



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**DESARROLLO DE PRETRATAMIENTOS ALCALINOS COSTO
EFICIENTES PARA LA PRODUCCIÓN DE ETANOL A PARTIR
DE RAQUIS DE PALMA**

Autor
Daniela Rhenals Arrieta

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química
Medellín, Colombia
2020



DESARROLLO DE PRETRATAMIENTOS ALCALINOS COSTO EFICIENTES
PARA LA PRODUCCIÓN DE ETANOL A PARTIR DE RAQUIS DE PALMA.

Daniela Rhenals Arrieta

Proyecto de investigación como requisito para optar al título de Ingeniera Química

Asesor

PhD. Luis Javier Gallego Morales.

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química.
Medellín, Colombia
2020

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS	4
ÍNDICE DE FIGURAS	5
1. INTRODUCCIÓN	7
2. OBJETIVOS	8
3. MARCO TEÓRICO	9
3.1. Biomasa lignocelulósica	9
3.2. Raquis de palma	9
3.3. Pretratamiento alcalino	9
3.4. Factores limitantes en la hidrólisis enzimática	9
3.5. Sacarificación y fermentación simultánea (SSF)	10
4. METODOLOGÍA	10
4.1. Revisión bibliográfica	10
4.2. Acondicionamiento de materia prima	10
4.3. Pretratamiento	10
4.4. Hidrólisis enzimática	11
4.5. Sacarificación y fermentación simultánea (SSF)	11
4.6. Caracterización	11
4.7. Determinación de ganancia bruta	12
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS	13
6. CONCLUSIONES	20
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	21

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Costo de materiales.	12
Tabla 2. Diseño experimental para el pretratamiento con hidróxido de calcio y los resultados de concentración y rendimiento a etanol obtenidos después del pretratamiento	13
Tabla 3. Rendimiento experimental de la recuperación del raquis de palma posterior al pretratamiento con hidróxido de calcio	14
Tabla 4. Costos de materia prima, agua, energía e ingresos por venta de etanol para cada condición de pretratamiento.	15



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Contribución de materias primas e insumos sobre los costos en el pretratamiento de raquis de palma utilizando hidróxido de calcio	16
Figura 2. Ganancia bruta por tonelada de raquis de palma pretratado.	16
Figura 3. Rendimiento y concentración de etanol para cada pretratamiento de raquis de palma	17
Figura 4. Superficie de respuesta para el rendimiento a etanol a un tiempo intermedio (60 min).....	18
Figura 5. Gráfico de los efectos de las variables experimentales sobre el rendimiento a etanol (L / tonelada de biomasa seca alimentada)	18



RESUMEN

El pretratamiento alcalino empleando hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) se evaluó en raquis de palma africana seco (*Elaeis Guineensis*) a 121°C de temperatura, cargas de agente pretratante entre 0 – 0.65 g de Ca(OH)_2 / g de raquis de palma seco, relación L/S entre 0 – 25 g de agua/ g de raquis de palma seco y un tiempo de residencia para el pretratamiento entre 0 – 125 minutos. Se determinaron los efectos que tienen estas variables sobre el rendimiento a etanol y la ganancia bruta del proceso. Se obtuvo la mayor ganancia bruta a condiciones de carga de agente pretratante de 0.05 g de Ca(OH)_2 / g de raquis de palma seco, relación L/S de 5 g de agua/ g de raquis de palma seco y un tiempo de residencia de 30 minutos obteniéndose un valor de 141932 COP/ton de sólido pretratado. La recuperación del sólido posterior al pretratamiento se encuentra en un rango de 57.0 – 69.4%. Las condiciones óptimas que maximizan el rendimiento a etanol son carga de agente pretratante de 0.29 g de Ca(OH)_2 /g de raquis de palma seco, una relación de L/S de 13.56 g de agua/g de raquis de palma seco y un tiempo de residencia para el pretratamiento de 87 minutos, obteniéndose un rendimiento a etanol de 132 L/ton de raquis de palma seco.

Palabras clave: *Raquis de palma, Pretratamiento alcalino, Etanol, Ganancia bruta, Rendimiento.*

1. INTRODUCCIÓN

La biomasa lignocelulósica presenta un gran potencial como sustrato para varios procesos químicos y biológicos que requieran azúcares como materia prima, particularmente en fermentaciones industriales para la producción de alcoholes como el etanol, esto debido a que el principal componente de esta matriz es la celulosa, la cual está compuesta por glucosa, que es una fuente de carbono apropiada para la fermentación.

Si bien el uso de biomasa lignocelulósica como fuente de carbono para el proceso en lugar del uso de los sustratos tradicionales, como almidón o melaza, presenta ventajas en términos de costos de materia prima y de la no competencia con la alimentación humana, los lignocelulósicos requieren etapas adicionales de pretratamiento e hidrólisis para la conversión de los carbohidratos complejos, celulosa y hemicelulosa, los cuales no son asimilables por los microorganismos, en carbohidratos simples como glucosa y xilosa que sí pueden usarse como fuentes de carbono para la fermentación.

