultánea

**TAPPI:** Technical Information Papers (TIPs) and Useful Methods

**ANSI:** American National Standards Institute

**ASTM:** American Society for Testing and Materials

**PFU:** Plaque-forming unit (Unidad formadora de placas)

## RESUMEN

En este documento se presenta como objetivo principal, la propuesta de un proceso para la obtención de bioetanol a partir de biomasa de cascarilla de arroz. Se hizo una revisión de las diferentes tecnologías existentes para la transformación de esta materia prima en el producto de interés, desde el pretratamiento pasando por el tratamiento y fermentación hasta finalmente la separación y deshidratación. Adicionalmente, fue analizado la composición fisicoquímica de la cascarilla de arroz colombiana y su potencial en la transformación a biocombustibles líquidos o sólidos. Por otro lado, se seleccionaron las tecnologías más adecuadas mediante matrices de decisión ponderadas, cuyo resultado indica que el proceso más adecuado está compuesto por un pretratamiento con agua líquida caliente, seguido por un tratamiento con hidrólisis y fermentación simultánea, para finalmente usar tamices moleculares en la separación y deshidratación del producto. Por último, se realizó una descripción de las condiciones de operación que pueden manejarse en cada de las etapas previamente indicadas, está también acompañado con un balance de masa para la producción de 30 L de bioetanol y aquellos que pueden adquirirse para la puesta en marcha del proceso.

**Palabras Clave:** Bioetanol, cascarilla de arroz, residuos lignocelulósicos, biocombustibles, agua caliente líquida, hidrólisis y fermentación simultánea, tamices moleculares.

## INTRODUCCIÓN

Desde la definición de las metas presentes en los objetivos de desarrollo sostenible, en los cuales Colombia busca crear propuestas enfocadas a solventar los efectos del cambio climático, acceso a energía sostenible y moderna, así como garantizar sistemas de producción sostenible para que una vez cumplidos sus habitantes presenten mayor calidad de vida y acceso a servicios.

Para encaminarse a lograr estos objetivos, varias industrias a nivel mundial han optado por aprovechar parte de sus residuos orgánicos generados para la producción de biocombustibles como el Bioetanol. En Colombia, la producción de Bioetanol para el año 2019 fue de 153 millones de galones, cuyas materias primas base son la caña de azúcar y el maíz, provenientes de seis refinerías (cinco en Valle del Cauca y una en Meta). Es importante resaltar que el uso de estas materias primas en la obtención de biocombustibles puede afectar las necesidades asociadas a la alimentación de la población, incluso con impacto negativo en las hectáreas cultivadas, problemática que será más notorio a largo plazo cuando la producción de biocombustibles sea mayor a la actual.

Actualmente, la tendencia en el desarrollo de biocombustibles no solo se enfoca en la identificación de nuevas materias como residuos agroindustriales, sino que también en el diseño de procesos con menor impacto ambiental. Es así como los residuos obtenidos en el procesamiento del arroz surgen como una materia prima atractiva gracias a su volumen de producción. En Colombia la producción de arroz ha aumentado en los últimos diez años, pasando de 1.923 millones de toneladas de paddy (arroz y cascarilla) producidas en 2010 a 2.965 millones de toneladas en el 2019, incremento que equivale al 55.23% de la producción nacional. Este volumen de producción y por su favorable composición fisicoquímica lleva a que la cascarilla de arroz pueda ser usada como materia prima en la obtención de bioetanol diversificando su uso, pues actualmente la cascarilla es usada en procesos de combustión para operaciones de secado o como componente en la elaboración de concentrado de animales.

Para llevar a cabo una estrategia que permita la obtención de bioetanol a partir de cascarilla de arroz; es necesario establecer primero las diferentes tecnologías en cada etapa del proceso, conociendo los rangos de operación, para posteriormente identificar los factores que influyen en estos procesos de síntesis. Conociendo estos factores y con una matriz de selección, será posible determinar qué tecnología será la más adecuada para cada etapa, considerando desde el pretratamiento, tratamiento, fermentación y destilación. Una vez seleccionadas las tecnologías de cada etapa, se procede con la identificación de los equipos necesarios para llevar a cabo la obtención de bioetanol y así la elaboración de un diagrama de proceso que refleje la secuencia lógica de este.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo General**

Proponer una estrategia de implementación para un proceso de producción de Bioetanol partiendo de cascarilla de arroz en Colombia.

### **Objetivos Específicos**

- Determinar los diferentes procesos de producción de bioetanol partiendo de residuos agroindustriales.
- Identificar las características fisicoquímicas de la cascarilla de arroz asociadas a procesos de producción de bioetanol.
- Seleccionar el proceso de producción de bioetanol para residuos de cascarilla de arroz mediante una matriz incluyendo factores técnicos y ambientales.
- Formular las condiciones de operación para la implementación del proceso de producción de bioetanol para residuos de cascarilla de arroz

## **1. PROCESOS PARA LA OBTENCIÓN DE BIOETANOL**

En los últimos años, el ingeniero químico ha tomado protagonismo en la ejecución de actividades enfocadas en el estudio de combustibles alternativos y de sustentabilidad, desarrollando nuevos procesos para el aprovechamiento de residuos mediante rutas alternas y tecnologías innovadoras en la síntesis de estos. Ante esta necesidad, es imprescindible conocer las técnicas de producción actuales para elaborar un proceso productivo eficiente y rentable. A continuación, se describirán conceptos clave asociados a la producción de bioetanol a partir de residuos agroindustriales.

De manera preliminar, es importante resaltar los criterios que los autores consideraron durante la revisión bibliográfica. Se investigaron inicialmente en bases de datos como Scopus, usando indicadores como “Bioethanol Pretreatment Methods”, “Biomass Pretreatment”, “Rice husk & Bioethanol”, “Bioethanol Separation Methods”. Posteriormente de establecer el alcance y actualidad de diversas tecnologías, los autores usaron bases de datos como ScienceDirect, SprinkgerLink, Royal Chemistry Society, donde se emplearon nuevos filtros más enfocados como “Acid Pretreatment”, “Alcaline Pretreatment”, “Simultaneous Saccharification and Fermentation”, “Separated Hydrolysis and Fermentation”, “Rice husk Pretreatment and Bioethanol yield”. A partir de esta caracterización de términos enfocados al proceso de obtención de bioetanol se desarrolla la caracterización de cada tecnología y estudios de caso que se encuentran en el capítulo 1 y 2 respectivamente

### **1.1. Materiales Lignocelulósicos**

Es una materia prima que puede incluir residuos agrícolas y agroindustriales como bagazo, paja de arroz, paja de trigo, residuos de bosques o residuos industriales de madera. Tiene un gran potencial en la producción de biocombustibles, ya que al ser residuos de poco uso su costo es mucho menor que el uso de maíz o caña de azúcar, lo que se puede reflejar en el precio de bioetanol, también su gran volumen de producción garantiza un suministro prácticamente constante en cantidad abundante. La biomasa lignocelulósica está mayoritariamente compuesta por hemicelulosa, celulosa y lignina, por la presencia y asociación entre hemicelulosa y lignina genera que la pared celular

presenta una estructura cristalina de lignocelulosa, haciendo difícil el acceso a la celulosa que es un compuesto importante en la obtención de bioetanol [1]. El contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina puede variar entre diferentes materiales como se puede observar en la tabla 1.

Últimamente, los materiales lignocelulósicos han evidenciado su aplicación en las industrias para la elaboración de papel, pero su interés ha pasado en el campo de los biocombustibles por su volumen de producción y su bajo costo de adquisición [2].

**Tabla 1.**

*Composición de algunos materiales lignocelulósicos*

<b>Material Lignocelulósico</b>	<b>Celulosa (%)</b>	<b>Hemicelulosa (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>
Pasto varilla ( <i>Panicum virgatum</i> )	45	31.4	12
Césped ( <i>Cynodon dactylon</i> )	25	35.7	6.4
Papel periódico	40-55	25.40	18-30
Pasto	25-40	35-50	10-30
Granos de maíz	45	35	15
Madera suave	45-50	25-35	25-35
Madera dura	40-55	24-40	18-25
Paja de trigo	30	50	15
Hojas de árbol	15-20	80-85	0
Algodón	80-95	5-20	0

**Nota.** La tabla resume la composición de celulosa, hemicelulosa y lignina de algunos materiales lignocelulósicos. Tomado de: S. K. Saggi, G. Gupta, and P. Dey, "Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomaterials," *Adv. Biofeedstocks Biofuels*, vol. 1, pp. 97–119, 2017, doi: 10.1002/9781119117322.ch5.

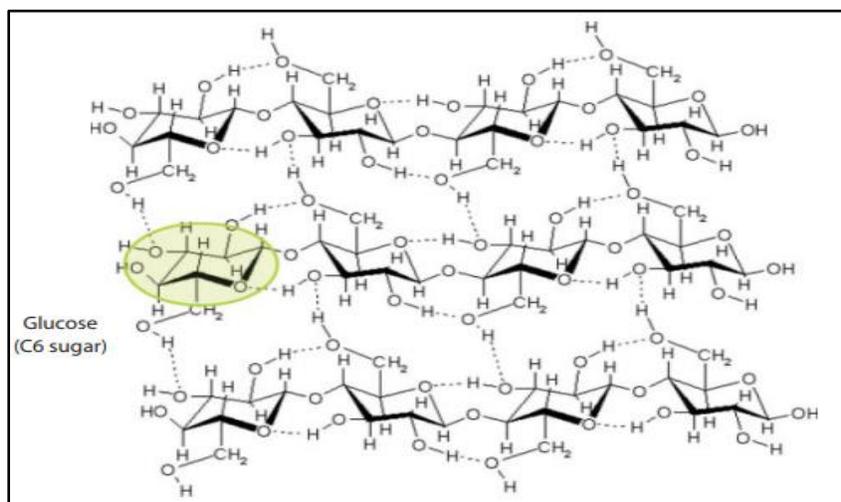
## 1.2. Celulosa

Es un compuesto que puede encontrarse en la pared celular de las plantas y árboles donde actúa como un componente estructural de las plantas en forma de microfibrillas de celulosa. Esta fibra representa el mayor componente en las plantas y es considerado como el biomaterial más abundante en el mundo. [1]

La molécula de celulosa es un tipo polímero lineal de alto peso molecular compuesto por carbohidratos de cadena larga con la unión de monómeros de  $\beta$ -glucosa a través de enlaces  $\beta(1, 4)$ -glucosídico [3]. La celulosa presenta un grado de polimerización donde se repite el número de unidades de glucosa acorde a la pared celular, la pared celular primaria presenta aproximadamente entre 500 a 6000 GP, la pared celular secundaria presenta entre 7000 a 14000 GP [1]. Se entiende que a mayor grado de polimerización es más difícil hidrolizar la celulosa, adicionalmente, la actividad de la molécula depende de los principales grupos funcionales como grupos hidroxilo y enlaces glucosídicos.

**Figura 1.**

*Estructura de celulosa*



**Nota.** La figura resume la composición de celulosa, hemicelulosa y lignina de algunos materiales lignocelulósicos. Tomado de: S. K. Saggi, G. Gupta, and P. Dey, "Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomaterials," *Adv. Biofeedstocks Biofuels*, vol. 1, pp. 97–119, 2017, doi: 10.1002/9781119117322.ch5.

Aparte de su interés en el uso de combustibles alternativos, la celulosa constituye la materia prima más importante en la industria papelera y en los tejidos de fibras naturales para la fabricación en papel sea para periódicos o productos de impresión. [4]

## **Figura 2.**

*Fibra de celulosa*



**Nota.** La figura muestra la celulosa liberada en estado puro. Tomado: Todo en polímeros. “Celulosa”. En línea.

Disponible en: <https://todoenpolimeros.com/2017/12/27/la-celulosa/>.

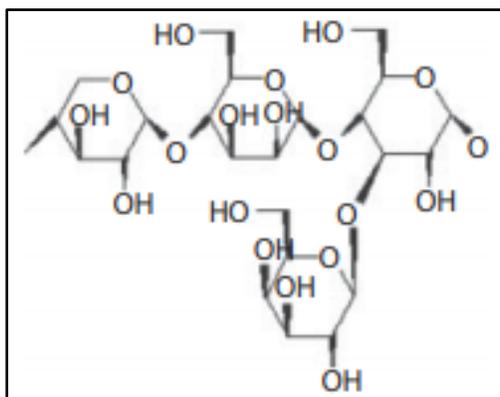
[Acceso: diciembre 12, 2020]

### **1.3. Hemicelulosa**

Es un biopolímero que al igual que la celulosa es posible encontrarlo en biomasa de plantas. La hemicelulosa es el segundo polímero más abundante en la biomasa, el cual se encuentra unido con la celulosa y lignina por enlaces covalentes y no covalentes [1].

### Figura 3.

Estructura de hemicelulosa



**Nota.** La figura resume la estructura molecular de hemicelulosa. Tomado de: S. K. Saggi, G. Gupta, and P. Dey, “Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomaterials,” *Adv. Biofeedstocks Biofuels*, vol. 1, pp. 97–119, 2017, doi: 10.1002/9781119117322.ch5.

La figura 3 indica la estructura de la hemicelulosa como un carbohidrato complejo que está compuesto por unidades de pentosas como xilosas, arabinosa y hexosas como glucosa, manosa y galactosa, además de otros compuestos en menor proporción como ácidos urónicos [5]. La composición de cada unidad va a depender según la especie de la materia lignocelulósica, pero se ha revisado que la hemicelulosa es fácilmente soluble en soluciones alcalinas mientras que la celulosa es insoluble, estos enlaces se encuentran unidos por zonas  $\beta$  (1, 4). [39]

La hemicelulosa junto con la lignina cumple el papel de aportar rigidez y resistencia a la pared celular, esta característica le proporciona una gran versatilidad para su presencia en varias aplicaciones industriales [6], como en la industria del papel, en la industria de fármacos tiene presencia en aquellos basados en furfural o xilitol, por lo cual debe ser

separado de la biomasa para su respectivo uso. Finalmente, puede ser usado en la obtención de films o películas que tienen buenas características elásticas. [7]

#### **1.4. Lignina**

“La lignina es uno de los biopolímeros más abundantes en las plantas y junto con la celulosa y la hemicelulosa conforma la pared celular de las mismas en una disposición regulada a nivel nano-estructural, dando como resultado redes de lignina-hidratos de carbono. La composición o distribución de los tres componentes en esas redes varía dependiendo del tipo de planta”. [8] Este compuesto se encuentra presente en la mayoría de plantas vasculares y es generado a partir de la fotosíntesis. Además, en la madera, su contenido varía entre 19 y 35%. [9]

«La definición estructural de la lignina nunca ha sido tan clara como la de otros polímeros naturales tales como celulosa y proteínas, debido a la complejidad que afecta su aislamiento, análisis de la composición, y la caracterización estructural. El problema de una definición precisa para la lignina se asocia con la naturaleza de sus múltiples unidades estructurales, las cuales no suelen repetirse de forma regular, dado que la composición y estructura de la lignina varían dependiendo de su origen y el método de extracción o aislamiento utilizado». [8]

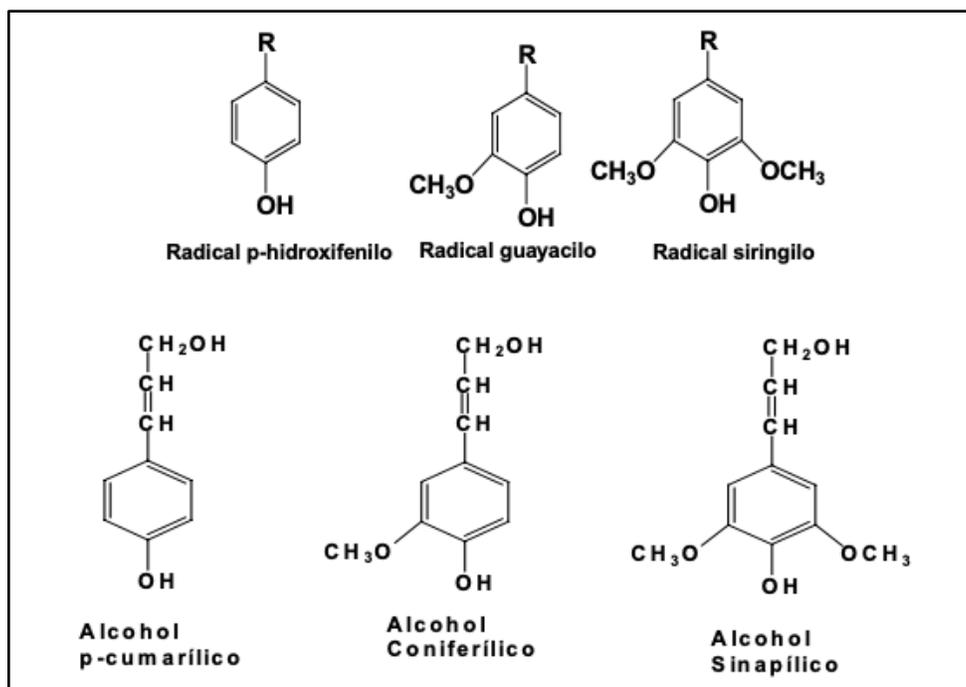
Sin embargo, a nivel general la lignina se define como un compuesto de carácter polifenólico, el cual se genera a partir de polimerización de tres monómeros fenilpropánicos que corresponden a alcohol coniferílico, alcohol sinapílico, y alcohol p-cumarílico.

Además, la estructura del polímero varía según el tipo de planta vascular que se estudie (Conífera o frondosa). La primera contiene unidades guayacilpropano, siendo el monómero básico el alcohol coniferílico. La segunda contiene junto a las unidades guayacilpropano otras de siringil propano, en proporciones que varían desde 4:1 hasta 2:1, siendo los alcoholes coniferílico y sinapílico los monómeros básicos. [9]

A continuación se expondrán las estructuras de los componentes de la lignina mencionados anteriormente.

**Figura 4.**

*Componentes presentes en la lignina*



**Nota.** La figura esquematiza las diferentes unidades estructurales presentes en la lignina. Tomado de: Tesis doctorales. "Lignina". En línea. Disponible en: <http://www.tdx.cat>. [Acceso: diciembre 15, 2020]

### 1.5. Bioetanol

Compuesto líquido de naturaleza inflamable, incolora, que a diferencia del etanol sintetizado químicamente, puede obtenerse a partir de materia prima vegetal. Actualmente, las principales fuentes del bioetanol se pueden dividir en tres grandes grupos [10]:

- Productos ricos en sacarosa como la caña de azúcar, la melaza y el sorgo dulce
- Fuentes ricas en almidón como cereales, maíz y tubérculos yuca
- Materiales ricos en celulosa como la madera y los residuos agrícolas, posee un alto octanaje y una mayor solubilidad en gasolina que el metanol.

Además, el bioetanol obtenido de estas fuentes puede clasificarse como un biocombustible de primera o segunda generación.

Los biocombustibles de primera generación o convencionales son biocombustibles hechos a partir de cultivos alimenticios cultivados en tierras de cultivo. Con esta generación de producción de biocombustibles, los cultivos alimentarios se cultivan explícitamente para la producción de combustible, y nada más. El azúcar, almidón o aceite vegetal obtenido de los cultivos se convierte en biodiesel o etanol, usando transesterificación o fermentación de levadura. [11]

Mientras que los biocombustibles de primera generación están hechos de azúcares y aceites vegetales encontrados en cultivos herbáceos, los biocombustibles de segunda generación están hechos de biomasa lignocelulósica o cultivos leñosos, residuos agrícolas o material vegetal de desecho (de cultivos destinados a la alimentación, pero que ya han cumplido su propósito alimentario). [11]

A continuación se expondrá un cuadro comparativo que resalta las principales características propias del etanol de primera y segunda generación.

**Tabla 2.**

*Comparación entre el bioetanol de primera y segunda generación.*

<b>BIOETANOL DE PRIMERA GENERACIÓN</b>	<b>BIOETANOL DE SEGUNDA GENERACIÓN</b>
Proveniente de fuentes como almidones y azúcares	Generado a partir de compuestos celulósicos.
Reduce la emisión de gases de efecto invernadero en un 14%.	Reduce la emisión de gases de efecto invernadero en 89%.
Los consumidores sufren consecuencias importantes en el precio de su canasta	El uso de cosechas de material celulósico no compite con los precios de la comida.

familiar a menos que se planifique adecuadamente la producción de biocombustibles.	
Alta demanda de tierras fértiles, agua y productos fertilizantes, lo que refleja altos costos de materia prima	Uso de tierras marginales, poca demanda de agua y fertilizantes, lo que refleja bajos costos de materia prima.

**Nota.** Esta tabla muestra las diferencias representativas entre el bioetanol de primera generación y segunda generación. Tomado: M. Perez, "Diseño de un proceso para la obtención de etanol a partir de la cáscara de arroz." En línea. Disponible en: <http://dspace.unitru.edu.pe/handle/UNITRU/3538>. [Acceso: diciembre 12, 2020]

A nivel nacional y desde el año 2003, la industria del bioetanol ha crecido rápidamente debido a su ubicación geopolítica y cercanía a la zona ecuatorial, lo que le otorga un gran potencial para la producción de este biocombustible a partir de fuentes como la caña de azúcar.

En el año 2005 inició la producción de bioetanol con plantas como Incauca e ingenio providencia localizada en el valle del Cauca cuya producción corresponde a 350000 L/día y 300000 L/día respectivamente, representando inicialmente una producción total de 29 millones L/año. Para el año 2006 fueron abiertas nuevas destilerías como ingenios Risaralda, Manuelita y Mayagüez, con producciones 100000 L/día, 250000 L/día y 250000 L/día respectivamente. Con el funcionamiento combinado de estas plantas, en el año 2011 se alcanzó una producción total de 338 millones de L/día. En el año 2015 entro en operación la planta ingenio Rio paila en valle del cauca, con capacidad de 400000 L/día, aumentando la producción nacional a 456 millones L/año [12]. En el 2016 entro en funcionamiento la planta Bioenergy ubicada en el departamento del Meta con capacidad de 320000 L/día, pero que en el año 2020 fue puesta en proceso de liquidación.

A continuación, se muestra la ubicación de las diferentes plantas de producción de bioetanol en el año 2017.

**Figura 5.**

*Distribución de plantas de bioetanol en Colombia*



**Nota.** La presente figura muestra la ubicación y capacidad instalada de las diferentes plantas de bioetanol en Colombia para el año 2017. Tomado en: Fedebioenergía. “Plantas productoras de alcohol carburante (etanol) en funcionamiento”. En línea. Disponible en: [http://www.fedebioenergía.com/v3/estadística-mostrar\\_info-titulo-Alcohol\\_Carburante\\_\(Etanol\).htm](http://www.fedebioenergía.com/v3/estadística-mostrar_info-titulo-Alcohol_Carburante_(Etanol).htm). [Acceso: febrero 15, 2021]

## 1.6. Procesos y tecnologías para la obtención de etanol

En la actualidad el etanol es producido a partir de procesos de fermentación de azúcares reductores como glucosa y fructosa, así puede emplearse como combustible. Algunas de las materias primas usadas para la producción de bioetanol son maíz o trigo consideradas como materias de alto contenido en almidón (material amiláceo), caña de azúcar, remolacha o sorgo, materias con alto contenido de en azúcar (material de alto contenido en sacarosa, glucosa, fructosa), madera, residuos de cáscara, residuos agroindustriales, papel y cartón con alto contenido en hemicelulosa y celulosa. [13]

Los procesos de transformación buscan la obtención del producto final a partir de las diferentes materias primas, donde se aplican diversos procesos químicos que garanticen el acceso a moléculas más sencillas con las que sea más fácil la transformación hasta el producto final. Las etapas más representativas en la transformación de biomasa a etanol se evidencian en la figura 6, las cuales comprenden: (1) un pretratamiento inicial de la biomasa, que favorece el acceso a los azúcares para su posterior tratamiento en la hidrólisis, generando regiones más débiles para el acceso a la celulosa, es posible combinar pretratamientos físicos y químicos [13]. (2) un tratamiento o hidrólisis, donde los azúcares más complejos o polisacáridos son reducidos en moléculas más simples como glucosa y fructosa. (3) La fermentación es necesaria para que con la ayuda de microorganismos generalmente levaduras, los azúcares simples sean transformados en etanol, agua y dióxido de carbono junto con otros compuestos contaminantes como ácidos orgánicos y furfural. (4) Finalmente la destilación del caldo de fermentación permite purificar el bioetanol, eliminando el agua presente en la mezcla, adicionalmente los residuos formados pueden ser tratados para mantener la conservación del medio ambiente y cumplir con los requerimientos legales. [14]

En este trabajo de grado, la materia prima a estudiar es cascarilla de arroz considerada como residuo lignocelulósico, sin embargo, se estudiarán las diferentes tecnologías actualmente presentes para los diferentes tipos de materia prima.

A continuación, se presentará una serie de estudios de caso desarrollados a nivel nacional, con el fin de identificar y relacionar las tecnologías implicadas en este proceso.

**Tabla 3.**

*Estudios de caso para la obtención de bioetanol.*

Estudio de caso	Características	Etapas	Ref
Producción de bioetanol a partir de diferentes mezclas de los residuos orgánicos generados en una empresa alimentos	Se evaluó el rendimiento del bioetanol producido a partir de pulpa de fruta a escala de laboratorio.	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Molienda</li> <li>● Hidrólisis alcalina</li> <li>● Hidrólisis enzimática</li> <li>● Fermentación</li> <li>● Destilación simple</li> </ul>	[15]
Diseño de un proceso para la obtención de etanol a partir de la cáscara de arroz	Se estudian las diferentes alternativas tecnológicas para la producción de bioetanol a partir de cascarilla de arroz y se seleccionan las más óptimas para la región.	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Lavado</li> <li>● Pretratamiento físico</li> <li>● Hidrólisis ácida</li> <li>● Sacarificación</li> <li>● Fermentación</li> <li>● Destilación por sistema híbrido</li> </ul>	[16]
Estudio del proceso productivo de bioetanol a partir de residuos de eucaliptus pretratados con distintos líquidos iónicos	Se evalúan las condiciones de tratamiento con diferentes líquidos iónicos, usando madera seca como materia prima	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Molienda y tamizado</li> <li>● Pretratamiento con líquidos iónicos</li> <li>● Secado de materia pretratada</li> <li>● Sacarificación y fermentación simultánea</li> </ul>	[17]

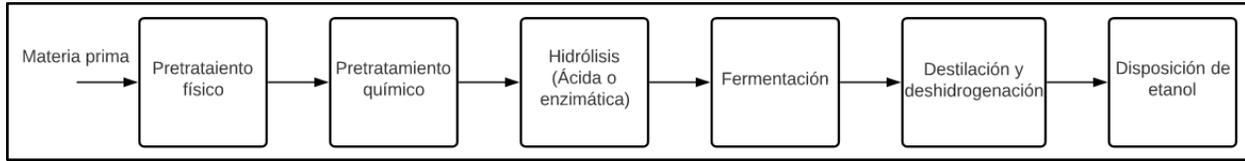
Obtención de bioetanol a partir de desechos de arroz	Expresa las diferentes tecnologías relacionadas con el proceso y la viabilidad de este a escala industrial.	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Reducción mecánica</li> <li>● Hidrólisis ácida</li> <li>● Fermentación</li> <li>● Purificación</li> <li>● Deshidratación</li> </ul>	[18]
Production of Bioethanol from Agroindustrial Residues as Feedstocks	Evalúa las posibles tecnologías para producir bioetanol a partir de diversas fuentes y cepas, revisando estudios de casos anteriores.	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Pretratamiento físico</li> <li>● Hidrólisis</li> <li>● Sacarificación</li> <li>● Fermentación</li> <li>● Separación</li> </ul>	[19]
Obtención de bioetanol a partir de hidrolizados de residuos de fruta	Evalúa la hidrólisis de residuos de fruta (cascará de naranja, plátano) a diferentes condiciones de temperatura	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Molienda</li> <li>● Pretratamiento con hidrólisis ácida</li> <li>● Tratamiento con hidrólisis ácida</li> <li>● Fermentación</li> </ul>	[20]

**Nota.** La tabla expresa a nivel general las diversas etapas que se llevan a cabo en procesos de producción de bioetanol a partir de residuos agroindustriales.

Posteriormente, con las etapas y tecnologías asociadas al proceso ya conocidas, este se puede esquematizar de manera general como se ilustra a continuación en la figura 6:

**Figura 6.**

*Esquema de proceso para la obtención de bioetanol*



**Nota.** La figura representa el proceso común para la producción de bioetanol.

### **1.6.1. Pretratamiento**

Es la primera etapa en la transformación de la materia prima en bioetanol. Con este proceso se busca reducir el contenido de lignina presente en las paredes celulares dentro de la biomasa y reducir la cristalinidad de la celulosa, así es posible generar el acceso a los polisacáridos facilitando el proceso de hidrólisis. Además, permite aumentar el área superficial de la biomasa aumentando el acceso de polisacáridos [14].

La etapa de pretratamiento puede variar entre las diversas materias primas, según el tipo de cultivo, origen, si contiene alto contenido de lignina.

Es importante destacar que la etapa de pretratamiento debe ser económicamente viable, permita la reducción y acceso adecuado de azúcares, además que los equipos sean de tamaño razonable y minimizando el uso de químicos contaminantes que puedan contaminar el proceso. Acorde al tipo de biomasa, es posible encontrar las siguientes tecnologías:

1.6.1.a. Biomasa lignocelulósica. En este tipo de biomasa dentro de la que es posible encontrar materia orgánica residual como cáscaras de frutas, residuos agroindustriales y por la presencia de lignina en las paredes celulares la cual debe ser eliminada para hacer más accesible a la celulosa en el ataque sea ácido o enzimático durante la hidrólisis [21]. Dentro de los procesos aplicables tanto en cuanto a laboratorio como de a nivel industrial se tienen:

1.6.1.a.i. Pretratamientos físicos: permite tratar la materia orgánica hasta un tamaño de partícula para facilitar su manejo en el proceso de hidrólisis. Estos pretratamientos se

basan en fuerzas de impacto y de cizalla que alteran el área superficial del material. Los procesos físicos más comunes y de mayor aplicación consisten en trituración y molienda con los que se espera obtener un material más homogéneo de cierto tamaño de partícula. La pirólisis, también ha demostrado su uso en la obtención de la celulosa, realizando el proceso a temperaturas superiores de 300 °C donde se ha evidenciado que la biomasa se descompone en productos gaseosos. A estas condiciones se produce la ruptura de la cristalinidad de la hemicelulosa y remoción de la lignina por su descomposición, generando productos de gasificación como CO y CO<sub>2</sub> . [22]

1.6.1.a.ii. Pretratamientos físicoquímicos: son procesos que combinan la aplicación de sustancias adicionales a la materia prima con la cual modifica las propiedades químicas al mismo tiempo de alterar su comportamiento físico. Se tienen las siguientes tecnologías:

- Explosión de vapor: genera cambios físicos por la ruptura de fibras de la biomasa y cambios químicos por la ruptura de enlaces. La materia prima es calentada con vapor saturado a condiciones de entre 180 a 240 °C [23]. Este proceso está compuesto por tres unidades como el reactor de explosión de vapor, ciclón de descarga y acumulador de vapor. En el reactor es donde la biomasa es comprimida y posteriormente despresurizada, en el ciclón de vapor es donde se recoge la mezcla vapor y material lignocelulósico y en el acumulador de vapor mantiene alimentando vapor al reactor de explosión de vapor.
- Pretratamiento con agua caliente: consiste en tratar la biomasa con agua caliente, manteniendo su estado líquido. El proceso ocurre en un reactor a presión por un tiempo determinado entre 2.5 y 30.5 minutos, con temperaturas de 180° a 220°C [24], [25]
- Pretratamiento con amoníaco: puede actuar como alternativa a los pretratamientos alcalinos, pues el uso de amoníaco acuoso presenta alta volatilidad, además, es posible proponer diseños de recirculación para obtener procesos con costos más competitivos. El proceso requiere del uso de agentes hidrolíticos de amoníaco en

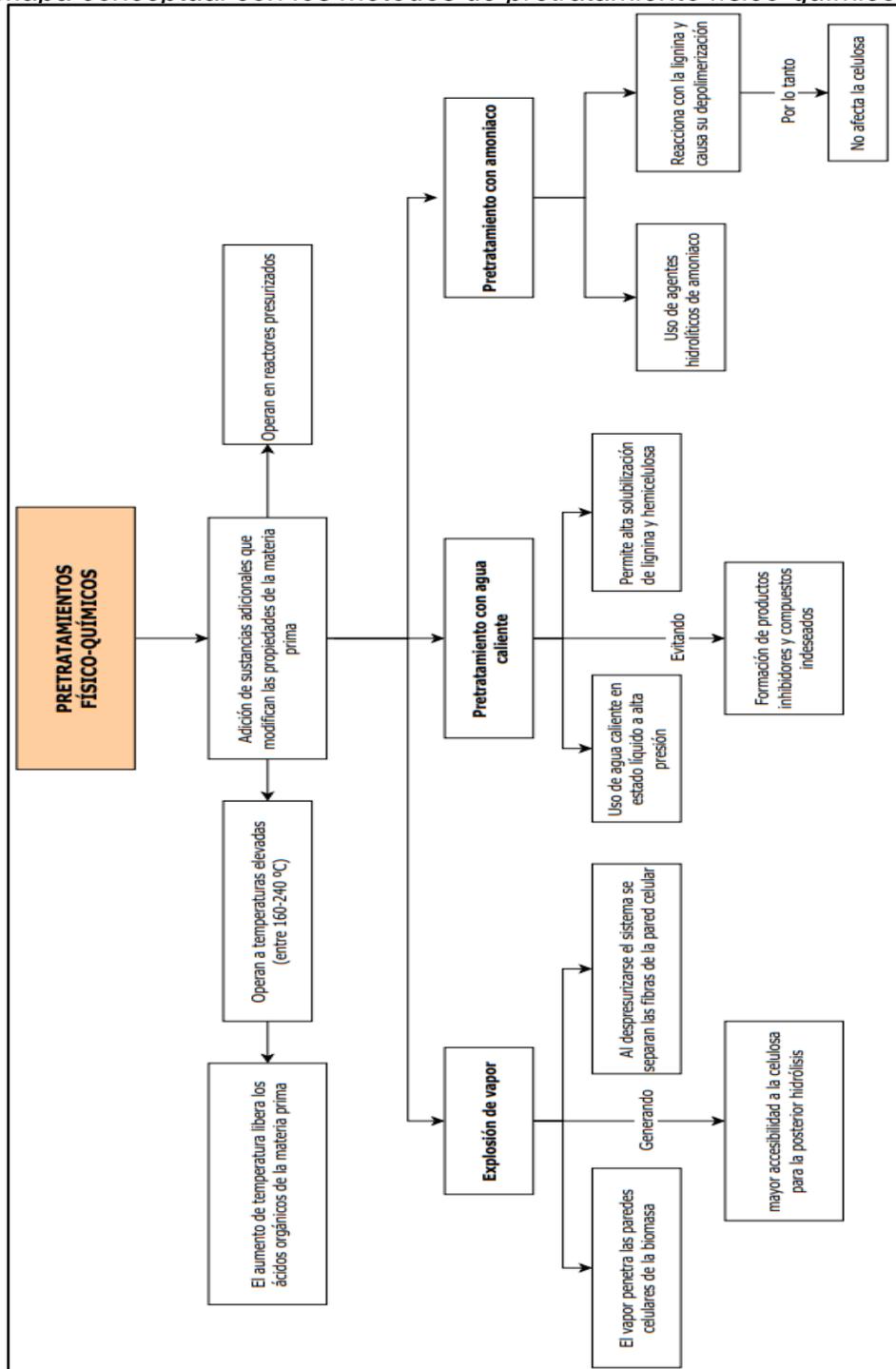
concentración entre 5% a 15% en un reactor con temperaturas de 160 °C a 180 °C, un tiempo de residencia de 14 minutos. [26], [27]

Actualmente el proceso ARP (*ammonia recycled percolation*) el amoniacó reacciona con la lignina y causa depolimerización de esta, sin afectar la celulosa, de esta manera es posible reducir el contenido de lignina al mismo tiempo que se remueve la hemicelulosa mientras que ayuda a favorecer la descristalización de la celulosa. [26]

En la **figura 7** se encuentra el resumen de los diferentes pretratamientos físicoquímicos empleados indicando su método de acción.

Figura 7.

Mapa conceptual con los métodos de pretratamiento físico-químico



**Nota.** La presente figura resume los métodos de acción de cada pretratamiento físico-químico

1.6.1.a.iii. Pretratamientos químicos: su objetivo consiste en remover y modificar la materia orgánica garantizando el acceso de la celulosa, dentro de los cuales se cuentan con:

**Tabla 4.**

*Resumen de tecnologías para el pretratamiento químico*

<b>Pretratamiento</b>	<b>Referencia</b>
<i>Pretratamiento ácido:</i> Presencia de ácidos genera ruptura de hemicelulosa	[28]–[32]
<i>Pretratamiento alcalino:</i> Uso de bases para remoción de lignina	[33]–[35]
<i>Líquidos Iónicos:</i> Uso de líquidos iónicos a baja temperatura para remoción de lignina	[33], [36], [37]
<i>Oxidación:</i> húmeda: Presencia de oxígeno para oxidar componentes orgánicos	[38]–[40]
<i>Ozonólisis:</i> Permite la degradación de lignina	[22], [41]
<i>Organosolventes:</i> Permite la despolimerización de compuestos como lignina y hemicelulosa	[42]–[44]

**Nota.** La presente tabla resume cada tecnología asociada al pretratamiento químico de biomasa lignocelulosa

- Pretratamiento con ácido: corresponde al uso de ácidos, normalmente ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido cítrico [29], [31], [32]. El uso de ácido es el camino más común para generar ruptura de la hemicelulosa. Acorde a la concentración de ácido es posible clasificarse como pretratamiento ácido diluido o concentrado.

