

HÉCTOR IVÁN VELÁSQUEZ ARREDONDO

**EVALUACIÓN TERMODINÁMICA DE LOS PROCESOS DE
PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES LIQUIDOS**


UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MEDELLÍN
DEPTO. DE BIBLIOTECAS
BIBLIOTECA MINAS

Medellín
2010

HÉCTOR IVÁN VELÁSQUEZ ARREDONDO

EVALUACIÓN TERMODINÁMICA DE LOS PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES LIQUIDOS

Trabajo de promoción a profesor asociado

Universidad Nacional de Colombia

Sede Medellín

Medellín
2010

2

Deposito Institucional, 26-ene-2011

I
662.88
V35

3

RESUMEN

El etanol y el biodiesel producidos de diferentes materiales considerados renovables constituyen la mejor opción para substituir combustibles de origen fósil en motores de combustión interna. Estos biocombustibles son considerados biodegradables y libres de azufre. Adicionalmente, como su contenido de carbono es de origen vegetal, puede contribuir a disminuir el contenido de dióxido de carbono en la atmosfera. Tanto el etanol como el biodiesel pueden ser usados puros o mezclados con gasolina y diesel respectivamente, disminuyendo el consumo de combustibles de origen fósil y la dependencia energética.

En países tropicales la caña de azúcar ha sido la materia prima de mayor uso en la producción de etanol, a través de la fermentación debido a su alto contenido de sacarosa. Los desarrollos que se han logrado en el campo de los bioprocesos, han hecho posible el uso de material amiláceo y lignocelulósico para producir etanol a través de la hidrólisis y la fermentación. Además, los aceites de origen vegetal y grasas animales, pueden ser convertidos en biodiesel por medio de diferentes reacciones como la transesterificación.

La exergía es una herramienta que permite analizar los bioprocesos usados para producir biocombustibles en forma integral. Se define como la máxima cantidad de trabajo útil que puede ser obtenido de una masa o energía cuando es llevada a través de un proceso reversible hasta las condiciones de equilibrio mecánico térmico y químico con el medio ambiente.

Cuando se realiza el análisis exergético, las irreversibilidades e ineficiencias del sistema pueden ser contabilizadas como exergía destruida, reflejando las ineficiencias de los procesos. Además, permite comparaciones entre flujos sea de energía o de materia permitiendo ser contabilizadas en la misma unidad de medida física.

El objetivo de este trabajo es evaluar los bioprocesos usados para producir biocombustibles usando el análisis termodinámico, entendido como el análisis energético y exergético y estudiar el efecto producido de la variación de las variables de proceso en la eficiencia exergética.

Los procesos seleccionados fueron: la hidrólisis ácida del almidón obtenido de la pulpa y la fruta del banano y la hidrólisis enzimática al material lignocelulósico obtenido del vástago de la planta del banano para obtener jarabe de glucosa; la fermentación del jarabe de glucosa obtenido de la hidrólisis y la fermentación del jarabe de sacarosa obtenido de la miel B de la caña de azúcar para obtener etanol y la transesterificación del aceite de la palma africana para obtener biodiesel.

A cada proceso se realiza el balance de masa, energía y exergía identificando y cuantificando los insumos usados además de calor y trabajo mecánico, los productos, co-productos y exergía destruida.

Los resultados obtenidos de eficiencia exergética para los procesos estudiados bajo las condiciones actuales de operación fueron:

- Transesterificación del aceite de palma: 90%
- Hidrólisis de la pulpa del banano: 57.4%

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
REDE MEDALLIN
DEPTO. DE BIBLIOTECAS
BIBLIOTECA MINAS

NS 695694

- Hidrólisis de la fruta del banano: 51.3 %
- Hidrólisis del vástago de la planta: 20.3%
- Fermentación del jarabe de glucosa: 75.3-77.0%
- Fermentación del jarabe de sacarosa: 90.0%

La hidrólisis de la pulpa del banano presenta la mayor eficiencia debido al mayor contenido de material amiláceo. Los procesos de fermentación presentan el mismo comportamiento porque las condiciones a las cuales se realiza la fermentación son las mismas excepto para el jarabe de sacarosa.