Para hacer a la celulosa más accesible al ataque enzimático y microbiano se hace necesaria la realización del pretratamiento al material con el fin de alterar la estructura de la biomasa celulósica. El objetivo del pretratamiento es romper el sello de la lignina, solubilizar parcialmente la hemicelulosa, y modificar la estructura cristalina de la celulosa. El pretratamiento alcalino con hidróxido de sodio es muy utilizado debido a su rendimiento (Wu et al., 2011) pero presenta el gran inconveniente de su costo (Cher, Stevens, Holmes, & Xu, 2013). En este sentido, es necesario explorar alternativas que permitan reducir el costo del pretratamiento alcalino, pero conservando sus beneficios. De los hidróxidos utilizados para el pretratamiento, el hidróxido de calcio es aproximadamente 5 veces más barato que el de sodio, lo que podría beneficiar la economía del proceso si se consigue mantener el rendimiento, el cual en ciertos reportes parece ser comparable, si se ajustan las condiciones, a los pretratamientos usados comúnmente (Grimaldi et al, 2015).

Este proyecto de investigación tiene como finalidad evaluar el pretratamiento con hidróxido de calcio para el acondicionamiento de raquis de palma para producción de etanol y proponer un diseño conceptual del mejor esquema de pretratamiento encontrado.

2. OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar el pretratamiento con hidróxido de calcio para el acondicionamiento de raquis de palma para producción de etanol

Objetivos específicos

1. Evaluar en términos de ganancia bruta el pretratamiento con hidróxido de calcio para la producción de etanol a partir de raquis de palma.
2. Evaluar el porcentaje de recuperación del raquis de palma pretratado.
3. Evaluar en términos del rendimiento el pretratamiento con hidróxido de calcio para la producción de etanol a partir de raquis de palma.



3. MARCO TEÓRICO

3.1. Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica se caracteriza por estar compuesta por celulosa, hemicelulosa, lignina, extractivos y algunos componentes inorgánicos, que se convierten en ceniza luego de la combustión; además se encuentra disponible de manera abundante, y constituye una gran oportunidad de aprovechamiento de estos residuos para la obtención de etanol de segunda generación (Nguyen et al., 2017). Dependiendo del tipo de biomasa lignocelulósica, se tienen distintos porcentajes de celulosa, lignina, y hemicelulosa presentes en el material.

3.2. Raquis de palma

Colombia es el cuarto productor de aceite de palma en el mundo y el primero en América con una producción aproximada de 1.670 Mton en 2020 (Indexmundi, 2020). Con una extensión de 559.583 hectáreas de palma africana (*Elaeis Guineensis*) sembradas a partir de las cuales se obtienen 7.008 Mton de racimos de fruta fresca (Fedepalma, 2020); alrededor del 25% de la cantidad de racimos producidos es lo que constituyen el raquis de palma (Gutiérrez LF, Sánchez ÓJ, Cardona CA, 2009). El raquis de palma tiene una composición aproximada en peso de 15.47% celulosa, 11.73% hemicelulosa, 7.14% lignina, 0.66% cenizas y 65% humedad (Abdul Aziz, A., Husin, M., Mokhtar, A., 2002).

3.3. Pretratamiento alcalino

Los pretratamientos alcalinos aumentan la digestibilidad de la celulosa y son más efectivos para la solubilización de la lignina, mostrando menos efecto sobre la celulosa y la hemicelulosa que los procesos ácidos o hidrotérmicos (Carvalho et al., 2008). Los hidróxidos de sodio, potasio, calcio y amonio son pretratamientos alcalinos adecuados; el pretratamiento con hidróxido de calcio (cal) elimina la lignina y los grupos acetilo de la hemicelulosa lo cual aumenta la efectividad de la enzima y mejora la accesibilidad y digestibilidad de la celulosa; también el pretratamiento con cal tiene un costo menor y menos requisitos de seguridad en comparación con los pretratamientos de NaOH o KOH y puede recuperarse fácilmente del hidrolizado por reacción con CO₂ (Mosier et al., 2005b).

3.4. Factores limitantes en la hidrólisis enzimática

Cuando se trabaja con materiales lignocelulósicos el pretratamiento es un paso necesario para alterar la estructura del material para hacerlo más accesible al ataque enzimático. Las modificaciones a la estructura de la lignocelulosa dependen en gran medida del tipo

de pretratamiento que se realice y estas tienen un significativo efecto en la etapa de hidrólisis enzimática (Kumar et al., 2009). Los factores principales que afectan la etapa de hidrólisis enzimática son la cristalinidad de la celulosa, el área superficial, el contenido de hemicelulosa del material y, la barrera de lignina, se ha demostrado que los pretratamientos de tipo alcalino son eficientes para disminuir la cristalinidad de la celulosa puesto que desordena la estructura del material eliminando la hemicelulosa y a su vez aumentan el área superficial y el tamaño de poro del sustrato haciéndolo más accesible para el ataque enzimático (Kumar et al., 2009); La lignina limita la tasa de hidrólisis enzimática al actuar como una barrera física, evitando que las partes digeribles del sustrato se hidrolicen (Chang y Holtzaple, 2000). En este sentido se hace necesario que el pretratamiento aplicado al material lignocelulósico pueda disminuir de manera eficiente, económica y ambientalmente sostenible estos factores.

3.5. Sacarificación y fermentación simultánea (SSF)

En la hidrólisis enzimática (sacarificación) y fermentación simultánea la glucosa es convertida a etanol de manera rápida, lo cual tiene como consecuencia disminuir la inhibición por sustrato en las enzimas que actúan en este proceso; además, al mantener una concentración baja de azúcares en el medio, el rendimiento a etanol se ve favorecido (Ballesteros et al., 2004).

4. METODOLOGÍA

4.1. Revisión bibliográfica

Durante la ejecución del proyecto de investigación se realizó una búsqueda y revisión bibliográfica con el objetivo de conocer el estado del arte de los avances realizados en materia de los pretratamientos alcalinos y las condiciones a las cuales se llevan a cabo.