El uso de ácido diluido implica una concentración entre 0 a 5% [29], [30], permitiendo así una hidrólisis casi completa de la hemicelulosa y solubilización parcial de la lignina, requiriendo operativamente altas temperaturas y presiones entre 2 a 10 atm. [30]

A diferencia del ácido diluido, el ácido concentrado se maneja hasta una concentración superior del 30% en peso. Adicionalmente, el proceso requiere de menores temperaturas, normalmente por debajo de 100 °C, reduciendo los costos de operación. [28]

- Pretratamiento alcalino: es un proceso donde se recurre al uso de compuestos básicos, comúnmente se usa hidróxido de sodio o calcio [33].

Representa gran aplicación para en aquellos compuestos lignocelulósicos con alto contenido de lignina, pues se asocia con la presencia de enlaces estructurales por las capas protectoras de la lignina, que reducen el acceso a la celulosa y así a su transformación en azúcares reductores [34]. El uso de compuestos alcalinos ayuda a disminuir la cristalinidad asociada con la lignina, permitiendo la remoción de esta sin afectar la biomasa, además que el proceso genera baja contaminación con concentraciones que rondan 1 a 10% [35]. Entre otros compuestos alcalinos usados se tienen como óxido de calcio (CaO), carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) o peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), los cuales se pueden combinar en condiciones de alta temperatura y presión para mejorar el desempeño del proceso. [33]

- Líquidos iónicos: en este método, la biomasa es tratada con líquidos iónicos en proporción 1:10 p/p, en un rango de temperaturas entre 100 °C a 150 °C [33]. Entre los solventes usados comprenden el etanol o metanol. Los líquidos iónicos se comportan como una sal la cual es una combinación de un anión inorgánico y varios cationes orgánicos [36]. A temperaturas bajas, el compuesto existe como líquido, mientras que en altas temperaturas el líquido iónico forma puentes de hidrógeno con celulosa generando una alta digestibilidad de celulosa para que pueda ser usada en el proceso de hidrólisis. [37]

- Oxidación húmeda: este proceso opera con agua y oxígeno, que puede ser reemplazado por aire, los cuales se encuentran a elevadas temperaturas (150 °C - 350

°C) y presiones (5 - 20 MPa) [39], [40]. El uso de oxígeno permite oxidar componentes orgánicos de alto peso molecular a productos intermedios como ácidos carboxílicos, acetaldehídos y alcoholes. Normalmente, la oxidación de hemicelulosa y lignina se obtienen productos ácidos carboxílicos, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> O. [40]

La oxidación húmeda generalmente fracciona el material lignocelulósico en una primera fracción rica en celulosa y otra fracción compuesta de moléculas de alto peso molecular como hemicelulosa y lignina, la cual puede ser removida. La fracción de celulosa que ya se encuentra atacada puede llevar a altos rendimientos en azúcares reductores durante el proceso de hidrólisis. [38]

- Ozonólisis: el pretratamiento requiere de ozono, la cual ataca principalmente la lignina, permitiendo su degradación. La hemicelulosa es ligeramente afectada, mientras que la celulosa no se ve afectada. Los procesos se desarrollan a temperatura y presión ambiente [22]. No obstante, presenta una desventaja, su alto costo debido al consumo elevado de ozono. [41]

- Pretratamiento con organosolventes: buscan fraccionar los componentes presentes en la biomasa, de manera que la lignina y hemicelulosa se pueden despolimerizar y recuperarse como compuestos sólidos, mientras la celulosa se mantiene como una fracción fibrosa con mayor facilidad para el tratamiento con hidrólisis. [42], [43]

El proceso requiere de una mezcla de diferentes solventes como inorgánicos u orgánicos con catalizadores ácidos, así se puede generar la ruptura de la lignina presente en las paredes celulares y de los enlaces de hemicelulosa. Entre los disolventes usados se encuentran metanol, etanol, etilenglicol, trietilenglicol, acetona. Como catalizadores se usan ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido oxálico. [42], [44]

1.6.1.a.iv. Pretratamientos biológicos: la biomasa lignocelulósica es tratada con diferentes microorganismos como bacterias y hongos capaces de hidrolizar los constituyentes principales de la materia lignocelulósica que ayuda a reducir su cristalinidad, favoreciendo el acceso a la celulosa y facilitando la hidrólisis.

Es un proceso que en los últimos años ha demostrado interés por su bajo costo económico y es considerado ambientalmente amigable, pero presenta ciertos problemas asociados con la lentitud del proceso y una baja tasa de conversión [42]. Dentro de los microorganismos más investigados, se han reportado *Trichoderma reesei*, *Trichoderma harzianum*. [45]

A partir de la descripción de cada una de las tecnologías anteriormente mencionadas, se evidencian las principales ventajas y desventajas de cada una de las tecnologías usadas para el pretratamiento de la biomasa lignocelulósica.

**Tabla 5.**

*Tecnologías para el pretratamiento de biomasa lignocelulósica*

<b>Pretratamiento</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>	<b>Ref</b>
<b>Pretratamiento Físicos</b>			
Proceso mecánico (Trituración y molienda)	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Reduce la cristalinidad de la celulosa</li> <li>● La reducción del tamaño de partícula mejora el tamaño de poro y el área superficial accesible.</li> <li>● No genera ningún tipo de residuo, ni inhibidores, además de no necesitar recirculación de químicos</li> <li>● Puede ser escalable a nivel piloto e industrial</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Requerimientos energéticos y de costos adicionales</li> </ul>	[42], [46], [47]
Pirolisis	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Permite la rápida descomposición de la biomasa.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Necesita de elevadas temperaturas (≈</li> </ul>	

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Permite una conversión de celulosa entre 80% - 85%</li> </ul>	<p>300°C).</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Es un proceso que depende exclusivamente de la temperatura, a bajas condiciones la descomposición se hace más lenta</li> </ul>	
<b>Pretratamiento físicoquímico</b>			
Explosión de vapor	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Es uno de los métodos de pretratamiento más usados para biomasa lignocelulosa</li> <li>• Solubilización de hemicelulosa y transformación de lignina</li> <li>• Bajo costo de inversión</li> <li>• Fácil acceso al vapor</li> <li>• Variabilidad respecto a materia prima</li> <li>• Posibilidad de recirculación de vapor</li> <li>• Aplicación en planta piloto</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Degradación de fracciones de xilano</li> <li>• Destrucción incompleta de la lignina</li> <li>• Formación de compuestos inhibidores de microorganismos</li> <li>• El proceso requiere elevadas presiones y temperaturas, por lo que el requerimiento energético también es alto.</li> </ul>	[42], [46], [47]
Agua Caliente	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Permite remoción de</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevados tiempos</li> </ul>	

	<p>hemicelulosa - Lignina</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• No es necesario la reducción del tamaño de partícula</li> <li>• No requiere el uso de químicos</li> <li>• No es necesario el uso de equipos costosos</li> <li>• Proceso de configuraciones adaptables</li> <li>• Permite elevados rendimientos de azúcares (mayores al 85%)</li> <li>• Aplicación en planta piloto</li> </ul>	<p>de residencia</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Formación de inhibidores de microorganismos</li> <li>• Elevados requerimientos de energía y potencia reflejado en alto costo de operación</li> </ul>	
Expansión de amoniaco	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No es necesario la reducción del tamaño de partícula</li> <li>• Poca formación de inhibidores</li> <li>• Remoción eficiente de la lignina y hemicelulosa</li> <li>• Permite alto rendimiento de azúcares</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No es adecuada para biomasa con alto contenido de lignina (18%-30%)</li> <li>• Costos adicionales de componentes químicos</li> <li>• Requerimientos de alta temperatura y presión</li> <li>• El amoniaco debe ser recirculado al proceso para evitar contaminación</li> </ul>	
<b>Pretratamiento Químico</b>			
Ácido diluido	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Amplio conocimiento y desarrollo de la tecnología</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El rendimiento depende de la</li> </ul>	[28], [42],

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumenta el área superficial de la materia pretratada</li> <li>• Remueve la hemicelulosa a junto con la hidrólisis a xilosa y otros azúcares</li> <li>• Altera la estructura de la lignina</li> <li>• Baja formación de inhibidores</li> <li>• Posible su aplicación en planta piloto</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• temperatura de proceso</li> <li>• Uso de ácidos debe considerar la generación de efluentes</li> <li>• Degradación de los productos formados</li> </ul>	[48], [49]
Ácido concentrado	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto rendimiento para glucosa (mayor a 85%)</li> <li>• El proceso puede operar a condiciones estándar</li> <li>• El proceso acepta una alta variedad de materia prima</li> <li>• Aplicación en planta piloto</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Requiere costo de inversión</li> <li>• Proceso corrosivo, por lo que requiere equipos especiales</li> <li>• Es necesaria la recuperación del ácido</li> <li>• Tóxico y peligroso por la formación de sustancias</li> <li>• Alta formación de inhibidores</li> <li>• Requiere altas cantidades reposición de ácido</li> </ul>	
Alcalino	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Remueve lignina y hemicelulosa</li> <li>• Reduce la cristalinidad de la</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tiempos de residencia largos alrededor de horas</li> </ul>	

	<p>celulosa</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Aumenta el área superficial de la materia pretratada</li> <li>● Rendimientos mayores al 75%</li> <li>● No genera inhibidores</li> <li>● Bajo costo de inversión</li> <li>● Aplicable a escala piloto</li> <li>● Maneja bajas temperaturas</li> <li>● Menor degradación de azúcar</li> </ul>	<p>o días</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Formación de sales que se incorporan en la biomasa</li> <li>● Sales deben ser recuperadas y recicladas</li> </ul>	
Oxidación húmeda	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Alta solubilización de hemicelulosa y lignina</li> <li>● Permite descristalización de celulosa</li> <li>● Poca formación de inhibidores</li> <li>● No necesita recirculación de químicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Presenta menor rendimiento para obtención de azúcares</li> <li>● Elevado costo de equipos</li> <li>● Alto costo por el requerimiento de Oxígeno y catalizadores alcalinos</li> <li>● No ha demostrado escalamiento a planta piloto</li> </ul>	
Ozonólisis	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Reduce de manera efectiva el contenido de lignina</li> <li>● Las reacciones se pueden operar a condiciones ambientales de presión y</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Requiere el uso de Ozono, aumentando el costo de la tecnología</li> </ul>	

	<p>temperatura</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• No produce residuos tóxicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevado costo por Varios equipos necesarios</li> <li>• Bajo avance e investigación de la tecnología</li> <li>• No se ha demostrado su uso a escala piloto</li> </ul>	
Organosolventes	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hidrólisis de lignina y hemicelulosa</li> <li>• Ruptura eficiente de lignina</li> <li>• Aplicable a diversas materias primas</li> <li>• Aplicable para escalamiento a planta piloto</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto costo por reutilización y recirculación del solvente</li> <li>• Los solventes necesitan ser drenados, evaporados o condensados, aumentando el costo del proceso.</li> <li>• Se pueden formar inhibidores de microorganismos si los solventes no son separados</li> </ul>	
Líquidos Iónicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Facilidad por el acceso de celulosa</li> <li>• Rendimientos de azúcar mayor al 70%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tecnología en desarrollo</li> <li>• Pocas aplicaciones desarrolladas</li> </ul>	

Pretratamiento Biológico			
Biológica	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Permite degradar lignina y hemicelulosa</li> <li>● Reduce el grado de polimerización</li> <li>● No requiere el uso de químicos, es ambientalmente amigable</li> <li>● Bajos requerimientos energéticos</li> <li>● Puede emplearse en condiciones ambientales.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Pretratamiento lento</li> <li>● Bajas tasas de conversión</li> <li>● No es económicamente viable en comparación con las otras tecnologías.</li> </ul>	[42], [50]

**Nota.** La presenta tabla 5 representa las ventajas y desventajas que cada una de las tecnologías presenta para el pretratamiento de la biomasa lignocelulósica.

1.6.1.b. Biomasa con alto contenido de sacarosa. En esta categoría se encuentran productos alimenticios como la caña de azúcar, remolacha o sorgo dulce, que son consideradas como las materias primas más usadas para la obtención de bioetanol, debido a su contenido representativo de sacarosa. En este caso, el pretratamiento consiste en procesos físicos como los mencionados en la sección anterior en el índice (I), los que ayudan a extraer el contenido de azúcares contenido en los productos agrícolas, sin necesidad de proceder por procesos de pretratamiento como en el caso de la materia lignocelulósica.

Los ingenios azucareros han desarrollado la extracción del jugo azucarado y su clarificación para la caña de azúcar [51]:

- La caña recolectada pasa por una recolectora que la envía a unas picadoras cuyas cuchillas giran hasta 650 rpm cortando los tallos y otorgando un tamaño más uniforme, pasando a los molinos

- La caña que pasa por un primer molino donde pierde su peso entre 70% a 80% en jugo, esta materia se lava continuamente con agua caliente para poder diluir la sacarosa que aún está contenida en el bagazo, alcanzando 85% del azúcar que contiene la caña, separando al máximo la cantidad de sacarosa que contiene el bagazo. El jugo obtenido pasa a un proceso de purificación y clarificado, mientras que el bagazo es almacenado.
- Después de pasar por filtros, se entra a una etapa de sulfatación para eliminar el anhídrido sulfuroso  $SO_2$ , disminuyendo el color y viscosidad. Posteriormente en el encalado, elimina los ácidos orgánicos y eleva el pH a un valor entre 5.1 y 5.5. El proceso se realiza con la adición de cal (CaO), eliminando material colorante gracias al efecto de un agitador.
- Finalmente, «el jugo pasa por la clarificación, la cual busca producir un jugo claro de color amarillo, transparente, además de sedimentar precipitados como la cachaza. Para que el jugo pueda ser clarificado, este debe aumentar su temperatura hasta 92 °C - 100 °C, con un tiempo entre 1 a 3 horas. La torre está compuesta por un agitador que le permite retirar los azúcares que no se encuentran precipitados en forma de lodo como la cachaza, mientras que el jugo en la parte superior alcanza un pH entre 6.6 y 7.2, posteriormente, se agrega una pequeña porción de ácido sulfúrico que disminuye el pH hasta 4.5 y permitir la hidrólisis de sacarosa a hexosas, mientras que la cachaza es retirada por un filtro y así pueda ser usada como aditivo para el mejoramiento del suelo.» [51]

1.6.1.c. Biomasa Amilácea. Este tipo de biomasa se caracteriza por presentar polisacáridos tales como almidón o inulina. Productos como maíz, papa o yuca pueden ser considerados como amiláceos gracias a su alto contenido en almidón [52]. El maíz es considerado como un cultivo atractivo en la producción de bioetanol, pues presenta un alto rendimiento de bioetanol por hectárea cultivada de 4520 L/ha, y por ser uno de los granos más cultivados a nivel mundial hace que su precio sea económico [53].

Este tipo de biomasa, de manera similar que con la biomasa azucarada no necesita de algún proceso de pretratamiento, pues es necesario extraer los polisacáridos presentes

en la biomasa para posteriormente realizar su hidrólisis o sacarificación para obtener azúcares fermentables que pasen al reactor de fermentación, del cual sale bioetanol como producto. Las etapas más comunes son:

- **Molienda:** busca reducir el tamaño de grano hasta obtener una especie de polvo o harina [54]. Hay dos procesos principales como lo son: La molienda húmeda, donde el grano debe separarse en sus componentes como almidón, fibra, gluten, así se pueden obtener productos de mayor valor. En este tipo de molienda, solo el almidón se fermenta. Mientras que la molienda seca, se usa el polvo o la harina producida sin necesidad de separar en sus componentes, así todo el polvo se fermenta [53].
- **Licuefacción:** en caso de emplear molienda seca, el polvo producido es mezclado con agua y enzimas (amilasas) en tanques. En esta mezcla se mantiene en un pH de 7. Adicionalmente, se aplica calor para generar la licuefacción y esterilización hasta temperaturas entre 120 °C - 150 °C, para luego reducirla a 95 °C.
- **Hidrólisis o Sacarificación:** el mosto producido de la anterior etapa, es tratado ya sea con ácidos como ácido sulfúrico o enzimas como glucoamilasas para transformar los polisacáridos de almidón en azúcares más simples y fermentables. El proceso prosigue con la etapa de fermentación, destilación y deshidrogenación que se explicarán en los siguientes puntos [53].

**Tabla 6.**

*Tecnologías para el tratamiento de biomasa amilácea*

<b>Tecnología</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>	<b>Ref</b>
Molienda Húmeda	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Es posible manejar subproductos con valor agregado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Requiere equipos adicionales para la separación de los componentes de la biomasa</li> </ul>	[53], [55]
Molienda Seca	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Bajos costos en equipos y</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Los subproductos</li> </ul>	[53],

	<p>operación</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Requiere menor espacio de operación</li> </ul>	<p>generados tienen poca utilidad</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• La información puede ser algo limitada.</li> </ul>	[56]
--	--	---	------

**Nota.** La tabla 6 representa las ventajas y desventajas de los procesos para adecuar la biomasa amilácea previa a la hidrólisis.

### 1.6.2. Tratamiento

Finalizado el proceso de pretratamiento donde se busca garantizar y facilitar el acceso a la celulosa, esta materia pasa a la sección de tratamiento, en donde moléculas complejas como celulosa y hemicelulosa son tratadas con sustancias para degradar y obtener moléculas más pequeñas o azúcares más simples como glucosa o xilosa. Dentro de las tecnologías usadas en el tratamiento se tienen:

1.6.2.a. Hidrólisis Ácida. La hidrólisis ácida es uno de los métodos más antiguos y simples, además de ser uno de los más eficientes, tiempo en el cual se han usado diferentes tipos de ácidos como ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ácido clorhídrico (HCl), ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), ácido nítrico ( $HNO_3$ ) [57]. Se han desarrollado diferentes alternativas con el uso de ácido modificando la concentración del ácido a usar como las mencionadas:

- Hidrólisis con ácido diluido: es uno de los procesos más usados a nivel industrial. Normalmente son usados ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) o ácido clorhídrico (HCl) en un rango de concentraciones entre 2% a 5% en peso con temperaturas que rodean los 160 °C y permite la conversión de los polisacáridos de hemicelulosa en azúcares monoméricos como arabinosa, galactosa, glucosa, manosa y xilosa. El proceso puede tener un rendimiento teórico de 50% a 60% en conversión de azúcares simples [57]. Obteniendo por un lado una fracción líquida compuesta mayoritariamente de azúcares simples y fermentables, así como otra fracción sólida compuesta por celulosa y hemicelulosa que no reaccionó junto parte de lignina [58].

La hidrólisis con ácido diluido puede estar dividida en dos etapas para evitar la degradación de los monosacáridos [57]. La primera se agrega 0.7% de ácido sulfúrico a

190 °C para hidrolizar hemicelulosa. En la segunda etapa se puede usar ácido sulfúrico con menor concentración de 0.4% en peso a 215 °C con el fin de hidrolizar el componente de celulosa remanente. El líquido hidrolizado como resultado posteriormente es neutralizado removiendo aquellos componentes tóxicos que pueden afectar la fermentación [19]. El tiempo de residencia puede variar según la concentración de ácido usado, el tiempo puede variar entre 3 a 10 minutos con un rango de presiones entre 10 - 35 bar para la primera etapa, mientras para la segunda etapa se encuentran resultados de 3 minutos a 30 bar. [59]

- Hidrólisis con ácido concentrado: el proceso involucra el uso de ácidos concentrados con los cuales es posible operar a bajas temperaturas otorgando altos rendimientos en la conversión a azúcares reductores sobre el 90%. La concentración de estos ácidos comprenden entre 60% a 90% en peso con temperaturas menores a 80 °C. Por una alta concentración del ácido, el proceso puede generar altos costos en la compra de equipos que soporten condiciones altamente corrosivas, además de ser tóxico y peligroso [57].

1.6.2.b. Hidrólisis Enzimática o Sacarificación. Es un proceso que emplea enzimas para la degradación microbiana de residuos lignocelulósicos, enzimas que provienen de hongos de las cuales se ha identificado que la *Trichoderma reesei* es usada en diversas industrias biotecnológicas, otros microorganismos como *Penicillium verruculosum* o *Myceliophthora thermophila* han reportado como fuentes prometedoras de celulasa y hemicelulasa [60].

**Tabla 7.**

*Usos de algunos microorganismos productores de celulasa y hemicelulasa*

Especie	Referencia
<i>Trichoderma reesei</i>	[61]
	[62]

<i>Penicillium Verruculosum</i>	[63]
<i>Myceliophthora Thermophila</i>	[64]

**Nota:** En la tabla 7 se resumen el uso de algunos hongos en la producción de enzimas como celulosa.

Tres tipos de enzimas capaces de hidrolizar la celulosa son reconocidas como:

- Endoglucanasas: atacan los sitios amorfos aleatoriamente en la cadena de polisacáridos generando oligosacáridos de varias longitudes y así aparecen cadenas más cortas. [19]
- Exoglucanasas: ataca los extremos finales de las cadenas de celulosa liberando tanto glucosa como productos mayoritarios. [19]
- $\beta$ -Glucosidasas: son enzimas activas frente a la celobiosa, las cuales detectan el extremo de la cadena que no sufre ningún tipo de reproducción, reduciendo la concentración de celobiosa y celobiohidrolasa. [19], [65]

La hidrólisis enzimática puede estar limitada por ciertos factores como cristalinidad de celulosa, grado de polimerización, disponibilidad de área superficial y contenido de lignina, la lignina actúa como un escudo o capa que cubre la celulosa e impide que esta sea hidrolizada. [19]

**Tabla 8.**

*Tecnologías para hidrólisis de biomasa.*

<b>Tecnología</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>	<b>Ref</b>
Hidrólisis con ácido diluido	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Configuración simple</li> <li>• Puede ser operada en proceso continuo</li> <li>• Rendimientos mayores al 70%</li> <li>• Bajo costo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Requiere volumen de ácido para su funcionamiento</li> <li>• El proceso maneja altas temperaturas</li> <li>• Puede causar</li> </ul>	[19], [57], [66]

		degradación de glucosa	
Hidrólisis con ácido concentrado	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rendimientos mayores al 85%</li> <li>• Emplea bajas temperaturas y presiones</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Necesario el uso de equipos resistentes a la corrosión</li> <li>• Proceso tóxico y peligroso</li> <li>• Formación de compuestos inhibidores</li> <li>• Químicos deben ser recirculados al proceso</li> <li>• Los azúcares deben ser neutralizados</li> <li>• Alto costo</li> </ul>	[66], [67]
Hidrólisis enzimática	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No presenta formación de productos indeseables</li> <li>• No maneja compuestos ácidos</li> <li>• No requiere costosos equipos resistentes a la corrosión</li> <li>• Posibilidad de operar a condiciones ambientales</li> <li>• Facilidad de acoplarse con la etapa de fermentación, reduciendo el número de equipos</li> <li>• Rendimientos por encima del 70%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Las enzimas usadas pueden representar costo adicional del proceso</li> <li>• Tiempos largos de proceso</li> <li>• La enzima puede ser inhibida por los productos formados</li> </ul>	[19], [68]

**Nota.** La tabla 8 representa las ventajas y desventajas de los procesos de hidrólisis para el tratamiento de moléculas complejas que permiten la obtención de azúcares simples.

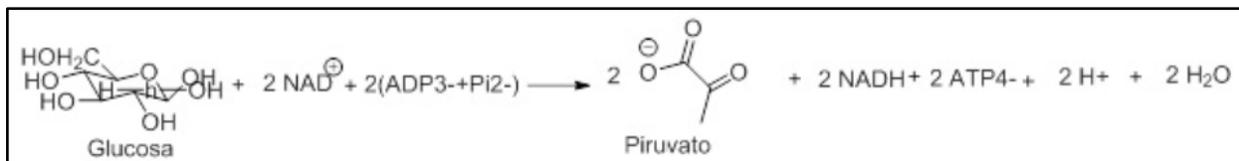
### 1.6.3. Fermentación

Corresponde al consumo de los sustratos por los microorganismos presentes en un medio de cultivo para generar un producto de interés según condiciones específicas. La fermentación de los azúcares presentes en un medio de cultivo es el paso clave para la obtención del bioetanol. Por lo tanto, es imprescindible desarrollar un proceso óptimo que albergue las condiciones óptimas de proceso y la cepa adecuada según el sustrato. Las condiciones para la generación de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos se adaptan a las de un proceso de fermentación anaeróbica, la cual es una oxidación incompleta desarrollada en un ambiente anaerobio, oxidando los azúcares para formar alcohol o ácido láctico.

1.6.3.a. Mecanismo de fermentación. para el presente proceso, el mecanismo de fermentación inicia con la glucólisis, es decir, la ruptura enzimática del azúcar. [69]

#### Figura 8.

*Formación del piruvato*



**Nota.** En la figura se aprecia la formación de 2 piruvato a partir de la glucólisis. Tomado de: “Fermentación”. En línea. Disponible en: <http://repositorio.sibdi.ucr.ac>. [Acceso: Enero 15, 2021]

Al obtenerse las dos moléculas de piruvato, la enzima piruvato descarboxilasa cataliza una reacción de descarboxilación, desencadenando la formación de un acetaldehído. [69]

### Figura 9.

#### Formación del acetaldehído

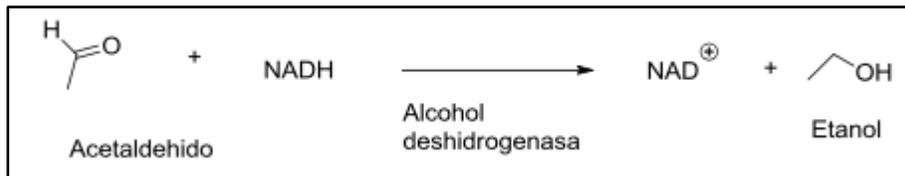


**Nota.** La enzima piruvato descarboxilasa desencadena la formación de acetaldehído y CO<sub>2</sub>. Tomado de: "Fermentación". En línea. Disponible en: <http://repositorio.sibdi.ucr.ac>. [Acceso: Enero 15, 2021]

"Por último, el acetaldehído se reduce a etanol, reacción que es catalizada por la enzima alcohol deshidrogenasa, generando a su vez NAD<sup>+</sup> que se consumió en la formación del piruvato". [69]

### Figura 10.

#### Formación del etanol

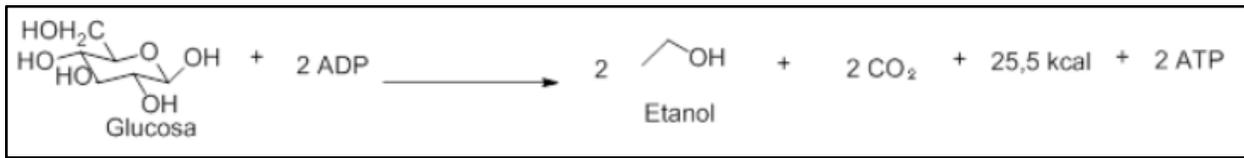


**Nota.** La enzima alcohol deshidrogenasa permite obtener bioetanol. Tomado de: "Fermentación". En línea. Disponible en: <http://repositorio.sibdi.ucr.ac>. [Acceso: Enero 15, 2021]

Conociendo ya el mecanismo de reacción para la formación del bioetanol, se puede ilustrar una reacción global para la presente fermentación:

**Figura 11.**

*Reacción global para la producción de bioetanol*



**Nota.** En la imagen se puede apreciar la reacción a nivel global junto con los productos obtenidos. Tomado de: “Fermentación”. En línea. Disponible en: <http://repositorio.sibdi.ucr.ac>. [Acceso: Enero 15, 2021]

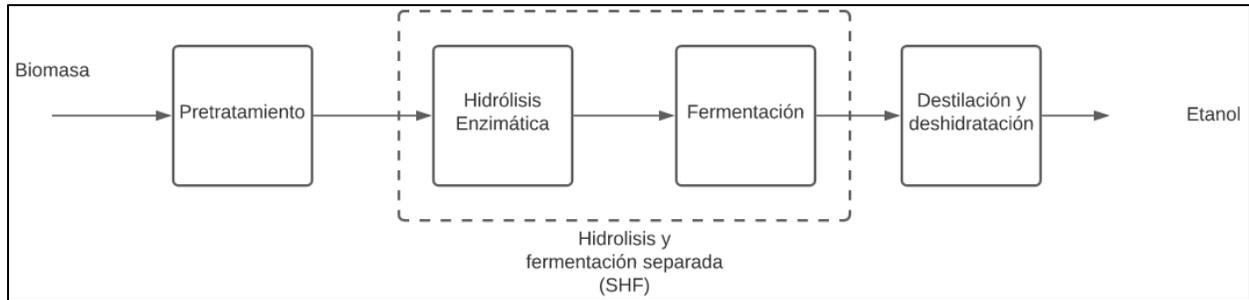
1.6.3.b. Tipos de fermentación: Es posible combinar el proceso de hidrólisis con la etapa de fermentación en las etapas que siguen:

- Hidrólisis y fermentación separada (SHF): la hidrólisis de celulosa y su posterior fermentación ocurren en diferentes etapas. Después que la materia prima ha sido tratada en los procesos de pretratamiento, se recurre a los procesos de hidrólisis (enzimática o ácida) en la de glucosa y sea usado en el reactor de fermentación para la obtención de etanol, el cual se purifica por procesos de destilación [57].

La ventaja de esta configuración, es que la producción en cada etapa del proceso como desde la hidrólisis hasta la fermentación son tratados de manera separada, minimizando perturbaciones de uno puede afectar en el otro, ya que tanto la hidrólisis como la fermentación pueden darse a sus condiciones óptimas de desarrollo. La desventaja de esta técnica, es que dado el proceso si se recurre por hidrólisis enzimática, las enzimas pueden sufrir de inhibición por la presencia de azúcares. [57]

**Figura 12.**

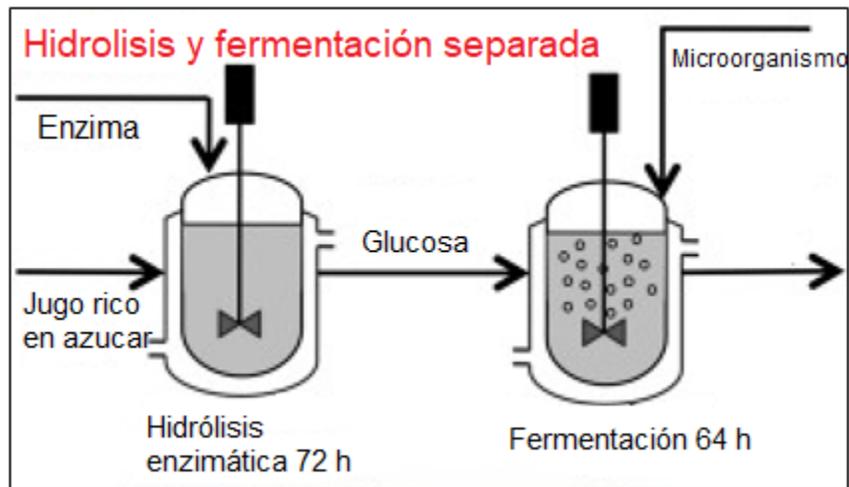
*Esquema tecnológico del proceso de hidrólisis y fermentación separada*



**Nota.** La figura 12 muestra la distribución del proceso de hidrólisis y fermentación separada para materia prima de naturaleza lignocelulósica, donde cada proceso tanto de hidrólisis como de fermentación se encuentra en etapas separadas.

**Figura 13.**

*Diagrama de proceso del proceso de hidrólisis y fermentación separada*



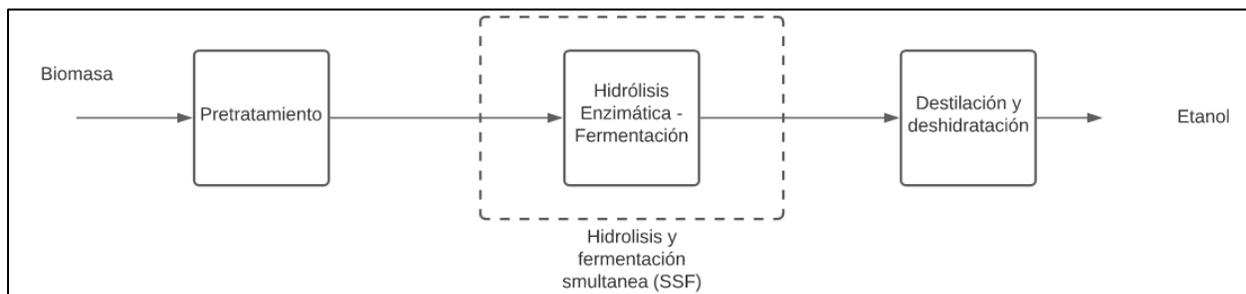
**Nota.** La figura 13 muestra el diagrama del proceso de hidrólisis y separación separada. Tomada: M. García-Torreiro, M. López-Abelairas, T. A. Lu-Chau, and J. M. Lema, "Production of poly(3-hydroxybutyrate) by simultaneous saccharification and fermentation of cereal mash using *Halomonas boliviensis*," *Biochem. Eng. J.*, vol. 114, pp. 140–146, 2016, doi: 10.1016/j.bej.2016.07.002.

- Sacarificación y fermentación simultánea (SSF): la hidrólisis de celulosa a glucosa y fructosa y su respectiva fermentación ocurren en un solo recipiente, generalmente usando celulasas.

Dentro de sus ventajas, permite aumentar la tasa de hidrólisis por la conversión de azúcares que inhiben la actividad de celulasas, además de disminuir requerimientos de enzimas, alto rendimiento de producto, bajos requerimientos para condiciones de esterilización, pues la glucosa se consume a medida que se produce resultando en etanol inmediatamente, tiempos de procesamiento más cortos y menor tamaño de equipos. La principal desventaja de este proceso, es por las diferencias en las temperaturas óptimas para la hidrólisis de celulosa (45-50 °C) y para los microorganismos fermentadores (20-35 °C), por lo que los sistemas operan entre 30-38 °C, además es útil ampliar el uso de microorganismos tolerantes en altas temperaturas. [57], [70], [71]

**Figura 14.**

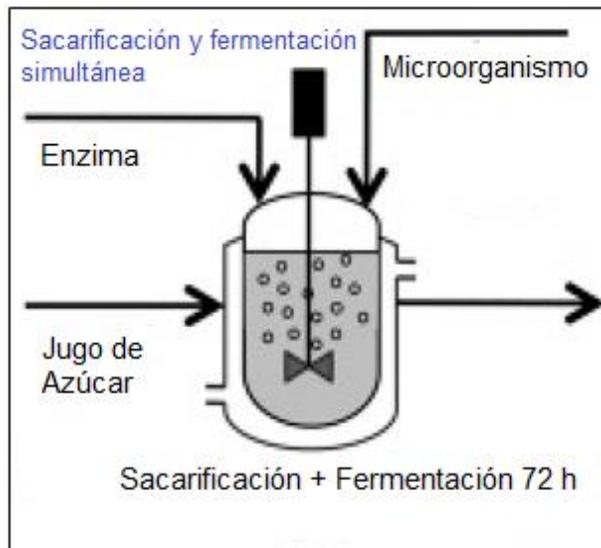
*Esquema tecnológico del proceso de hidrólisis y fermentación simultánea*



**Nota.** La figura 14 muestra la distribución del proceso de hidrólisis y fermentación simultánea para biomasa de naturaleza lignocelulósica, donde el proceso de hidrólisis como de fermentación se encuentran ocurren en el mismo equipo y momento.

**Figura 15.**

*Diagrama del proceso de hidrólisis y fermentación simultánea*



**Nota.** La figura 15 muestra el diagrama del proceso de hidrólisis y separación simultánea. Tomada: M. García-Torreiro, M. López-Abelairas, T. A. Lu-Chau, and J. M. Lema, "Production of poly(3-hydroxybutyrate) by simultaneous saccharification and fermentation of cereal mash using *Halomonas boliviensis*," *Biochem. Eng. J.*, vol. 114, pp. 140–146, 2016, doi: 10.1016/j.bej.2016.07.002.