La eficiencia de la transesterificación fue obtenida considerando solamente el biodiesel como producto, es alta debido a las condiciones intrínsecas de reversibilidad de la reacción. Cuando la glicerina se considera como producto la eficiencia exergética aumenta hasta 96.3%.

La evaluación exergética permitió identificar las principales variables posibles de ser optimizadas. En el caso de la hidrólisis las más representativas son: el contenido de almidón y celulosa en la materia prima, la relación humedad:biomasa, la temperatura y tiempo de reacción, el pH de la mezcla y la glucosa perdida en la neutralización. En el caso de la fermentación las principales variables identificadas fueron la dilución del jarabe y la eficiencia de conversión de la reacción y para la transesterificación la calidad del aceite además de la temperatura y tiempo de reacción.

ABSTRACT

Ethanol and biodiesel produced from different renewable feedstock constitute the best alternative to be used as substitute of fossil fuel in internal combustion engines. These biofuels are considered biodegradable and sulfur free. Additionally, as their carbon content has a vegetable origin it can diminish the carbon dioxide content in the atmosphere. Ethanol and biodiesel can be used neat or blended with gasoline and conventional diesel fuel, respectively, and so their use allows decreasing fossil fuel consumption as well as to increase the energy security of a region or country.

In tropical countries the sugarcane has been the raw material used to produce ethanol through fermentation due to its high content of sucrose. Developments in bioprocesses are being made to allow the use of amilaceous and lignocellulosic materials to produce ethanol through hydrolysis and fermentation. Vegetable oils or animal fats can be converted into biodiesel through different chemical reactions like transesterification reaction.

A primary tool to analyze the production processes of biofuels from an integrated point of view is offered by exergy analysis. Exergy is defined as the maximum (theoretical) work that can be extracted from a mass or energy stream when it passes from a given thermodynamic state to one in chemical, mechanical and thermal equilibrium with the environment in a reversible way, interacting only with components of the environment. Therefore, any deviation from the environmental reference can be assumed as exergy content.

When exergy analysis is performed, the thermodynamic irreversibilities can be quantified as exergy destruction, which is a wasted potential for producing work. In addition, exergy allows comparisons between all inflows and outflows, regardless if they are mass or energy streams, using the same physical basis.

The aim of this work is to evaluate four liquid biofuels production processes using thermodynamic analysis understanding as energy and exergy analysis and to study the effect of several process variables on exergy efficiency. The selected processes were: acid hydrolysis of starch obtained from banana fruit, enzymatic hydrolysis of lignocellulosic material obtained from banana plant residues, fermentation of sugars obtained from sugarcane and hydrolysis of banana fruit into ethanol, and transesterification of palm oil for biodiesel production. Each process is characterized by mass, energy and exergy balances identifying and quantifying the raw materials, inputs including work and steam, products and co-products, and destroyed exergy.

The results of exergy efficiency of the biofuels production processes under actual operational conditions were:

- Transesterification of palm oil 90%

- Hydrolysis of banana pulp 57.4%
- Hydrolysis of banana fruit 51.3%
- Hydrolysis of hanging cluster 20.3%
- Fermentation of glucose syrup 75.3 – 77.0
- Fermentation of sucrose syrup 90.0

With banana pulp the hydrolysis showed better exergy efficiency (57.4%) than with hanging cluster (20.3%) especially for the higher content of amilaceous material in banana pulp (80.2%) with relation to cellulosic material in hanging cluster (40.9%).

The fermentation process showed similar performance for all raw materials because the process conditions were similar in all cases. Nevertheless, the exergy efficiency was higher when sugarcane was used since the sugar molecule for fermentation is sucrose.

The exergy efficiency for biodiesel production was obtained taking into account only biodiesel as product. It is high due to the intrinsic transesterification reaction characteristics. Since the reaction is considered reversible the exergy destruction is low. When glycerol was also taken as a product, the exergy efficiency increased to 96.3%.