4.2. Acondicionamiento de la materia prima

El raquis de palma seco como material de partida fue sometido a un proceso de reducción de tamaño a través de dos moliendas consecutivas utilizando un molino de cuchillas RETSCH SM 300, en la molienda final se utilizó un tamiz de malla número 5 (4mm).

4.3. Pretratamiento

Para la evaluación del pretratamiento con hidróxido de calcio, se planteó un diseño experimental de superficie de respuesta, a través del cual se encontraron los valores de

las variables de entrada (carga de agente pretratante, relación líquido/biomasa, tiempo de reacción) que maximizan la variable de respuesta rendimiento a etanol.

Se tomó una cantidad fija de 50 g de raquis de palma para todos los experimentos y se preparó en un Matraz Erlenmeyer de 2000 mL la cantidad correspondiente de hidróxido de calcio y agua para cumplir la carga agente pretratante y la relación L/S establecida en el diseño de experimentos para cada una de las pruebas. El pretratamiento se llevó a cabo en recipientes de vidrio sin agitación, usando como sistema de calentamiento un autoclave, la temperatura se fijó en un valor constante de 121°C de acuerdo con la literatura (Grimaldi et al., 2015; Saha & Cotta, 2008; Xu, Cheng, Sharma-Shivappa, & Burns, 2010). Después de realizado pretratamiento, el sólido se lavó con la misma cantidad de líquido utilizado en el pretratamiento y posteriormente se dejó en remojo con una nueva cantidad de líquido igual al de pretratamiento, se ajustó el pH a un valor de 4,8 y se mantuvo en hidratación por 24 horas, pasado este tiempo se drenó completamente el líquido, se secó en una estufa de convección a 60°C y se almacenó en bolsas de polietileno hasta su posterior uso.

4.4. Hidrólisis Enzimática

La prehidrólisis de los materiales pretratados se llevó a cabo usando un complejo enzimático comercial CEB3L (Sinobios Shangai), con una actividad de 50 FPU/mL y una carga de 30 FPU/g de biomasa. Se trabajó con una carga de sólidos de 10% en peso, para completar 50 g de la mezcla a hidrolizar, haciendo uso de 5 g del material pretratado y 45 g de agua destilada, se esterilizó en un autoclave por 15 minutos. Posteriormente, en la cabina de flujo laminar se adicionó una cantidad de 3 mL del complejo enzimático a la mezcla y se montaron los sistemas en un shaker a una temperatura de 50 °C, agitación orbital de 150 rpm por un tiempo de 24 horas.

4.5. Sacarificación y fermentación simultanea (SSF)

La hidrólisis enzimática (sacarificación) y fermentación simultánea (SSF) se llevó a cabo usando la levadura comercial *Saccharomyces cerevisiae*. Después de transcurridas 24 horas de prehidrólisis enzimática, se disminuyó la temperatura a 37°C y se inoculó una cantidad de levadura de 0.1 g para obtener una concentración de 2 g/L de levadura seca en el medio de fermentación, se aumentó la agitación a 180 rpm y se acopló una trampa de agua para mantener condiciones anaerobias durante la fermentación.

4.6. Caracterización

La cuantificación de los productos de fermentación se realizó por cromatografía gaseosa utilizando microextracción en fase sólida (SPME), se empleó para tal fin fibra en poliacrilato de 85 micras con soporte manual, columna HP INNOWAX 19091N-233 y

cromatógrafo Agilent HP 7890. El gas de arrastre fue helio (1mL/min). Las condiciones para el método fueron: temperatura en el puerto de inyección de 260°C, horno 70°C durante 4 min, la temperatura del detector FID fue 280°C.

4.7. Determinación de ganancia bruta

Con los datos obtenidos se determinó la cantidad de etanol producido por 1 m³ de medio. Con este dato se calculó la diferencia entre los ingresos por etanol producido menos el costo del pretratamiento, referido a costo de agente pretratante, agua, material etc. dando como resultado la variable denominada ganancia bruta (GB) o “gross profit” (Foo, El-Halwagi, & Tan, 2012).

Debido a que todos los experimentos se realizaron en condiciones iguales de hidrólisis y fermentación, el costo asociado a estos procedimientos es igual para todos y por tanto no se tiene en cuenta al calcular la ganancia bruta, puesto que no representa una diferencia entre los experimentos. El costo asociado a los materiales que se utilizó en el cálculo se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Costo de materiales.

Material	Costo unitario	Referencia
Hidróxido de Calcio	360 COP/kg	(Calco SAS, 2020)
Agua	3750 COP/m ³	(Cardona et al., 2018)
Etanol	2090 COP/L	(Fedebiocombustibles, 2020)
Carbón	132000 COP/ton	(TradingEconomics, 2020)

Se consideró una eficiencia térmica del 90% y se utilizó la Ecuación 1 (Cardona et al., 2018) para calcular la ganancia bruta del proceso.

$$\Delta\zeta_i = \sum_{\text{productos}}(v\zeta)_{\text{productos}} - \sum_{\text{reactivos}}(v\zeta)_{\text{reactivos}} \quad (1)$$

Dónde $\Delta\zeta_i$ es la ganancia bruta (COP/ton), $(v\zeta)_{\text{productos}}$ es el precio de venta final de los productos y se contemplan los costos asociados a la evaporación de etanol.