1.6.3.c. Condiciones de cultivo requeridas en una fermentación. Dado que la fermentación es el proceso clave en la producción del bioetanol o cualquier otro producto de origen microbiológico, es necesario garantizar condiciones óptimas para el crecimiento y desarrollo de los microorganismos en el respectivo reactor, maximizando su velocidad de crecimiento y minimizando la presencia de otros microorganismos para reducir la competencia por el sustrato. Dicho control de las condiciones de fermentación está básicamente regido por los siguientes parámetros:

- pH: el pH tiene un marcado efecto en la velocidad de crecimiento y en el rendimiento de cualquier proceso químico. El pH óptimo para algunos organismos en especial para las levaduras se encuentra en un rango de 4.0 a 6.0. Un cambio en el valor de pH puede afectar su composición o su naturaleza de la superficie microbiana al disociarse ácidos y bases. Además, el pH tiene una gran influencia en los productos finales del metabolismo anaerobio [72]. Finalmente, se sabe que el pH que controla la contaminación del fermentador por microorganismos indeseados al proceso.
- Temperatura: ejerce un marcado efecto sobre la velocidad metabólica del organismo. La temperatura tiene una influencia directa sobre la velocidad de reacción y esta puede cambiar la configuración de los constituyentes celulares, especialmente de las proteínas y de los componentes de la membrana. [72]. Estudios experimentales consultados recomiendan temperaturas de operación entre 25 y 38 °C. [73], [74]
- Grados Brix: son una medida de los sólidos disueltos en una muestra líquida. En un proceso fermentativo son de alta utilidad porque permiten determinar la cantidad de azúcar presente en el reactor, la cual será el sustrato del microorganismo. Además, conociendo el rendimiento del proceso, es posible estimar la cantidad de alcohol producido a partir de los grados Brix iniciales presentes en el fermentador.
- Presencia o ausencia de Oxígeno: este parámetro permite una selección óptima del microorganismo requerido para llevar a cabo el proceso. Cuando el cultivo se produce en presencia de oxígeno molecular, la fermentación se denomina fermentación aeróbica y cuando se realiza en ausencia de oxígeno molecular se denomina anaeróbica. [72]
- Agitación: para cualquier tipo de fermentación, la agitación es un factor clave, ya que esta permite una distribución homogénea de los nutrientes alimentados al reactor, aumentando el rendimiento del proceso. Estudios realizados por Pérez et al [73] permiten relacionar de manera cuantitativa el efecto de esta agitación en el volumen de etanol producido en una fermentación alcohólica, donde evidencian que en el aumento de este

parámetro, el rendimiento de etanol aumenta buscando mayor acceso y homogeneidad a los nutrientes en el caldo de fermentación. [71]

1.6.3.d. Microorganismos involucrados. Hay una gran variedad de microorganismos óptimos para realizar un proceso de fermentación alcohólica. Sin embargo, su uso y rendimiento pueden variar según las condiciones y la calidad del sustrato que se esté suministrando a la entrada del proceso. Los microorganismos más empleados para procesos asociados a producción de etanol a partir de residuos de arroz como su cáscara y paja son:

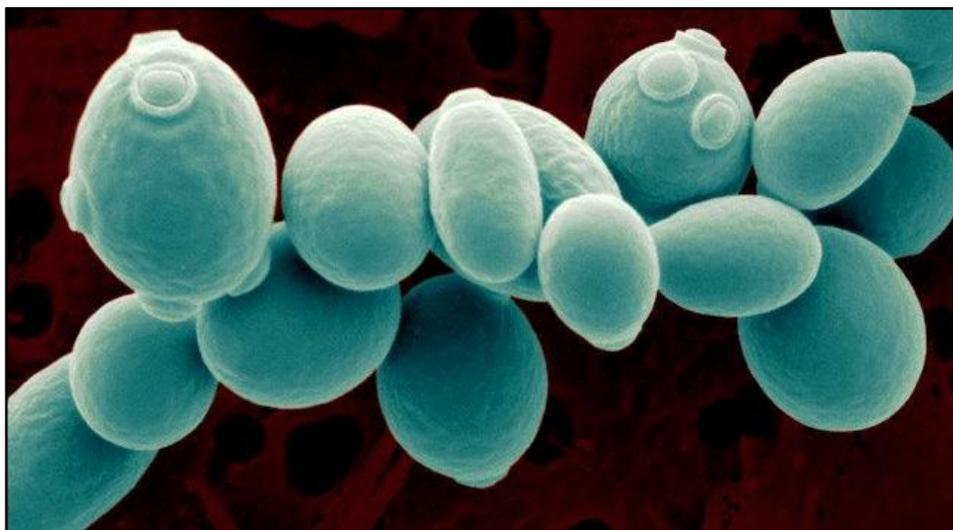
- *Saccharomyces Cerevisiae*: es el microorganismo más utilizado en fermentaciones alcohólicas debido a su rendimiento y condiciones de operación. Es una levadura heterótrofa, que obtiene la energía a partir de la glucosa y tiene una elevada capacidad fermentativa. [75]

Tanto la producción de levadura como la de etanol son reacciones exotérmicas, por lo que es necesario eliminar el calor desprendido en el transcurso de la fermentación y mantener la temperatura cerca del valor óptimo (33 a 34 °C). [75]

En lo que respecta a la cinética de la producción de etanol mediante el uso de *Saccharomyces Cerevisiae*, se han registrado valores de 50,5 g/L a las 24 h, partiendo de 100 g/L con un rendimiento del 97,2 %, en condiciones de fermentación, que han permitido conocer el tiempo en el que se consume el sustrato, así como la producción de etanol, lo que permite concluir que para este microorganismo, el proceso productivo está completamente caracterizado. Además, cuando el proceso de producción de alcohol se realiza de manera eficiente, es posible obtener levadura, con alrededor de 20 % de concentración en volumen/hectolitro de alcohol producido [75]. Finalmente, se sabe que el rango de pH para las *Cerevisiae* es de 4,4-5,5 siendo el óptimo de 4,5 para su crecimiento. [76]

**Figura 16.**

*Saccharomyces Cerevisiae* usado en procesos de fermentación



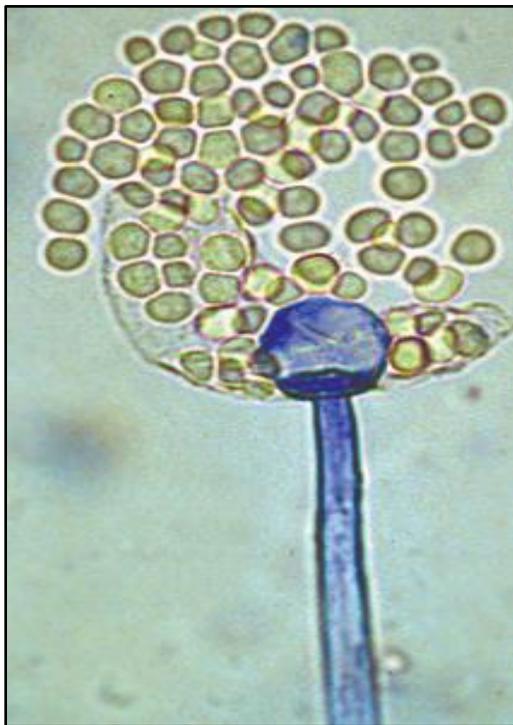
**Nota.** La presente figura representa *Saccharomyces Cerevisiae* que se usa en procesos de fermentación. Creative Biolabs. “Products”. En línea. Disponible en: <https://www.gmp-creativebiolabs.com>. [Acceso: Febrero 10, 2021]

- *Mucor indicus*: últimamente el microorganismo ha tomado interés para la producción de bioetanol, pues es un microorganismo capaz de crecer en condiciones aeróbicas o anaeróbicas bajo diferentes fuentes de carbono como hexosas y pentosas [77].

Bajo estas condiciones, *M. Indicus* es capaz de tener un rendimiento de 0.22 g/g, producción que se ha registrado en un rango de temperaturas entre 28°C a 37°C, donde el máximo rendimiento se alcanza a 32°C, con un rango de pH que puede rondar entre 4.5 y 5, cuyo valor óptimo se encuentra a 5 [78]. Adicionalmente, el tiempo de fermentación se ha estudiado entre 25 a 72 horas, condición que presenta su punto óptimo a 48 horas, normalmente complementado bajo fermentación anaeróbica resultando en un rendimiento de bioetanol de 0.6762 g/g, mayor que la condición a fermentación aeróbica con 0.4641 g/g. [79]

**Figura 17.**

*Mucor Indicus* empleado para procesos de fermentación.



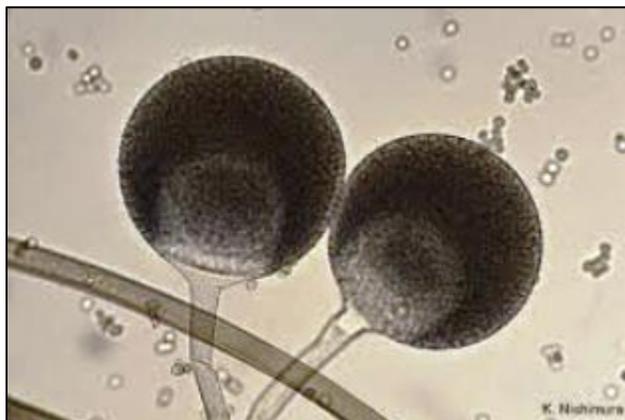
**Nota.** La presente figura representa *Mucor Indicus* que se usa en procesos de fermentación. Tomado de Micology online 2015. <https://mycology.adelaide.edu.au> [Acceso: Febrero 10, de 2021]

- *Rhizopus Oryzae*: es una especie de hongo filamentoso que es uno de los principales causantes de la zigomicosis, pero tiene una gran aplicación a nivel industrial en la producción de enzimas glucoamilasas y lipasa. En los últimos años ha tomado relevancia en los procesos de fermentación pues su rendimiento es aproximadamente cercano a la *S. Cerevisiae* de 0.36 g/g. El microorganismo puede crecer entre 7 °C a 44 °C, con temperatura óptima a 37 °C, mientras que a temperaturas más bajas de 17 °C o por encima de 45 °C no se ha observado crecimiento representativo. Así mismo, la mayor tasa de crecimiento se presenta a las 48 horas de cultivo [78]. Similar al *M. Indicus* el

mayor rendimiento es posible encontrar en condiciones anaeróbicas a 52 horas con 0.7358 g/g, diferente al rendimiento encontrado en condiciones aeróbicas con 0.5481 g/g [79].

**Figura 18.**

*Rhizopus Oryzae* empleado para procesos de fermentación.



**Nota.** La presente figura representa *Rhizopus Oryzae* que se usa en procesos de fermentación. Tomado de: Ecured Rhizopus. Disponible en línea <https://www.ecured.cu/Rhizopu>. [Acceso Febrero 10 de 2021]

**1.6.4. Separación y deshidratación**

En la presente subsección, se estudiarán las diferentes alternativas asociadas a los procesos de separación y deshidratación del etanol obtenido a partir de diversas fuentes, con la finalidad de conocer su entorno operacional y realizar una correcta selección de este en capítulos posteriores.

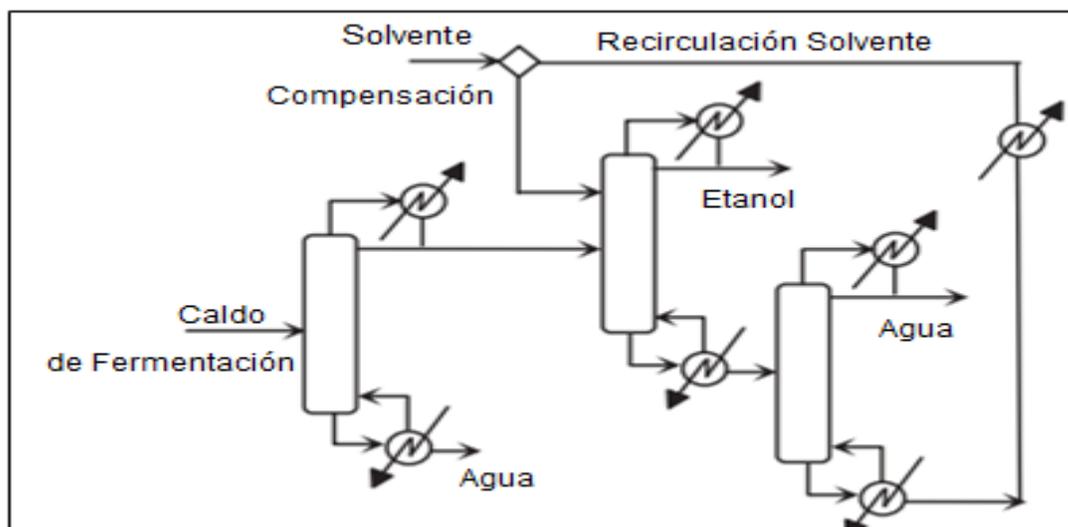
1.6.4.a. Destilación extractiva Es uno de los métodos más convencionales empleados en procesos de purificación de etanol, debido a su capacidad de modificar las volatilidades relativas de los compuestos en una mezcla gracias a la adición de un solvente o *entrainer*, el cual posee un rol vital en este proceso, facilitado la separación de

componentes que presente punto de ebullición cercano y de azeótropos. Dicho *entrainer* debe tener ciertas características para cada proceso en particular para que este se desarrolle de manera eficiente. Dentro del proceso de separación de etanol se puede destacar la no formación de azeótropos adicionales y la poca solubilidad en el agua para que la separación en la segunda columna sea lo menos complicada posible.

Para el proceso de separación de etanol y agua, el sistema de destilación extractiva consta básicamente de una unidad pre concentradora, la cual se encarga de reducir drásticamente la fracción de agua presente en la mezcla inicial, una columna de destilación que recibirá la mezcla concentrada y a la cual se le agrega una corriente del *entrainer* por la parte superior y se separa uno de los fluidos de la mezcla inicial, y una segunda columna de destilación en la cual se separen el *entrainer* y el otro fluido de la mezcla inicial; la figura 19 representa el esquema básico de una destilación extractiva para un proceso de producción de etanol.

**Figura 19.**

*Esquema de destilación extractiva*



**Nota.** La presente figura representa el proceso de destilación extractiva para la obtención de bioetanol. Tomado de M. Errico and B. G. Rong, "Synthesis of new separation processes for bioethanol production by extractive distillation," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 96, pp. 58–67, 2012, doi: 10.1016/j.seppur.2012.05.022.

En lo que respecta a las ventajas de esta tecnología, se pueden encontrar el uso de diversos solventes como *entrainer*, el amplio conocimiento de la operatividad, lo que permite estimar o simular acertadamente los posibles resultados y un bajo requerimiento energético.

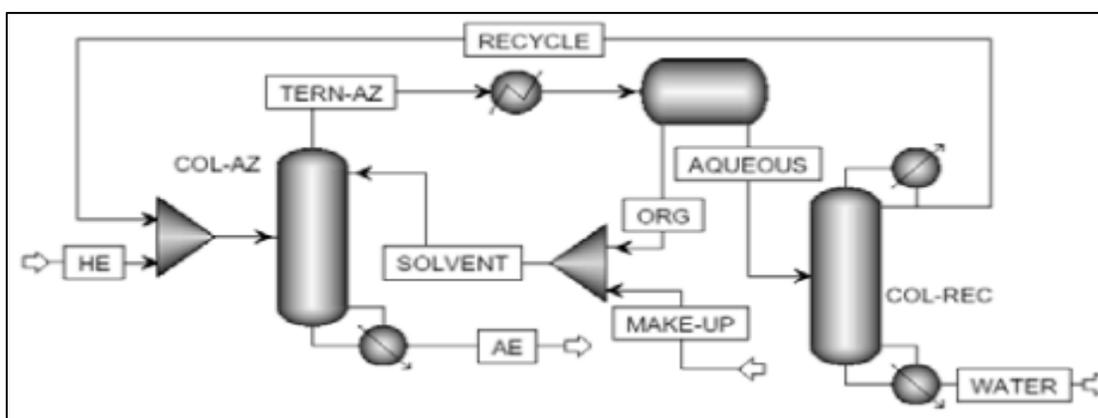
En lo que respecta a las desventajas del proceso, se pueden identificar un alto requerimiento de espacio de planta debido a la cantidad de columnas empleadas, reflejado a su vez en un elevado costo de inversión. Por otra parte, algunos de los solventes empleados son tóxicos y contaminantes y pueden aparecer trazas de estos en la corriente de etanol producida.

1.6.4.b. Destilación azeotrópica es considerado como uno de los métodos más usados en la separación de la mezcla etanol-agua. Usualmente el proceso consiste en el uso de dos columnas (primera columna azeotrópica, segunda columna de recuperación) y un tercer fluido externo a la mezcla azeotrópica “Entrainer” que ayuda a romper esta mezcla en la primera columna, obteniendo etanol por la zona de fondos.

El benceno ha sido ampliamente utilizado como entrainer, aunque por su nivel de toxicidad y contaminación ha sido reemplazado por ciclohexano, pentano y dietil éter.

**Figura 20.**

Esquema de destilación azeotrópica



**Nota.** La presente figura representa el proceso de destilación azeotrópica para la obtención de bioetanol. Tomado de T. L. Junqueira, M. O. S. Dias, R. M. Filho, M. R. W. Maciel, and C. E. V. Rossell, “Simulation of the azeotropic distillation for anhydrous bioethanol production: Study on the formation of a second liquid phase,” *Comput. Aided Chem. Eng.*, vol. 27, no. C, pp. 1143–1148, 2009, doi: 10.1016/S1570-7946(09)70411-0.

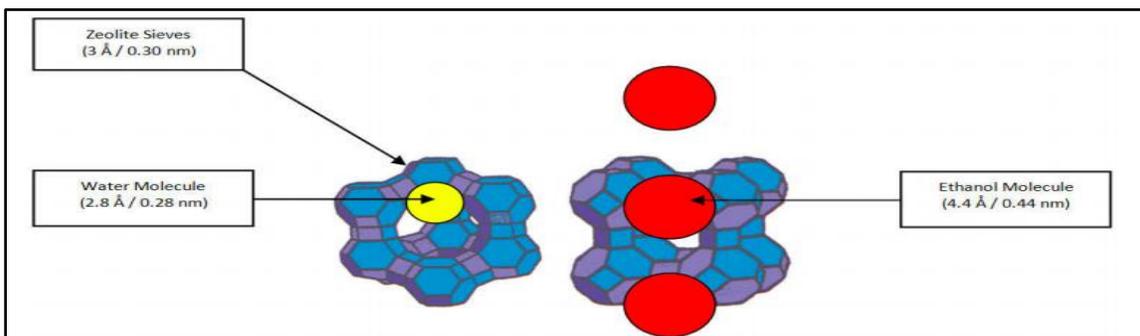
La **figura 20** indica que en la mezcla azeotrópica etanol-agua y el entrainer son alimentados en la primera columna, donde se va rompiendo el azeótropo y obteniendo etanol por la corriente de fondos y un azeótropo ternario es obtenido por la zona de destilado. Esta misma corriente pasa por un equipo decantador donde se separan diferentes fases como una fase liviana compuesta por el entrainer y así sea recirculada a la columna azeotrópica, mientras que la fase acuosa es alimentada a la columna de recuperación donde el etanol y el entrainer restantes son recuperados, así la corriente de vapor con composición de etanol y entrainer recuperado puede ser recirculado a la columna azeotrópica para reducir las pérdidas de etanol, mientras que agua es obtenida por la zona de fondos.

El proceso es caracterizado por ser altamente usado y ser una tecnología madura, además por su facilidad en obtener diferentes configuraciones que buscan optimizar el consumo energético y de fluidos de servicio, los cuales son sus principales desventajas, pues requiere de alto consumo de vapor en los rehervidores, así como la presencia de pérdidas de *entrainer* en el producto, haciendo que el precio del producto sea elevado, además el proceso puede llegar a ser difícil de controlar y operar pues las columnas pueden presentar un comportamiento errático.

1.6.4.c. Tamices moleculares: dentro de las diversas técnicas que han sido desarrolladas para separar y purificar eficientemente el etanol producido se encuentran los tamices moleculares; como su nombre lo dice, estos funcionan gracias a la diferencia del tamaño molecular entre los compuestos a ser separados, las moléculas más pequeñas pueden pasar a través de los poros del tamiz y a su vez las más grandes no. El tamaño de malla de un tamiz molecular para un proceso de separación de etanol y agua es de 3 A°. El método es capaz de adsorber las moléculas de agua, las cuales poseen un tamaño promedio de 2.7 A°, mientras que las moléculas de etanol promedian 4.2 A°. [81]. Dentro del tamiz se encontrará un agente adsorbente, comúnmente Zeolitas, debido a que tienen una alta afinidad hacia la adsorción del agua. Este agente adsorbe moléculas con diámetros menores de 0,32 nm con un poder de adsorción del 20% y una superficie activa de 800 m<sup>2</sup>/g. [82]

**Figura 21.**

Representación del tamiz molecular



**Nota.** La presente figura permite identificar la selectividad del tamiz de zeolitas a absorber moléculas de agua debido a su tamaño, permitiendo separar eficientemente esta del etanol en una mezcla. *Tomado de Molecular sieve dehydration: A major development in the field of ethanol dehydration to produce fuel ethanol.*

Respecto a las ventajas de este procedimiento, se pueden destacar una separación eficiente (93%-96% de etanol), obteniendo un etanol con menos cantidad de agua que los procesos anteriores, y sin presencia de sustancias externas como agentes de arrastre, siendo un proceso más amigable con el medio ambiente debido a la naturaleza contaminante de estos solventes. Además, posee mayor facilidad de operación y mantenimiento debido a la naturaleza batch del proceso.

Según Laik Mirek, Rackozy Y Groszeck, el método de deshidratación de tamices moleculares sobre las tecnologías tradicionales posee mayor grado de separación, un bajo consumo energético, y la ausencia de emisiones tóxicas al medio ambiente [82]. Sin embargo, este tamiz debe ser reemplazado en promedio cada diez años.

Por otra parte, en lo que respecta a los costos asociados a esta tecnología, es necesario analizar los siguientes factores:

- Si la solución a separar se encuentra concentrada, se requerirá un mayor número de etapas para alcanzar una pureza más alta, reflejado en un mayor tamaño de columna y a su vez mayor costo de inversión.

- Si el sustrato presenta un alto grado de impurezas y es necesaria la obtención de un etanol carburante o de elevada pureza, es necesaria la instalación de una Beer Column para eliminar contaminantes de la mezcla a la entrada del tamiz, esto asegurará un alto porcentaje de pureza y lo protegerá de contaminaciones externas, aumentando los costos operacionales.

Autores como J. A. Quintero, L. E. Rincón & C. A. Cardona [19] en 2011 proponen la implementación de un sistema combinado entre destilación con tamices moleculares, buscando aumentar la concentración de etanol en la corriente de salida. Para el proceso, implementan el uso de dos torres, una de concentración y una segunda torre de rectificación con la cual buscan obtener una mezcla entre 90% - 95% en peso de etanol. Seguido por tamices moleculares para la remoción de agua alcanzando una concentración final de 99.6% en peso de etanol.

El diseño anterior ha sido defendido por otros autores como A. Mishra, S. Ghosh [33] en 2016, quienes mencionan que la combinación entre destilación con tamices moleculares además de aumentar la concentración de etanol hasta 99.5% en peso permite la reducción de requerimientos energéticos uniendo dos procesos en uno solo reduciendo las pérdidas energéticas.

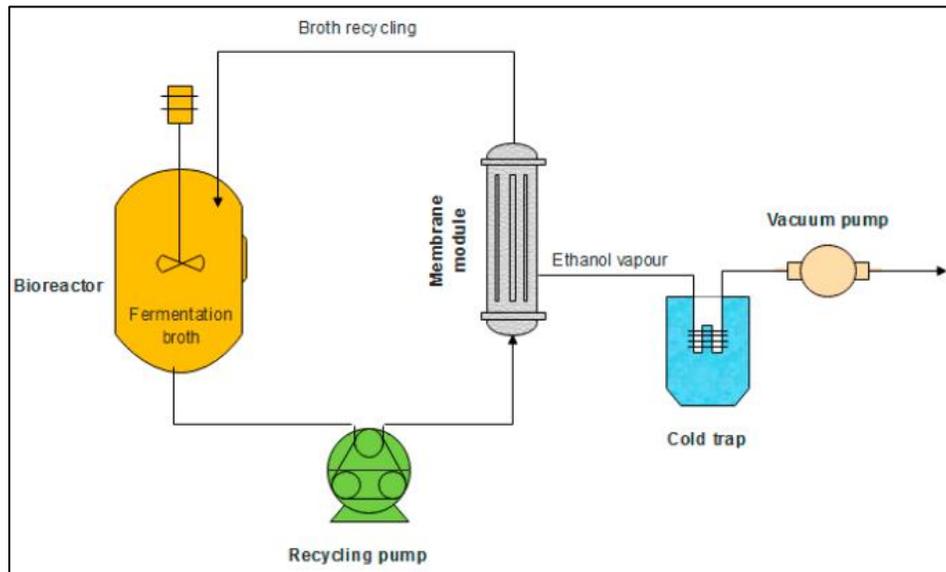
1.6.4.d. Pervaporación, es un proceso que usa membranas y una de las tecnologías de alto interés en la etapa de separación. Puede ser usado para la separación de mezclas azeotrópicas, orgánicas o soluciones, mediante el uso de membranas no porosas. La separación se da lugar por un gradiente de concentración el cual es creado por presión a vacío actuando como la fuerza impulsora. Generalmente el sistema de pervaporación contiene un tanque de alimentación, bomba de alimento, calentador, una membrana modular, bomba de vacío y un condensador [83], ver **figura 22**.

La selección del material de la membrana depende principalmente de la actividad del compuesto a separar. En ese sentido, membranas hidrofóbicas son selectivas a compuestos orgánicos relativos al agua siendo recuperados en la corriente de permeado,

mientras que con membranas hidrofílicas la mezcla líquida será deshidratada y el agua será recuperada en el permeado. [83]

**Figura 22.**

*Esquema del proceso de pervaporación*



**Nota.** La presente figura representa el proceso de pervaporación para la obtención de bioetanol. Tomado de H. Zentou, Z. Z. Abidin, R. Yunus, D. R. A. Biak, and D. Korelskiy, "Overview of alternative ethanol removal techniques for enhancing bioethanol recovery from fermentation broth," *Processes*, vol. 7, no. 7, 2019, doi: 10.3390/pr7070458.

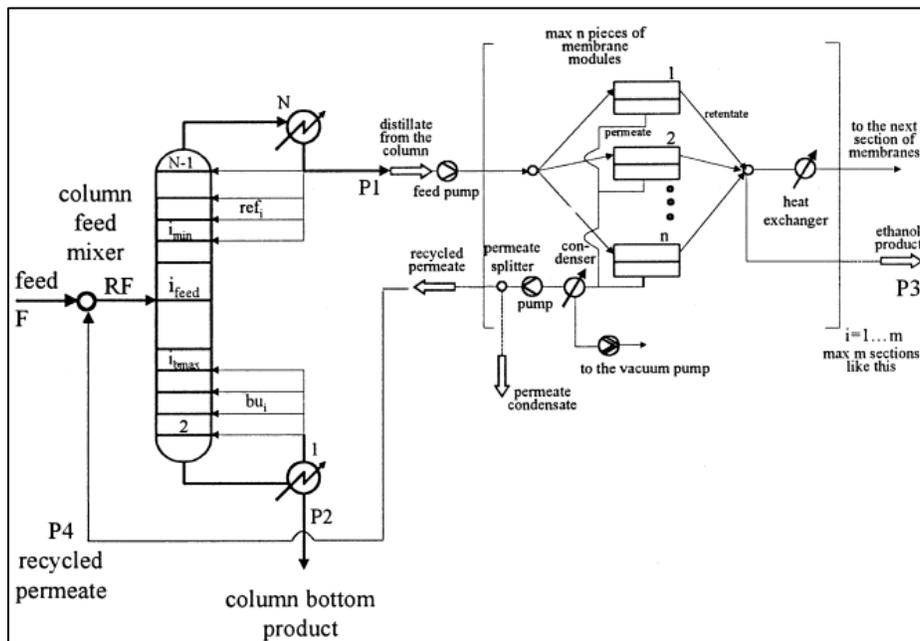
Las principales ventajas del proceso es que no requiere el uso de sustancias externas y bajos requerimientos energéticos pues solo se basa a partir de la diferencia de concentración, alta selectividad al etanol [77]. Aun así, al ser una tecnología que está tomando interés implica alto costo de inversión, además de necesitar grandes áreas superficiales de membranas, por otro lado, el proceso puede sufrir de incrustación, lo que reduce la productividad del proceso. Las incrustaciones reducen la eficiencia de los equipos, aumentan costos de mantenimiento por una continua limpieza, además de

generar problemas por contaminación debido al crecimiento de bacterias en la superficie de la membrana. [32]

1.6.4.e. Los sistemas híbridos han surgido como nuevas tecnologías combinando el sistema destilación-pervaporación. El sistema consiste de una columna de destilación para separar la mezcla en su punto azeotrópico y una unidad de pervaporación que deshidrata el etanol.

**Figura 23.**

*Esquema de sistema híbrido (destilación - pervaporación)*



**Nota.** La presente figura muestra la representación esquemática del proceso de separación por el sistema combinado destilación - pervaporación, donde RF es la tasa de alimentación a la columna de destilación. Tomado de Optimization of hybrid ethanol dehydration systems. Requisito: [https://10.1016/S0255-2701\(01\)00192-1](https://10.1016/S0255-2701(01)00192-1)

La estructura del proceso general se muestra en la figura 23. El producto de cimtas de la columna con una composición mayor de etanol cercana al punto azeotrópico es enviada

por bombeo a una primera sección del tren de membranas. En cada sección el etanol es retenido y posteriormente recolectado para ser enviado a un intercambiador de calor o trampa de frío para condensar los vapores provenientes de la membrana. El etanol obtenido llega a tener una composición de 99.7% en peso, mientras que la corriente de permeado mantiene una composición de etanol de 30% en peso, corriente que puede ser recirculada nuevamente a la columna de destilación para mantener el proceso con alimentación constante. [84]

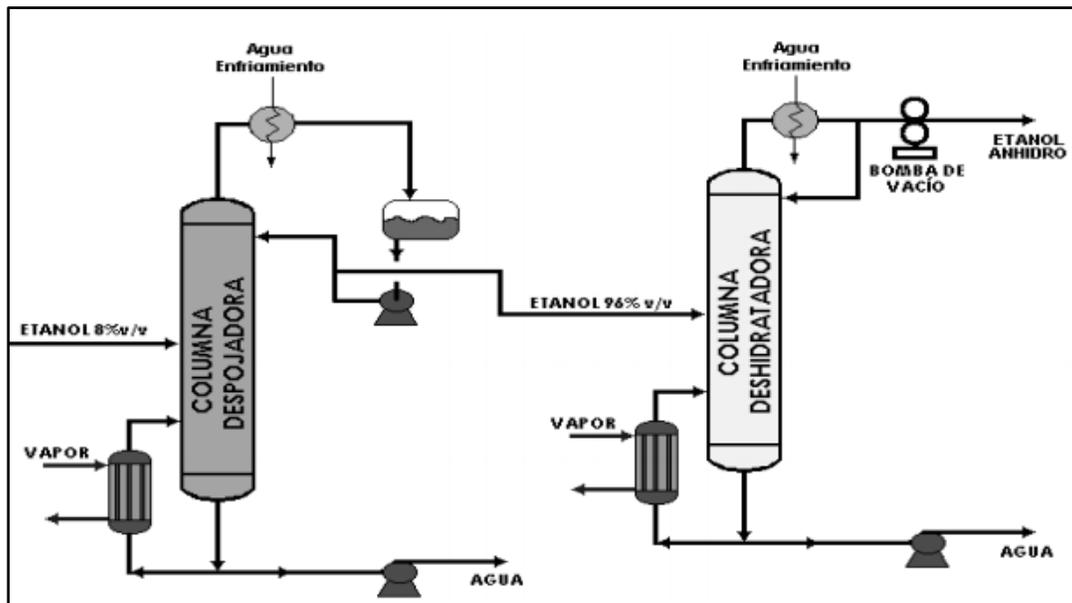
De las principales ventajas del proceso optimizado es su bajo requerimiento energético, además de no necesitar sustancias contaminantes, resultando en alta separación. Por otro lado, al ser un esquema aún en investigación, no se tiene grandes referentes a nivel industrial por su alto costo, también requiere de áreas grandes superficiales para las membranas [84], [85].

En 2015, Martínez [18], realizó el diseño para un sistema híbrido de destilación simple y pervaporación, el cual constaba de 2 columnas: la primera era para pre concentrar la mezcla de etanol y agua hasta un 50% en peso y la segunda estaba combinada con un sistema de membranas de pervaporación, el cual permitía obtener porcentajes finales de etanol de hasta 99.5% en peso.

1.6.4.f. Destilación al vacío: este proceso de deshidratación consiste básicamente en la disminución de la presión y la temperatura de operación a puntos por debajo de 101,3 kPa y 78,60 °C respectivamente, en los cuales se rompe el azeótropo conformado por estas dos sustancias y facilitando su separación por destilación simple. En el caso del etanol el azeótropo se rompe a 6 kPa y se pueden obtener concentraciones de etanol superiores a 95.5%. [82]

**Figura 24.**

*Esquema de sistema de destilación al vacío*



**Nota.** La presente figura muestra la representación esquemática del proceso de destilación al vacío. Tomado de: W. Orozco, "Destilación al vacío de etanol utilizando bomba chorro," *Revista tecnologías lógicas* No 25, 2010.

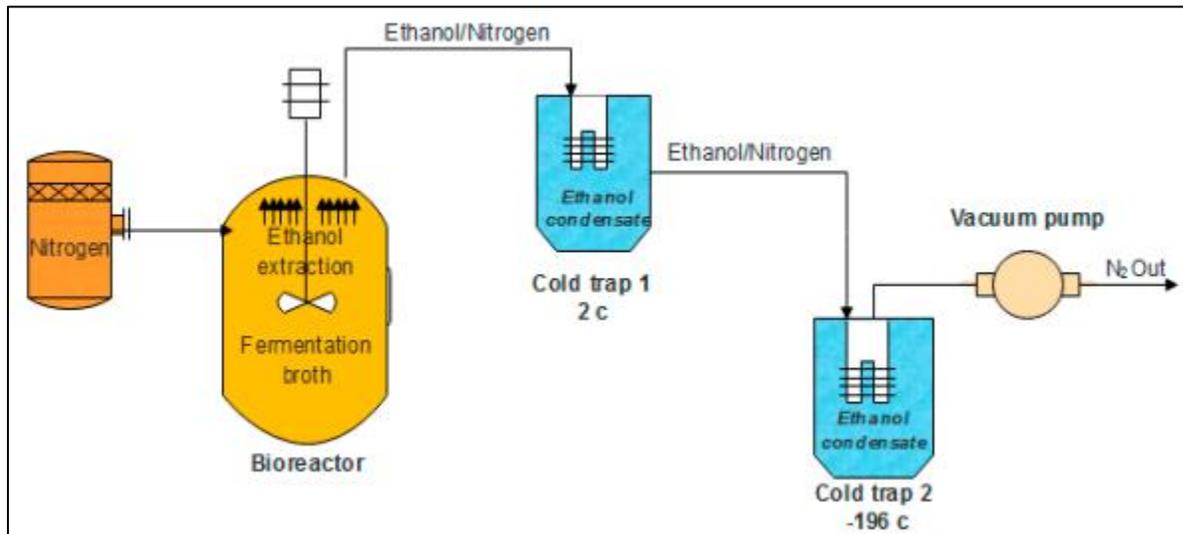
Para obtener un producto de alta concentración alcohólica es necesario utilizar torres con un gran número de etapas de equilibrio (por encima de 40) y con altas relaciones de reflujo, lo que implica elevados costos de capital y energéticos debido al mantenimiento del vacío en las columnas. [86]

1.6.4.g. Gas stripping. Es una tecnología que en los últimos años ha tomado interés por su fácil y sencilla operación. Consiste en la inyección de un gas, siendo los más usados  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ , el cual cuando circula a través del reactor y el caldo de fermentación crea burbujas de vapor compuestas por compuestos volátiles principalmente etanol y glicerol, burbujas que son promovidas por un sistema de agitación constante. Las burbujas pasan del biorreactor a un sistema de condensación para separar el etanol del gas usado. Finalmente el etanol se obtiene en forma líquida y el gas puede ser nuevamente

recirculado al proceso. El uso de  $N_2$  como gas de proceso permite alcanzar rendimientos entre 99.5%-99%. [83]

**Figura 25.**

*Esquema de operación de Gas Stripping*



**Nota.** La presente figura muestra la representación esquemática del proceso Gas stripping. Tomado de: H. Zentou, Z. Z. Abidin, R. Yunus, D. R. A. Biak, and D. Korelskiy, "Overview of alternative ethanol removal techniques for enhancing bioethanol recovery from fermentation broth," *Processes*, vol. 7, no. 7, 2019, doi: 10.3390/pr7070458.

Operativamente es un proceso sencillo pues no requiere de complejos equipos ni el uso de demasiadas sustancias externas, resultando en un bajo costo de inversión, así mismo el gas no genera ningún tipo de daño sobre el caldo de cultivo por lo tanto no afecta el rendimiento en la fermentación. Por otro lado, es una tecnología que no ha tenido alguna aplicación industrial solo se limita a nivel laboratorio con algunas investigaciones que usan  $N_2$  y  $CO_2$ , cuyo tiempo de operación ronda entre 8 a 10 horas, permitiendo rendimiento de azúcares entre 90% - 99%. [83]

En la siguiente tabla se sintetizan las ventajas y desventajas asociadas a cada tecnología de separación y deshidratación mencionada anteriormente.

**Tabla 9.**

*Síntesis de ventajas y desventajas asociadas a tecnologías de separación y deshidratación*

<b>Tecnología</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>	<b>Ref</b>
Destilación Extractiva	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Flexibilidad en el agente de arrastre</li> <li>2. Operación altamente caracterizada</li> <li>3. Bajo requerimiento energético</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Alto requerimiento de espacio físico</li> <li>2. Elevado costo de inversión</li> <li>3. Presencia de trazas de solvente en los productos</li> <li>4. Solventes tóxicos o contaminantes</li> </ol>	[19] [83]
Destilación Azeotrópica	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Proceso ajustable y caracterizado</li> <li>2. Fácilmente optimizable</li> <li>3. Amplia gama de componentes de arrastre</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Presencia de entrainer en el producto</li> <li>2. Alto consumo energético por vapor</li> <li>3. Operación errática</li> </ol>	[19] [83]
Tamices Moleculares	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Separación eficiente</li> <li>2. No requiere de sustancias externas</li> <li>3. Ambientalmente amigable</li> <li>4. Facilidad de mantenimiento</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Costos de inversión elevados cuando se necesita Beer Column</li> <li>2. Reemplazo de tamiz</li> </ol>	[81] [82]
Pervaporación	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Bajo requerimiento energético</li> <li>2. No necesita de sustancias externas</li> <li>3. Alta selectividad al etanol</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Alto costo de inversión</li> <li>2. Áreas superficiales grandes de membranas</li> <li>3. Elevado número de membranas para muestras concentradas</li> <li>4. Problemas generados por incrustaciones</li> </ol>	[83] [84]
Sistemas Híbridos (Destilación-pervaporación)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Bajo requerimiento energético</li> <li>2. No necesita sustancias externas</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Tecnología en investigación</li> <li>2. Alto costo de inversión</li> </ol>	[83]

Destilación al Vacío	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. No se forma azeótropo</li> <li>2. No necesitan sustancias externas</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Elevado costo de inversión y operación</li> <li>2. Requiere amplio físico por alto tamaño de columnas</li> <li>3. Requiere bajas temperaturas y presiones</li> <li>4. Baja pureza de producto</li> </ol>	<p>[82] [83]</p>
Gas Stripping	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. No requiere de equipos complejos</li> <li>2. No necesita sustancias externas</li> <li>3. Bajo costo de inversión</li> <li>4. El gas no genera daños en el caldo de fermentación</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Tecnología en desarrollo</li> <li>2. Gases limitados</li> <li>3. Prolongado tiempo de operación</li> </ol>	<p>[83] [84]</p>

**Nota.** La presente tabla permite identificar las ventajas y desventajas de los procesos de separación y deshidratación del etanol producido para facilitar su elección.