The exergy evaluation of the processes allowed identifying the variables susceptible to be optimized. In the case of the hydrolysis the more representative variables were: the content of starch or cellulose in biomass, the quantity of water, the temperature and time of reaction, the mixture pH, and the glucose losses in neutralization. In the case of the fermentation process, the main variable affecting exergy efficiency was the efficiency of the sugars conversion into ethanol. In the case of biodiesel production, the main variables affecting the transesterification of palm oil were the reaction temperature and time, and oil quality.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	10
1.1. Los biocombustibles.....	12
2. OBJETIVO	14
3. Consideraciones con relación a la exergía	15
3.1. Balance de exergía aplicado a un volumen de control	15
3.2. Notas adicionales sobre el concepto de exergía	20
3.3. Criterios de eficiencia exergética	22
4. BIOQUÍMICA BÁSICA DE LOS PROCESOS ESTUDIADOS	24
4.1. Los almidones.....	24
4.2. Material lignocelulósico	25
4.3. Hidrólisis del almidón y material lignocelulósico.....	26
4.4. Fermentación de los azúcares.....	26
4.5. Ácidos grasos	27
4.6. Métodos de producción de biodiesel	28
5. DESCRIPCIÓN DE LOS BIOPROCESOS	31
5.1. Hidrólisis del almidón y material lignocelulósico	31
5.2. Descripción de las etapas de los procesos productivos	31
5.3. Descripción de los pasos para realizar la hidrólisis.....	32
5.4. Descripción de los pasos para realizar la fermentación	34
5.5. Fermentación de la sacarosa obtenida de la caña de azúcar.	36
5.6. Proceso de Producción del biodiesel usando aceite de palma	37
5.6.1 Mezcla del catalizador con el alcohol.....	37
5.6.2 Transesterificación	38
5.6.3 Purificación del biodiesel	39
5.6.4 Purificación de la glicerina.....	39
6. BALANCE MÁSSICO ENERGÉTICO Y EXERGÉTICO	40
6.1. Análisis exergético del proceso de producción de etanol usando la biomasa del banano	40
6.2. Análisis exergético de la hidrólisis.....	41
6.3. Análisis exergético de la fermentación del jarabe glucosado obtenido de la hidrólisis.	45
6.4. Análisis exergético de la fermentación de la sacarosa obtenida de la caña de azúcar.	46
6.5. Estudio exergético del proceso de transesterificación	48
7. EVALUACIÓN EXERGÉTICA DE LOS PROCESOS	52
7.1. Evaluación de la hidrólisis del almidón y del material lignocelulósico.....	52
7.1.1 Evaluación del agua de dilución usada en la hidrólisis de la pulpa del banano .	52
7.1.2 Evaluación de la variación del pH en la hidrólisis de la fruta del banano.....	54
7.2. Evaluación de la fermentación	57
7.3. Evaluación de la producción de biodiesel	58
8. CONCLUSIONES	60
9. BIBLIOGRAFÍA	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1. Distribución porcentual del uso de fuentes de energía	11
Figura 3-1 - Volumen de control para una masa llevada hasta condiciones de equilibrio con el medio ambiente.	16
Figura 3-2 – Descripción de los componentes exergéticos de una mezcla.	19
Figura 4-1- Molécula de amilasa.	24
Figura 4-2- Molécula de la amilopectina.	24
Figura 4-3 – Estructura química de la celulosa.	25
Figura 4-4 - Molécula de un ácido graso saturado (esteárico).	27
Figura 4-5 - Tri-palmitina, formada por tres moléculas de ácido palmítico y un glicerol	28
Figura 4-6 - Reacción de transesterificación de un TG.	29
Figura 4-7. Reacción de esterificación de Fischer.	29
Figura 4-8 - Reacción de saponificación.	30
Figura 5-1 - Planta de hidrólisis ácida de el almidón.	33
Figura 5-2- Planta de hidrólisis enzimática del material lignocelulósico.	34
Figura 5-3 - Planta de fermentación del jarabe de glucosa.	35
Figura 5-4 Planta de fermentación de la miel B de la caña de azúcar.	37
Figura 5-5 - Planta de producción de biodiesel.	38
Figura 6-1- Distribución porcentual de la exergía en la hidrólisis: (a) hidrólisis de la fruta, (b) hidrólisis de la pulpa de la banana, (c) hidrólisis del vástago	43
Figura 6-3 - Distribución porcentual de la exergía de entrada a la planta de producción de biodiesel.	50
Figura 7-1- Variación de la producción de etanol y de la eficiencia exergética con la humedad de la pulpa de la fruta del banano.	53
Figura 7-2. Variación en el consumo exergético de los insumos, vapor, trabajo mecánico y eficiencia exergética con el pH de la mezcla en la hidrólisis de la fruta del banano	54
Figura 7-3. Variación del consumo másico de insumos y la eficiencia exergética con la dilución de H ₂ SO ₄ en la hidrólisis de la fruta del banano.	55
Figura 7-4 – Variación de la eficiencia exergética en la producción de etanol con la eficiencia de la hidrólisis del vástago.	56
Figura 7-5. Variación de la eficiencia exergética y producción de etanol en la fermentación con la eficiencia de la reacción.	57
Figura 7-6. Variación de la eficiencia exergética de la planta de producción de biodiesel con la calidad del aceite	58