La cantidad de calor requerido por cada kilogramo de etanol evaporado se calcula mediante la Ecuación 2 (Huang & Percival Zhang, 2011).

$$Q = 565.82(\text{Concentración})^{-0,96} \quad (2)$$

Dónde $Q[=]$ MJ/ kg de etanol evaporado y *Concentración* es la concentración de etanol en la muestra en g/L.

Esta variable permite establecer qué condiciones hacen el proceso rentable (ganancia bruta > 0) y de esta forma realizar un estudio preliminar de la factibilidad del proceso. Haciendo la similitud con un proceso lógico, una ganancia bruta mayor a 0 es una condición *sine qua non* para hacer un proceso o tecnología viable económicamente. Además, si se considera que los equipos de producción requeridos son similares, entonces los costos de capital serían similares también, por lo tanto, la variable “ganancia bruta” es buen indicador del desempeño económico del proceso.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

El diseño de experimento utilizado en el proyecto se muestra en la Tabla 2, las variables evaluadas fueron la carga de hidróxido de calcio por gramo de biomasa, el tiempo empleado en el pretratamiento y la relación L/S de agua por gramo de biomasa seca alimentada; así mismo, se muestran los resultados para la concentración de etanol y el rendimiento a etanol obtenidos en cada experimento.

Tabla 2. *Diseño experimental para el pretratamiento con hidróxido de calcio y los resultados de concentración y rendimiento a etanol obtenidos después del pretratamiento.*

Experimento	Carga agente pretratante (g/g biomasa)	Relación LS (g/g)	Tiempo (min)	Concentración de Etanol (g/L)	Rendimiento a Etanol (L/ton)
1	0.050	20.000	30	9.2	73
2	0.050	20.000	120	11.8	93
3	0.275	12.500	0	12.6	99
4	0.500	5.000	120	10.8	78
5	0.500	20.000	30	8.0	55
6	0.050	5.000	120	10.1	78
7	0.275	0.000	75	8.5	67
8	0.653	12.500	75	15.1	103
9	0.275	25.113	75	17.9	118
10	0.275	12.500	75	18.9	132
11	0.275	12.500	75	21.8	145
12	0.275	12.500	75	19.5	130
13	0.500	20.000	120	8.0	61
14	0.500	5.000	30	8.2	57
15	0.275	12.500	150.7	17.0	122
16	0.275	12.500	75	20.1	134
17	0.050	5.000	30	13.0	104
18	0.000	12.500	75	7.0	54

Para cada experimento realizado se determinó el balance de masa con el fin de conocer el rendimiento obtenido en la recuperación del raquis de palma posterior al pretratamiento realizado con hidróxido de calcio, los valores se terminaron luego de someterse al proceso de secado del sólido pretratado. Los resultados se muestran en la Tabla 3. En promedio, el contenido humedad en base húmeda (kg agua/ kg de sólido húmedo) del raquis de palma sin pretratar es de 10.24 y del sólido pretratado es de 9.76.

Tabla 3. *Rendimiento experimental de la recuperación del raquis de palma posterior al pretratamiento con hidróxido de calcio.*

Experimento	Biomasa alimentada (g)	Sólido pretratado (g)	Rendimiento (%)
1	54.00	36.90	68.3
2	50.87	34.50	67.8
3	52.18	35.60	68.2
4	54.06	33.83	62.6
5	50.00	29.70	59.4
6	51.80	34.74	67.1
7	51.14	34.98	68.4
8	49.28	29.27	59.4
9	49.35	28.11	57.0
10	54.94	33.33	60.7
11	48.97	28.15	57.5
12	49.73	28.67	57.7
13	52.30	34.70	66.4
14	51.10	30.50	59.7
15	51.05	31.92	62.5
16	49.95	28.71	57.5
17	54.20	37.60	69.4
18	53.37	35.94	67.3

De acuerdo con los resultados obtenidos, el porcentaje de recuperación de sólidos para los experimentos se encuentra entre 57.0 – 69.4%, el rendimiento obtenido aumenta cuando se incrementa el tiempo empleado en el pretratamiento y la cantidad de agua utilizada, y decrece cuando aumenta la carga de agente pretratante, este comportamiento concuerda con el comportamiento reportado en la literatura para experimentos similares, sin embargo, el porcentaje de recuperación es menor al reportado en la literatura (66.9 - 93.4%) (Kudakasseril et al., 2014).

Para conocer la ganancia bruta para cada condición de pretratamiento realizado se contabilizan los costos totales asociados a la obtención del producto (etanol), estos costos totales contemplan la materia prima (hidróxido de calcio), costo energético asociado a la evaporación del etanol y costo del agua empleada en el pretratamiento; los valores unitarios de los materiales utilizados para realizar los cálculos se muestran en la Tabla 1. El costo total del pretratamiento es la suma de todos los costos unitarios que incurren en el pretratamiento. El valor de ganancia bruta, ingresos por venta de producto y el costo total del pretratamiento se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Costos de materia prima, agua, energía e ingresos por venta de etanol para cada condición de pretratamiento.