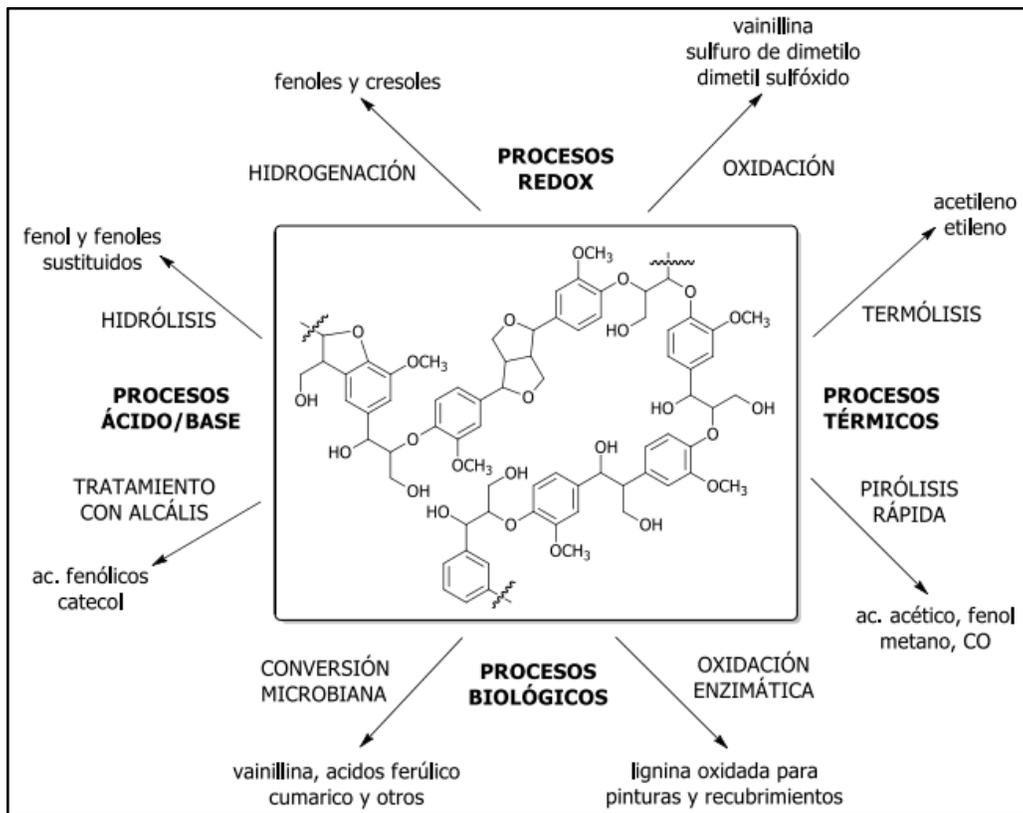
### 1.6.5. Aplicaciones de subproductos

1.6.5.a. Usos de la lignina: la lignina es una abundante fuente de materias primas renovables, siendo las futuras aplicaciones y sus perspectivas bastante promisorias. La industria papelera produce enormes cantidades de lignina cada año. Alrededor del 98% de este material se quema directamente en las mismas fábricas en una etapa de recuperación de energía. [8]

A continuación se enseña un esquema que permite identificar más específicamente los posibles productos obtenidos a partir de la lignina como materia prima:

**Figura 26.**

*Productos obtenidos de la lignina*



**Nota.** La presente imagen permite identificar los productos obtenidos de la lignina según el tipo de proceso realizado. Tomado de: M. Cahvez and M. Domine, “lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial.” <https://www.redalyc.org/pdf/3236/323629266003.pdf> (accessed Dec. 16, 2020).

1.6.5.b. Usos de CO<sub>2</sub> : el CO<sub>2</sub> producido en los gases de fermentación de esta etapa, puede ser usado para múltiples aplicaciones. El CO<sub>2</sub> puede ser usado para la producción de metanol, urea y ácido fórmico. [87]

Adicionalmente, otros usos más comunes son en la elaboración de bebidas carbonatadas y bebidas alcohólicas, síntesis de medicamentos como aspirina y gracias a su capacidad de ser comprimido puede ser empleado en extintores de incendios. [88]

## 2. PROCESOS DE OBTENCIÓN DE BIOETANOL PARTIENDO DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES

El presente capítulo tiene como fin mostrar las condiciones óptimas de proceso que actúan en cada una de las etapas presentes en la obtención de bioetanol enfocándose en el uso de biomasa lignocelulósica, desde el pretratamiento hasta la destilación. Para cumplir con el capítulo, se consultan diferentes fuentes bibliográficas donde evidencien estas condiciones de proceso.

### 2.1. Pretratamientos físicos

Los procesos físicos, basados en esfuerzos mecánicos permiten incrementar la accesibilidad y el área superficial de la biomasa lignocelulósica, además de reducir en cierto grado la cristalinidad y el grado de polimerización de la celulosa [89]. Comúnmente los pretratamientos físicos pueden ser combinados con otros pretratamientos químicos para mejorar el acceso de celulosa y remoción de lignina, facilitando la conversión a azúcares reductores en el proceso de hidrólisis.

- S. N. Kamarludinl et al, identificaron diferentes tipos de procesos de molienda buscando reducir el tamaño de partícula en diferentes tipos de biomasa lignocelulósica. Los autores indican que:

«Los procesos más comunes para la reducción del tamaño de partícula son molienda en seco, molienda por compresión, fresado por bolas vibratorias, molienda húmeda. El consumo de energía del proceso de molienda depende de variables como tasa de alimentación del material, propiedades del material, contenido de humedad y tamaño inicial de partícula. La reducción de tamaño puede lograrse sea por trituración o cortando con cuchillos afilados, buscando que la geometría de las partículas sea alterada debido al impacto o compresión.» [90]

El reporte que indica las diferentes observaciones se pueden resumir en la tabla 10:

**Tabla 10.**

*Algunos estudios en la reducción del tamaño de partícula de biomasa lignocelulósica.*

*Adaptado de S. N. Kamarudin et al, 2014*

<b>Biomasa</b>	<b>Tipo de molienda</b>	<b>Resultado</b>	<b>Ref</b>
Césped, paja, tallos de plantas	Molino de martillos	Otorga mayor área superficial de la biomasa	[91]
Diversos residuos agroindustriales	Molino de discos	Entre mayor velocidad de discos mayor será la tasa de molienda, además entre mayor sea la cantidad de masa a procesar, mayor será el consumo de energía	[92]
Paja de trigo	Molino de bolas y centrifugo	Combinando el pretratamiento mecánico y químico son eficientes para la reducción del consumo de energía y un incremento del rendimiento de azúcares	[93]
Trigo, cebada, maíz y pasto	Molino de martillos	A mayor contenido de humedad, mayor será el consumo energético. Incluso, si el tamaño de partículas es más grande, el tamaño del molino será más grande	[94]

**Nota.** La presente tabla resume los resultados encontrados con diferentes procesos de molienda para algunos tipos de biomasa. Tomado de: Adaptado de S. N. Kamarudin et al, Mechanical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production. 2014. En línea. Disponible en: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ra/c4ra07568d#!divAbstract>. [Acceso: diciembre 24, 2020]

- En otra investigación, los autores H. B. Aditya et al en 2015 identificaron la relación entre el uso de pretratamiento mecánico junto con pretratamiento químico, evaluando la concentración de etanol producido. Los autores combinaron las diferentes etapas desde el pretratamiento mecánico, pretratamiento químico (ácido) con hidrólisis enzimática.

Fue posible identificar que para los residuos de arroz solo con pretratamiento mecánico y con hidrólisis enzimática el rendimiento de azúcares fue prácticamente nulo de aproximadamente 0.099 g/L después de 72 horas de hidrólisis. Mientras que en la combinación de pretratamiento mecánico junto con el pretratamiento químico con ácido obtuvo un rendimiento de glucosa mayor de 11.466 g/L en el mismo periodo de hidrólisis. Se observa que la combinación de pretratamiento mecánico como la molienda junto con pretratamiento químico como ácido es posible aumentar el rendimiento de azúcares de glucosa para mejorar la obtención de etanol. [89]

- Los autores D. Akmal, Mhd. Marjoni & F. Ismed realizaron en 2015 un estudio sobre el pretratamiento mecánico para residuos del procesado de arroz en el cual comparan la molienda junto con etapas de calentamiento y alta presión; para ello modificaron el tiempo de proceso entre 1, 2 y 3 horas.

El resultado arrojó que la máxima concentración de etanol se obtuvo después de dos horas con calentamiento, después de procesar la materia con molino de discos, generando 9.35% de etanol con *Saccharomyces Cerevisae* como microorganismo fermentativo. [95]

## **2.2. Pretratamientos físicoquímicos**

Son procesos que buscan la remoción de lignina y el acceso a la celulosa buscando la reducción de su cristalinidad gracias al uso de sustancias solventes que buscan alterar ciertas características físicas mediante la aplicación de temperatura y presión.

### **2.2.1. Explosión de vapor**

Es uno de los pretratamientos más utilizados para tratar biomasa lignocelulósica. Este pretratamiento comprende el uso de altas temperaturas y presiones por un tiempo

determinado, donde posteriormente el sistema es despresurizado. Este proceso garantiza el rompimiento de la estructura de lignina y la solubilización de la fracción de hemicelulosa.

- Rabemanolontsoa y Saka en 2016, investigaron el efecto que tiene un amplio rango de presión y temperatura sobre biomasa lignocelulósica. Los autores investigaron el uso de vapor de agua en un rango óptimo de presión que se encuentra entre 0.69 - 4.83 MPa con temperaturas de operación entre 160 - 260 °C. Los resultados indican que el vapor penetra la biomasa y expande las paredes celulares de las fibras generando una hidrólisis parcial de la hemicelulosa y celulosa, junto con la remoción de lignina. Después, la presión es reducida aproximadamente a condiciones atmosféricas, liberando lignina y residuos de acetilo provenientes de la degradación de la hemicelulosa, incrementando la hidrólisis de celulosa. [96]

Otros autores como Grous, Converse & Grethlein investigaron el proceso batch combinado de explosión de vapor con hidrólisis enzimática en biomasa de madera de álamo. El proceso de explosión de vapor se desarrolló en un reactor de acero al carbón de 1.5 litros, equipo que se presurizó a diferentes presiones entre 250 psig (1.723 MPa), 350 psig (2.413 MPa), 450 psig (3.102 MPa) a condiciones de 208 °C, 224 °C y 238 °C, operando entre 2 a 20 minutos. La biomasa tratada es posteriormente procesada en un proceso de hidrólisis enzimática a 50 °C y pH 4.8 con muestras proveniente de *Trichoderma Reesei* y *Aspergillus Níger*. La hidrólisis enzimática fue evaluada por 7, 24 y 48 horas.

Los resultados indican que la combinación entre explosión de vapor con hidrólisis, puede aumentar la obtención de azúcares de glucosa alcanzando conversiones mayores a 90%, conversión que se vuelve independientemente del tiempo de pretratamiento cuando este supera los 350 psig y se vuelve independiente de la presión de pretratamiento cuando este ocurre por 20 minutos. Adicionalmente, es posible observar que con el aumento de temperatura el tiempo necesario para la conversión es reducido. [97]

El anterior esquema fue confirmado por Wright en 1988, quien combinó la explosión de vapor con hidrólisis enzimática y encontró que a temperaturas por debajo de 190 °C el tiempo de operación es de aproximadamente 10 minutos que comparado con temperaturas de 270 °C se obtienen tiempos de proceso de 1 minuto, gracias a la poca formación de inhibidores en productos. [98]

Esta investigación evidencia que la explosión de vapor es una tecnología atractiva y económica, pero para mejorar la obtención de azúcares es posible combinarla con otro método de pretratamiento como hidrólisis enzimática sin necesidad de que los costos por equipo aumenten considerablemente.

Por otro lado, autores como G. Brodeur et al en 2011, sintetizaron el diseño de un nuevo esquema compuesto por dos etapas, buscando la hidrólisis óptima de celulosa. La primera etapa comprende temperaturas de 180 °C, condición a la que se solubiliza la hemicelulosa, mientras que la segunda etapa utiliza condiciones de alta presión y temperatura de 210 °C con aproximadamente 3 MPa, donde la celulosa empieza a sufrir la ruptura de su estructura, permitiendo la obtención de los azúcares simples como glucosa. Una gran ventaja de este esquema es que los costos de operación se ven reducidos por no usar ningún tipo de enzimas, pero aumentan los costos de equipos y los requerimientos energéticos por la presencia de la segunda torre de proceso. [99]

A continuación se muestran otras investigaciones donde usan explosión de vapor con diferentes tipos de biomasa lignocelulósica:

**Tabla 11.**

*Resumen de algunas tendencias en explosión de vapor*

<b>Tipo de biomasa</b>	<b>Pretratamiento</b>	<b>Condición</b>	<b>Desempeño</b>	<b>Ref</b>
Cascarilla de arroz	(1) Explosión de vapor - (2) Sacarificación	(1) Reactor de 2 L, 235-236 °C, 3 MPa, 2-5 minutos	Concentración de glucosa y azúcares reductores: 6.5 y 7.9 mg/mL. El 32.5% de	[100]

	enzimática	- <b>(2)</b> 42 °C, pH 5.2,	glucosa se obtuvo de celulosa. 24% de lignina fue removida	
Rastrojo de maíz	<b>(1)</b> Hidrólisis ácida - <b>(2)</b> Explosión de vapor	<b>(1)</b> 190 °C, 15 min, 0.5% p/p H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - <b>(2)</b> 190 °C, 1 min	La remoción de lignina: 29.6%. Conversión a glucosa 83.6% después de 72 horas con hidrólisis enzimática posterior	[101]
Píceas Abies	<b>(1)</b> Lavado SO <sub>2</sub> (g) - <b>(2)</b> Explosión de vapor	<b>(1)</b> SO <sub>2</sub> , 3% p/p, 20 minutos - <b>(2)</b> 190 °C y 2 min	La conversión de glucosa: 94%, de los cuales mostraron un alto rendimiento en conversión de etanol de 90%	[102]
Virutas de madera	Explosión de vapor	Presión 11, 19, 31 bar (abs) y temperaturas de 184, 210, 235 °C respectivamente	Conversión total de azúcares: 62%	[103]

**Nota.** La tabla indica las condiciones que algunos investigadores han realizado con el uso de explosión de vapor, evaluando el rendimiento para la obtención de glucosa y azúcares reductores

### 2.2.2. Agua Líquida Caliente (LHW)

Así como en el pretratamiento de explosión de vapor, el proceso con agua líquida caliente usa agua a elevadas temperaturas y presiones para mantener su fase líquida y así promover la separación y remoción de la matriz de lignina. La temperatura puede variar entre 160 °C a 240 °C con tiempos de operación de unos minutos hasta unas cuantas horas y presiones por encima de 5 MPa. [99]

A diferencia de la explosión de vapor, el tratamiento de agua líquida caliente no requiere de la etapa de descompresión y puede ser tener configuraciones similares como en procesos por lotes o continuos. Este proceso busca la completa remoción de hemicelulosa y lignina donde el agua actúa como una especie de ácido. [104]

Se obtienen dos productos de salida del proceso; el primero es la fracción líquida/lechada rica en hemicelulosa y una fracción sólida rica en celulosa, las cuales son separadas. La fracción líquida está compuesta por hemicelulosa y lignina entre 35% a 60% y una pequeña proporción de celulosa (4%-15%), mientras que la fracción sólida está prácticamente compuesta por celulosa la cual será tratada con enzimas en el proceso de hidrólisis. [33]

Autores como L. Yan, R. Ma, L. Li, J. Fu en el 2016 identificaron las temperaturas de reacción a las que la hemicelulosa puede ser hidrolizada, las cuales rondan entre 200 °C a 220 °C a condiciones de presión saturada, esto permite la degradación de hemicelulosa de aproximadamente 100%, pero a estas condiciones se presentó la formación de furfural que actúa como un compuesto de inhibición que dificulta la hidrólisis posterior [104]. La presencia de furfural se debe a la degradación de celulosa, los autores Monk y Antal reportaron que el 20% de la celulosa original se degrada entre 180 °C y 230 °C. [105]

Algunas investigaciones han reportado el uso de LHW con diversas fuentes de biomasa, la información se presenta en la siguiente tabla:

**Tabla 12.**

*Resumen de algunas fuentes de biomasa con el uso de LHW*

<b>Tipo de biomasa</b>	<b>Pretratamiento</b>	<b>Condición</b>	<b>Desempeño</b>	<b>Ref</b>
Paja de	Agua líquida	180 °C, 10	El rendimiento de	[106]

arroz	caliente en reactor 100 mL	minutos, 2 MPa, agitación a 56 rpm	glucosa: 85%. Aumento con mayor temperatura	
Rastrojo de maíz	Agua líquida caliente en reactor de tubo 33,7 mL	160 °C, 20 minutos, pH 4 -7	Disolución de material: 50%, Conversión de celulosa: 90%, conversión de xilosa: 80%	[107]
Cascarilla de arroz	Agua líquida caliente	150 °C, 20 minutos, 0.32 MPa	Rendimiento de glucosa: 85%	[108]
Populus trichocarpa	Agua líquida caliente en reactor 100 mL	180 °C, 70 minutos	Remoción de matriz hemicelulosa - lignina: 62%	[109]
Eucalyptus grandis	Agua líquida caliente en dos etapas	(1) 180 °C, 20 min. (2) 200 °C, 20 min	Conversión máxima de azúcares, primera etapa: 86.4%. Conversión máxima de azúcares total: 96.63%	[104]

**Nota.** La presente tabla resume algunas condiciones para el uso del pretratamiento con agua líquida caliente y la respectiva biomasa para cada proceso, identificando los resultados y el nivel de conversión de azúcares que se obtuvo.

### **2.2.3. Explosión de Amoniaco**

En la explosión de amoniaco (AFEX) la biomasa es tratada con amoniaco anhidro líquido bajo altas presiones y temperaturas relativamente moderadas (60 °C - 100 °C) esto

causa hinchamiento de la biomasa rompiendo la estructura de la matriz hemicelulosa y lignina y una descristalización parcial de la celulosa, el sistema es rápidamente despresurizado aumentando el acceso a la celulosa [99]. El proceso es similar a la explosión de vapor, pero con la diferencia que las temperaturas son significativamente menores, resultando en menos requerimientos energéticos y por lo tanto menos costos operacionales, esto se puede complementar con la recirculación del amoníaco buscando que no aumenten estos costos.

El grado de ataque a la biomasa dependerá principalmente de la temperatura y el tiempo de residencia del reactor los cuales pueden rondar entre 5, 10 minutos hasta tiempos más largos de 30 minutos, dependiendo de la composición de la matriz hemicelulosa-lignina [110]. Otra variable que se tiene considerar es la carga de amoníaco la cual típicamente se maneja como 1 kg por kg de biomasa [111].

- Autores como T. Hyun, K. Yoon, Y. Lee en 2007 evaluaron un nuevo esquema en el uso de amoníaco, llamado percolación con reciclaje de amoníaco, proceso el cual usa amoníaco anhidro líquido con concentraciones entre 5% - 15% (p/p) en peso y es introducido a un reactor con la biomasa lignocelulósica a una tasa de 5 mL/min. Normalmente se usan temperaturas elevadas entre 140°C - 210°C con tiempos de reacción relativamente más largos que los que son manejados en el esquema AFEX. A pesar de que necesita mayor requerimiento energético, el proceso permite alta remoción de lignina entre 75%-85% del contenido original y la solubilización de la hemicelulosa en 50%-60%. [112]

Varios autores han usado este proceso a nivel laboratorio para establecer el desempeño en la remoción de lignina y hemicelulosa retirada, como:

**Tabla 13.**

*Resumen de algunas fuentes de biomasa tratadas con explosión de amoníaco*

Tipo de biomasa	Pretratamiento	Condición	Desempeño	Ref
-----------------	----------------	-----------	-----------	-----

Maíz	AFEX	90 °C, 30 minutos	Conversión azúcares: 70% a	[113]
Paja de arroz	Combinación (1) ácido diluido con (2)AFEX	(1)142 °C, 1.21% p/p H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 11,6 min. (2) 42.74 °C, 20.93% p/p, 48 h	Recuperación de azúcares fermentables: 87.24%	[114]
Madera de sauce	AFEX	140 °C, 1 hora. Despresurizado hasta temperatura ambiente	Conversión de glucosa 47.6%. Conversión de xilosa: 82.4%	[115]
Bagazo de caña de azúcar	Amoniaco acuoso a baja temperatura	50 °C, 48 horas, 20% p/p.	Recuperación total de azúcares fermentables: 78%	[116]

**Nota.** La presente tabla resume algunas condiciones para el uso del pretratamiento con explosión de amoniaco y la respectiva biomasa para cada proceso, identificando los resultados y el nivel de conversión de azúcares que se obtuvo.

### 2.3. Pretratamientos químicos

En el capítulo anterior se indicaron algunas de las tecnologías usadas como el pretratamiento ácido, alcalino, con líquidos iónicos, ozonólisis, organosolventes, los cuales son procesos con químicos que tienden a atacar la estructura del material lignocelulósico, facilitando el acceso hacia aquellos carbohidratos como celulosa necesaria en la etapa de hidrólisis.

#### 2.3.1. Pretratamiento con ácido

Mencionado en el capítulo anterior, el proceso requiere del uso de ácido concentrado o diluido. Últimamente está tomando alta relevancia, debido a su capacidad de escalado a nivel de planta piloto e industrial, además que en algunas situaciones la etapa posterior de hidrólisis enzimática no es necesaria gracias a que el ácido hidroliza la biomasa hacia azúcares fermentables. En este tipo de procesos es necesario incluir etapas de lavado y

detoxificación para poder remover el ácido remanente y aquellos elementos inhibitorios como furfural e Hidroximetilfurfural antes de la etapa de fermentación, los cuales pueden reducir su efectividad. Adicionalmente, es importante considerar el material de los equipos que sea capaz de resistir las condiciones de toxicidad y corrosivas de los ácidos. La hidrólisis ácida ataca los enlaces glucosídicos para formar monómeros, lo que permite la remoción principalmente de hemicelulosa y descristalización parcial de la celulosa. Las condiciones óptimas para el pretratamiento con ácido depende de la concentración que se esté usando del compuesto químico, así como de la temperatura para reducir en lo posible la presencia de compuestos inhibidores que reducen la eficiencia de la fermentación [99]. Se han desarrollado varias investigaciones con diversas materias primas sea con ácido diluido o concentrado, dentro de las cuales es posible destacar:

**Tabla 14.**

*Resumen de algunas fuentes de biomasa tratadas con ácido*

<b>Tipo de biomasa</b>	<b>Pretratamiento</b>	<b>Condición</b>	<b>Desempeño</b>	<b>Ref</b>
Cascarilla de arroz	Hidrólisis ácida diluida	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1% p/p, 170°C, 10 min	Rendimiento de conversión de azúcares: 40.61%	[19]
Grano de desecho cervecero	Hidrólisis ácida diluida	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 3% v/v, 10 ml, 121 °C, 20 min	Producción de azúcares: 208.78 mg/ g Presencia de furfural: 1.7 mg/ 100 g	[117]
Durian (Durio zibethinus)	Hidrólisis ácida diluida	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0.113 M (0.6% p/p), 100 ml, 130 °C, 30 min	Rendimiento de azúcares: 50.1 g/L	[118]

Paja de trigo	Hidrólisis ácida diluida	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 0.2% v/v, 150 °C, 15 min	Contenido después del pretratamiento: 48.68% celulosa, 2.85% hemicelulosa, 5.28% lignina.	[119]
Bagazo de caña de azúcar	Hidrólisis ácida diluida	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 3% v/v, 121 °C, 30 min. Posteriormente fue lavado	Obtención de azúcares: 536 mg/ g	[120]
<i>Achyranthes aspera</i> (AA) y <i>Sida acuta</i> (SA)	Hidrólisis ácida concentrada	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 70% p/p, 10 min	Conversión de azúcares: 86.2% (AA), 82.2% (SA)	[121]
Paja de arroz	Hidrólisis ácida diluida	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 121 °C, 15 min, 5 atm	Rendimiento de azúcares: 90%	[122]
Cascarilla de arroz	Hidrólisis ácida diluida	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0.4M, 60 °C	Producción de azúcar: 100 g/L, rendimiento (0.26-0.3 g azúcar/g)	[123]
Cascarilla de arroz	Hidrólisis ácida diluida	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1% p/p, 175 °C, 12-15 atm	Acceso a 60% de celulosa.	[18]
Cascarilla de arroz	Hidrólisis ácida diluida	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 190 °C, 1.1% p/p, 12.1 atm	-	[124]
Cascarilla de arroz	Hidrólisis ácida diluida	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1% p/p, 152 °C, 5 atm	Obtención de celulosa: 55.7%	[125]

Cascarilla de arroz	Hidrólisis ácida diluida	HCl, 0.1 M, 121 °C, 15 min	Producción de glucosa: 3.402 mg/ml	[126]
Cascarilla de arroz	Hidrólisis ácida diluida	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5%, 150 °C	-	[127]

**Nota.** La presente tabla resume algunas condiciones para el uso del pretratamiento ácido y la respectiva biomasa para cada proceso, identificando los resultados y el nivel de conversión de azúcares que se obtuvo.

### **2.3.2. Pretratamiento alcalino**

Es un proceso que actualmente está tomando gran interés gracias al uso de bases de sodio, potasio, calcio y algunos hidróxidos. Los compuestos alcalinos atacan en gran medida la estructura de lignina pues causan la degradación de grupos funcionales éteres y cadenas glucosídicas [99]. Aparte de la alteración en la estructura de lignina, es posible presentar una descristalización parcial de la celulosa y la solubilización parcial de la hemicelulosa. El hidróxido de sodio ha sido ampliamente estudiado en diversas investigaciones, donde ha resultado en el acceso a la celulosa, facilitando el proceso de hidrólisis. Normalmente el uso de bases se da para aquellas materias primas que tienen alto contenido de lignocelulosa por encima del 20%, mostrando resultados favorables en bagazo, paja de trigo, paja de arroz, residuos de arroz, granos de maíz. [128]

Investigadores indican que el proceso con soluciones alcalinas pueden ser llevados a cabo a condiciones de presión y temperatura atmosféricas, con el problema que requiere de tiempo por el orden de horas o días, como R. Sun, J. M. Lawther, W. B. Banks en 1995 estudiaron diferentes soluciones alcalinas y su efectividad en función del grado de deslignificación y disolución de hemicelulosa en biomasa de paja de trigo. Los resultados indican que es posible remover hasta el 60% del contenido de lignina y disolver hasta el 80% de hemicelulosa en el punto de condición óptima con 1.5% (p/p) de NaOH por 144 horas a 20 °C y presión atmosférica. [129]

El pretratamiento alcalino tiene la facilidad de poder operar a diversas temperaturas desde condiciones ambientales con mayores tiempos de reacción, incluso con mayores temperaturas. En cualquiera de estas condiciones es necesario una etapa de neutralización para la remoción de lignina y aquellos compuestos inhibidores (ácidos, furfural, aldehídos), aunque su presencia es menor en comparación con otros pretratamientos, pues sus condiciones no son tan severas. [129]

En la siguiente tabla se resumen algunas condiciones de proceso con pretratamiento alcalino aplicado en diversas fuentes de biomasa lignocelulósica:

**Tabla 15.**

*Resumen de algunas fuentes de biomasa tratadas con soluciones alcalinas*

<b>Tipo de biomasa</b>	<b>Pretratamiento</b>	<b>Condición</b>	<b>Desempeño</b>	<b>Ref</b>
Bagazo de caña de azúcar	Alcalino	NaOH, 4% (p/v), 121 °C, 15 min	Remoción de lignina: 49.13%. Aumento de celulosa: 74.83%	[120]
Cascarilla de Arroz	Alcalino	NaOH, 0.1M, 121 °C, 15 min. Secado 90 °C, 12-18 h	Producción de azúcares: 3.2 mg/ml de biomasa	[126]
Hoja de palma	<b>(1)</b> Alcalino, posterior <b>(2)</b> lavado y secado	<b>(1)</b> Solución de NaOH, 4.42% (p/v), 100 °C, 1 hora. <b>(2)</b> lavado agua desionizada y secado a 105 °C	Remoción de lignina en 28.24% (pasando de 35.58% a 25.53%)	[130]

Cascarilla de Arroz	Alcalino	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 0.3% v/v, 100 °C, 4.6 h	246 mg de celulosa/g de biomasa	[131]
Cascarilla de Arroz	Alcalino	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 7.5% v/v, pH 11.5, 35°C, 24 h	150 mg de glucosa/g de biomasa	[132]
Cascarilla de Arroz	Alcalino	NaOCl, 6.25% p/p, 30 °C, 2 h	Reducción del contenido de lignina: 16%	[133]
Residuos de arroz	Alcalino	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 7.5% v/v, pH 11, 55 °C, 24 h	Liberación de azúcares, glucosa: 158.54 g/kg de biomasa	[134]

**Nota.** La presente tabla resume algunas condiciones para el uso del pretratamiento alcalino y la respectiva biomasa para cada proceso, identificando los resultados y el nivel de conversión de azúcares que se obtuvo.

### 2.3.3. Líquidos iónicos

Es considerado como un proceso con solventes verdes, los cuales han estado ganando interés por su uso en diferentes tipos fuentes de biomasa. Los líquidos iónicos son principalmente sales que están compuestas por un anión y un gran catión orgánico, el cual se encuentra en fase líquida a condiciones atmosféricas y tiene una presión de vapor baja. [99]

La posibilidad de generar enlaces químicos entre el catión y anión abre la posibilidad de obtener sustancias capaces de disolver gran cantidad de fuentes de biomasa como pasto, granos de maíz, paja de trigo, bagazo, algodón. Adicionalmente, por su baja presión de vapor hace que los líquidos iónicos sean fácilmente recuperables y reincorporables al proceso, reduciendo considerablemente los costos de operación y de reposición del solvente, sin la preocupación por la presencia de agentes inhibidores. [99]

El anión forma enlaces de hidrógeno con la estructura de celulosa, ayudando a la ruptura de cristalización de la celulosa, haciendo que esta sea más accesible para la hidrólisis. Los líquidos iónicos también tienen la posibilidad de ser formados para disolver la hemicelulosa y lignina aunque tienden a inactivar la celulasa como enzima hidrolítica. [135]. Dentro de los aquellos líquidos iónicos, el N -metilmorfolina N -óxido (NMMO) es uno de los más usados por su ventaja de disolver una variedad de sustratos lignocelulósicos, además de ser fácilmente recuperado [136]. Incluso, sistemas de líquidos iónicos pueden ser mezclados con otras tecnologías de pretratamientos como explosión de vapor, lo cual puede aumentar la conversión de celulosa a glucosa hasta un 97%. [137]

Actualmente se tiene registro de diversos líquidos iónicos que ayudan para facilitar el acceso de la celulosa, como se puede observar en la siguiente tabla:

**Tabla 16.**

*Resumen de algunas fuentes de biomasa tratadas con líquidos iónicos*

<b>Tipo de biomasa</b>	<b>Líquido iónico</b>	<b>Condición</b>	<b>Desempeño</b>	<b>Ref</b>
Cascarilla de arroz	Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([BMIM]Cl)	100 °C, 20 horas	Aumento concentración de celulosa: 31.3%	[138]
	Acetato de 1-etil-3-metilimidazolio ([EMIM]OAc)		Aumento concentración de celulosa: 36.7%	
	Dietilfosfato de 1-etil-3-metilimidazolio ([EMIM]DEP)		Aumento concentración de celulosa: 21.3%	

Madera de Álamo	Cloruro de piridinio ([Hpy]Cl)	100 °C, 30 min	Remoción de lignina: 61%	[139]
	Cloruro de 1-H-3-metilimidazolio ([Hmim]Cl)		Remoción de lignina: 60.4%	
Madera de	Cloruro de piridinio ([Hpy]Cl)		Remoción de lignina: 51.7%	
	Cloruro de 1-H-3-metilimidazolio ([Hmim]Cl)		Remoción de lignina: 50.3%	
Paja de trigo	Acetato de 1-etil-3-metilimidazolio ([emim][CH <sub>3</sub> COO])	120 °C, 6 h	Remoción de lignina: 86.2%	[140]

**Nota.** La presente tabla resume algunas condiciones para el uso del pretratamiento con líquidos iónicos y la respectiva biomasa para cada proceso, identificando los resultados y el nivel de reducción de lignina.

#### 2.3.4. Oxidación húmeda

El uso de oxígeno ha tomado relevancia por su habilidad en la disolución de biomasa. En este proceso, la lignina es descompuesta a dióxido de carbono, agua y ácido carboxílico. El grado de remoción dependerá del tiempo de pretratamiento pero también puede generar subproductos inhibidores como ácido fórmico, ácido acético, compuesto fenólicos, y furfural los cuales tienen aspectos negativos durante la fermentación. [141] Los autores M. Pedersen y A. S. Meyer proponen procesos con dos etapas.

«Inicialmente una etapa de secado y trituración de la biomasa lignocelulósica para obtener partículas de 2 mm, agua puede ser agregada en relación de 1 L por 6 g de biomasa. Se propone el uso de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, que se agrega a la mezcla para evitar la

formación de subproductos. En la segunda etapa, aire ingresa al sistema a presiones de 12 bar, 195 °C por un rango de tiempo entre 10 a 20 minutos» [142]

En el trabajo de S. Banerjee et al, permiten identificar diferentes fuentes de biomasa como la cascarilla de arroz, donde la oxidación húmeda demuestra buenos resultados, aunque también es posible realizarse sobre una diversa cantidad de biomasa como paja de trigo, granos de maíz, bagazo de caña de azúcar, cáscaras de maní, canola. [143]

Diversos autores han identificado las ventajas de combinar la oxidación húmeda con otro tipo de pretratamiento. Por ejemplo C. Martín, Y. González, T. Fernández, A. B. Thomsen indicó que al combinar con un pretratamiento alcalino se reduce la formación de subproductos inhibidores, aumentando la eficiencia durante la hidrólisis y fermentación [144]. De manera que se han revisado diversas investigaciones que indican las condiciones de proceso para diversas fuentes de biomasa.

**Tabla 17.**

*Resumen de algunas fuentes de biomasa tratadas con oxidación húmeda*

<b>Tipo de biomasa</b>	<b>Pretratamiento</b>	<b>Condición</b>	<b>Desempeño</b>	<b>Ref</b>
Bagazo de caña de azúcar	Combinación <b>(1)</b> oxidación húmeda y <b>(2)</b> explosión de vapor	<b>(1)</b> 195 °C, 15 min con inyección de aire, pH 6.1, <b>(2)</b> 205 °C, 10 min	<b>(1)</b> Porcentaje de acceso a celulosa: 72.7%, <b>(2)</b> porcentaje de acceso a celulosa: 54.6%	[144]
Bagazo de caña de azúcar	Oxidación húmeda	195 °C, 10 min, 2 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 12 bar con O <sub>2</sub>	Remoción de lignina: 23.4%	[145]
Paja de trigo	Oxidación húmeda	185 °C, 15	Remoción de lignina:	[146]

		min, 6.5 g/l Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 12 bar O <sub>2</sub>	55%. Solubilización de hemicelulosa: 80%. Concentración de celulosa: 95%	
Cascarilla de arroz	Oxidación húmeda	185 °C, 15 min, 1 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 0.5 MPa	Remoción de lignina: 89%. Solubilización de hemicelulosa: 69.77%. Concentración de celulosa: 66.97%	[143]
Cascarilla de arroz	Oxidación húmeda alcalina	Lavado con solución H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1% p/p. Presurización O <sub>2</sub> 0.5, MPa 185 °C, 15 min	Concentración de celulosa: 86%	[147]

**Nota.** La presente tabla resume algunas condiciones para el uso del pretratamiento con oxidación húmeda y la respectiva biomasa para cada proceso, identificando los resultados y el nivel de reducción de lignina.

### 2.3.5. Ozonólisis

El ozono ha demostrado ser un componente eficaz en la degradación de lignina y hemicelulosa en materias como paja de trigo, bagazo, residuos de maíz. A pesar de que se puede observar la reducción de lignina, la celulosa también se ve afectada por las condiciones de presión y reacciones secundarias que el ozono genera con la celulosa. [99]

El ozono reacciona con compuestos fenólicos y aromáticos, involucrando ataques electrofílicos seguidos por hidroxilación del anillo aromático, lo que permite la apertura del anillo. Otro mecanismo de reacción es la inserción del ozono en los enlaces carbono-hidrógeno para la formación de enlaces alcohol o aldehído. [148]

Actualmente el proceso está en etapa de investigación, pues el alto costo que tiene este compuesto hace que no tenga una gran aplicación industrial. A continuación se resumen algunas investigaciones desarrolladas por diversos autores,

**Tabla 18.**

*Resumen de algunas fuentes de biomasa tratadas con ozonólisis*

<b>Tipo de biomasa</b>	<b>Pretratamiento</b>	<b>Condición</b>	<b>Desempeño</b>	<b>Ref</b>
Residuos de tabaco	Ultrasonido con ozonólisis	30 kHz. Aplicación de O <sub>3</sub> a condiciones atmosféricas, 2 horas	Reducción de lignina: 9.99%. Aumento de celulosa: 13.698 mg/L	[149]
Cascarilla de arroz			Reducción de lignina: 15.76%. Aumento de celulosa: 11.687 mg/L	

**Nota.** La presente tabla resume algunas condiciones para el uso del pretratamiento con ozonólisis y la respectiva biomasa para cada proceso, identificando los resultados y el nivel de reducción de lignina.