LISTA DE TABLAS

Tabla 3-1. Comparación entre la energía y la exergía.	21
Tabla 5-1 Caracterización química, PCS, PCI y C a 298 K, de la biomasa del banano.	31
Tabla 5-2– Datos de las principales variables del proceso.	35
Tabla 6-1 Balance de masa usando la biomasa del banano (kg/t-biomasa)	40
Tabla 6-2. Balance exergético de la hidrólisis ácida de la fruta del banano (kJ/t-banana)	41
Tabla 6-3. Balance exergético de la hidrólisis de la pulpa de la fruta banano (kJ/t-pulpa).....	42
Tabla 6-4. Balance exergético de la hidrólisis enzimática del vástago (kJ/t-pedúnculo).....	42
Tabla 6-5. Resultados de la evaluación de la eficiencia exergética en la hidrólisis (%)	44
Tabla 6-6. Balance de exergía a la fermentación del jarabe (kJ/ t-Biomasa).	45
Tabla 6-7. Eficiencia exergética de la fermentación (%).	46
Tabla 6-8. Balance másico de la fermentación de la miel B (kg/t-cana).	46
Tabla 6-9. Balance exergético de la fermentación de la miel B (kJ/t-caña).....	47
Tabla 6-10. Balance de masa a la producción de aceite (kg/t-RFF).....	48
Tabla 6-11. Balance de masa de la planta de producción de biodiesel (kg/t-RFF).	49
Tabla 6-12. Balance exergético de la planta de producción de biodiesel (kJ/t-RFF).....	50

1. INTRODUCCIÓN

Antes de la revolución industrial los músculos de los seres humanos, los animales, los molinos de viento y las caídas de agua; eran las formas de energía usadas por el hombre. Sin embargo, desde el siglo XIX debido a la creciente necesidad de uso intensivo de fuentes de energía por causa de la revolución industrial, fueron cambiadas por máquinas movidas principalmente aprovechando la energía de los recursos fósiles, que no es otra cosa que la energía almacenada en la biomasa acumulada en un pasado distante en procesos geológicos naturales. [1-3].

Hasta los años 70 del siglo pasado, los mal llamados recursos energéticos (realmente son recursos exergéticos), especialmente los recursos de origen fósil eran considerados ilimitados y de bajo costo, esto llevó a que fueran usados en forma ineficiente, prestando poca atención o incluso desconociendo el impacto ambiental generado por su uso [4].

Sin embargo, en la década de los años 80 del siglo pasado, la sociedad entiende que los recursos fósiles por ser no renovables son agotables y afectan el medio ambiente en procesos que pueden ser clasificados de la siguiente manera, entre otras: [5, 6]:

- Cambio del clima por las emisiones de gases de efecto invernadero
- Destrucción de la capa de ozono
- Lluvias ácidas por el contenido de azufre de los combustibles
- Contaminación de las fuentes de agua
- Disposición de residuos sólidos
- Disposición de residuos radiactivos
- Daños causados por derrames de petróleo

Hasta el año 2008, la forma como son distribuidos los recursos energéticos, se puede observar en la Fig. 1.1. Los de origen fósil representan el 86% de la energía utilizada en el mundo, repartida 38 % petróleo, 25% carbón y 23% gas natural. El restante 14% corresponde al uso de la energía nuclear, biomasa, fuentes hídricas y fuentes consideradas como renovables tales como biocombustibles, geotérmica, solar y el viento entre otras [7].