Experimento	Q (MJ/kg etanol evaporado)	Costo total (COP/ton)	Ingresos (COP/ton)	Ganancia Bruta (COP/ton)
1	66.918	157806	152293	-5513
2	52.852	161061	193267	32205
3	49.672	194889	207406	12517
4	57.731	220839	162660	-58179
5	77.286	321330	113939	-207391
6	61.550	74036	163071	89035
7	72.820	124107	139596	15489
8	41.828	334165	215961	-118204
9	35.531	265381	245477	-19903
10	33.709	185178	276183	91005
11	29.311	196652	302722	106070
12	32.675	195418	271120	75703
13	76.996	317895	127765	-190130
14	74.668	231107	118674	-112433
15	37.367	195548	255688	60141
16	31.687	193922	279082	85160
17	48.335	75042	216974	141932
18	87.888	97805	112983	15177

Los costos totales mostrados en la Tabla 4 asociados a cada pretratamiento se distribuyen en costo de compra del agente pretratante (hidróxido de calcio), costo del agua utilizada y costo del carbón utilizado para cumplir con el requerimiento energético del proceso, tomando un valor de eficiencia térmica del 90%, la distribución porcentual en el costo total del pretratamiento necesarios para procesar una tonelada de biomasa de raquis de palma seco según datos experimentales se muestra en la Figura 1.

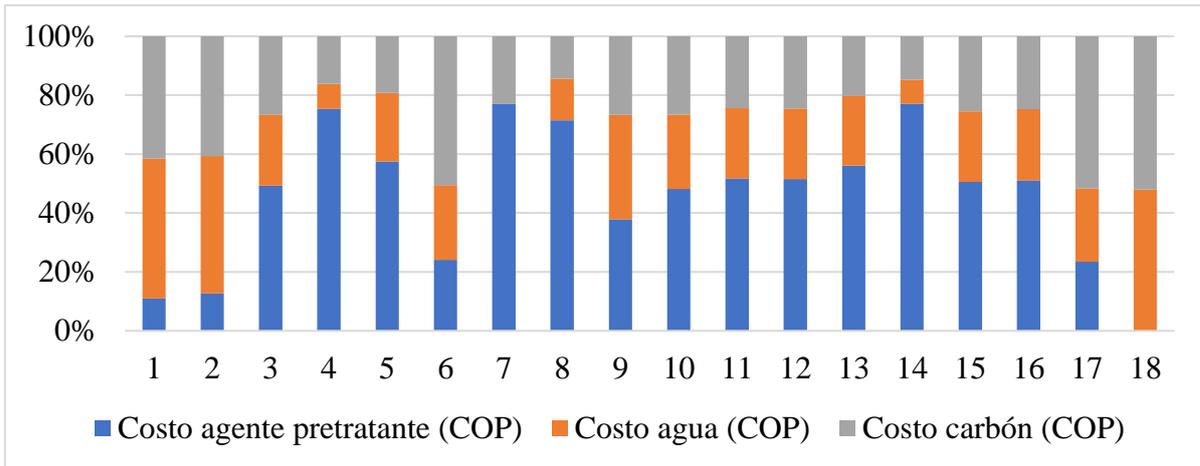


Figura 1. Contribución de materias primas e insumos sobre los costos en el pretratamiento de raquis de palma utilizando hidróxido de calcio.

Con base en la información mostrada en la figura 1, se puede evidenciar que, en general, la mayor contribución al costo del pretratamiento viene dado por el costo del agente pretratante, con una contribución promedio de 45.89%, seguido de la contribución debida al costo del agua utilizada que es de 25.04% y el costo del carbón con un 29.07%.

Los resultados obtenidos para la ganancia bruta en cada uno de los experimentos que se muestra en la Tabla 3 es organizada en un diagrama que permite una mejor visibilidad de la información, la ganancia bruta en COP/ton de sólido pretratado para cada uno de los experimentos evaluados se muestra en la Figura 2.

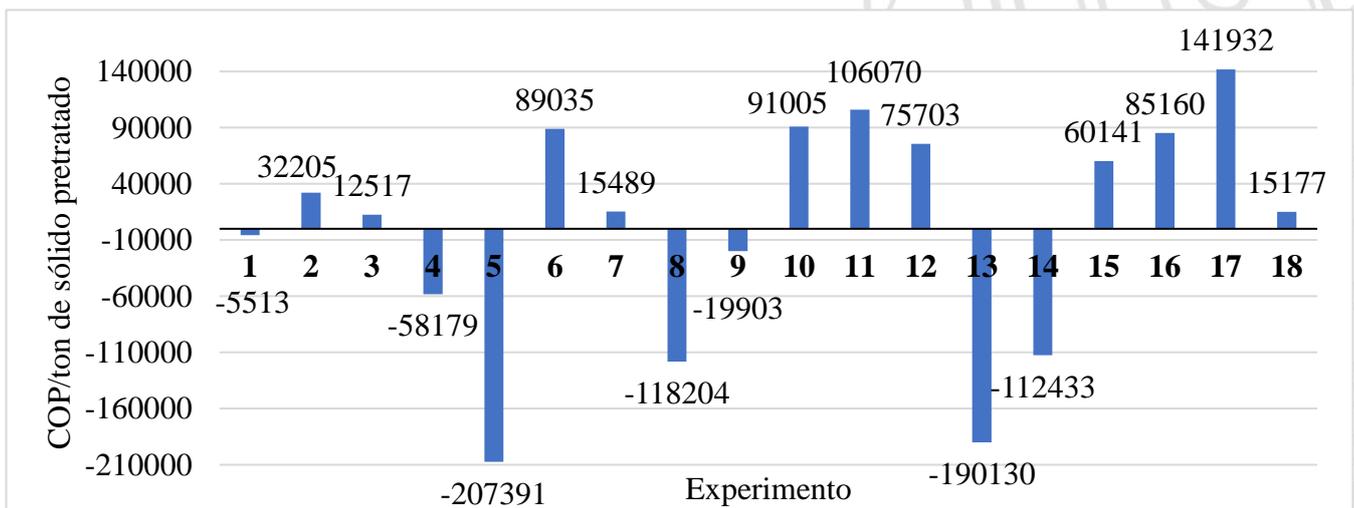


Figura 2. Ganancia bruta por tonelada de raquis de palma pretratado.