### **2.3.6. Organosolventes**

A pesar de que es un proceso que lleva tiempo en investigación desde 1970, últimamente ha tomado interés gracias a su aplicación en la eliminación de lignina en la materia prima lignocelulósica mediante el uso de solventes orgánicos.

Normalmente el proceso ocurre en una etapa, donde la materia lignocelulósica es mezclada y bañada con solventes orgánicos a temperaturas entre 185 °C-210 °C sin la necesidad de agregar otros químicos como ácidos, aunque la adición de ácidos como catalizadores incrementan la tasa de deslignificación permitiendo mayor composición de azúcares en hidrólisis. Cuando los solventes son agregados, estos buscan solubilizar la lignina y la hemicelulosa en fracción líquida, mientras que la celulosa se mantiene en fase sólida. Es importante recircular los solventes para reducir los costos del proceso,

además de que es necesario una etapa de lavado para remover cualquier presencia de estos compuestos en la materia lignocelulosa tratada, pues estos solventes actúan como inhibidores en la etapa de hidrólisis como en la de fermentación, afectando el crecimiento de microorganismos y reduciendo su desempeño. [150]

Ciertos solventes orgánicos han sido estudiados gracias a su volatilidad y facilidad de recuperación. Los alcoholes, principalmente aquellos de bajo peso molecular como metanol o etanol han demostrado alta eficiencia en la remoción de lignina, además de ser de bajo costo y de fácil recuperación. Estos alcoholes pueden ser usados por debajo de 180 °C con el uso de un catalizador o entre 185 °C a 210 °C con catalizadores. Antes de que la materia prima sea lavada con agua, el alcohol debe ser separado y una parte debe reponerse con una corriente pura. La corriente líquida compuesta de lignina es tratada con agua para precipitar y poder removerla. [150]

Del pretratamiento se obtienen tres corrientes con diferentes productos:

- Celulosa en fase sólida, la cual está compuesta principalmente por fibras de celulosa y una composición remanente de lignina y hemicelulosa.
- Lignina sólida, que se obtiene de la precipitación con agua y por destilación
- Hemicelulosa en solución acuosa, que corresponde al filtrado previo a que la lignina sea precipitada

Otros alcoholes como aquellos de alto peso molecular (etilenglicol o glicerol) tienen la ventaja de que el proceso puede llevarse a cabo en condiciones atmosféricas, aunque con el aumento de temperatura puede resultar en mayor remoción de lignina.

Los alcoholes generan diferentes reacciones, primero genera una hidrólisis de los enlaces de lignina-hemicelulosa, para generar hidrólisis en los enlaces glucosídicos de hemicelulosa que permite atacar en menor grado especies de celulosa. [150]

Otros solventes como ácidos orgánicos (ácido acético) o acetona han demostrado efectividad en la remoción de lignina, con la desventaja que deben ser operados a temperaturas y presiones más altas que la atmosférica, además de generar

subproductos inhibidores como furfural, disminuyendo la eficiencia en la hidrólisis y fermentación. [150]

Dentro de algunas investigaciones se han revisado el uso de diversas materias lignocelulósicas con diversas condiciones como sigue:

**Tabla 19.**

*Resumen de algunas fuentes de biomasa tratadas con organosolventes*

<b>Tipo de biomasa</b>	<b>Pretratamiento</b>	<b>Condición</b>	<b>Desempeño</b>	<b>Ref</b>
Aserrín	Organosolventes	Etanol, 0,1 M HCl catalizador, 77 °C, 8 h	Remoción de lignina: 6.6%	[151]
		Ácido acético, 0.1% HCl (p/p), 107 °C, 3 h	Remoción de lignina: 20%	
		Glicerol, 0.8 g NaOH, 170 °C, 2 h	Remoción de lignina: 42%	
		Ácido fórmico, 107 °C, 3 h	Remoción de lignina: 28%	
Paja de arroz	Organosolventes	Ácido acético, 69.85% (p/p), 75.41 °C, 29.68 min	Solubilización de lignina: 73.17%. Solubilización de hemicelulosa: 46.62%. Liberación de celulosa: 74.09%	[152]

**Nota.** La presente tabla resume algunas condiciones para el uso del pretratamiento con organosolventes y la respectiva biomasa para cada proceso, identificando los resultados y el nivel de reducción de lignina.

Una vez la materia prima ha sido tratada mediante algunas de las tecnologías previas y que garantice mayor accesibilidad a la celulosa, es importante realizar el tratamiento de la fracción rica en celulosa mediante hidrólisis permitiendo así que la fracción de celulosa sea convertida en azúcares reductores para la etapa posterior de fermentación. Dentro de las etapas más usadas y mencionadas en el capítulo anterior están la hidrólisis ácida e hidrólisis enzimática, procesos cuyas condiciones serán indicadas a continuación.

#### **2.4. Hidrólisis ácida**

En el capítulo anterior, sección 1.8.2 se explicó el uso de ácido ya sea diluido o concentrado para el tratamiento de biomasa lignocelulósica. De esta etapa se obtienen diferentes corrientes, donde la primera es una fracción líquida rica en azúcares reductores susceptibles a la etapa de fermentación y una segunda fracción sólida compuesta por residuos de celulosa que no reaccionaron en el tratamiento. Por lo anterior, diversos factores generan diferentes efectos que facilitan la obtención de azúcares reductores como cantidad de biomasa, temperatura de reacción, concentración de ácido, tiempo de reacción y naturaleza de ácido. [153]

- Morales de la Rosa en 2015, en su trabajo “Hidrólisis ácida de celulosa y biomasa lignocelulósica asistida con líquidos iónicos”, busca optimizar las condiciones para la maximización de azúcares fermentables en el proceso de hidrólisis ácida, realizando la variación de la concentración de la celulosa a hidrolizar, pasando entre 465, 930 y 1400 mg de celulosa.

Los resultados indican que independientemente de la concentración de celulosa, la conversión a glucosa tiene poca variación, obteniendo conversiones de 99%, 98% y 95% respectivamente. La autora resalta este descenso que puede estar asociado con la mayor cantidad de masa que aumenta la viscosidad del medio dificultando la transferencia de masa siendo necesario más tiempo para realizar la hidrólisis. Aun así,

la concentración de azúcares fermentables aumenta con el aumento de la concentración de celulosa, obteniendo hasta 37.7 g/L con la máxima concentración de celulosa. [42]

- M. Hosny et al en 2016 identificaron los efectos de diversos factores sobre la producción de bioetanol. Los autores partieron de bagazo de caña de azúcar la cual fue tratada con diferentes microorganismos (bacteria MH5 y levadura MHY1). Entre esos factores identificaron que la concentración de celulosa afecta en la obtención de bioetanol pues a medida que aumenta la concentración de carbono la concentración de etanol aumenta hasta alcanzar un punto máximo, desde el cual esta concentración disminuye, asociándolo con la inhibición de producto que resulta en la desactivación de enzimas. [154]

Otras investigaciones han demostrado la dependencia de la temperatura de reacción según la concentración de ácido como los factores más importantes en la obtención de bioetanol mediante hidrólisis ácida.

- I. A. Martínez en el 2015 en su trabajo “Bioetanol a partir de desechos de arroz”, evaluó el esquema de la producción de bioetanol a partir de cascarilla de arroz. En su propuesta se plantea el manejo de  $H_2SO_4$  diluido a 1% (p/p), necesitando altas temperaturas con 235 °C y una presión de 12-35 atm. Los resultados indican que bajo estas condiciones la conversión de celulosa alcanza hasta 90%. Por lo anterior, el autor propone el uso de ácido diluido como una alternativa que llega a ser fácilmente aplicable a nivel industrial sin representar gastos excesivos. [42]
- L. P. Quintero et al, en el 2014, en su trabajo “Evaluación de residuos de papa, yuca y naranja para la producción de etanol en cultivo discontinuo utilizando *Saccharomyces Cerevisiae*” evaluó la obtención de azúcares reductores a partir de residuos de papa, yuca y naranja bajo concentraciones de HCl entre 2%, 3% y 4% (p/p), con temperaturas entre 45 °C, 60 °C, 75 °C y rangos de tiempo de 20 min, 30 min y 40 min.

Los resultados muestran que con el uso de ácido diluido a medida que la temperatura aumenta de 45 °C a 75 °C la concentración de azúcares es mayor pues la conversión de celulosa presenta mayor ataque en el proceso de hidrólisis, permitiendo mayor ruptura de los enlaces glucosídicos formando azúcares más simples. Los autores indican que esta dos variables (temperatura y concentración de ácido) generan un efecto estadístico significativo ( $p < 0.05$ ) sobre la generación de azúcares reductores, por lo tanto indican que el uso de ácido diluido resulta en ventajas operacionales más sencillas a comparación de ácido concentrado, así como la reducción en indicadores de contaminación. [155]

Adicionalmente, el uso de ácido concentrado puede implicar mayores retos para el control del proceso, pues se necesita equipos que sean resistentes a la corrosión y toxicidad como consecuencia de su uso, incluso se deben considerar etapas de lavado y detoxificación necesarias para eliminar la presencia de ácido y de componentes inhibidores (Furfural e Hidroximetilfurfural) que son más frecuentes en procesos con ácido concentrado

El tiempo de reacción también tiene una función directa en la temperatura de reacción así como en la concentración de ácido, ya que este parámetro puede afectar significativamente el rendimiento y conversión de azúcares reductores

- En el mismo trabajo de L. P. Quintero et al del 2014, los autores evaluaron el desempeño del tiempo de reacción entre 20 min, 30 min y 40 min junto con la variación en la concentración y temperatura de HCl, para residuos de yuca, papa y naranja.

Los resultados muestran que sin importar la concentración de ácido o temperatura de reacción, si el tiempo de reacción aumenta, la concentración de azúcares reductores también presentará aumento. Este comportamiento se ve reflejado a que la celulosa tratada tiene mayor capacidad para la transferencia de masa y así el ácido puede acceder y atacar con mayor presencia los enlaces glucosídicos obteniendo así azúcares reductores, que de manera contraria con menor tiempo no se tendría facilidad para acceder a cada enlace de la biomasa presente. [155]

- K. k. Janga, M.B. Hagg, T. Moe en el 2012, en su trabajo “Influence of acid concentration, temperature, and time on decrystallization in two – stage concentrated sulfuric acid hydrolysis of pinewood and aspenwood: a statistical approach” realizaron un análisis de la influencia en la concentración de ácido H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, temperatura de reacción y tiempos de 60 y 180 min, para biomasa de álamo y pino. [156]

**Tabla 20.**

*Rendimiento de azúcares obtenidos por hidrólisis con ácido sulfúrico*

<b>Biomasa</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Glucosa (g/L)</b>	<b>Xilosa (g/L)</b>	<b>Galactosa (g/L)</b>	<b>Arabinosa (g/L)</b>	<b>Manosa (g/L)</b>
Álamo	180	7.01	2.62	0.46	0.13	0.36
Pino	60	7.73	0.64	0.35	0.25	1.65

**Nota.** La presente tabla muestra la concentración de azúcares monoméricos de diferentes fuentes de biomasa con diferentes tiempos de reacción (60 y 180 min). Tomado de K. K. Janga, M. B. Hägg, and S. T. Moe, “Influence of acid concentration, temperature, and time on decrystallization in two-stage concentrated sulfuric acid hydrolysis of pinewood and aspenwood: A statistical approach,” *BioResources*, 2012. [https://bioresources.cnr.ncsu.edu/wp-content/uploads/2016/06/BioRes\\_07\\_1\\_0391\\_Janga\\_HM\\_Infl\\_Acid\\_Temp\\_Time\\_H2SO4\\_Hydrol\\_Wd\\_Stats\\_2254.pdf](https://bioresources.cnr.ncsu.edu/wp-content/uploads/2016/06/BioRes_07_1_0391_Janga_HM_Infl_Acid_Temp_Time_H2SO4_Hydrol_Wd_Stats_2254.pdf) (accessed Jan. 07, 2021).

De la tabla anterior, es posible observar que la producción de azúcares monoméricos principalmente la glucosa se ve favorecida a 60 minutos, pero vale la pena resaltar que con un tiempo de 180 minutos, la presencia de otros azúcares como Xilosa empieza a tener una concentración apreciable. Por lo tanto, variables como concentración de ácido, temperatura y tiempo de reacción son variables que están muy ligadas una con las otras.

Otro factor a considerar es la naturaleza del ácido, pues han sido diversos químicos de esta naturaleza que se han investigado para hidrólisis.

- Retomando el trabajo de Morales de la Rosa del 2015. Realizó la comparación de diferentes ácidos como ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), ácido clorhídrico (HCl) y ácido acético, determinando cuál sería el más adecuado para la obtención de bioetanol según la conversión de celulosa y la selectividad a glucosa.

**Tabla 21.**

*Comparación de diferentes ácidos para hidrólisis ácida*

Ácido	Conversión celulosa (%)	Selectividad celobiosa (%)	Selectividad glucosa (%)	Selectividad 5-HMF (%)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	11.2	81.5	0.5
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7.6	0.3	15.5	0.0
HCl	100	9.6	89.0	0.6
Ácido acético	7.9	0.3	6.0	0.0

**Nota.** La presente tabla muestra la liberación de azúcares monoméricos e inhibidores según el tipo de ácido usado. Tomado de S. Rosa, "Hidrólisis ácida de celulosa y biomasa lignocelulósica asistida con líquidos iónicos," Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España, 2015.

[https://digital.csic.es/bitstream/10261/132717/1/morales\\_de\\_la\\_rosa\\_silvia.pdf](https://digital.csic.es/bitstream/10261/132717/1/morales_de_la_rosa_silvia.pdf).

[Acceso: Enero 4. 2021]

La información presente en la tabla demuestra que los mejores resultados se obtienen con ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, pues está relacionado con que estos ácidos son considerados como ácidos fuertes, por lo que tienen mayor capacidad de atacar los enlaces glucosídicos para su hidrólisis. Adicionalmente, se observa que el nivel de conversión de celobiosa es similar para estos dos ácidos, así como la formación de inhibidores, mientras que HCl demuestra mayor rendimiento en la conversión de glucosa.

[42]

## 2.5. Hidrolisis Enzimática

Como en el capítulo anterior, la hidrólisis enzimática es un proceso alternativo a la hidrólisis ácida que últimamente tiene gran uso gracias al bajo nivel de contaminación y el alto rendimiento de azúcares reductores que es posible obtener. Se han venido usando complejos enzimáticos compuestos de células pertenecientes a la superfamilia de las glicosil hidrolasas, las cuales hidrolizan el enlace glucosídico entre 2 o más carbohidratos. Este tipo de enzimas puede ser obtenido principalmente de levaduras y bacterias. Factores como carga de biomasa y enzima, pH, temperatura tienen gran incidencia sobre la efectividad en la hidrólisis enzimática. [157]

- Autores como M. Loelovich, E. Morag en 2012, de su trabajo “Study of enzymatic hydrolysis of pretreated biomass at increased solids loading” estudiaron el efecto de la carga de biomasa desde 50 a 200 g/L sobre el proceso de hidrólisis enzimática usando muestras de pasto como fuente de celulosa, previamente la muestra fue pretratada con ácido. Se usó una muestra comercial enzimática de celulasa (NS50013). [158]

Los resultados de la investigación indican que a medida que se aumenta el grado de carga de biomasa pasando entre 100 a 150 g/L, la concentración de azúcares reductores aumenta pasando de 17 a 100 g/L, así como el porcentaje de conversión de 27% a 78%, pero para poder observar este comportamiento los autores indican que es necesario aumentar igualmente el tiempo de reacción necesitando 72 horas para una carga de 100 g/L y aumentando a 90 horas para el caso de 150 g/L. Finalmente, la carga biomasa sigue aumentando, puede observarse una reducción en la concentración de azúcares independientemente del tiempo, pues a 200 g/L su concentración no aumenta, este comportamiento puede verse a que con mayor masa, la viscosidad del medio aumenta y la transferencia de masa puede ser más difícil. [158]

De manera paralela, es importante indicar los efectos de la carga enzimática sobre la hidrólisis.

- C. Martin et al en su trabajo del 2012, “Enzyme loading dependence of cellulose hydrolysis of sugarcane bagasse” experimentaron a diferentes cargas de enzima entre

2.5 a 20 FPU/ g celulosa sobre la hidrólisis enzimática con biomasa de bagazo de caña de azúcar usando explosión de vapor como pretratamiento. Los autores usaron una enzima comercial de celulasas, con un pH de 4.8 y cargas enzimáticas de 2.5, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 FPU/g de celulosa, la reacción se llevó a cabo a 50 °C, 150 rpm por 10 horas. [159]

Entre los resultados, los autores muestran que a medida que la carga de enzima aumenta de 2.5 a 15 FPU/g, la conversión y concentración de glucosa aumenta de 1.5 g/L a 5.8 g/L respectivamente, gracias a que a mayor cantidad de enzima ataca más espacios de celulosa. Por otro lado, a medida que la concentración aumenta de 15 FPU/g celulosa no presenta ningún incremento de glucosa, pues en este punto se presenta un exceso de enzima adsorbida y limita la absorción del sustrato para la conversión a glucosa. [159]

La temperatura y pH son factores primordiales durante la hidrólisis enzimática, pues son estos los que indican el desempeño de la mezcla enzimática, ya que esta llega a ser altamente sensible en condiciones extremas donde puede sufrir inactivación.

- B. Sen en su investigación del 2014, “Determination of Factors Affecting the Enzymatic Hydrolysis of Low Severity Acid-steam Pretreated Agro-residue”, experimento con la variación de diferentes como pH y temperatura y su efecto sobre el proceso de hidrólisis enzimática. Para esta investigación, considero un rango de temperatura de 37, 45 y 55 °C con un pH entre 4.5 y 7.5, usando una muestra enzimática comercial de celulasa, a 150 rpm por 72 horas, como materia prima se tomó granos de maíz. [160]

Dentro de los valores óptimos, los investigadores encontraron que a un pH de 5.5 y 55 °C, la muestra de enzima celulasa permite que la mayor concentración de glucosa en 24.54 g/L. Con otras combinaciones como a pH 4.5 y 45 °C, la concentración de celulosa fue menor. [160]

- L. Han et al en 2012 en su trabajo “Alkali pretreated of wheat straw and its enzymatic hydrolysis”, determinación las condiciones óptimas de hidrólisis enzimática usando como materia prima paja de trigo y una muestra de celulasa proveniente de *Penicillium waksmanii* en un periodo de 30 horas. La materia lignocelulósica fue pretratada con NaOH 1% (p/p) por 1.5 horas.

En el periodo de 30 horas indicó que la máxima concentración de azúcares reductores fue de 343.95 mg/g de sustrato, pasado este tiempo la concentración de azúcares empezó a reducirse. Por otro lado, los autores determinaron que el rango adecuado de temperatura se encuentra entre 45 °C a 55 °C, rango donde la concentración de glucosa aumenta a medida que la temperatura aumenta. Sin embargo, después de los 55 °C la concentración de azúcares empieza a disminuir, siendo esta temperatura la máxima concentración reportada con 343.95 mg/g de sustrato. [35]

La cascarilla de arroz ha sido empleada en varias investigaciones mediante hidrólisis enzimática.

- E. P. Dagnino et al en su trabajo “Hidrólisis enzimática de cascarilla de arroz pretratada con ácido diluido para evaluar la eficacia de la etapa de pretratamiento” identificaron las condiciones de hidrólisis enzimática con celulasa usando biomasa lignocelulósica de cascarilla de arroz por 48 horas la cual fue pretratada con ácido sulfúrico diluido. Las condiciones óptimas encontradas fueron 450 rpm, 50 °C y pH de 4.8 con una carga de 48 FPU/g de celulosa. A estas condiciones se obtuvo una conversión de 48% de celulosa a glucosa

Adicionalmente, como se explicó en el capítulo 1, la hidrólisis enzimática puede combinarse con la etapa de fermentación. Investigaciones como J. O. Madu, B. O. Agboola en su trabajo del 2017 “Bioethanol production from rice husk using different pretreatments and fermentation conditions” evaluaron diferentes pretratamientos como HCl, NaOH y agua, seguido de hidrólisis y fermentación separada (SHF) y sacarificación y fermentación simultánea (SSF) para residuos de cascarilla de arroz. El proceso SHF, usó una muestra de celulasa proveniente de *Trichoderma reesei* a una temperatura de 50 °C y pH 5 por 48 horas, la fermentación posterior requirió de *Saccharomyces Cerevisiae* a 35 °C con pH 5 por 48 horas. Por otro lado, en SSF se agregó celulasa de *Trichoderma reesei* a 30 FPU/g de celulosa con 2 ml de *Saccharomyces Cerevisiae*, las condiciones mantenidas fueron a 35 °C, pH 5 y 50 rpm por 48 horas. [161]

**Tabla 22.**

*Rendimiento de etanol después de hidrólisis enzimática y fermentación*

<b>Tratamiento</b>	<b>HCl</b>	<b>NaOH</b>	<b>Agua</b>
SHF	2.716%	2.848%	2.421%
SSF	3.330%	3.664%	3.327%

**Nota.** La presente tabla muestra el rendimiento de bioetanol obtenido por diferentes procesos como hidrólisis y fermentación separada (SHF) y sacarificación y fermentación simultánea (SSF). Tomado de J. O. Madu and B. O. Agboola, "Bioethanol production from rice husk using different pretreatments and fermentation conditions," *3 Biotech*, vol. 8, no. 1, 2018, doi: 10.1007/s13205-017-1033-x.

La tabla 22 evidencia la comparación entre el proceso de hidrólisis simultánea como separada muestra que el proceso SSF tiene un rendimiento de etanol mayor que el proceso SHF para cualquiera de los tres tipos de pretratamientos, resultados que evidencian la optimización en el proceso de obtención de bioetanol. [126]

## **2.6. Fermentación**

Como se mencionó en el capítulo 1, en la sección de fermentación, microorganismos como *S. Cerevisiae*, *M. indicus*, *R. Oryzae* son los que han evidenciado buenos rendimientos para obtener bioetanol, estos dos últimos están actualmente siendo investigados por lo que su uso a nivel industrial ha sido limitado, por lo anterior y para encontrar algún sustituto a la *S. Cerevisiae* se han optado por cepas recombinantes que puedan mejorar el rendimiento de bioetanol, aunque el uso de estas muestras recombinantes a nivel comercial llega a ser bajo para su aplicación a nivel industrial, resultando en que *S. Cerevisiae* sea el microorganismo más usado a nivel industrial y por lo tanto del que se tiene mayor información bibliográfica. A continuación se evidencian algunos estudios de caso con el uso de *S. Cerevisiae* para la fermentación de azúcares simples provenientes de cascarilla de arroz:

**Tabla 23.***Microorganismos usados en procesos de fermentación.*

<b>Tipo de biomasa</b>	<b>Microorganismo</b>	<b>Condiciones</b>	<b>Resultado</b>	<b>Ref</b>
Cascarilla de arroz	E. coli KO11	35 °C, 48 horas. pH 7	Concentración de etanol: 48 g/L	[123]
Cascarilla de arroz	S. Cerevisiae	25 °C, 48 horas. Sin agitación. pH 4.7	No especificado	[162]
Cascarilla de arroz	S. Cerevisiae	35 °C, 48 horas, Agitación 50 rpm, pH 5	Rendimiento de etanol: 2.848 g/100 g de cascarilla	[126]
Cascarilla de arroz	E. coli FBR5 recombinante	45 °C, 24 horas, pH 5.0	Rendimiento de etanol: 0.21 g/g de cascarilla	[132]
Cascarilla de arroz	S. Cerevisiae	30 °C, 48 horas, Agitación a 100 rpm pH 4.8	Rendimiento de etanol: 2.87 g/100 g de cascarilla	[133]
Cascarilla de arroz	S. Cerevisiae	30 °C 24 horas Agitación 150 rpm pH 5.0	Concentración de etanol: 30.45 g/L	[134]

**Nota.** La presente tabla muestra las condiciones óptimas de microorganismos como S. Cerevisiae y muestras recombinantes para la obtención de bioetanol durante la etapa de fermentación.

### **3. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LA CASCARILLA DE ARROZ**

En los últimos diez años, Colombia ha evidenciado un aumento en la producción de arroz, aumentando desde 1.923 millones de toneladas de paddy (arroz y cascarilla) producidas en 2010 a 2.985 millones toneladas en el 2019. Incremento que equivale a 55.23% de la producción nacional. Aproximadamente, 28% del arroz producido equivale a cascarilla de arroz, por lo que se aproxima que la producción de cascarilla en Colombia es cercana a 835.8 millones de toneladas en 2019.

#### **3.1. Composición Físicoquímica**

En la presente sección se revisa la composición de celulosa, hemicelulosa y lignina presente en la cascarilla de arroz, revisando de manera teórica los resultados por diversos autores en Colombia, así como de otras referencias a nivel mundial.

La caracterización química de la cascarilla de arroz, se pudo realizar a partir de los procedimientos encontrados en diversas normas de los autores citados. El autor M. González realizó la caracterización de biomasa según las normas ANSI/ASTM D-1106-56 la cual abarca la determinación del contenido de lignina mediante la aplicación de ácido sulfúrico al 72%. Por otro lado, la norma ANSI/ ASTM D-1103-60 abarca trata sobre la determinación de celulosa, mediante la aplicación de NaOH y ácido acético anhidro. [163]

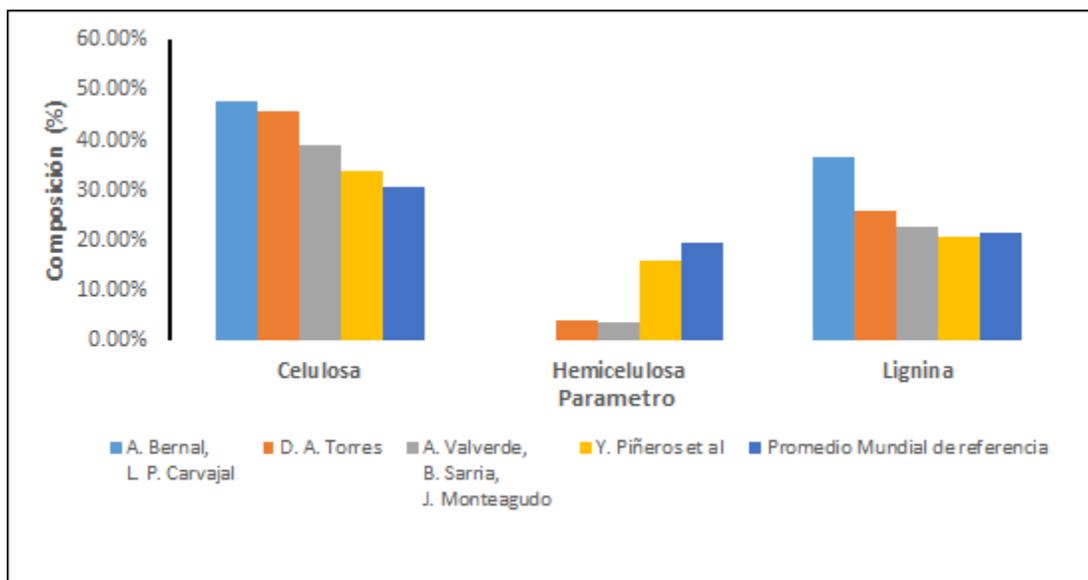
El autor D. Torres, se basa en las normas establecidas según la Asociación Técnica de la Industria de Pulpa y Papel (TAPPI). El contenido de lignina se midió según TAPPI T222 aplicando ácido sulfúrico 72% durante 2 h, macerando y agitando la muestra con una varilla de vidrio. El contenido de celulosa y hemicelulosa se determinó según la TAPPI T203 extrayendo el contenido de celulosa con NaOH al 17.5%. [164]

Por último, M. Safigueroa et al, establecen el procedimiento para el análisis bioquímico según Goering y Van Soest con la tecnología Ankom para determinar la composición de lignina presente en la fibra, mientras que el contenido de celulosa y hemicelulosa se estima por diferencia. [165]

En la siguiente gráfica, se evidencia la composición de autores como A. Bernal, L. P. Carvajal; D. A. Torres; A. Valverde, B. Sarria; Y. Piñeros et al, con muestras provenientes de zonas de cultivo arroceras del municipio Paz Ariporo-Casanare, zona central del Tolima, del municipio de Ibagué-Tolima, del municipio Espinal-Tolima respectivamente.

**Figura 27.**

*Análisis químico de la cascarilla de arroz*



**Nota.** La figura muestra diferentes resultados en la composición química de cascarilla de arroz de muestras provenientes de diferentes regiones de Colombia junto al valor de referencia de otros países. [Acceso: febrero 4, 2021].

Según los resultados de los autores, la composición de la cascarilla de arroz de Colombia presenta una composición de celulosa entre 33.81% a 47.72%, mayor que los valores de referencia mundial entre 25.89%-35.50%, haciendo que esta materia prima pueda ser considerada en el país para la obtención de bioetanol considerando la alta producción de este residuo en el país.

Así como la celulosa, la lignina con composición entre 20.78% a 36.58% está por encima de los valores de referencia entre 18.20%-24.60%, lo cual puede significar una

desventaja pues el alto contenido de esta afecta las propiedades físicas de la cascarilla haciendo que el acceso a la celulosa sea más difícil y requiera de mayor gasto energético y tiempo, necesitando de un pretratamiento y tratamiento que permita garantizar la mayor remoción de lignina.

Por otro lado, la hemicelulosa cuya composición se encuentra en 3.56% a 15.94% está por debajo del valor de referencia entre 18.10% a 21.35%, así los problemas asociados a la cristalinidad no representarán mayor problema durante el pretratamiento y tratamiento, y la celulosa sería fácilmente hidrolizada.

Otro parámetro que cabe resaltar es la humedad. La presencia de humedad en procesos de conversión energética y de transformación puede afectar el desempeño de la biomasa, donde esta reduce su poder calorífico, por lo que se espera que la biomasa presente un contenido de humedad menor al 30%. De los autores anteriormente mencionados, realizaron el análisis de humedad resultando en la siguiente tabla:

**Tabla 24.**

*Contenido de humedad en la cascarilla de arroz*

<b>Autores (Colombia)</b>	<b>Humedad</b>
A. Bernal, L. P. Carvajal	2.00%
D. A. Torres	7.91%
A. Valverde, B. Sarria, J. Monteagudo	8.60%
<b>Referencia</b>	8-15%

**Nota.** La presente tabla muestra el contenido de humedad en la cascarilla de arroz de regiones de Colombia, junto con el valor de referencia a nivel mundial.

Según los autores A. Bernal, L.P. Carvajal, la muestra analizada fue sometida a un pretratamiento de secado por 48 horas, resultando en una disminución notable en la cantidad de agua. Otras investigaciones consideran la cantidad de agua de la muestra luego de estar expuesta a la intemperie.

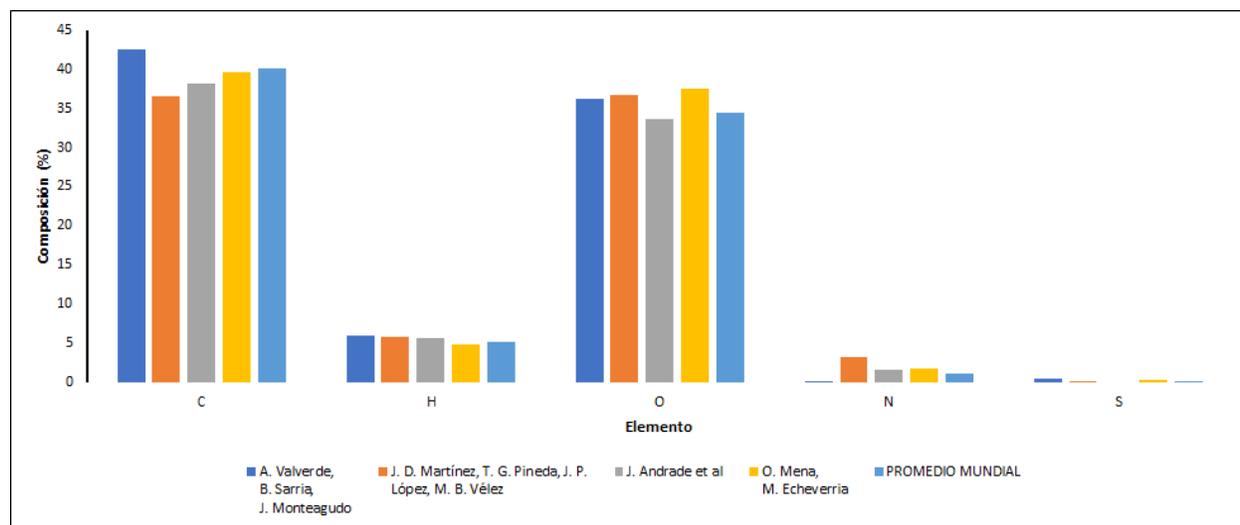
### 3.2. Composición Química

La composición elemental de una muestra de biomasa, corresponde a su contenido de Carbono (C), Hidrógeno (H), Oxígeno (O), Nitrógeno (N), Azufre (S) y porcentaje de ceniza, los cuales son una característica particularmente importante para diversos análisis de combustión como cálculos de gases y entalpías.

La composición elemental se observa en la gráfica X expresado en porcentaje másico, la información ha sido extraída del autor A. Valverde, B. Sarria [163]:

**Figura 28.**

*Composición elemental de la cascarilla de arroz de Colombia y el promedio mundial*



**Nota.** La figura muestra diferentes resultados en la composición elemental de cascarilla de arroz de muestras provenientes de diferentes regiones de Colombia junto a su valor promedio a nivel mundial. Basado en “Análisis comparativo de las características fisicoquímicas de la cascarilla de arroz”

De la información anterior se puede concluir que la cascarilla colombiana presenta una composición mayor en cuanto a carbono, hidrógeno y oxígeno respecto a los valores promedio mundial de 40.1%, 5.24%, 34.49% respectivamente, resaltando que esta materia prima tiene grandes facultades como fuente de combustibles, o en la elaboración de biochar. Así mismo, los autores A. Valverde, B. Sarria y J. Monteagudo, establecen la dependencia entre la composición elemental en función de la humedad de la materia prima, indicando que con el aumento de la humedad la composición asociada a carbono, hidrógeno y azufre tiende a disminuir, pues la presencia de agua ocupa espacio que reemplaza las demás moléculas.

### 3.3. Contenido de ceniza, materia volátil, carbono fijo

La composición del análisis próximo en la cascarilla de arroz determina la cantidad de materia volátil que puede ser susceptible a combustión, así como la composición de ceniza y carbono fijo. La siguiente tabla demuestra el análisis próximo de la cascarilla de arroz tanto en Colombia como información internacional presente en Ecuador y el promedio mundial.

**Tabla 25.**

*Análisis próximo de la cascarilla de arroz colombiano y promedio mundial*

<b>Autor</b>	<b>Materia volátil (%)</b>	<b>Ceniza (%)</b>	<b>Carbono fijo (%)</b>
<b>A. Valverde, B. Sarria, J. Monteagudo</b>	65.47	17.89	16.67
<b>J. D. Martínez, T. G. Pineda, J. P. López, M. B. Vélez</b>	57.70	17.60	15.40
<b>J. Andrade et al</b>	61.20	22.5	16.3
<b>O. Mena, M. Echeverría</b>	57.10	18.89	16.12

<b>Referencia</b>	51.98 - 67.7	16.92 - 24.6	12.40 - 25.1
-------------------	--------------	--------------	--------------

**Nota.** La presente tabla muestra la composición de materia volátil, ceniza y carbono fijo de la cascarilla de arroz proveniente de Colombia, de Ecuador y su promedio mundial.

Según la anterior tabla con autores como A. Valverde et al, J. D. Martínez et al, J. Andrade et al, de cuyas muestras provienen de la región del Tolima, indican una cantidad de materia volátil en promedio de 61.46%, cuyo valor tiene una diferencia de 2.71% según el promedio mundial. A partir de este porcentaje de materia volátil, la cascarilla de arroz puede considerarse como un tipo de biomasa inflamable durante procesos de combustión. La organización FAO indica que biomasa con valores de este parámetro superiores al 30%, puede ser considerada como una fuente ideal para procesos de combustión [169], de manera que estos residuos, además de poder usarse en la producción de bioetanol, son susceptibles a ser empleados en operaciones de secado o generación de calor, donde sea necesario su quema para aprovechar su combustión. Resultados presentados por los autores J. D. Martínez et al [170] y J. Andrade et al [171], evidencian el poder calorífico durante la combustión propios de la cascarilla de arroz, correspondientes a 14.61 MJ/kg y 16.47 MJ/kg respectivamente, comparando esta propiedad con valores de otro tipo de biomasa como la madera cuyo poder calorífico es de 18.82 MJ/kg [172], se puede concretar que es un residuo con potencial aplicación como combustible sólido. Por lo tanto, la fabricación de briquetas de combustible llega a ser otro uso industrial que puede ser evaluado a futuro aprovechando su alto poder calorífico.