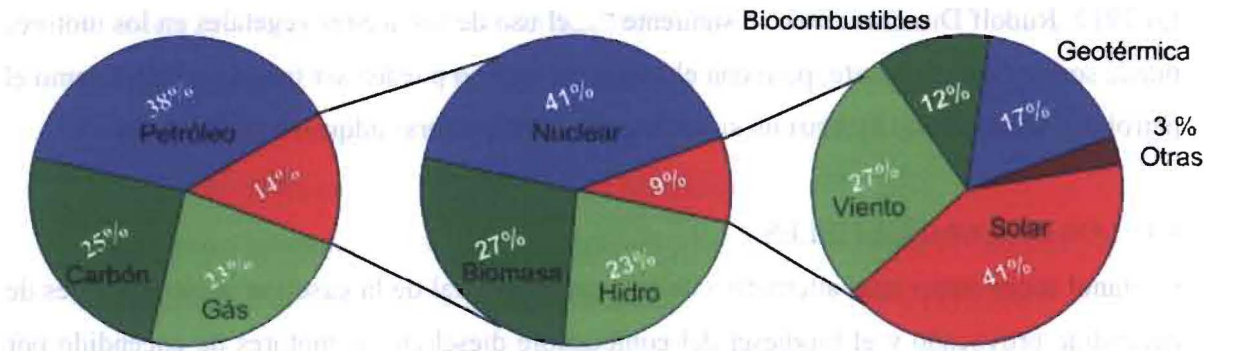


Figura 1-1. Distribución porcentual del uso de fuentes de energía [7].

A pesar de lo inexacto de las mediciones se estima que las reservas de petróleo están entre 167 y 203 km³, las de gas natural entre 171.040 y 192.720 km³ y las de carbón en 1,0x10²¹ kg. [7]. Se estima que al ritmo de consumo actual las reservas de petróleo serán suficientes para 41 años, las de gas natural para 64 años y las de carbón para 155 años [8].

Esto quiere decir que en el futuro las reservas de combustibles fósiles van a escasear, generando una mal llamada crisis energética, toda vez que como plantea la primera ley de la termodinámica la energía se conserva. La verdadera crisis será por fuentes de energía de alta calidad o alto valor exergético, obligando a aumentar la eficiencia en el uso de los recursos y buscar fuentes alternativas de exergía [9].

Desde los orígenes de la revolución industrial han sido liberadas casi 2,9x10¹⁴ kg de carbono a la atmósfera producto de la combustión de los combustibles fósiles y las reservas conocidas producirían la liberación de 5,0 x 10¹⁵ kg de carbono adicionales [10]; provocando un incremento desde 200,0 ppm hasta 382,0 ppm [11]. Por lo tanto si fueran usadas las reservas conocidas de combustibles fósiles, las consecuencias ambientales serían inevitables. Esto quiere decir que la restricción al uso de los combustibles fósiles no es solamente por causa de su agotamiento sino también por los problemas ambientales derivados de su uso.

Frente a este panorama se han propuesto diferentes alternativas tecnológicas para sustituir el uso de combustibles fósiles entre las cuales se encuentra el incremento de fuentes de energía consideradas renovables y ambientalmente amigable como los combustibles de origen biomásico o biocombustibles entre los cuales se encuentra principalmente el etanol y biodiesel.

En 1912 Rudolf Diesel escribió lo siguiente “...el uso de los aceites vegetales en los motores puede ser hoy insignificante, pero con el correr del tiempo pueden ser tan importantes como el petróleo y el carbón” [12]. Casi un siglo después estas palabras adquieren validez.

1.1. LOS BIOCOMBUSTIBLES

El etanol surge como una alternativa de sustitución parcial de la gasolina en los motores de encendido provocado y el biodiesel del combustible diesel en los motores de encendido por compresión. Su uso se justifica en la disminución de los gases que contribuyen al calentamiento global tales como: CO_2 , CO y CH_4 [13] en un ciclo que funciona de la siguiente manera: El carbono y oxígeno acumulado en la biomasa durante el crecimiento de las plantas, es obtenido del CO_2 y H_2O absorbido durante la fotosíntesis aprovechando la radiación solar. Después del ciclo de vida productivo de los biocombustibles, los átomos de carbono son liberados en forma de CO_2 , CO , hidrocarburos y CH_4 . Como resultado se puede aumentar, disminuir o cerrar el ciclo, dependiendo de la velocidad de captura de las plantas [14].