En la Figura 3 se muestran los rendimientos a etanol obtenidos experimentalmente para cada uno de los experimentos realizados mediante la implementación de sacarificación y fermentación simultaneas (SSF) de los sólidos pretratados con hidróxido de calcio.

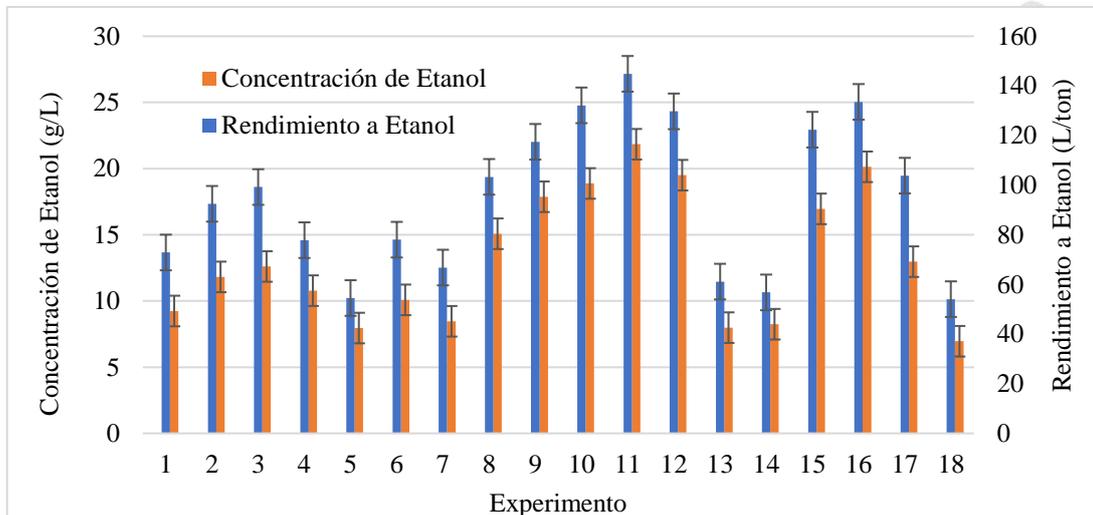


Figura 3. Rendimiento y concentración de etanol para cada pretratamiento de raquis de palma.

Como se muestra en la Figura 2, un valor negativo de ganancia bruta para el experimento, lo descarta totalmente, puesto que no es viable implementarlo, genera más costos que ganancias, esto ocurre en los experimentos 1, 4, 5, 8, 9, 13 y 14. Para los experimentos restantes, donde se obtiene una ganancia bruta positiva, son potencialmente viables para su implementación, sin embargo, se debe contemplar el resto de costos asociados al proceso que no se tienen en cuenta en este análisis, como por ejemplo, el costo de equipos, costo de compra del raquis de palma, los costos asociados a hidrólisis y fermentación, entre otros. El experimento en el cual se obtiene la mayor ganancia bruta es el 17 con una ganancia de 141932 COP/ton de sólido pretratado.

El mayor rendimiento se obtuvo en los experimentos 10, 11, 12 y 16, los cuales corresponden a iguales condiciones de operación del experimento, con una carga de agente pretratante de 0,275 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / g de biomasa, 12.5 g de agua/g de biomasa y un tiempo de residencia de 75 minutos en el pretratamiento. Se obtienen rendimientos a etanol entre 55 – 145 L/ton de biomasa seca y una concentración de etanol en el caldo de fermentación entre 7.0 – 21.8 g/L, los rendimientos más bajos se obtienen en el experimento 18, donde la carga de agente pretratante es 0 g, se realizó el proceso solo con agua, por tanto, se evidencia que hay un mayor impedimento para el ataque enzimático.

El rendimiento a etanol como variable de respuesta se analizó utilizando el software estadístico STATGRAPHICS Centurión XVII, los resultados obtenidos mediante el software se muestran en las Figuras 4 y 5 las cuales muestran la superficie de respuesta obtenida para el experimento y los efectos de las variables experimentales estudiadas sobre el rendimiento a etanol, respectivamente.