Sin embargo, es importante considerar que la presencia de ceniza puede afectar la etapa de combustión, siendo necesario que estos sistemas se tengan que diseñar para que se reduzca el arrastre de ceniza en los gases de combustión, disminuyendo el deterioro de los equipos asociado a la erosión.

Por otro lado, los autores O. Mena y M. Echeverría quienes indican el análisis próximo de la cascarilla de arroz proveniente de Ecuador, presentan una diferencia de 7.09% promedio respecto a los valores de estas propiedades obtenidos en Colombia y 4.57%

respecto al promedio mundial, mostrando que en la región entre Colombia y Ecuador se pueden presentar condiciones similares para el cultivo del arroz producido así como en su cascarilla [173].

#### **4. SELECCIÓN DEL PROCESO ADECUADO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOETANOL PARTIENDO DE CASCARILLA DE ARROZ**

El presente capítulo abarca el análisis de las diversas tecnologías revisadas en secciones anteriores para una elección acertada del proceso de producción de bioetanol partiendo de cascarilla de arroz en Colombia. Para tal fin, a cada una de estas tecnologías se evaluará según criterios económicos, ambientales y técnicos.

Como primera parte de esta metodología de selección, se identificaron a nivel general y a partir de los casos de estudio revisados, los factores que deben ser considerados al momento de diseñar y evaluar un proceso de producción de bioetanol. Dichos factores comprenden:

- Consumo energético asociado al proceso, basado en las condiciones de presión y temperatura.
- Nivel de desarrollo y caracterización actual del proceso, si se encuentra en fase de investigación, nivel de planta nivel piloto o su implementación a escala industrial para su comercialización.
- Eficiencia global del proceso, basado en el grado de conversión de materias primas, en la remoción de subproductos según la obtención del producto deseado.
- Diseño amigable de proceso productivo, buscando causar el mínimo impacto posible a la salud humana y al medio ambiente.
- Costos asociados a la implementación y puesta en marcha del proceso productivo, basado en la inversión necesaria para la compra de equipos y reactivos que el proceso requiera en la obtención de bioetanol.

Posteriormente, la importancia de cada uno de estos factores fue determinada con base en una encuesta realizada a profesionales y expertos relacionados con el sector.

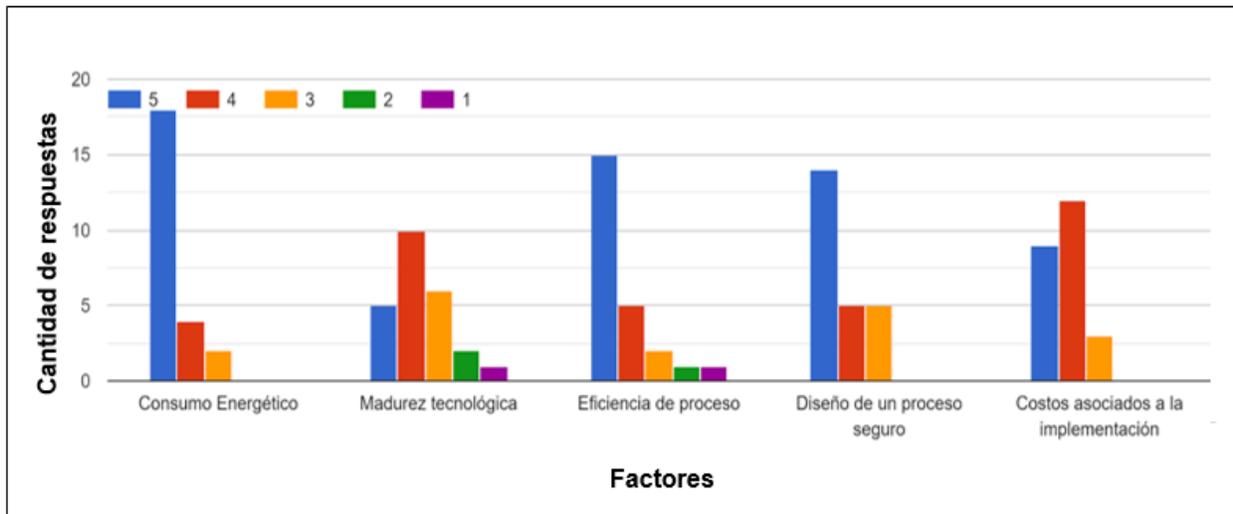
La muestra de la encuesta se encuentra en anexos (**Ver anexos 1**) en la cual es posible observar la información que fue solicitada a cada uno de los encuestados, como su nombre, correo, experiencia (académica, en industria, investigación, comercial) para que de esta manera le asignara un valor correspondiente de importancia (de 5 mayor importancia a 1 menor importancia) a cada uno de los factores indicados anteriormente, además de agregar comentarios adicionales que fueran pertinentes. Esta metodología está basada en trabajos como autores Maldonado & Ochoa en su trabajo “DESARROLLO DE UN ALGORITMO DE SELECCIÓN DE POZOS CANDIDATOS PARA CONTROL DE PRODUCCIÓN DE AGUA MEDIANTE UN ANÁLISIS MULTICRITERIO EN UN CAMPO COLOMBIANO” los cuales evaluaron la importancia de diferentes variables en la selección de pozos para el control en producción de agua [191]

#### **4.1. Resultados obtenidos en la encuesta de profesionales y expertos**

La presente encuesta fue realizada a veinticinco (25) profesionales en ingeniería, cuyas experiencias laborales y académicas acerca de los procesos de producción de bioetanol permitieron formar un criterio sólido y acertado respecto a la importancia de cada factor mencionado en la sección anterior. La metodología de evaluación consistió en asignar un valor de peso entre 1 y 5 a cada uno de estos factores, donde 5 se considera un alto grado de importancia y 1 un valor mínimo de esta. Los resultados son visualizados en la **Figura 29.**

**Figura 29.**

*Resultado de la encuesta a profesionales y expertos.*



**Nota.** La presente imagen resalta los resultados según el nivel de importancia asignados por profesionales expertos a los factores estudiados en el proceso de obtención de bioetanol.

La anterior figura indica que por ejemplo para el criterio de consumo energético, 18 ingenieros indicaron que este factor equivale a una importancia de 5, mientras que 2 ingenieros concuerdan que corresponde a un nivel de importancia 2. Este análisis se desarrolló para cada uno de los factores presentados

El peso correspondiente a cada factor fue determinado a partir de un promedio ponderado según la cantidad de respuestas. Los resultados serán expuestos a continuación en la **Tabla 26**.

**Tabla 26.***Determinación del nivel de importancia de cada factor*

<b>Factor</b>	Consumo Energético	Madurez tecnológica	Eficiencia de proceso	Diseño de un proceso seguro	Costos asociados a la implementación
5	3.60	1.00	3.00	2.80	1.80
4	0.80	1.60	0.80	0.96	1.92
3	0.24	0.84	0.36	0.60	0.48
2	0.00	0.16	0.08	0.00	0.00
1	0.00	0.04	0.04	0.00	0.00
<b>Puntaje Total</b>	4.64	3.64	4.28	4.36	4.25
<b>Porcentaje de importancia</b>	21.97%	17.23%	20.27%	20.64%	19.89%

**Nota.** La presente tabla evidencia el porcentaje de importancia para cada uno de los factores, obtenidos y calculados a partir de la encuesta realizada a profesionales expertos.

Según los resultados obtenidos anteriormente, la importancia de los presentes factores está jerarquizada primero por el consumo energético, seguido por el diseño de un proceso seguro, la eficiencia del proceso, los costos asociados para su implementación y finalmente, su madurez tecnológica. Estos factores determinarán el adecuado proceso para la obtención de bioetanol partiendo de la cascarilla de arroz.

#### **4.2. Selección del esquema más adecuado partiendo con cascarilla de arroz como materia prima**

La determinación del proceso productivo de bioetanol se realizó a partir de una serie de matrices de decisión ponderada, las cuales asignan un puntaje de relevancia entre 1 y 3 a cada factor contemplado, teniendo en cuenta el porcentaje de importancia obtenido de la encuesta a expertos realizada en la sección anterior. La **tabla 27** describe las características de los puntajes presentes en las matrices.

**Tabla 27.***Características de los puntajes presentes en las matrices*

Factor	Niveles		
	3	2	1
Consumo Energético	Condiciones estándar PT y menos de tres equipos asociados	Altas condiciones PT y menos de 3 equipos asociados	Altas condiciones PT y 3 o más equipos asociados
Madurez Tecnológica	Nivel Industrial	Nivel Piloto	Investigación
Eficiencia de proceso	Mayor al 80%	Entre 80% y 50%	Menor al 50%
Diseño de proceso seguro	Reactivos no tóxicos y no contaminantes	Reactivo o tóxico o contaminante	Reactivos contaminantes y tóxicos
Costos asociados a la implementación	Proceso sencillo y reactivos de fácil acceso	Proceso sencillo y reactivos de difícil acceso	Proceso complejo y reactivos de difícil acceso

**Nota.** La presente tabla describe las características de cada nivel en su respectivo factor presente en las matrices de decisión.

Los niveles estructurados en la tabla anterior, fueron establecidos por los autores a partir de sus conclusiones en cada uno de los datos y estudios de caso presentes en el capítulo 1 y 2. De manera que para el factor de consumo energético, los autores establecieron diferentes niveles según la cantidad de equipos y las condiciones que se deben manejar en el proceso, pues a mayores condiciones de presión y temperatura, además de manejar diversos equipos, el consumo para esa tecnología será más alta. Por otro lado, según la madurez tecnológica, los niveles se establecieron si la tecnología a estudiar ya se encuentra altamente referenciada en aplicaciones a nivel industrial y con resultados reportados, o si se encuentra en fase piloto o en su defecto, si aún no es una tecnología altamente desarrollada, solamente encontrándose a nivel de laboratorio. Respecto a la eficiencia de proceso, se establecieron según el rendimiento en cada fase del proceso, ya sea para el rendimiento para obtención de celulosa, el rendimiento para la conversión a fructosa o el rendimiento para la fermentación y separación de bioetanol, siendo rendimientos superiores al 80% los de mejor calificación. Para el factor de Diseño de proceso seguro, se establecieron los niveles según si la tecnología tiene la presencia de reactivos tóxicos y contaminantes, ya que a tecnologías con un uso menor o nulo de

estos, tendrá un mejor puntaje, apuntado por un proceso con el menor riesgo al ambiente y al ser humano. Finalmente, para el factor por costos asociados a la implementación, sus niveles fueron evaluados según la facilidad en el diseño del proceso, así como el acceso a los reactivos que se deban usar para permitir la aplicación de esta tecnología, por lo que tecnologías con reactivos de fácil acceso y de un diseño simple, tendrán el mayor puntaje, buscando que sea un proceso de rápido y fácil implementación, así el precio del producto puede llegar a ser competitivo contra el precio de combustibles fósiles. A partir de las diversas investigaciones consultadas en el capítulo 2, los autores siempre recurren al uso de equipos de molienda para realizar un pretratamiento físico a la biomasa lignocelulósica, ya que gracias a su uso es posible aumentar el área superficial de esta biomasa, permitiendo que el pretratamiento y tratamiento posterior presenten mejores rendimientos por facilidad de acceso de los reactivos usados sobre la estructura química de esta materia. Por lo tanto, para la implementación del proceso con cascarilla de arroz se considera el uso de un pretratamiento físico con molienda, previo al pretratamiento a seleccionar.

#### **4.2.1. Pretratamiento**

La matriz de decisión realizada para la sección de pretratamiento del proceso se puede identificar en la **tabla 28**. En la cual, las abreviaturas presentadas corresponden a los procesos de pretratamiento para biomasa lignocelulósica estudiados:

- EV: explosión de vapor
- AC: agua caliente
- AM: pretratamiento con amoníaco
- AD: pretratamiento con ácido diluido
- ACON: pretratamiento con ácido concentrado
- AL: pretratamiento alcalino
- LI: líquidos iónicos
- OH: oxidación húmeda
- OZ: ozonólisis
- OR: organosolventes
- BI: Pretratamiento biológico

**Tabla 28.***Evaluación de tecnologías para proceso de pretratamiento*

Factor	Tecnologías de proceso de pretratamiento										
	EV	AC	AM	AD	ACON	AL	LI	OH	OZ	OR	BI
Consumo Energético	1	2	1	2	2	3	2	1	3	2	3
Madurez Tecnológica	2	3	2	3	2	2	1	1	1	2	1
Eficiencia de proceso	3	3	2	3	3	3	1	3	1	2	1
Diseño de proceso seguro	3	3	2	2	1	2	1	3	2	3	2
Costos asociados a la implementación	3	3	1	2	1	3	1	1	2	2	1
Total	2,39	2,78	1,58	2,38	1,80	2,62	1,22	1,82	1,84	2,21	1,65

**Nota.** La tabla representa la evaluación para cada tecnología en el pretratamiento de materia lignocelulósica como cascarilla de arroz

Según los resultados de la anterior tabla, el pretratamiento con agua caliente líquida (2.78) resulta la opción más viable para el proceso con cascarilla de arroz, soportado en las investigaciones realizadas por diversos autores presentes en el capítulo 2, el cual es un proceso que alcanza rendimiento en la obtención de celulosa de 85%, junto con una remoción de la matriz hemicelulosa - lignina, que alcanza un 62%. Así mismo, el proceso es ambientalmente amigable y no presenta peligros para la salud humana.

Por otro lado, el pretratamiento alcalino (2.62), también resulta una opción llamativa y de fácil aplicación en nivel de laboratorio con el uso de cascarilla de arroz, siendo necesario más investigación a nivel piloto para su escalamiento a nivel industrial, pues el proceso permite alta remoción de lignina entre el 30% - 49%, además de presentar alto rendimiento de glucosa.

#### **4.2.2. Tratamiento**

La matriz de decisión realizada para la sección de tratamiento del proceso se puede identificar en la **tabla 29**, evaluando procesos de hidrólisis ácida y enzimática:

**Tabla 29.***Evaluación de tecnologías para proceso de tratamiento*

Factor	Tecnologías de proceso de tratamiento		
	Hidrolisis acida diluida	Hidrolisis acida concentrada	Hidrolisis enzimática
Consumo Energético	2	2	3
Madurez Tecnológica	3	3	3
Eficiencia de proceso	3	3	2
Diseño de proceso seguro	2	1	3
Costos asociados a la implementación	2	1	1
Total	2,38	1,97	2,40

**Nota.** La tabla representa la evaluación para cada tecnología en el tratamiento de materia lignocelulósica como cascarilla de arroz

La hidrólisis enzimática (2.40) resulta como la opción más prometedora como tratamiento de biomasa lignocelulósica, gracias a su leve impacto ambiental y facilidad de proceso. Sin embargo, la hidrólisis ácida diluida es una opción a consierar cuando esta se lleva a cabo de manera independiente a la fermentación, además de poseer mayor eficiencia y ser un proceso de amplio uso industrial.

#### 4.2.3. Fermentación

La matriz de decisión realizada para la sección de fermentación del proceso se puede identificar en la **tabla 30**, evaluando procesos de hidrólisis y fermentación separada e hidrólisis y fermentación simultánea:

**Tabla 30.***Evaluación de tecnologías para proceso de fermentación*

Factor	Tecnologías de proceso de fermentación	
	hidrólisis y fermentación separada	hidrólisis y fermentación simultánea
Consumo Energético	1	3
Madurez Tecnológica	3	3

Eficiencia de proceso	2	3
Diseño de proceso seguro	2	3
Costos asociados a la implementación	1	3
Total	1,75	3,00

**Nota.** La tabla representa la evaluación para cada tecnología de fermentación de materia lignocelulósica como cascarilla de arroz

La anterior tabla evidencia el uso de la hidrólisis y fermentación simultánea (3.00) como el proceso más adecuado en esta etapa, debido a que a nivel global permite combinar la etapa de hidrólisis con la etapa de fermentación, reduciendo así el consumo energético, y costos de implementación, además es un proceso amigable ambientalmente, y evita la presencia de compuestos inhibidores que afecta el rendimiento de este, siendo ampliamente caracterizado

#### 4.2.4. Separación y deshidratación

La matriz de decisión realizada para la sección de separación y deshidratación del proceso se puede identificar en la **tabla 31**, evaluando diferentes tecnologías de investigadas en el capítulo 2:

**Tabla 31.**

*Evaluación de tecnologías para proceso separación y deshidratación*

Factor	Tecnologías de proceso de separación y deshidratación					
	Destilación extractiva	Destilación azeotrópica	Tamices moleculares	Pervaporación	Destilación al vacío	Gas stripping
Consumo Energético	2	3	3	3	1	2
Madurez Tecnológica	3	3	3	3	3	1
Eficiencia de proceso	2	2	3	2	3	2
Diseño de proceso seguro	2	1	3	3	3	3
Costos asociados a la implementación	1	2	1	1	1	2

Total	1,97	2,19	2,60	2,40	2,16	2,03
-------	------	------	------	------	------	------

**Nota.** La tabla representa la evaluación para cada tecnología de separación y deshidratación de materia lignocelulósica como cascarilla de arroz

En esta evaluación, se encontró la mejor calificación para el proceso con tamices moleculares, siendo una tecnología con alto desarrollo, bajo consumo energético, y amigable al medio ambiente. Sin embargo, la pervaporación puede resultar como una tecnología llamativa gracias a su eficiencia energética y proceso seguro, aunque resulta en problemas asociados por incrustaciones resultando en mayores costos de mantenimiento. Cabe resaltar que estas tecnologías operan en conjunto con un proceso de destilación simple para separar eficientemente los compuestos presentes.

Por otro lado, la destilación azeotrópica, llegaría a ser una alternativa llamativa por su bajo consumo energético, además de ser un proceso altamente conocido, pero el uso de fluidos ajenos al proceso terminan afectando la eficacia del proceso, necesitando de otros equipos de deshidratación para eliminar las moléculas remanentes de agua, lo que resulta en costos elevados.

#### **4.3. Definición del proceso productivo partiendo de los resultados de las matrices**

Con base en la información de casos de estudio recopilada y citada en el capítulo 2 y a partir de los resultados obtenidos de las matrices realizadas anteriormente, se seleccionaron las siguientes tecnologías para conformar el proceso de producción de bioetanol partiendo de cascarilla de arroz.

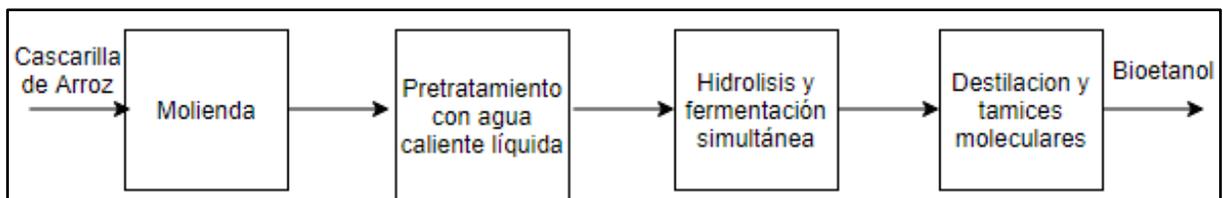
El proceso constará de una etapa inicial de molienda (pretratamiento físico) para generar una reducción inicial en el tamaño de partícula, mejorando así la geometría del poro e incrementando su área superficial y el rendimiento en una futura obtención de azúcares (ver capítulo 1). Posteriormente, la biomasa ya molida, entrará en un reactor para el tratamiento con agua líquida caliente, técnica que permite la reducción de las fracciones de hemicelulosa y lignina obteniendo así una corriente sólida, la cual contiene celulosa

en su mayoría (más del 85%) [109]. Esta corriente sólida ingresa a un segundo reactor, en el cual inicia un proceso de sacarificación y fermentación simultánea. La sacarificación permite la hidrólisis de los compuestos de celulosa en su monómero principal que es la glucosa; molécula que servirá como sustrato en el proceso fermentativo, obteniendo una mezcla de bioetanol y agua y subproductos como gases de fermentación compuestos de dióxido de carbono.

Finalmente, la corriente líquida entrará a la etapa de separación y deshidratación, la cual consiste en un sistema híbrido de destilación simple y tamices moleculares, la cual permite remover el exceso de agua presente en la mezcla y obtener bioetanol en elevadas concentraciones (93%-96%) [80] y sin presencia de agentes contaminantes, pues no se utilizan compuestos adicionales para llevar a cabo la separación.

**Figura 30.**

*Esquema general para la obtención de bioetanol con cascarilla de arroz*



**Nota.** La presente imagen muestra el proceso seleccionado a partir de la información de las matrices para la obtención de bioetanol partiendo con cascarilla de arroz.

## 5. FORMULACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE BIOETANOL

En la presente sección se determinarán las condiciones de operación necesarias en cada etapa del proceso seleccionado que permita el desarrollo de este, buscando la producción de bioetanol, se seleccionarán los equipos presentes y se ilustrará el proceso una vez establecidos los factores de operación.

### 5.1. Condiciones de operación

A continuación, se analizarán detalladamente las condiciones de los equipos necesarios para llevar a cabo el proceso productivo y a partir de las referencias consultadas para cada etapa de operación, se establecerán rangos de operatividad (temperaturas, presiones y flujos) y finalmente realizar el diagrama de bloques asociado a este.

Para tal fin, se considera un entorno de producción de bioetanol a escala piloto, formulando una tasa de obtención de 30 litros de este en un día de operación, cuyos futuros resultados puedan ser la base para la implementación del proceso a escala industrial. Además, con base en los estudios de caso consultados en el **capítulo 2** (sección 2.5), se reportan datos sobre el rendimiento del bioetanol producido a partir de cascarilla de arroz, los cuales corresponden a 3.32 gramos de etanol por cada 100 gramos de esta. Según los balances de masa realizados se requerirán 711.45 kilogramos de cascarilla por día para mantener esta producción. Las etapas desde el pretratamiento hasta la fermentación están establecidas en un flujo por lotes. Inicialmente, el proceso requerirá de un tanque de almacenamiento de biomasa con volumen de 1.33 m<sup>3</sup> considerando un volumen de sobre diseño de 20%, con fin de mantener alimentando el proceso de manera continua y no tener tiempos muertos por falta de materia prima. Esta biomasa iniciará la producción en una etapa de molienda la cual se describe a continuación:

- **Molienda:** en esta etapa se seleccionó un molino de rodillos, este equipo tiene la ventaja de poder ser ajustado a diferentes diámetros de partícula permitiendo el uso de cascarilla proveniente de diversas fuentes agrícolas, adicionalmente, el equipo cuenta

con un sistema de retorno que garantiza un producto final homogéneo, al cual también se le pueden agregar filtros que permiten partículas de diámetro no deseado ( $> 100 \mu\text{m}$ ). Finalmente, este presenta un diseño sencillo y económico [174]. El molino mantendrá un flujo de 29.64 kg/hr equivalente a la cascarilla de arroz suministrada en un día. Posterior a la salida del molino, se considera la presencia de una etapa de recirculación para así una vez finalizado el proceso de molienda, es necesario tomar 20 minutos para la inspección y revisar la calidad del producto molido, así partículas con diámetro grueso mayor a  $100 \mu\text{m}$  serán recirculadas al equipo para buscar un diámetro menor a usar en las siguientes etapas del proceso. Dentro del mismo tiempo se procede a hacer el trasiego a la siguiente unidad como los tanques de almacenamiento. Para tal fin, fueron comparados diversos equipos de varios proveedores, seleccionado un molino de rodillos de la marca Taixing, modelo TXFM-Ts

**Figura 31.**

*Molino de rodillos marca Taixing*



**Nota:** La presente imagen muestra el molino de rodillos modelo TXFM-Ts de la marca Taixing a usar en el pretratamiento físico de la cascarilla de arroz. Tomado de: L. Henan Taixing Grain and Oil Equipment Co., “Mini rodillo molino de harina de trigo planta molino de harina precio.” <https://spanish.alibaba.com/product-detail/lab-industrial-three-roller-> (accessed Mar. 08, 2021).

La tabla 32 indica las condiciones de operación necesarias para este molino cuya alimentación corresponde a 711.45 kg de cascarilla de arroz.

**Tabla 32.**

*Condiciones de operación del molino de rodillos*

<b>Cantidad de equipos</b>	1
<b>Consumo energético total (kW)</b>	22.5
<b>Flujo de alimentación (kg/día)</b>	711.45

**Nota:** La anterior tabla indica las condiciones a las que el molino de rodillos puede operar para procesar la cascarilla de arroz

El flujo procesado en el molino, pasa a dos tanques de almacenamiento de 1.33 m<sup>3</sup>. Estos dos tanques tienen el propósito de mantener alimentando el proceso para que se comporte como un proceso semicontinuo, posteriormente, después del proceso de hidrólisis y fermentación simultánea que se comporta como la etapa crítica, cada tanque permitirá el alimento continuo sobre esta etapa y se reduce la presencia de tiempos muertos entre las etapas del proceso.

- **Pretratamiento con agua caliente líquida:** en la presente etapa, se necesita el uso de un equipo que resista alta condición de presión y temperatura, por lo que una autoclave resulta como la opción más viable para su implementación. Previo a la carga del lote en el equipo, es necesario considerar aproximadamente 30 min para la adecuación del equipo y que alcance la temperatura necesaria, así como el tiempo requerido para la carga del lote y continuar con el proceso. Con base en el **capítulo 2** (sección 2.2), el proceso con agua se maneja comúnmente por lotes pues resulta en una mayor concentración de azúcares, que de manera contraria en un proceso continuo requeriría de mayor cantidad de agua obteniendo una corriente de azúcares muy diluida [175][176], la temperatura de operación se encuentra dentro del rango entre 150 °C a 180 °C y un rango de presiones entre 0.32 y 2 MPa. Por otro lado, según H. Yang et al, indican que debe adicionarse un volumen de 20 mililitros de agua por cada gramo de

materia prima [177], lo que equivale a un volumen de 14.22 m<sup>3</sup>/día por los 711.45 kg/día de cascarilla de arroz molida que entran al autoclave [175]. Resultando en un flujo total de 0.638 m<sup>3</sup>/hr. Finalmente, la autoclave debe operar en un tiempo de residencia entre 10 minutos a 20 minutos.

**Figura 32.**

*Autoclave de capacidad 1500 L*



**Nota.** La imagen muestra una autoclave del modelo AEH4880L. Tomador de: L. casa del Chef, “Esterilizador horizontal.” [https://spanish.alibaba.com/product-detail/electric-pouch-retort-autoclave-1000-liter-62039534769.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_title.61df1c542VOEEc](https://spanish.alibaba.com/product-detail/electric-pouch-retort-autoclave-1000-liter-62039534769.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.61df1c542VOEEc) (accessed Mar. 08, 2021).

La etapa consta de una autoclave, con una capacidad de 1.17 m<sup>3</sup>, que permite recibir el flujo de agua y cascarilla necesaria para la obtención de celulosa.

**Tabla 33.**

*Condiciones de operación en pretratamiento con agua caliente líquida*

<b>Cantidad de equipos</b>	1
<b>Material</b>	Acero inoxidable
<b>Consumo energético (kW)</b>	369
<b>Temperatura (°C)</b>	150 – 180
<b>Presión (MPa)</b>	0.32 – 2
<b>Tiempo de residencia (minutos)</b>	10 – 20
<b>Flujo</b>	Lotes

**Nota:** La presente tabla indica las condiciones de operación de cada autoclave en el pretratamiento de la cascarilla de arroz mediante agua caliente líquida.

- **Hidrólisis enzimática y fermentación simultánea:** la cascarilla de arroz tratada con agua líquida caliente es separada en una fracción líquida rica en hemicelulosa y lignina, mientras que la fracción sólida rica en celulosa (> 85%) pasa al reactor donde la hidrólisis enzimática y fermentación ocurren de manera simultánea obteniendo el bioetanol a medida que se producen azúcares reductores. Partiendo de la información del capítulo 2 (sección 2.5), esta etapa requiere el uso de enzimas como celulasas a razón de flujo de 0.012 kg/día que permiten producir monómeros como glucosa obtenida a partir de la celulosa, adicionalmente, es necesario el uso de microorganismos fermentadores como *Saccharomyces Cerevisiae* a razón de flujo de 69.9 kg/día obteniendo el bioetanol a partir de los monómeros de glucosa producidos. Las condiciones de operación se pueden manejar dentro de los diferentes rangos indicados a continuación, la temperatura se encuentra entre 35 °C - 38 °C, en este rango el crecimiento del microorganismo se encuentra en sus condiciones óptimas, así como la activación enzimática de las celulasas. El pH se encuentra en un rango entre 4.5 - 5.5, punto en donde es posible encontrar condiciones óptimas de crecimiento tanto de las enzimas como del microorganismo fermentador. La agitación debe mantenerse entre 100

rpm - 150 rpm, permitiendo una distribución homogénea de los nutrientes durante el proceso fermentativo. Esta etapa debe realizarse en ausencia de oxígeno como fermentación anaerobia. Finalmente, la duración de esta etapa consta de 48 horas, tiempo necesario para la producción de bioetanol paralelo a la producción de azúcares reductores.

El equipo a usar corresponde a un fermentador con capacidad de 0.5 m<sup>3</sup> en acero inoxidable de la marca HG machinery, cuya capacidad es suficiente para almacenar una fracción sólida de cascarilla de arroz, el volumen de agua, la adición de celulasas y *Saccharomyces Cerevisiae* para la hidrólisis y fermentación.

**Figura 33.**

*Reactor de 0.5 m<sup>3</sup> marca HG*



**Nota:** La presente imagen muestra el reactor de marca HG necesario para el proceso de hidrólisis y fermentación simultánea. Tomado de: L. Shandong HG Machinery Co., “Fermentadores de cerveza de 500L y 1000L, Micro fermentador de cerveza, equipo de fabricación para la venta.”

[https://spanish.alibaba.com/product-detail/100l-100000l-beer-fermentation-tanks-wine-fermentor-60574753955.html?spm=a2700.7724857.normal\\_offer.d\\_title.210b3d4f2DPdVj&s=p](https://spanish.alibaba.com/product-detail/100l-100000l-beer-fermentation-tanks-wine-fermentor-60574753955.html?spm=a2700.7724857.normal_offer.d_title.210b3d4f2DPdVj&s=p)

**Tabla 34.**

*Condiciones de operación en hidrólisis y fermentación simultánea.*

<b>Cantidad de equipos</b>	1
<b>Material</b>	Acero inoxidable
<b>Consumo energético (kW)</b>	15
<b>Temperatura (°C)</b>	35 – 38
<b>pH</b>	4.5 - 5.5
<b>Agitación (rpm)</b>	100 – 150
<b>Tiempo (horas)</b>	48
<b>Operación</b>	Lotes

**Nota:** La presente tabla indica las condiciones requeridas para desarrollar eficientemente las operaciones de hidrólisis y fermentación simultánea, produciendo bioetanol.

- **Separación y deshidratación:** al área de separación ingresa la corriente proveniente de la etapa de hidrólisis y fermentación simultánea, compuesta por agua y etanol entre 7% - 12% p/p. El sistema está compuesta por una primera columna de preconcentración, cuyo objetivo es concentrar el etanol hasta un 59% p/p en la corriente de destilado, mientras que por los fondos son retirados residuos de este proceso como las vinazas, esta columna opera a 70 °C para separar una fracción de vapor de etanol la cual debe ser enviada a una segunda columna de rectificación donde se lleva la mezcla a una composición de 90.6% de etanol a una temperatura de 78.4 °C, obteniendo así etanol en fase de vapor. Esta corriente es sobrecalentada a 116 °C para mantener la fase en vapor de la corriente y ser enviada a las columnas de tamices moleculares, compuestas por dos columnas, la primera corresponde a una columna de adsorción que opera a 2 atm [178], en estas condiciones el proceso se ve favorecido, ejerciendo una fuerza adicional para que las moléculas de gas se adhieran en la superficie del sólido adsorbente, aumentando la tasa de adsorción [179]. La corriente del producto presenta un flujo de 30 L/día la cual contiene 99.5% p/p de etanol anhidro, corriente que debe ser

enfriada para obtener etanol en estado líquido. Finalmente, una fracción del 15% de la corriente obtenida de la primera columna es recirculada para realizar la regeneración del tamiz en la segunda de regeneración [180]. La corriente obtenida de esta segunda columna contiene entre 54% - 64.4% p/p de etanol [178][180], la cual es enviada a la segunda columna de rectificación para mantener alimentando el proceso.

**Tabla 35.**

*Condiciones de operación en separación y deshidratación*

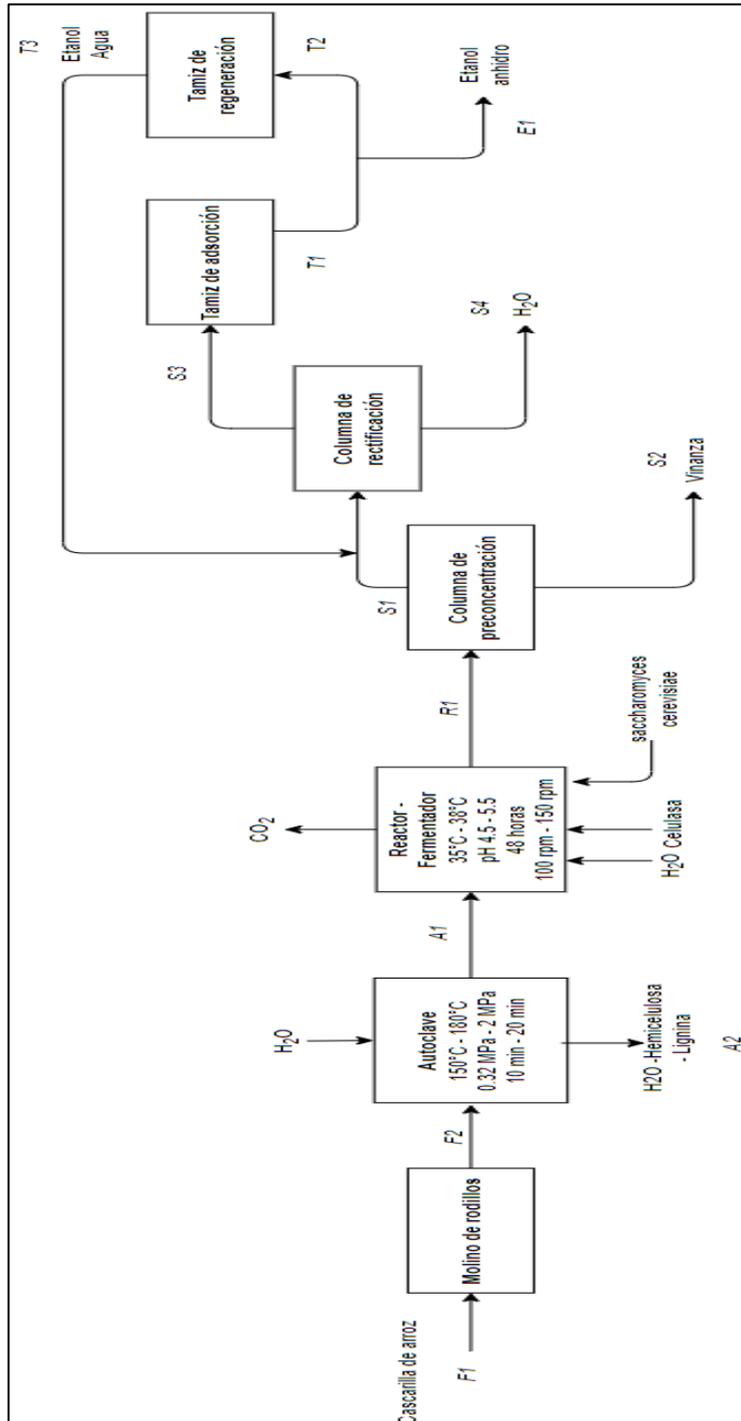
Condición	Columna de preconcentración	Columna de rectificación	Columna de adsorción	Columna de regeneración
Temperatura (°C)	70	78.4	116	116
Presión (atm)	1	1	2	0.14
Ciclo de operación (hr)	-	-	16	8

**Nota:** La presente tabla indica las condiciones necesarias para la operación en la etapa de separación y deshidratación para obtener etanol a 99.5% p/p

A partir de la información y condiciones descritas en las sub secciones anteriores, se diseñó un diagrama de bloques y su respectivo balance de masa, los cuales ilustran el proceso productivo, sus principales condiciones, flujos, los productos y subproductos obtenidos en las diversas corrientes.

**Figura 34.**

*Diagrama de bloques para producción de bioetanol*



**Nota.** La presente imagen evidencia el proceso para la obtención de bioetanol a partir de cascarilla de arroz con agua líquida caliente como pretratamiento.