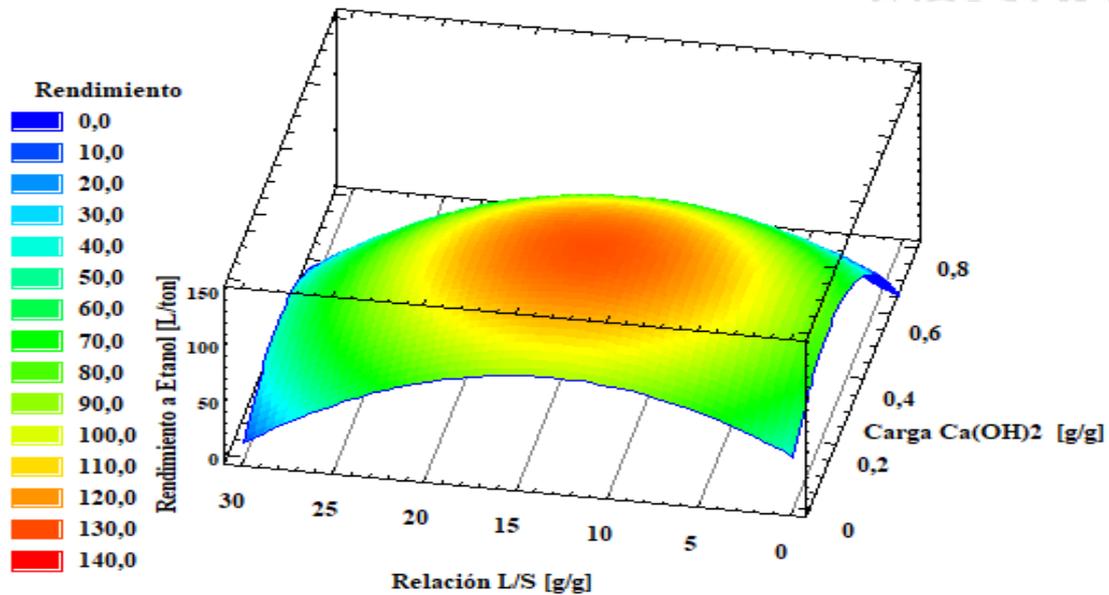


Figura 4. Superficie de respuesta para el rendimiento a etanol a un tiempo intermedio (60 min)

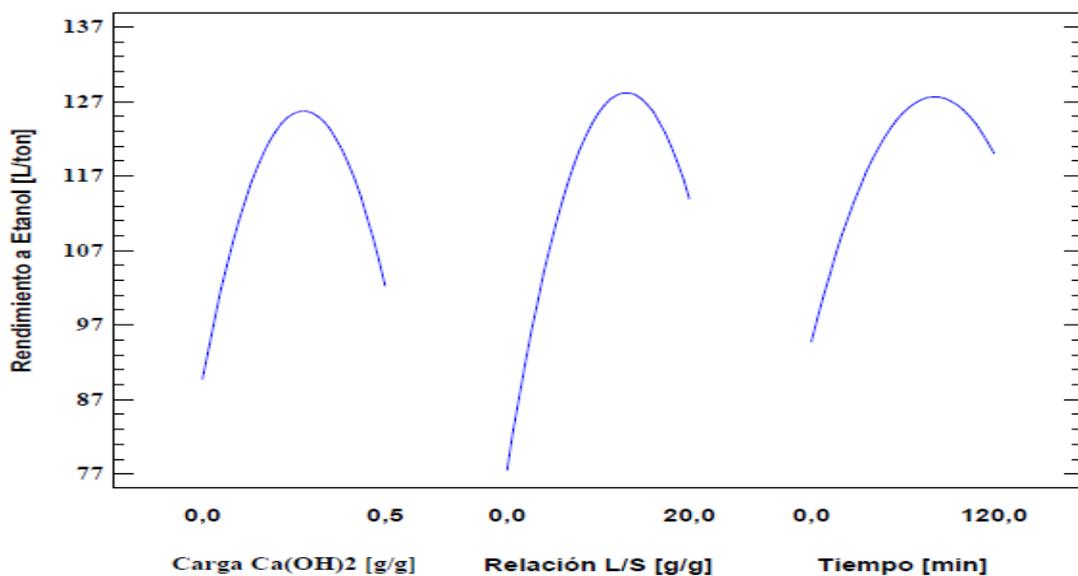


Figura 5. Gráfico de los efectos de las variables experimentales sobre el rendimiento a etanol (L / tonelada de biomasa seca alimentada).

El valor óptimo encontrado para el rendimiento a etanol mediante el análisis estadístico es de 132 L/ton de biomasa seca, el cual corresponde a unas condiciones experimentales de carga de agente pretratante de 0.29 g de Ca(OH)_2 /g de biomasa seca, una relación de L/S de 13.56 g de agua/g de biomasa seca y un tiempo para el pretratamiento de 87 minutos. El valor óptimo obtenido es inferior al valor máximo de rendimiento a etanol obtenido de manera experimental 145 L/ton de biomasa seca, el cual corresponde a las condiciones de carga de agente pretratante de 0,275 g de Ca(OH)_2 /g de biomasa, 12.5 g de agua/g de biomasa y duración de 75 minutos en el pretratamiento.

También, los efectos de las variables experimentales estudiadas muestran que el rendimiento a etanol tiende a aumentar en tiempos de pretratamiento bajos y valores intermedios para la carga de agente pretratante y la relación de L/S implementados. Para condiciones de pretratamiento con exceso de agente pretratante, relaciones altas de L/S y mayores tiempos de residencia el rendimiento a etanol se ve afectado negativamente, esto, debido a que en estas condiciones extremas se produce solubilización de la celulosa durante el pretratamiento, la cual se pierde en el proceso de lavado del sólido pretratado, disminuyendo así la producción total de glucosa en la hidrólisis enzimática y por tanto, se obtiene un menor rendimiento a etanol durante la fermentación.

6. CONCLUSIONES

- A partir del aprovechamiento de un residuo agroindustrial como el raquis de palma es posible implementar procesos que permitan obtener productos de interés que generen un valor agregado como el etanol.
- El rendimiento en la recuperación del sólido pretratado es inferior al rendimiento reportado en la literatura para condiciones experimentales similares, sin embargo, sigue el comportamiento esperado con respecto a las variables experimentales analizadas; tiene relación directa con respecto al tiempo de residencia y la relación L/S implementados y una relación de tipo inverso con la carga de agente pretratante.
- El rendimiento en la recuperación del sólido pretratado se podría mejorar implementando un sistema de filtrado más eficiente cuando se realice el lavado final del material para así disminuir las pérdidas del sólido.
- La ganancia bruta permite realizar un primer análisis económico de los experimentos implementados, posibilita el descartar condiciones de proceso que generen pérdidas económicas y no evaluarlos a manera más profunda.
- El hidróxido de calcio presenta una gran oportunidad para la implementación de pretratamientos alcalinos a menor costo y con un rendimiento similar a los pretratamientos alcalinos que se utilizan actualmente.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdul Aziz, A., Husin, M., Mokhtar, A., 2002. Preparation of cellulose from oil palm empty fruit bunches via ethanol digestion: effect of acid and alkali catalyts. *Journal of Oil Palm Research* 14 (1), 9–14

Ballesteros, M., Oliva, J., Manzanares, P., & Ballesteros, I. 2004. Ethanol from lignocellulosic materials by a simultaneous saccharification and fermentation process (SSF) with *Kluyveromyces marxianus* CECT 10875. *Process Biochemistry*, 39: 1843-1848.

Cales de Colombia, CALCO SAS. (2020). Cal hidratada tipo E <https://www.calco.com.co/producto/cal-hidratada-tipo-e/> (accessed 10 February 2020).

Cardona, E., Llano, B., Peñuela, M., Peña, J., & Rios, L. A. (2018). Liquid-hot-water pretreatment of palm-oil residues for ethanol production: An economic approach to the selection of the processing conditions. *Energy*, 160, 441-451. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.07.045>

Chang, V.S., Holtzapple, M., 2000. Fundamentals factors affecting biomass reactivity. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 84–86, 5–37.

Cher, Y., Stevens, M., Holmes, J., & Xu, H. (2013). Understanding the alkaline pretreatments parameters of corn stover enzymatic saccarification. *Biotechnology Biofuels*, 6(1), 8.

Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia n.d. <http://www.fedebiocombustibles.com/nota-web-id-1578.htm#sthash.wtUA3LoN.dpuf> (accessed 10 February 2020).

Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite (Fedepalma), 2020. La palma de aceite en Colombia. [Accessed 3 Aug 2020] <http://web.fedepalma.org/sites/default/files/files/infografia-palmadeaceite-colombia-2020.pdf>

Foo, D. C. Y., El-Halwagi, M. M., & Tan, R. R. (2012). RECENT ADVANCES IN SUSTAINABLE PROCESS DESIGN AND OPTIMIZATION. World Scientific Publishing Co.

Grimaldi, M. P., Marques, M. P., Laluce, C., Cilli, E. M., & Sponchiado, S. R. P. (2015). Evaluation of lime and hydrothermal pretreatments for efficient enzymatic hydrolysis of raw sugarcane bagasse. *Biotechnology for Biofuels*, 8(1), 1–14. <https://doi.org/10.1186/s13068-015-0384-y>

Gutiérrez LF, Sánchez ÓJ, Cardona CA. Process integration possibilities for biodiesel production from palm oil using ethanol obtained from lignocellulosic residues of oil palm industry. *Bioresour Technol* 2009; 100: 1227-37. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.001>.

Huang, W.-D., & Percival Zhang, Y.-H. (2011). Analysis of biofuels production from sugar based on three criteria: Thermodynamics, bioenergetics, and product separation. *Energy Environ. Sci.*, 4(3), 784-792. <https://doi.org/10.1039/c0ee00069h>

IndexMundi. Palm oil production by Country 2017. <https://www.indexmundi.com/agriculture/?commodity=palm-oil> [Accessed 5 Aug 2020].

Kudakasseril Kurian, J., Garipey, Y., Lefsrud, M., Orsat, V., Seguin, P., Yaylayan, V., & Raghavan, G. S. V. (2014). Experimental Study on Calcium Hydroxide-Assisted Delignification of Hydrothermally Treated Sweet Sorghum Bagasse. *International Journal of Chemical Engineering*, 2014, 1-9. <https://doi.org/10.1155/2014/684296>

Kumar, R., Wyman, C.E., 2009. Does change in accessibility with conversion depend on both the substrate and pretreatment technology? *Bioresour. Technol.* 100,4193–4202.

Mosier, N., Wyman, C.E., Dale, B.D., Elander, R.T., Lee, Y.Y., Holtzapple, M., Ladisch, C.M., 2005b. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 96, 673–686.

Nguyen, Q., Bowyer, J., Howe, J., Bratkovich, S., Groot, H., Pepke, E., Fernholz, K. 2017. Global production of second generation biofuels: trends and influences.

Saha, B. C., & Cotta, M. A. (2008). Lime pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of rice hulls to ethanol. *Biomass and Bioenergy*, 32(10), 971– 977. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.01.014>

Trading Economics. (2020). Year coal prices and coal Price charts. <https://tradingeconomics.com/commodity/coal> (accessed 10 February 2020).

Wu, L., Arakane, M., Ike, M., Wada, M., Takai, T., Gau, M., & Tokuyasu, K. (2011). Low temperature alkali pretreatment for improving enzymatic digestibility of sweet sorghum bagasse for ethanol production. *Bioresource Technology*, 102(7), 4793–4799. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.023>

Xu, J., Cheng, J. J., Sharma-Shivappa, R. R., & Burns, J. C. (2010). Lime pretreatment of switchgrass at mild temperatures for ethanol production. *Bioresource Technology*, 101(8), 2900–2903. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.015>