**Tabla 36.***Balance de masa del proceso productivo*

Corriente	F1	F2	H2O F2	A1	A2
Temperatura (°C)	25,000	25,000	25,000	45,000	70,000
Presion (atm)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Descripcion	Alimento cascarilla de arroz	Salida molino Cascarilla de arroz	Agua de pretratamiento	Cascarilla pretratada	Remocion lignina Hemicelulosa
Estado fisico	Solido	Solido	Liquido	Soldio	Liquido
Flujo (kg/dia)	711,450	711,450	14220,000	604,733	14326,718
<b>Fraccion masica</b>					
Celulosa	0,471	0,471	0,000	0,850	0,010
Hemicelulosa	0,043	0,043	0,000	0,008	0,171
Lignina	0,268	0,268	0,000	0,010	0,262
Ceniza	0,138	0,138	0,000	0,000	0,014
Glucosa	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Xilosa	0,000	0,000	0,000	0,051	0,000
Agua	0,080	0,080	1,000	0,081	0,543
NaOH	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CO2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Enzima	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Levadura	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Etanol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Corriente	R1	H2O R1	Celulasa R1	MO R1	S1
Temperatura (°C)	35,000	35,000	25,000	25,000	70,000
Presion (atm)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Descripcion	Bioetanol diluido	Agua	Enzima	Levadura	Corriente preconcentraci3n destilado
Estado fisico	Liquido	Liquido	Solido	Solido	Vapor
Flujo (kg/dia)	4154,733	3550,000	0,012	69,900	411,319
<b>Fraccion masica</b>					
Celulosa	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Hemicelulosa	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Lignina	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ceniza	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000
Glucosa	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Xilosa	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Agua	0,897	1,000	0,000	0,000	0,405
NaOH	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CO2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005
Enzima	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
Levadura	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
Etanol	0,099	0,000	0,000	0,000	0,590

Corriente	S2	S3	S4	T1
Temperatura (°C)	72,000	78,400	80,200	116,000
Presion (atm)	1,000	1,000	1,000	2,000
Descripcion	Corriente preconcentraci fondos	Corriente rectificaci destilado	Corriente rectificaci fondos	Producto columna de adsorcion
Estado fisico	Liquido	Vapor	Liquido	Vapor
Flujo (kg/dia)	3743,414	374,917	40,599	27,986
<b>Fraccion masica</b>				
Celulosa	0,000	0,000	0,000	0,000
Hemicelulosa	0,000	0,000	0,000	0,000
Lignina	0,000	0,000	0,000	0,000
Ceniza	0,002	0,000	0,000	0,000
Glucosa	0,001	0,000	0,000	0,000
Xilosa	0,001	0,000	0,000	0,000
Agua	0,996	0,088	0,964	0,005
NaOH	0,000	0,000	0,000	0,000
CO2	0,000	0,006	0,034	0,000
Enzima	0,000	0,000	0,000	0,000
Levadura	0,000	0,000	0,000	0,000
Etanol	0,000	0,906	0,002	0,995

Corriente	E1	T2	T3
Temperatura (°C)	25,000	116,000	95,000
Presion (atm)	1,000	0,140	0,140
Descripcion	Etanol anhidro	Recirculacion de etanol	Recirculacion de etanol - agua
Estado fisico	Liquido	Vapor	Vapor
Flujo (kg/dia)	23,788	4,198	4,198
<b>Fraccion masica</b>			
Celulosa	0,000	0,000	0,000
Hemicelulosa	0,000	0,000	0,000
Lignina	0,000	0,000	0,000
Ceniza	0,000	0,000	0,000
Glucosa	0,000	0,000	0,000
Xilosa	0,000	0,000	0,000
Agua	0,005	0,005	0,459
NaOH	0,000	0,000	0,000
CO2	0,000	0,000	0,000
Enzima	0,000	0,000	0,000
Levadura	0,000	0,000	0,000
Etanol	0,995	0,995	0,541

**Nota.** La presente tabla muestra el balance de masa y la información de las diferentes corrientes en la producción de bioetanol a partir de cascarilla de arroz.

## 5.2. Estimación de precios asociados a los equipos

En la presente sección se relacionan los costos de los equipos indicados en la sección anterior y el costo total estimado para la inversión del proyecto en la obtención de bioetanol partiendo de cascarilla de arroz

**Tabla 37.**

*Costos estimados para equipos presentes en el proceso de obtención de bioetanol*

Etapa	Equipo/ Reactivo	Costo	Cantidad	Total (USD)	Ref
Almacenamiento materia prima	Silo	9800 USD/set	1	9800	[181]
Almacenamiento cascarilla molida	Tanque de almacenamiento	377 USD/set	2	754	[182]
Pretratamiento físico	Molino de rodillos	800 USD/set	1	800	[183]
Pretratamiento fisicoquímico	Autoclave	3456 USD/set	1	3456	[185]
Hidrólisis y fermentación simultánea	Reactor	2600 USD/set	1	2600	[186]
	Celulasa	55 USD/kg	11.65 g	0.641	[187]
	Levadura	1.8 USD/kg	69.9 kg	125.82	[188]
Separación y deshidratación	Columna preconcentración	26053 USD/set	1	26053	[189]
	Columna rectificación	16732 USD/set	1	16732	[189]
	Tanque/Tamices moleculares	8747.5 USD/set	2	17495	[189]
	Tamiz sólido	1.78 USD/kg	1000 kg	1780	[190]

Costos indirectos por consumo de energía	77.08	
Total	79673.58	

**Nota:** La presente tabla relaciona el costo total de los equipos y reactivos a usar en la producción de un lote de 30 L de bioetanol partiendo de cascarilla de arroz.

## 6. CONCLUSIONES

Para el pretratamiento de biomasa lignocelulosa se determinó que existen diversas tecnologías basadas en procesos físicos o en cambios químicos que modifican de diferente manera a estos residuos según sus características fisicoquímicas, ya sea en la remoción de hemicelulosa, lignina o ambas. A raíz de esto, es importante una selección adecuada del pretratamiento, pues su desempeño puede variar según el tipo de biomasa a usar; en el caso de residuos como la cascarilla de arroz, pretratamientos como agua caliente líquida y el alcalino son procesos llamativos que permiten una remoción eficiente de los componentes hemicelulosa y lignina, obteniendo rendimientos de celulosa por encima del 85%

Otras tecnologías como tratamiento enzimático y ácido, han demostrado alta eficiencia en la obtención de azúcares reductores principalmente glucosa. Proceso que al combinarse de manera simultánea con la fermentación aumenta el rendimiento de etanol obtenido en 29.56%.

En la etapa de separación del bioetanol producido, se identificaron tecnologías como destilación extractiva, azeotrópica, tamices moleculares, pervaporación, destilación al vacío y gas stripping. Sin embargo, para la obtención del etanol anhidro, se requiere un producto final con la máxima pureza posible, por lo que el uso de tamices moleculares corresponde a la opción más adecuada a partir de los resultados evidenciados en las matrices de ponderación. Permitiendo obtener porcentajes de pureza de hasta 99.5% de etanol.

Respecto a las propiedades fisicoquímicas de la materia prima, los valores promedio presentes en la composición de la cascarilla de arroz en Colombia para celulosa y lignina, son 35.5% y 24.14% mayores que los valores promedio mundiales; mientras que el porcentaje de hemicelulosa presente en esta es 60.02% menor que el promedio mundial, evidenciando que este residuo agroindustrial es óptimo como fuente para la producción de etanol.

Los resultados obtenidos de la encuesta a expertos realizada permiten concluir que en un proceso de producción de bioetanol a partir de residuos agroindustriales el factor más importante a tener en cuenta es el consumo energético asociado al proceso con una importancia del 21.97%, seguido por el diseño de un proceso seguro con 20.64%,

posteriormente la eficiencia asociada al proceso con 20.27%, luego los costos asociados a la implementación con 19.89% y finalmente la madurez tecnológica de este con 17.23% sobre 100%.

A partir del porcentaje de importancia de cada factor determinado por la encuesta a expertos y de las matrices de selección desarrolladas, se pudieron definir las etapas que comprenden el proceso más adecuado para la producción de bioetanol partiendo de cascarilla de arroz; el cual inicia con etapa de molienda, seguido por una etapa de pretratamiento con agua caliente líquida, para posteriormente realizar la hidrólisis enzimática y fermentación simultánea. Finalmente, la etapa de separación y deshidratación está compuesta por un sistema híbrido el cual asocia un proceso destilación simple y tamices moleculares, obteniendo un producto con una pureza del 99.5%.

Para obtener una producción de etanol de 30 L/día se requieren de 711.45 kg/día de cascarilla de arroz. Además, se obtendrán subproductos como CO<sub>2</sub>, hemicelulosa, lignina. Además, los equipos implicados en el proceso productivo tendrán un costo aproximado de 79596.5 USD

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. K. Saggi, G. Gupta, and P. Dey, "Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomaterials," *Adv. Biofeedstocks Biofuels*, vol. 1, pp. 97–119, 2017, doi: 10.1002/9781119117322.ch5.
- [2] L. Faba, E. Diaz, and S. Ordoñez, "Transformación de biomasa en biocombustibles de segunda generación," *Madera Bosques*, vol. 20, no. 3, 2014, [Online]. Available: [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1405-04712014000300002](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-04712014000300002).
- [3] Universidad Nacional Autónoma de México, "Celulosa," [En línea]. [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Seminario-Celulosa\\_27101.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Seminario-Celulosa_27101.pdf) (accessed Dec. 17, 2020).
- [4] Ecured, "Celulosa." [www.ecured.cu/Celulosa](http://www.ecured.cu/Celulosa). (accessed Dec. 16, 2020).
- [5] D. Aguilar, "Deslignificación de la penca de Agave tequilana F.A.C. Weber empleando peróxido de hidrógeno alcalino como pretratamiento para la producción de biohidrógeno," Instituto potosino de investigación científica y tecnológica, 2016.
- [6] C. Nuñez, "PULPA Y PAPEL I." <http://www.cenunez.com.ar/archivos/298-PulpayPapellHemicelulosas.pdf> (accessed Dec. 17, 2020).
- [7] Asociación de fabricantes de celulosa y papel, "Obtención y aplicaciones de celulosa." [http://repositorio.utn.edu.ec/bitstream/123456789/1092/2/04\\_ISC\\_065\\_Procesos.pdf](http://repositorio.utn.edu.ec/bitstream/123456789/1092/2/04_ISC_065_Procesos.pdf) (accessed Dec. 17, 2020).
- [8] M. Cahvez and M. Domine, "lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial." <https://www.redalyc.org/pdf/3236/323629266003.pdf> (accessed Dec. 16, 2020).
- [9] E. Mansoure, "Despolimerización de lignina para su aprovechamiento en adhesivos para producir tableros de partículas." .
- [10] M. Perez, "Diseño de un proceso para la obtención de etanol a partir de la cáscara de arroz." .
- [11] planas O, "¿Cuáles son las diferentes generaciones de biocombustibles?," 2018. <https://solar-energia.net/energias-no-renovables/biocombustibles/generaciones> (accessed Dec. 16, 2020).

- [12] D. Alonso, "EVOLUCIÓN DEL BIOETANOL EN COLOMBIA," 2017. <https://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/7031/1/455122-2017-II-GA.pdf> (accessed Feb. 08, 2021).
- [13] J. Graciosa and B. Perez, "Factores previos involucrados en la producción de bioetanol, aspectos a considerar," *Revista contaminación ambiental*, 2014. [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0188-49992014000200008#:~:text=Algunas de las principales materias,residuos de podas entre otros.](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992014000200008#:~:text=Algunas de las principales materias,residuos de podas entre otros.) (accessed Dec. 13, 2020).
- [14] R. Fernandez, "Estudio de la obtención de bioetanol a partir de diferentes tipos de biomasa lignocelulósica. matriz de reacciones y optimización," Universidad de Cantabria, 2017.
- [15] M. Malagon, "Producción de bioetanol a partir de diferentes mezclas de los residuos orgánicos generados en una empresa alimentos," 2017. .
- [16] V. Vadillo Márquez, "Diseño de una planta piloto de proceso de cascarilla de arroz por hidrólisis ácida.," Facultad de ciencias, Universidad de Cádiz, Cadiz, España. 2006, 2006.
- [17] L. Martinez, "Estudio del proceso productivo de bioetanol a partir de residuos de eucaliptus pre-tratados con distintos líquidos iónicos Title," Universidad de Chile, 2012.
- [18] I. A. Martinez, "Obtención de bioetanol a partir de desechos de arroz," Universidad de Granada, Granada, España., 2015.
- [19] J. A. Quintero, L. E. Rincón, and C. A. Cardona, "Production of bioethanol from agroindustrial residues as feedstocks," *Biofuels*, pp. 251–285, 2011, doi: 10.1016/B978-0-12-385099-7.00011-5.
- [20] C. Galindo, "Obtención de bioetanol a partir de hidrolizados de residuos de fruta," Universidad de Oviedo, 2017.
- [21] J. Perez, "Acid pretreatment of lignocellulosic biomass for energy vectors production: A review focused on operational conditions and techno-economic assessment for bioethanol production," Universidad de Jaén, 2008.
- [22] Y. Sun and J. Cheng, "Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review," *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 1–11, 2002, doi: 10.1016/S0960-

8524(01)00212-7.

- [23] M. Negro, "Efecto del pretratamiento con explosión por vapor en la hidrólisis enzimática de madera de eucalipto y bagazo de sorgo," *Centro de investigaciones energéticas, medioambientales, y tecnológicas*, 1990. [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/38/064/38064907.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/38/064/38064907.pdf) (accessed Dec. 15, 2020).
- [24] R. C. McWilliams and G. P. van Walsum, "Comparison of Aspen Wood Hydrolysates Produced by Pretreatment with Liquid Hot Water and Carbonic Acid," *Biotechnol. Fuels Chem.*, pp. 109–121, 2002, doi: 10.1007/978-1-4612-0119-9\_9.
- [25] G. P. Van Walsum, S. G. Allen, M. J. Spencer, M. S. Laser, M. J. Antal, and L. R. Lynd, "Conversion of lignocellulosics pretreated with liquid hot water to ethanol," *Appl. Biochem. Biotechnol. - Part A Enzym. Eng. Biotechnol.*, vol. 57–58, pp. 157–170, 1996, doi: 10.1007/BF02941696.
- [26] N. Mosier *et al.*, "Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 96, no. 6, pp. 673–686, 2005, doi: 10.1016/j.biortech.2004.06.025.
- [27] L. Nazari, S. Sarathy, D. Santoro, D. Ho, M. B. Ray, and C. C. Xu, "3 - Recent advances in energy recovery from wastewater sludge," *Direct Thermochem. Liq. Energy Appl.*, pp. 67–100, 2018, doi: 10.1016/B978-0-08-101029-7.00011-4.
- [28] J. C. Solarte-Toro, J. M. Romero-García, J. C. Martínez-Patiño, E. Ruiz-Ramos, E. Castro-Galiano, and C. A. Cardona-Alzate, "Acid pretreatment of lignocellulosic biomass for energy vectors production: A review focused on operational conditions and techno-economic assessment for bioethanol production," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 107, pp. 587–601, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.02.024.
- [29] T. C. Hsu, G. L. Guo, W. H. Chen, and W. S. Hwang, "Effect of dilute acid pretreatment of rice straw on structural properties and enzymatic hydrolysis," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 13, pp. 4907–4913, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.10.009.
- [30] D. Sahoo, S. B. Ummalyama, A. K. Okram, A. Pandey, M. Sankar, and R. K. Sukumaran, "Effect of dilute acid pretreatment of wild rice grass (*Zizania latifolia*) from Loktak Lake for enzymatic hydrolysis," *Bioresour. Technol.*, vol. 253, pp. 252–

- 255, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.01.048.
- [31] J. C. López-Linares, C. Cara, M. Moya, E. Ruiz, E. Castro, and I. Romero, "Fermentable sugar production from rapeseed straw by dilute phosphoric acid pretreatment," *Ind. Crops Prod.*, vol. 50, pp. 525–531, 2013, doi: 10.1016/j.indcrop.2013.08.028.
- [32] Q. Liu *et al.*, "Pretreatment of corn stover for sugar production using a two-stage dilute acid followed by wet-milling pretreatment process," *Bioresour. Technol.*, vol. 211, pp. 435–442, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.03.131.
- [33] A. Mishra and S. Ghosh, "Key Pretreatment Technologies for An Efficient Bioethanol Production from Lignocellulosics," *Adv. Biofeedstocks Biofuels*, vol. 1, pp. 55–83, 2017, doi: 10.1002/9781119117322.ch3.
- [34] V. S. Chang and M. T. Holtzapple, "Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity," *Appl. Biochem. Biotechnol. - Part A Enzym. Eng. Biotechnol.*, vol. 84–86, pp. 5–37, 2000, doi: 10.1385/abab:84-86:1-9:5.
- [35] L. Han, J. Feng, S. Zhang, Z. Ma, Y. Wang, and X. Zhang, "Alkali pretreated of wheat straw and its enzymatic hydrolysis," *Brazilian J. Microbiol.*, vol. 43, no. 1, pp. 53–61, 2012, doi: 10.1590/S1517-83822012000100006.
- [36] S. H. Lee, T. V. Doherty, R. J. Linhardt, and J. S. Dordick, "Ionic liquid-mediated selective extraction of lignin from wood leading to enhanced enzymatic cellulose hydrolysis," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 102, no. 5, pp. 1368–1376, 2009, doi: 10.1002/bit.22179.
- [37] N. Sathitsuksanoh, Z. Zhu, and Y. H. P. Zhang, "Cellulose solvent-based pretreatment for corn stover and avicel: Concentrated phosphoric acid versus ionic liquid [BMIM]Cl," *Cellulose*, vol. 19, no. 4, pp. 1161–1172, 2012, doi: 10.1007/s10570-012-9719-z.
- [38] H. Palonen, A. B. Thomsen, M. Tenkanen, A. S. Schmidt, and L. Viikari, "Evaluation of wet oxidation pretreatment for enzymatic hydrolysis of softwood," *Appl. Biochem. Biotechnol. - Part A Enzym. Eng. Biotechnol.*, vol. 117, no. 1, pp. 1–17, 2004, doi: 10.1385/abab:117:1:01.
- [39] L. Lin, F. Xu, X. Ge, and Y. Li, "Biological treatment of organic materials for energy and nutrients production—Anaerobic digestion and composting," pp. 121–181,

- 2019, doi: 10.1016/bs.aibe.2019.04.002.
- [40] E. Tomás-Pejó, P. Alvira, M. Ballesteros, and M. J. Negro, "Pretreatment technologies for lignocellulose-to-bioethanol conversion," *Biofuels*, pp. 149–176, 2011, doi: 10.1016/B978-0-12-385099-7.00007-3.
- [41] P. Kumar, D. M. Barrett, M. J. Delwiche, and P. Stroeve, "Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 8, pp. 3713–3729, 2009, doi: 10.1021/ie801542g.
- [42] S. Rosa, "Hidrólisis ácida de celulosa y biomasa lignocelulósica asistida con líquidos iónicos," Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España, 2015.
- [43] K. Zhang, Z. Pei, and D. Wang, "Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: A review," *Bioresour. Technol.*, vol. 199, pp. 21–33, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.08.102.
- [44] Y. N. Guragain, K. P. Bastola, R. L. Madl, and P. V. Vadlani, "Novel Biomass Pretreatment Using Alkaline Organic Solvents: A Green Approach for Biomass Fractionation and 2,3-Butanediol Production," *Bioenergy Res.*, vol. 9, no. 2, pp. 643–655, 2016, doi: 10.1007/s12155-015-9706-y.
- [45] R. P. Tengerty and G. Szakacs, "Bioconversion of lignocellulose in solid substrate fermentation," *Biochem. Eng. J.*, vol. 13, no. 2–3, pp. 169–179, 2003, doi: 10.1016/S1369-703X(02)00129-8.
- [46] V. Menon and M. Rao, "Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 38, no. 4, pp. 522–550, 2012, doi: 10.1016/j.pecs.2012.02.002.
- [47] A. K. Kumar and S. Sharma, "Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review," *Bioresour. Bioprocess.*, vol. 4, no. 1, 2017, doi: 10.1186/s40643-017-0137-9.
- [48] R. S. Teixeira *et al.*, "Biomass pretreatment: a critical choice for biomass utilization via biotechnological routes," *BMC Proc.*, vol. 8, no. Suppl 4, p. O34, 2014, doi: 10.1186/1753-6561-8-s4-o34.
- [49] T. Vancov and S. McIntosh, "Mild acid pretreatment and enzyme saccharification of Sorghum bicolor straw," *Appl. Energy*, vol. 92, pp. 421–428, 2012, doi: 10.1016/j.apenergy.2011.11.053.

- [50] J. Almenares and M. Serrat, "Aspectos tecnológicos generales para la conversión a etanol de la biomasa lignocelulósica," *Centro de Estudios de Biotecnología Industrial*. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=445543757008> (accessed Feb. 10, 2021).
- [51] Universidad Tecnológica Nacional, "Procesos de la industria azucarera". Universidad Tecnológica Nacional." [http://repositorio.utn.edu.ec/bitstream/123456789/1092/2/04 ISC 065 Procesos.pdf](http://repositorio.utn.edu.ec/bitstream/123456789/1092/2/04%20ISC%20065%20Procesos.pdf) (accessed Dec. 15, 2020).
- [52] P. E. Patiño Martínez, "Biomasa residual vegetal: tecnologías de transformación y estado actual," *Innovaciencia Fac. Ciencias Exactas, Físicas y Nat.*, vol. 2, no. 1, p. 45, 2014, doi: 10.15649/2346075x.255.
- [53] J. Arvizu, "Biocombustibles derivados del maíz," *El cultivo del maíz, temas selectos, ed 1*, 2011. <https://www.ineel.mx/boletin012012/tecni1.pdf> (accessed Dec. 15, 2020).
- [54] MAIZAR: Asociación maíz y sorgo Argentino, "Sistemas de producción utilizados para obtener etanol." <http://www.maizar.org.ar/vertext.php?id=246> (accessed Dec. 16, 2020).
- [55] Molienda, "Industrias con molienda ventajas y desventajas." <https://es.slideshare.net/ivanramma/molienda-2> (accessed Feb. 11, 2021).
- [56] Molienda, "Molienda en industrias ventajas y desventajas." <https://es.slideshare.net/ivanramma/molienda-1> (accessed Feb. 11, 2021).
- [57] D. She, R. C. Sun, and G. L. Jones, "Chemical modification of straw as novel materials for industries," *Cereal Straw as a Resour. Sustain. Biomater. Biofuels*, pp. 209–217, 2010, doi: 10.1016/B978-0-444-53234-3.00007-9.
- [58] M. Casillas, "Pretratamiento de biomasa celulósica para la obtención de etanol en el marco de una refinería," Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España, 2010.
- [59] K. Karimi, S. Kheradmandinia, and M. J. Taherzadeh, "Conversion of rice straw to sugars by dilute-acid hydrolysis," *Biomass and Bioenergy*, vol. 30, no. 3, pp. 247–253, 2006, doi: 10.1016/j.biombioe.2005.11.015.
- [60] V. K. Gupta *et al.*, "Fungal Enzymes for Bio-Products from Sustainable and Waste

- Biomass,” *Trends Biochem. Sci.*, vol. 41, no. 7, pp. 633–645, 2016, doi: 10.1016/j.tibs.2016.04.006.
- [61] H. Hirasawa *et al.*, “Engineering of the *Trichoderma reesei* xylanase3 promoter for efficient enzyme expression,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 102, no. 6, pp. 2737–2752, 2018, doi: 10.1007/s00253-018-8763-5.
- [62] Y. H. Li *et al.*, “Optimization of cellulolytic enzyme components through engineering *Trichoderma reesei* and on-site fermentation using the soluble inducer for cellulosic ethanol production from corn stover,” *Biotechnol. Biofuels*, vol. 11, no. 1, 2018, doi: 10.1186/s13068-018-1048-5.
- [63] V. V. Morozova, A. V. Gusakov, R. M. Andrianov, A. G. Pravilnikov, D. O. Osipov, and A. P. Sinitsyn, “Cellulases of *Penicillium verruculosum*,” *Biotechnol. J.*, vol. 5, no. 8, pp. 871–880, 2010, doi: 10.1002/biot.201000050.
- [64] J. Wang, Y. Gong, S. Zhao, and G. Liu, “A new regulator of cellulase and xylanase in the thermophilic fungus *Myceliophthora thermophila* strain ATCC 42464,” *3 Biotech*, vol. 8, no. 3, 2018, doi: 10.1007/s13205-017-1069-y.
- [65] M. Wojtusik, “Hidrólisis enzimática de materiales lignocelulósicos,” Universidad complutense de Madrid, Madrid, España, 2019.
- [66] A. Shahbazi and B. Zhang, “Dilute and concentrated acid hydrolysis of lignocellulosic biomass,” *Bioalcohol Prod. Biochem. Convers. Lignocellul. Biomass*, pp. 143–158, 2010, doi: 10.1533/9781845699611.2.143.
- [67] J. Mohammad and K. Keikhosro, “Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review,” *BioResources*, Vol 2, No 3, pp 472-499, 2007. [https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes\\_2\\_3\\_472\\_499\\_Tah\\_erkzadeh\\_K\\_AcidHydrolysis\\_BioEthanol](https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_2_3_472_499_Tah_erkzadeh_K_AcidHydrolysis_BioEthanol) (accessed Feb. 11, 2021).
- [68] J. Mohammad and K. Keikhosro, “Enzymatic-based hydrolysis processes for ethanol,” *BioResources*, Vol 2, No 4, pp 707-738, 2007. [https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes\\_2\\_4\\_707\\_738\\_Tah\\_erkzadeh\\_Karimi\\_EnzymeBased\\_Hydrol\\_Ethanol\\_Review](https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_2_4_707_738_Tah_erkzadeh_Karimi_EnzymeBased_Hydrol_Ethanol_Review) (accessed Feb. 11, 2021).
- [69] B. Quiros, “Producción de bioetanol a partir del corazón y la cáscara de la piña utilizando la levadura *Saccharomyces Cerevisiae*,” 2013. .

- [70] H. Chen and L. Wang, "Microbial Fermentation Strategies for Biomass Conversion," *Technol. Biochem. Convers. Biomass*, pp. 165–196, 2017, doi: 10.1016/b978-0-12-802417-1.00007-7.
- [71] J. Vasquez, J. Quintero, and S. Ochoa-Caceres, "Modelado de un proceso de sacarificación y fermentación simultanea para la producción de etanol a partir de residuos lignocelulósico utilizando *kluuveromyces marxianus*," *DYNA*, vol 81, no 185, 2014. <http://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v81n185/v81n185a15.pdf> (accessed Feb. 11, 2021).
- [72] H. Nieto, "Evaluación de las condiciones de fermentación alcohólica utilizando *Saccharomyces cerevisiae* y jugo de caña de azúcar como sustrato para la obtención de etanol," 2009. .
- [73] E. Perez, "Caracterización fermentativa de levaduras productoras de etanol a partir de jugo de agave cupreata en la elaboración de mezcal," *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 12, No. 3, 2013. <http://www.scielo.org.mx/pdf/rmiq/v12n3/v12n3a8.pdf> (accessed Feb. 11, 2021).
- [74] M. Rastogi and S. Shrivastava, "Recent advances in second generation bioethanol production: An insight to pretreatment, saccharification and fermentation processes," 2017. .
- [75] C. Suárez, N. Garrido, and A. Guevara, "Levadura *Saccharomyces cerevisiae* y la producción de alcohol. Revisión bibliográfica," *Instituto Cubano de Investigaciones sobre los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA)*., 2016. <https://www.redalyc.org/pdf/2231/223148420004.pdf> (accessed Feb. 08, 2021).
- [76] O. Vásquez, "Diseño de una planta piloto para la producción de bioetanol," *Anexo 4 En línea*, 2018. <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/20046/fichero/Anexo%252FANEXO+4.pdf> (accessed Jan. 30, 2021).
- [77] R. Asachi, K. Karimi, and M. Taherzadeh, "Ethanol production by *Mucor indicus* using the fungal autolysate as a nutrient supplement," *World Renewable Energy Congress*, 2011. [https://ep.liu.se/ecp/057/vol1/065/ecp57vol1\\_065.pdf](https://ep.liu.se/ecp/057/vol1/065/ecp57vol1_065.pdf) (accessed Jan. 30, 2021).
- [78] S. Abedinifar, K. Karimi, M. Khanahmadi, and M. J. Taherzadeh, "Ethanol

- production by *Mucor indicus* and *Rhizopus oryzae* from rice straw by separate hydrolysis and fermentation,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 33, no. 5, pp. 828–833, 2009, doi: 10.1016/j.biombioe.2009.01.003.
- [79] K. Karimi, G. Emtiazi, and M. J. Taherzadeh, “Ethanol production from dilute-acid pretreated rice straw by simultaneous saccharification and fermentation with *Mucor indicus*, *Rhizopus oryzae*, and *Saccharomyces cerevisiae*,” *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 40, no. 1, pp. 138–144, 2006, doi: 10.1016/j.enzmictec.2005.10.046.
- [80] T. L. Junqueira, M. O. S. Dias, R. M. Filho, M. R. W. Maciel, and C. E. V. Rossell, “Simulation of the azeotropic distillation for anhydrous bioethanol production: Study on the formation of a second liquid phase,” *Comput. Aided Chem. Eng.*, vol. 27, no. C, pp. 1143–1148, 2009, doi: 10.1016/S1570-7946(09)70411-0.
- [81] S. Amornraksa, “Systematic design of separation process for bioethanol production from corn stover,” 2020. .
- [82] W. Orozco, “Destilación al vacío de etanol utilizando bomba chorro,” *Revista tecnologías lógicas No 25*, 2010. .
- [83] H. Zentou, Z. Z. Abidin, R. Yunus, D. R. A. Biak, and D. Korelskiy, “Overview of alternative ethanol removal techniques for enhancing bioethanol recovery from fermentation broth,” *Processes*, vol. 7, no. 7, 2019, doi: 10.3390/pr7070458.
- [84] Z. Sztikai, Z. Lelkes, E. Rev, and Z. Fonyo, “Optimization of hybrid ethanol dehydration systems,” *Chem. Eng. Process.*, vol. 41, no. 7, pp. 631–646, 2002, doi: 10.1016/S0255-2701(01)00192-1.
- [85] A. K. Frolkova and V. M. Raeva, “Bioethanol dehydration: State of the art,” *Theor. Found. Chem. Eng.*, vol. 44, no. 4, pp. 545–556, 2010, doi: 10.1134/S0040579510040342.
- [86] I. Pérez and N. Garrido, “Aspectos a tener en cuenta en la operación de un sistema de deshidratación de alcohol por tamices moleculares,” *Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar vol. 45, no 1*, 2011. .
- [87] I. C. de I. de los D. de la C. de A. Cuba, “Proceso de recuperación de CO<sub>2</sub>. Generalidades,” *ICIDCA*. <https://www.redalyc.org/pdf/2231/223143421004.pdf> (accessed Dec. 23, 2020).
- [88] EcoInventos, “10 usos del CO<sub>2</sub> que seguro no conocías.”

- <https://ecoinventos.com/10-usos-del-co2-que-seguro-no-conocias/> (accessed Dec. 23, 2020).
- [89] H. B. Aditiya, K. P. Sing, M. Hanif, and T. M. I. Mahlia, "Effect of acid pretreatment on enzymatic hydrolysis in bioethanol production from rice straw," *Int. J. Technol.*, vol. 6, no. 1, pp. 3–10, 2015, doi: 10.14716/ijtech.v6i1.784.
- [90] S. N. Che Kamarludin, M. S. Jainal, A. Azizan, N. S. M. Safaai, and A. R. M. Daud, "Mechanical pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuel production," *Appl. Mech. Mater.*, vol. 625, pp. 838–841, 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.625.838.
- [91] L. Tabil, P. Adapa, and M. Kashaninej, "Biomass Feedstock Pre-Processing – Part 1: Pre-Treatment," *Biofuel's Engineering Process Technology*, 2011.
- [92] C. T. Jayasundara, R. Y. Yang, and A. B. Yu, "Effect of the size of media on grinding performance in stirred mills," *Miner. Eng.*, vol. 33, pp. 66–71, 2012, doi: 10.1016/j.mineng.2011.10.012.
- [93] A. Barakat, S. Chuetor, F. Monlau, A. Solhy, and X. Rouau, "Eco-friendly dry chemo-mechanical pretreatments of lignocellulosic biomass: Impact on energy and yield of the enzymatic hydrolysis," *Appl. Energy*, vol. 113, pp. 97–105, 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.07.015.
- [94] S. Mani, L. G. Tabil, and S. Sokhansanj, "Grinding performance and physical properties of wheat and barley straws, corn stover and switchgrass," *Biomass and Bioenergy*, vol. 27, no. 4, pp. 339–352, 2004, doi: 10.1016/j.biombioe.2004.03.007.
- [95] R. T. Sataloff, M. M. Johns, and K. M. Kost, "The mechanical pretreatment to increase biomass and bioethanol production from rice straw," *J. Chem. Pharm. Res.*, 2015, [Online]. Available: <https://www.jocpr.com/articles/the-mechanical-pretreatment-to-increase-biomass-and-bioethanol-production-from-rice-straw.pdf>.
- [96] H. Rabemanolontsoa and S. Saka, "Various pretreatments of lignocellulosics," *Bioresour. Technol.*, vol. 199, pp. 83–91, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.08.029.
- [97] W. R. Grous, A. O. Converse, and H. E. Grethlein, "Effect of steam explosion pretreatment on pore size and enzymatic hydrolysis of poplar," *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 8, no. 5, pp. 274–280, 1986, doi: 10.1016/0141-0229(86)90021-9.

- [98] J. Wright, "Ethanol from biomass by enzymatic hydrolysis," 1988, [Online]. Available: <https://www.osti.gov/biblio/6943966>.
- [99] G. Brodeur, E. Yau, K. Badal, J. Collier, K. B. Ramachandran, and S. Ramakrishnan, "Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: A review," *Enzyme Res.*, vol. 2011, no. 1, 2011, doi: 10.4061/2011/787532.
- [100] T. Tabata, Y. Yoshida, T. Takashina, K. Hieda, and N. Shimizu, "Bioethanol production from steam-exploded rice husk by recombinant *Escherichia coli* KO11," *World J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 33, no. 3, 2017, doi: 10.1007/s11274-017-2221-x.
- [101] G. Brodeur, J. Telotte, J. J. Stickel, and S. Ramakrishnan, "Two-stage dilute-acid and organic-solvent lignocellulosic pretreatment for enhanced bioprocessing," *Bioresour. Technol.*, vol. 220, pp. 621–628, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.08.089.
- [102] J. Söderström, L. Pilcher, M. Galbe, and G. Zacchi, "Two-step steam pretreatment of softwood with SO<sub>2</sub> impregnation for ethanol production," *Appl. Biochem. Biotechnol. - Part A Enzym. Eng. Biotechnol.*, vol. 98–100, pp. 5–21, 2002, doi: 10.1385/ABAB:98-100:1-9:5.
- [103] T. Pielhop, J. Amgarten, P. R. Von Rohr, and M. H. Studer, "Steam explosion pretreatment of softwood: The effect of the explosive decompression on enzymatic digestibility," *Biotechnol. Biofuels*, vol. 9, no. 1, 2016, doi: 10.1186/s13068-016-0567-1.
- [104] Q. Yu *et al.*, "Two-step liquid hot water pretreatment of *Eucalyptus grandis* to enhance sugar recovery and enzymatic digestibility of cellulose," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 13, pp. 4895–4899, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.11.051.
- [105] W. S. L. Mok and M. J. Antal, "Uncatalyzed Solvolysis of Whole Biomass Hemicellulose by Hot Compressed Liquid Water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 31, no. 4, pp. 1157–1161, 1992, doi: 10.1021/ie00004a026.
- [106] G. Yu, S. Yano, H. Inoue, S. Inoue, T. Endo, and S. Sawayama, "Pretreatment of rice straw by a hot-compressed water process for enzymatic hydrolysis," *Appl.*

- Biochem. Biotechnol.*, vol. 160, no. 2, pp. 539–551, 2010, doi: 10.1007/s12010-008-8420-z.
- [107] Y. Kim, R. Hendrickson, N. S. Mosier, and M. R. Ladisch, “Liquid hot water pretreatment of cellulosic biomass,” *Methods Mol. Biol.*, vol. 581, pp. 93–102, 2009, doi: 10.1007/978-1-60761-214-8\_7.
- [108] Y. wang P. Luo, C. Yang, M. Li, “Effect of liquid hot water pretreatment on selected properties of Rice husk and its particle board,” Faculty of Mechanical Engineering, Tianjin University of Commerce, 2020.
- [109] M. Li *et al.*, “The effect of liquid hot water pretreatment on the chemical-structural alteration and the reduced recalcitrance in poplar,” *Biotechnol. Biofuels*, vol. 10, no. 1, 2017, doi: 10.1186/s13068-017-0926-6.
- [110] S. P. S. Chundawat, B. Venkatesh, and B. E. Dale, “Effect of particle size based separation of milled corn stover on AFEX pretreatment and enzymatic digestibility,” *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 96, no. 2, pp. 219–231, 2007, doi: 10.1002/bit.21132.
- [111] H. Alizadeh, F. Teymouri, T. I. Gilbert, and B. E. Dale, “Pretreatment of switchgrass by ammonia fiber explosion (AFEX),” *Appl. Biochem. Biotechnol. - Part A Enzym. Eng. Biotechnol.*, vol. 124, no. 1–3, pp. 1133–1141, 2005, doi: 10.1385/ABAB:124:1-3:1133.
- [112] H. K. Tae and Y. Y. Lee, “Pretreatment and fractionation of corn stover by ammonia recycle percolation process,” *Bioresour. Technol.*, vol. 96, no. 18 SPEC. ISS., pp. 2007–2013, 2005, doi: 10.1016/j.biortech.2005.01.015.
- [113] Q. Shao *et al.*, “Research enzymatic digestibility and ethanol fermentability of AFEX-treated starch-rich lignocellulosics such as corn silage and whole corn plant,” *Biotechnol. Biofuels*, vol. 3, no. 1, 2010, doi: 10.1186/1754-6834-3-12.
- [114] S. B. Kim *et al.*, “Pretreatment of rice straw with combined process using dilute sulfuric acid and aqueous ammonia,” *Biotechnol. Biofuels*, vol. 6, no. 1, 2013, doi: 10.1186/1754-6834-6-109.
- [115] K. Sakuragi, K. Igarashi, and M. Samejima, “Application of ammonia pretreatment to enable enzymatic hydrolysis of hardwood biomass,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 148, pp. 19–25, 2018, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.12.008.
- [116] K. Raj and C. Krishnan, “High sugar yields from sugarcane (*Saccharum*

- officinarum) bagasse using low-temperature aqueous ammonia pretreatment and laccase-mediator assisted enzymatic hydrolysis,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 111, pp. 673–683, 2018, doi: 10.1016/j.indcrop.2017.11.047.
- [117] R. Ravindran, S. Jaiswal, N. Abu-Ghannam, and A. K. Jaiswal, “A comparative analysis of pretreatment strategies on the properties and hydrolysis of brewers’ spent grain,” *Bioresour. Technol.*, vol. 248, pp. 272–279, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2017.06.039.
- [118] R. T. Sataloff, M. M. Johns, and K. M. Kost, “The effect of dilute acid pre-treatment process in bioethanol production from durian (*Durio zibethinus*) seeds waste,” *IOP Conf. Ser.*, vol. 32, pp. 23–25, 2016.
- [119] A. J. Mattam, A. Kuila, N. Suralikerimath, N. Choudary, P. V. C. Rao, and H. R. Velankar, “Cellulolytic enzyme expression and simultaneous conversion of lignocellulosic sugars into ethanol and xylitol by a new *Candida tropicalis* strain,” *Biotechnol. Biofuels*, vol. 9, no. 1, 2016, doi: 10.1186/s13068-016-0575-1.
- [120] T. Mkhize *et al.*, “Enzymatic saccharification of acid/alkali pre-treated, mill-run, and depithed sugarcane bagasse,” *BioResources*, vol. 11, no. 3, pp. 6267–6285, 2016, doi: 10.15376/biores.11.3.6267-6285.
- [121] P. Siripong, P. Duangporn, E. Takata, and Y. Tsutsumi, “Phosphoric acid pretreatment of *Achyranthes aspera* and *Sida acuta* weed biomass to improve enzymatic hydrolysis,” *Bioresour. Technol.*, vol. 203, pp. 303–308, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.12.037.
- [122] F. Demichelis, M. Laghezza, M. Chiappero, and S. Fiore, “Technical, economic and environmental assesement of bioethanol biorefinery from waste biomass,” *J. Clean. Prod.*, vol. 277, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124111.
- [123] M. Moniruzzaman and L. O. Ingram, “Ethanol production from dilute acid hydrolysate of rice hulls using genetically engineered *Escherichia coli*,” *Biotechnol. Lett.*, vol. 20, no. 10, pp. 943–947, 1998, doi: 10.1023/A:1005490501736.
- [124] L. Vinet and A. Zhedanov, “A ‘missing’ family of classical orthogonal polynomials,” Universidad Nacional de Trujillo, 2011.
- [125] E. P. Dagnino, E. R. Chamorro, F. E. Felissia, and M. C. Area, “Obtención De Bietanol a Partir De La Celulosa Presente En Cascarilla De Arroz Y Aserrín De

- Algarrobo,” *Averma*, 2014.  
[https://www.researchgate.net/publication/273976342\\_OBTENCION\\_DE\\_BIETANOL\\_A\\_PARTIR\\_DE\\_LA\\_CELULOSA\\_PRESENTEN\\_CASCARILLA\\_DE\\_ARROZ\\_Y\\_ASERRIN\\_DE\\_ALGARROBO](https://www.researchgate.net/publication/273976342_OBTENCION_DE_BIETANOL_A_PARTIR_DE_LA_CELULOSA_PRESENTEN_CASCARILLA_DE_ARROZ_Y_ASERRIN_DE_ALGARROBO) (accessed Dec. 31, 2020).
- [126] J. O. Madu and B. O. Agboola, “Bioethanol production from rice husk using different pretreatments and fermentation conditions,” *3 Biotech*, vol. 8, no. 1, 2018, doi: 10.1007/s13205-017-1033-x.
- [127] V. Vadillo Márquez, “Diseño de una planta piloto de proceso de cascarilla de arroz por hidrólisis ácida.” Facultad de ciencias, Universidad de Cádiz, Cadiz, España. 2006, 2006.
- [128] A. M. Abdel-Hamid, J. O. Solbiati, and I. K. O. Cann, “Insights into Lignin Degradation and its Potential Industrial Applications,” *Adv. Appl. Microbiol.*, vol. 82, pp. 1–28, 2013, doi: 10.1016/B978-0-12-407679-2.00001-6.
- [129] R. Sun, J. M. Lawther, and W. B. Banks, “Influence of alkaline pre-treatments on the cell wall components of wheat straw,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 4, no. 2, pp. 127–145, 1995, doi: 10.1016/0926-6690(95)00025-8.
- [130] F. S. Hashim, H. W. Yussof, M. A. K. M. Zahari, R. M. Illias, and R. A. Rahman, “A Factorial Analysis Study on Enzymatic Hydrolysis of Fiber Pressed Oil Palm Frond for Bioethanol Production,” *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 32, no. 1, 2016, doi: 10.1088/1755-1315/32/1/012071.
- [131] M. O. D. A. O. Ayenia, R. Ogura, A. Awosusia, “Alkaline peroxide oxidation pretreatment of corn cob and rice husks for bioconversion into bio-commodities: part a-enzymatic convertibility of pretreated rice husks to reducing sugar,” *Eur. Biomass Conf. Exhib.*, 2016, [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/publication/307452551\\_ALKALINE\\_PEROXIDE\\_OXIDATION\\_PRETREATMENT\\_OF\\_CORN\\_COB\\_AND\\_RICE\\_HUSKS\\_FOR\\_BIOCONVERSION\\_INTO\\_BIO-COMMODITIES\\_PART\\_A-ENZYMATIC\\_CONVERTIBILITY\\_OF\\_PRETREATED\\_RICE\\_HUSKS\\_TO\\_REDUCING\\_SUGAR](https://www.researchgate.net/publication/307452551_ALKALINE_PEROXIDE_OXIDATION_PRETREATMENT_OF_CORN_COB_AND_RICE_HUSKS_FOR_BIOCONVERSION_INTO_BIO-COMMODITIES_PART_A-ENZYMATIC_CONVERTIBILITY_OF_PRETREATED_RICE_HUSKS_TO_REDUCING_SUGAR).
- [132] B. C. Saha and M. A. Cotta, “Enzymatic saccharification and fermentation of alkaline peroxide pretreated rice hulls to ethanol,” *Enzyme Microb. Technol.*, vol.

- 41, no. 4, pp. 528–532, 2007, doi: 10.1016/j.enzmictec.2007.04.006.
- [133] Y. Piñeros and Á. M. Otálvaro, “Evaluación de la producción de etanol a partir de cascarilla de arroz pretratada con NaOCl, mediante hidrólisis y fermentación simultáneas,” *Congr. Nac. Biotecnol. y Bioingeniería*, vol. 7, no. 22, p. 2005, 2009.
- [134] L. Favaro, L. Cagnin, M. Basaglia, V. Pizzocchero, W. H. van Zyl, and S. Casella, “Production of bioethanol from multiple waste streams of rice milling,” *Bioresour. Technol.*, vol. 244, pp. 151–159, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.07.108.
- [135] C. E. Wyman *et al.*, “Comparative sugar recovery and fermentation data following pretreatment of poplar wood by leading technologies,” *Biotechnol. Prog.*, vol. 25, no. 2, pp. 333–339, 2009, doi: 10.1002/btpr.142.
- [136] T. Rosenau, A. Potthast, H. Sixta, and P. Kosma, “The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system NMMO/cellulose (Lyocell process),” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 26, no. 9, pp. 1763–1837, 2001, doi: 10.1016/S0079-6700(01)00023-5.
- [137] T. A. D. Nguyen *et al.*, “Pretreatment of rice straw with ammonia and ionic liquid for lignocellulose conversion to fermentable sugars,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 19, pp. 7432–7438, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.04.053.
- [138] T. N. Ang, L. W. Yoon, K. M. Lee, G. C. Ngoh, A. S. M. Chua, and M. G. Lee, “Efficiency of ionic liquids in the dissolution of rice: Husk,” *BioResources*, vol. 6, no. 4, pp. 4790–4800, 2011, doi: 10.15376/biores.6.4.4790-4800.
- [139] F. L. Wang *et al.*, “Ionic liquids as efficient pretreatment solvents for lignocellulosic biomass,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 76, pp. 47990–47998, 2017, doi: 10.1039/c7ra08110c.
- [140] A. M. da Costa Lopes *et al.*, “Pre-treatment of lignocellulosic biomass using ionic liquids: Wheat straw fractionation,” *Bioresour. Technol.*, vol. 142, pp. 198–208, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.05.032.
- [141] A. B. Bjerre, A. B. Olesen, T. Fernqvist, A. Plöger, and A. S. Schmidt, “Pretreatment of wheat straw using combined wet oxidation and alkaline hydrolysis resulting in convertible cellulose and hemicellulose,” *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 49, no. 5, pp. 568–577, 1996, doi: 10.1002/(SICI)1097-0290(19960305)49:5<568::AID-BIT10>3.3.CO;2-4.

- [142] M. Pedersen and A. S. Meyer, "Influence of substrate particle size and wet oxidation on physical surface structures and enzymatic hydrolysis of wheat straw," *Biotechnol. Prog.*, vol. 25, no. 2, pp. 399–408, 2009, doi: 10.1002/btpr.141.
- [143] S. Banerjee *et al.*, "Evaluation of wet air oxidation as a pretreatment strategy for bioethanol production from rice husk and process optimization," *Biomass and Bioenergy*, vol. 33, no. 12, pp. 1680–1686, 2009, doi: 10.1016/j.biombioe.2009.09.001.
- [144] C. Martín, Y. González, T. Fernández, and A. B. Thomsen, "Investigation of cellulose convertibility and ethanolic fermentation of sugarcane bagasse pretreated by wet oxidation and steam explosion," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 81, no. 10, pp. 1669–1677, 2006, doi: 10.1002/jctb.1586.
- [145] C. Martín and A. B. Thomsen, "Wet oxidation pretreatment of lignocellulosic residues of sugarcane, rice, cassava and peanuts for ethanol production," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 82, no. 2, pp. 174–181, 2007, doi: 10.1002/jctb.1648.
- [146] A. S. Schmidt and A. B. Thomsen, "Optimization of wet oxidation pretreatment of wheat straw," *Bioresour. Technol.*, vol. 64, no. 2, pp. 139–151, 1998, doi: 10.1016/S0960-8524(97)00164-8.
- [147] S. Banerjee, R. Sen, S. Mudliar, R. A. Pandey, T. Chakrabarti, and D. Satpute, "Alkaline peroxide assisted wet air oxidation pretreatment approach to enhance enzymatic convertibility of rice husk," *Biotechnol. Prog.*, vol. 27, no. 3, pp. 691–697, 2011, doi: 10.1002/btpr.589.
- [148] R. Travaini, J. Martín-Juárez, A. Lorenzo-Hernando, and S. Bolado-Rodríguez, "Ozonolysis: An advantageous pretreatment for lignocellulosic biomass revisited," *Bioresour. Technol.*, vol. 199, pp. 2–12, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.08.143.
- [149] C. Curbelo Hernández, E. Véliz-Lorenzo, and J. M. Ameneiros Martínez, "Alternative pretreatments of rice and tobacco wastes for the production of fermentable sugars," *Revista Facultad de Ingeniería*, 2019. <http://www.scielo.org.co/pdf/rfiua/n91/0120-6230-rfiua-91-00024.pdf> (accessed Jan. 06, 2021).
- [150] X. Zhao, K. Cheng, and D. Liu, "Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 82, no. 5, pp. 815–827,

- 2009, doi: 10.1007/s00253-009-1883-1.
- [151] S. Başakçılardan Kabakçı and M. H. Tanış, "Pretreatment of lignocellulosic biomass at atmospheric conditions by using different organosolv liquors: a comparison of lignins," *Biomass Convers. Biorefinery*, 2020, doi: 10.1007/s13399-020-00677-2.
- [152] B. Tsegaye, C. Balomajumder, and P. Roy, "Organosolv pretreatments of rice straw followed by microbial hydrolysis for efficient biofuel production," *Renew. Energy*, vol. 148, pp. 923–934, 2020, doi: 10.1016/j.renene.2019.10.176.
- [153] H. Chen, "Lignocellulose biorefinery feedstock engineering," *Lignocellul. Biorefinery Eng.*, pp. 37–86, 2015, doi: 10.1016/b978-0-08-100135-6.00003-x.
- [154] H. H. H. Mohamed, A. Mervat, A. Seham, "Factors Affecting Bioethanol Production from Hydrolyzed Bagasse," *Int. J. Adv. Res. Biol. Sci.*, vol. 3, no. 9, pp. 130–138, 2016, doi: 10.22192/ijarbs.2016.03.09.019.
- [155] L. Quintero, "Evaluación de residuos de papa, yuca y naranja para la producción de etanol en cultivo discontinuo utilizando *Saccharomyces cerevisiae*," Tesis de pre. Universidad Francisco de Paula Santander, Bucaramanga, Colombia, 2014., 2015.
- [156] K. K. Janga, M. B. Hägg, and S. T. Moe, "Influence of acid concentration, temperature, and time on decrystallization in two-stage concentrated sulfuric acid hydrolysis of pinewood and aspenwood: A statistical approach," *BioResources*, 2012. [https://bioresources.cnr.ncsu.edu/wp-content/uploads/2016/06/BioRes\\_07\\_1\\_0391\\_Janga\\_HM\\_Infl\\_Acid\\_Temp\\_Time\\_H2SO4\\_Hydrol\\_Wd\\_Stats\\_2254.pdf](https://bioresources.cnr.ncsu.edu/wp-content/uploads/2016/06/BioRes_07_1_0391_Janga_HM_Infl_Acid_Temp_Time_H2SO4_Hydrol_Wd_Stats_2254.pdf) (accessed Jan. 07, 2021).
- [157] J. G. Salcedo M., J. E. L. Galán, and L. M. F. Pardo, "Evaluación de enzimas para la hidrólisis de residuos (hojas y cogollos) de la cosecha caña de azúcar," *DYNA (Colombia)*, 2011. Enero 8, 2021.
- [158] M. Ioelovich and E. Morag, "Study of enzymatic hydrolysis of pretreated biomass at increased solids loading," *BioResources*, vol. 7, no. 4, pp. 4672–4682, 2012, doi: 10.15376/biores.7.4.4672-4682.
- [159] C. Martín, G. J. De Moraes Rocha, J. R. A. Dos Santos, M. C. De Albuquerque Wanderley, and E. R. Gouveia, "Enzyme loading dependence of cellulose

- hydrolysis of sugarcane bagasse,” *Quim. Nova*, vol. 35, no. 10, pp. 1927–1930, 2012, doi: 10.1590/S0100-40422012001000007.
- [160] B. Sen, “Determination of factors affecting the enzymatic hydrolysis of low severity acid-steam pretreated agro-residue,” *J. Chinese Chem. Soc.*, vol. 61, no. 7, pp. 809–813, 2014, doi: 10.1002/jccs.201300626.
- [161] E. P. Dagnino *et al.*, “Hidrólisis enzimática de cascarilla de arroz pretratada con ácido diluido para evaluar la eficacia de la etapa de pretratamiento,” Universidad Tecnológica Nacional., 2012.
- [162] E. P. Dagnino, E. R. Chamorro, F. E. Felissia, and M. C. Area, “Obtención De Bietanol a Partir De La Celulosa Presente En Cascarilla De Arroz Y Aserrín De Algarrobo,” *Averma*, 2014. .
- [163] M. R. González-Pimentel, “DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA MADERA DEL PINO OCOTE ( *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltldl ) PROCEDENTE DE PLANTACIÓN EN CUCANJÁ , TUCURÚ, ALTA VERAPAZ,” Universidad de san carlos de guatemala, 2005.
- [164] D. A. Torres, “Caracterización de la cascarilla de arroz y extracción de celulosa,” Universidad de los Andes, 2018.
- [165] A. Technology, “ANKOM 200 Fiber Analyzer applications & information,” 2021. Diciembre 24, 2020 (accessed Dec. 24, 2020).
- [166] Y. Piñeros, Á. Otálvaro, W. Cortés, J. Proaños, and G. Velasco, “Aplicación de tecnologías para el aprovechamiento de la cascarilla de arroz,” 2011. [https://www.utadeo.edu.co/sites/tadeo/files/node/publication/field\\_attached\\_file/pdf-f-cascarilla\\_de\\_arroz-\\_pag-web\\_0.pdf](https://www.utadeo.edu.co/sites/tadeo/files/node/publication/field_attached_file/pdf-f-cascarilla_de_arroz-_pag-web_0.pdf) %0A.
- [167] A. Bernal Vargas and L. P. Carvajal Cano, “Evaluación De Un Biocomposito Elaborado Con Residuos Agroindustriales Del Cultivo De Arroz ( Cascarilla Y Tamo ) Y Su Potencial Aplicación En Viviendas De Interés Social , Paz Evaluación De Un Biocomposito Elaborado Con Residuos Agroindustriales Del Culti,” Universidad del Bosque, 2019.
- [168] A. Valverde G., B. Sarria López, and J. Monteagudo Yanes, “Análisis comparativo de las características fisicoquímicas de la cascarilla de arroz.,” *Scientia Et Technica*, 2007. .

- [169] FAO (Food and Agriculture Organization), “Uso Eficiente Del Carbón Vegetal,” *Métodos simples para Fabr. el carbón Veg. capítulo 10*, 1983, [Online]. Available: <http://www.fao.org/docrep/x5595s/X5595S11.htm>.
- [170] J. D. M. Ángel, T. G. P. Vásquez, J. P. L. Zapata, and M. B. Vélez, “Experimentos de combustión con cascarilla de arroz en lecho fluidizado para la producción de ceniza rica en sílice,” *Rev. Fac. Ing.*, vol. 51, no. 51, pp. 97–104, 2010.
- [171] J. Andrade, “Correlaciones para calcular el PCS a partir de los análisis último y próximo de la biomasa proveniente de residuos de la industria agrícola en Colombia,” *Rev. Invest. (Guadalajara)*, vol. 9, no. Facultad de ingeniería, Universidad Simón Bolívar, Barranquilla, Colombia., 2018.
- [172] A. Camacho, “‘La madera como combustible’. Industria de la madera y el corcho.,” 2009. [https://infomadera.net/uploads/articulos/archivo\\_724\\_16609.pdf](https://infomadera.net/uploads/articulos/archivo_724_16609.pdf) (accessed Feb. 08, 2021).
- [173] M. A. Echeverría C. and O. A. López M., “Caracterización energética de la cascarilla de arroz para su aplicación en la generación de energía termoeléctrica,” Universidad de Quito, 2010.
- [174] J. M. C. Montenegro, “Harina de Cáscara de Arroz,” 2003. <https://www.engormix.com/balanceados/foros/harina-cascara-arroz-t1386/> (accessed Mar. 02, 2021).
- [175] A. A. Refaat, “Biofuels from waste materials,” *Compr. Renew. Energy*, vol. 5, pp. 217–261, 2012, doi: 10.1016/B978-0-08-087872-0.00518-7.
- [176] S. Ewanick and R. Bura, “Hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass,” *Bioalcohol Prod. Biochem. Convers. Lignocellul. Biomass*, pp. 3–23, 2010, doi: 10.1533/9781845699611.1.3.
- [177] H. Yang, K. Wang, J. Ma, J. Yang, and Z. Shi, “Liquid hot water pretreatment of wheat straw for full carbohydrates biorefinery,” *BioResources*, 2017. <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/liquid-hot-water-pretreatment-of-wheat-straw-for-full-carbohydrates-biorefinery/>.
- [178] M. Montoya, J. Rodríguez, and A. Quintero, “Esquema Tecnológico Integral De La Producción De Bioetanol Carburante Universidad Nacional De Colombia Sede Manizales Facultad De Ingeniería Y Arquitectura Ingeniería Química Manizales

- Enero De 2005,” UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE MANIZALES, 2005.
- [179] H. More, “Factors affecting adsorption,” 2020, [Online]. Available: [https://thefactfactor.com/facts/pure\\_science/chemistry/physical-chemistry/factors-affecting-adsorption/11184/](https://thefactfactor.com/facts/pure_science/chemistry/physical-chemistry/factors-affecting-adsorption/11184/).
- [180] P. A. Bastidas, I. D. Gil, and G. Rodriguez, “Comparison of the main ethanol dehydration technologies through process simulation,” *20th Eurpean Symp. Comput. aided Process Eng. - ESCAPE20*, no. November, pp. 1–6, 2010.
- [181] Trading, “Silo galvanizado de 10Ton-1500Ton, Silo inferior de la tolva de acero, Silo de grano.” [https://spanish.alibaba.com/product-detail/galvanized-silo-10ton-1500ton-steel-hopper-bottom-silo-grain-silo-62491384846.html?spm=a2700.7724857.topad\\_classic.d\\_title.67976008oJsonu](https://spanish.alibaba.com/product-detail/galvanized-silo-10ton-1500ton-steel-hopper-bottom-silo-grain-silo-62491384846.html?spm=a2700.7724857.topad_classic.d_title.67976008oJsonu) (accessed Mar. 20, 2021).
- [182] JINFENG, “304 tanque de almacenamiento.” [https://spanish.alibaba.com/product-detail/1000l-500l-200l-yeast-sus304-storage-tank-china-manufacturers-1600175258616.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_title.267f5227TZ04cq&s=p](https://spanish.alibaba.com/product-detail/1000l-500l-200l-yeast-sus304-storage-tank-china-manufacturers-1600175258616.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.267f5227TZ04cq&s=p) (accessed Mar. 20, 2021).
- [183] L. Henan Taixing Grain and Oil Equipment Co., “Mini rodillo molino de harina de trigo planta molino de harina precio.” [https://spanish.alibaba.com/product-detail/mini-wheat-roller-flour-mill-plant-flour-milling-machine-price-60382706145.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_title.24dd6b738DWiFj&s=p](https://spanish.alibaba.com/product-detail/mini-wheat-roller-flour-mill-plant-flour-milling-machine-price-60382706145.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.24dd6b738DWiFj&s=p) (accessed Mar. 08, 2021).
- [184] PROMAKE, “Tanque de mezcla de acero inoxidable.” [https://spanish.alibaba.com/product-detail/hot-sale-1000-l-stainless-steel-liquid-soap-mixing-tank-62113673455.html?spm=a2700.7724857.normal\\_offer.d\\_title.6aa265eavDZvhc&s=p](https://spanish.alibaba.com/product-detail/hot-sale-1000-l-stainless-steel-liquid-soap-mixing-tank-62113673455.html?spm=a2700.7724857.normal_offer.d_title.6aa265eavDZvhc&s=p) (accessed Mar. 20, 2021).
- [185] L. casa del Chef, “Esterilizador horizontal de 500 litros.” <https://lacasadelchef.net/mermeladas-salsas-y-cremas/esterilizadores-de-autoclave/esterilizador-horizontal-autoclave-a-vapor-de-gran-capacidad-de-5000-litros.html> (accessed Mar. 08, 2021).

- [186] L. Shandong HG Machinery Co., “Fermentadores de cerveza de 500L y 1000L, Micro fermentador de cerveza, equipo de fabricación para la venta.” .
- [187] L. Newgen Biotech(Ningbo) Co., “Precio bajo de calidad alimentaria enzima celulasa con NSF certificado GMP,” 2021. .
- [188] H. F. Corporation, “Levadura seca activa para fermentación de Alcohol al mejor precio, suministro de fábrica,” 2021. [https://spanish.alibaba.com/product-detail/factory-supply-active-dry-yeast-for-alcohol-fermentation-with-best-price-62437711932.html?spm=a2700.7724857.normal\\_offer.d\\_title.1fb0db82ixbyzF](https://spanish.alibaba.com/product-detail/factory-supply-active-dry-yeast-for-alcohol-fermentation-with-best-price-62437711932.html?spm=a2700.7724857.normal_offer.d_title.1fb0db82ixbyzF) (accessed Mar. 15, 2021).
- [189] M. Peter, K. Timmerhaus, and R. West, “EQUIPMENT COSTS. Plant design and economics for chemical engineers,” *McGraw Hill*, 2018. <http://www.mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/ce.html> (accessed Mar. 22, 2021).
- [190] L. Pingxiang Super Packing Mall Co., “Zeolite Sphere Water Dryer Absorber 3A Molecular.” [https://www.alibaba.com/product-detail/Molecular-Sieve-Price-Molecular-Sieve-Type\\_1600189808163.html?spm=a2700.7724857.normal\\_offer.d\\_title.acf8185cVpZot9&s=p](https://www.alibaba.com/product-detail/Molecular-Sieve-Price-Molecular-Sieve-Type_1600189808163.html?spm=a2700.7724857.normal_offer.d_title.acf8185cVpZot9&s=p) (accessed Mar. 20, 2021).
- [191] Maldonado D, Ochoa E. “DESARROLLO DE UN ALGORITMO DE SELECCIÓN DE POZOS CANDIDATOS PARA CONTROL DE PRODUCCIÓN DE AGUA MEDIANTE UN ANÁLISIS MULTICRITERIO EN UN CAMPO COLOMBIANO”. Tesis de pre, Universidad de América, Bogotá, Colombia, 2019

## **ANEXOS**

## ANEXO 1.

### ENCUESTA A PROFESIONALES

A continuación se muestra el formato de encuesta usada para la evaluación de cada factor evaluado

## Encuesta Para Egresados- Proceso de Bioetanol

---

Para el desarrollo de la encuesta, asigne un valor de peso según considere, para la importancia de los siguientes factores relacionados con un proceso de producción de bioetanol, de los cuales 5 corresponde a un elevado grado de importancia y 1 al de menor importancia.

- Consumo energético asociado al proceso, basado en las condiciones de presión y temperatura.
- Nivel de desarrollo y caracterización actual del proceso, en fase de investigación, nivel piloto o su implementación a escala industrial.
- Eficiencia global del proceso productivo.
- Diseño amigable de proceso productivo, buscando causar el mínimo impacto posible a la salud humana y al medio ambiente.
- Costos asociados a la implementación y puesta en marcha del proceso productivo.

---

Correo \*

Correo válido  
.....

Este formulario registra los correos. [Cambiar configuración](#)

Nombre \*

Texto de respuesta corta

---

Profesión \*

1. Ingeniería y afines
2. Ciencias y afines
3. Licenciatura y afines
4. Tecnología y afines
5. Otra

Área de desempeño profesional \*

1. Industria
2. Academia
3. Investigación
4. Comercial y ventas
5. Otra

Asigne un valor de peso para cada factor \*

5 corresponde a un elevado grado de importancia y 1 al de menor importancia.

	5	4	3	2	1
Consumo Ener...	<input type="radio"/>				
Madurez tecnol...	<input type="radio"/>				
Eficiencia de pr...	<input type="radio"/>				
Diseño de un pr...	<input type="radio"/>				
Costos asociad...	<input type="radio"/>				

Comentarios Adicionales

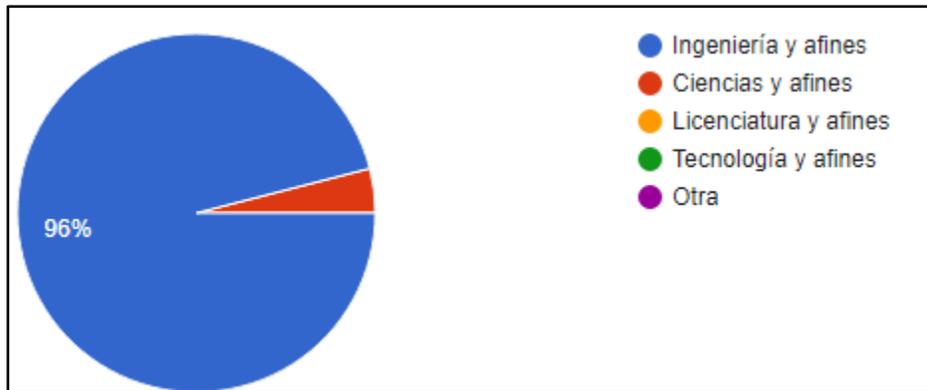
Texto de respuesta larga

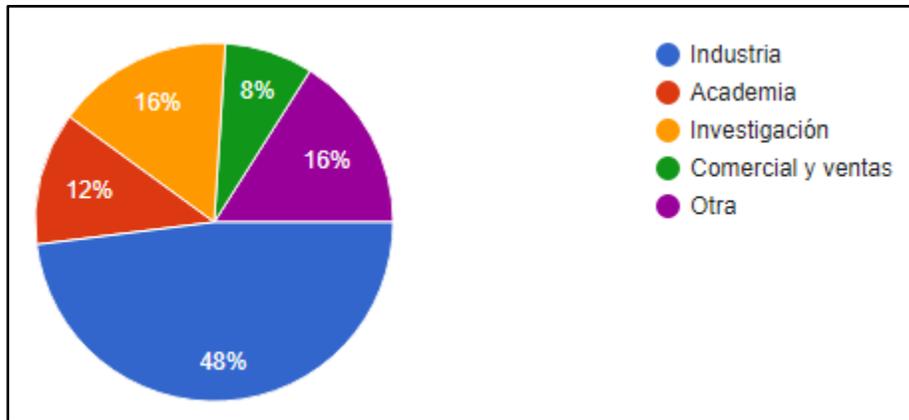
---

## ANEXO 2.

### RESULTADOS DE ENCUESTA A PROFESIONALES

Profesión	Área de desempeño profesional	Consumo Energético	Madurez tecnológica	Eficiencia de proceso	Diseño de un proceso seguro	Costos asociados a la implementación
Ingeniería y afines	Academia	5	4	5	5	5
Ingeniería y afines	Otra	5	4	3	3	5
Ingeniería y afines	Investigación	5	1	2	4	3
Ingeniería y afines	Comercial y ventas	3	3	3	3	4
Ingeniería y afines	Investigación	5	3	4	4	4
Ingeniería y afines	Academia	4	5	5	5	4
Ingeniería y afines	Industria	3	4	5	5	3
Ingeniería y afines	Industria	5	4	4	3	5
Ingeniería y afines	Industria	5	5	5	5	5
Ingeniería y afines	Industria	4	4	5	5	4
Ingeniería y afines	Industria	4	2	4	4	5
Ingeniería y afines	Industria	5	5	5	5	4
Ingeniería y afines	Investigación	5	3	4	4	5
Ingeniería y afines	Otra	5	4	5	5	5
Ingeniería y afines	Otra	5	2	1	3	4
Ingeniería y afines	Industria	5	4	5	3	4
Ingeniería y afines	Industria	5	5	5	5	4
Ingeniería y afines	Comercial y ventas	5	4	5	5	4
Ingeniería y afines	Academia	5	3	5	5	4
Ingeniería y afines	Industria	5	5	5	5	5
Ingeniería y afines	Industria	5	4	5	5	4
Ingeniería y afines	Otra	5	3	4	4	4
Ingeniería y afines	Industria	5	3	5	5	3
Ingeniería y afines	Investigación	4	4	5	5	5
Ciencias y afines	Industria	4	3	3	4	3





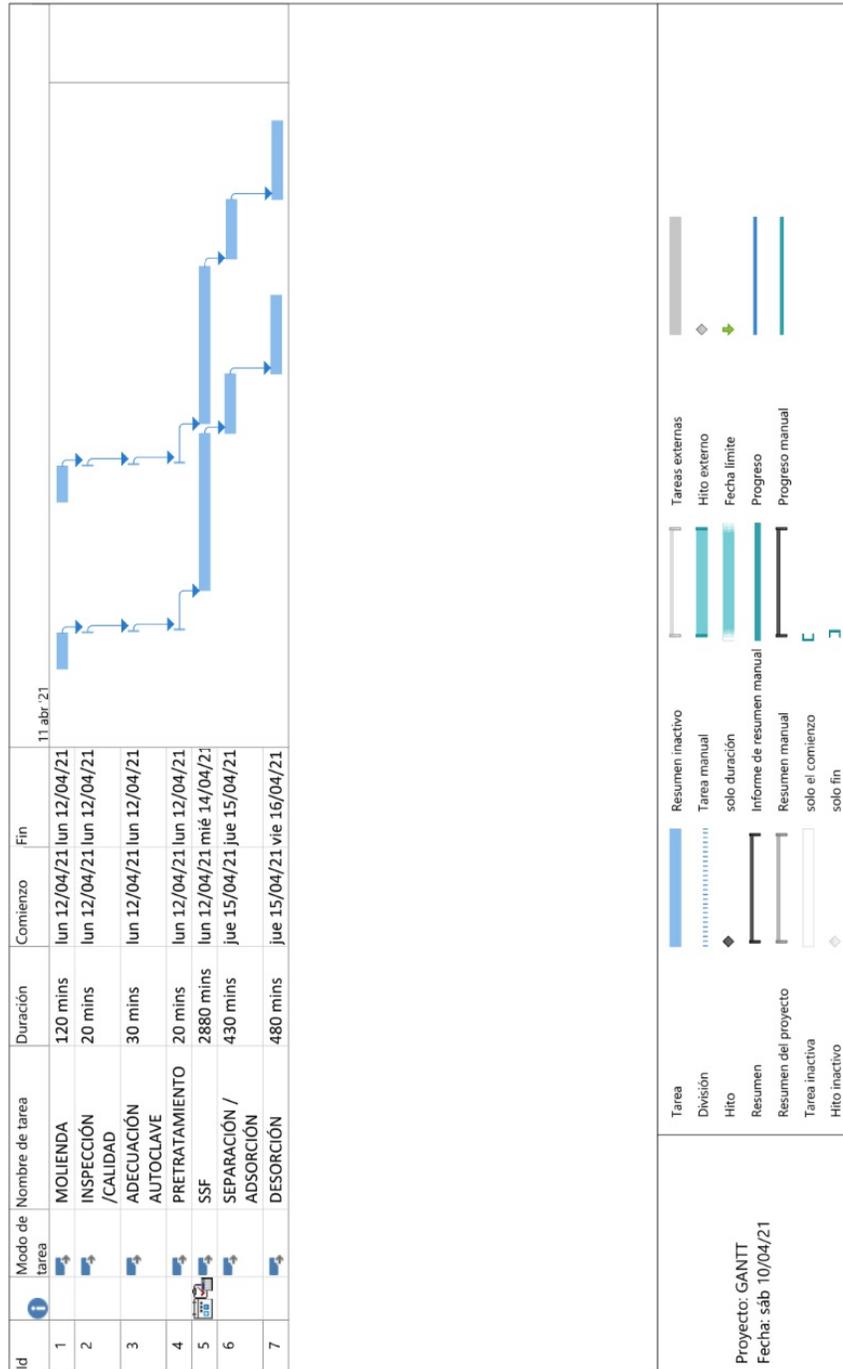
### **ANEXO 3.**

#### **MEMORIAS DE CÁLCULO DE BALANCE DE MASA**

A continuación se adjunta un enlace que envía a las memorias de cálculo del proyecto [https://docs.google.com/spreadsheets/d/1NYzNBjcZqqTpgvB\\_ftPTH54XDaXJK8jxPjdUoi8zcSM/edit#gid=0](https://docs.google.com/spreadsheets/d/1NYzNBjcZqqTpgvB_ftPTH54XDaXJK8jxPjdUoi8zcSM/edit#gid=0)

Como ejemplo se muestra el cálculo de la corriente A1, estableciendo la relación entre la concentración de celulosa en la corriente F1 (0.471) y la que según la bibliografía se esperaría tener en la corriente A1 (0.85), esta relación se base en una relación de la cantidad de masa consumida en la entrada del equipo pretratamiento y su salida correspondiente, obteniendo un valor de salida 604.733 kg/día, cuyo 85% equivale a celulosa.

## ANEXO 4. DIAGRAMA DE GANTT



**Nota.** La presente imagen evidencia los tiempos para el proceso de producción de bioetanol en un esquema semicontinuo, el cual considera un tiempo de 5.4 días para una producción de hasta 60 L/día

## **ANEXO 5.**

### **RECOMENDACIONES**

Para enriquecer la investigación asociada hacia el uso de la cascarilla de arroz colombiana, es necesario identificar aquellos factores externos durante el cultivo, cosecha del arroz, así como el tipo de arroz sembrado en el país, los cuales relacionen la rica composición de celulosa presente en la cascarilla de arroz. Adicionalmente, puede ser completada por futuros trabajos asociados a la producción de bioetanol, que permita identificar el proceso adecuado para el tratamiento de dióxido de carbono que sale como gas durante la etapa de fermentación y permita recuperar un porcentaje de etanol presente en esta corriente, incluso al seguir con el pretratamiento de la biomasa lignocelulósica a partir de agua caliente, se recomienda evaluar el uso de NaOH o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para mejorar el rendimiento de celulosa obtenida de esta

Se recomienda evaluar la posibilidad de un sistema de tratamiento y recirculación de agua a la salida de la autoclave con la finalidad de desarrollar un proceso más amigable y obtener un ciclo de producción más completo. Incluso, es necesario que este proyecto de grado pueda ser realizado a nivel laboratorio, para poder establecer condiciones precisas en cada una de las etapas del proceso y así obtener valores de rendimiento, consumo energético e información de materia permitiendo que el proceso pueda ser escalable a nivel piloto.

Como alternativa en cada una de las etapas estudiadas, se puede recurrir a otras tecnologías atractivas para el tratamiento con cascarilla de arroz, como un pretratamiento alcalino con NaOH o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, una etapa de tratamiento mediante la hidrólisis de ácido diluido o una hidrólisis y fermentación separada, llegando a investigar residuos agroindustriales diferentes como cascara de piña, virutas de madera o residuos de yuca, cuyo alto contenido en azúcares permitirá crear una nueva perspectiva en la producción de bioetanol a partir de biomasa poco investigada al momento.

Finalmente, a partir de la composición presente en la cascarilla de arroz como el contenido de carbono (39,23%) y su poder calorífico (15.54 MJ/kg) cercano al de la madera (18.82 MJ/kg) permiten que este residuo sea atractivo a otros procesos como la

obtención de biochar, desarrollo de fertilizantes y la fabricación de combustibles sólidos; sustituyendo así a posibles agentes que puedan tener impacto sobre la salud humana o el medio ambiente. Además, la lignina separada y obtenida en el proceso de pretratamiento, puede ser utilizada para sintetizar compuestos importantes para industrias como la alimentaria, pinturas, adhesivos, papel y plásticos.