El etanol puede ser producido de varias formas entre las cuales se encuentra la fermentación de azúcares y la hidrólisis de almidones y material celulósico. De esta forma, los materiales vegetales útiles para la producción de etanol se clasifican en tres grupos: [15]:

- Materiales con alto contenido de azúcares: caña de azúcar, remolacha
- Materiales con alto contenido de almidón: maíz, trigo cebada, yuca, papa
- Materiales lignocelulósicos: forestales principalmente.

De otro lado la forma más conocida de producción de biodiesel es mediante la reacción de transesterificación, donde un aceite se mezcla con un alcohol para formar biodiesel (monoalquil-esteres de cadena larga) y glicerina [16].

Entre los aceites más usados se encuentran: la colza y canola en Europa, soya en USA, y otros tipos como aceite de girasol, palma africana grasas animales y aceites usados de frituras [17].

En este trabajo se pretende realizar un análisis en base energética y exergética al uso de la caña de azúcar, y residuos de la planta del banano para la producción de etanol y el uso del fruto de la palma africana para la producción de biodiesel. Las notas esbozadas aquí son el resultado de varios proyectos de investigación desarrollados y financiados por el CNPq en Brasil y por Colciencias y el Dime en Colombia. Son el resumen organizado de varios trabajos presentados en diferentes congresos a saber:

- International Conference on Efficiency, Cost, Optimization Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, (ECOS) 2007, 2008, 2009 y 2010.
- International Congress of Mechanical Engineering (COBEM) 2007 y 2009.
- Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica (CIBIM) 2006.
- Congreso Internacional sobre Uso Racional y Eficiente de Energía (CIUREE) 2008.
- Brazilian Congress of Thermal Engineering and Sciences (ENCIT) 2008

Varios artículos publicados en diferentes revistas:

- Energy 2010
- International Journal of Thermodynamics 2009
- Revista de Ingeniería de la Universidad de Antioquia 2010

2. OBJETIVO

En este trabajo haciendo uso del análisis energético y exergético son evaluados tres procesos biotecnológicos necesarios en la producción de biocombustibles, buscando identificar las variables necesarias de optimización desde el punto de vista exergético a saber:

1. La transesterificación de aceite de palma para producir biodiesel.
2. La hidrólisis ácida de almidones obtenidos del banano.
3. La hidrólisis enzimática del material lignocelulósico obtenido de residuos de la planta de banano.
4. La fermentación de azúcares (sacarosa) obtenidos de la caña de azúcar para producir etanol.
5. La fermentación de azúcares (glucosa) obtenidos de la hidrólisis de material lignocelulósico y amiláceo.

Son realizados los balances de masa energía y exergía identificando y cuantificando los insumos usados entre ellos vapor, trabajo mecánico, productos, residuos líquidos y sólidos, emisiones gaseosas y exergía destruida. Además, son propuestas diferentes definiciones de eficiencia exergética buscando la optimización de las variables que participan en cada proceso.

3. CONSIDERACIONES CON RELACIÓN A LA EXERGÍA

La exergía es el concepto en el cual se fundamenta este trabajo. Su derivación surge de la combinación entre la primera y la segunda ley de la termodinámica; no está sujeta a las leyes de conservación excepto para procesos ideales, por lo tanto, puede ser destruida por causa de las irreversibilidades que suceden en los procesos reales [18].

La exergía es una herramienta útil en la determinación de la eficiencia de los procesos y equipos que permite conocer las causas, localización, magnitud de las ineficiencias y cuantificación de las pérdidas y residuos generados [19].

El balance de exergía es completado con las pérdidas de exergía que son contabilizadas como exergía destruida. Se realizan usando un método similar al de balance de energía y entropía y se aplica a los mismos sistemas. Las unidades en las cuales se expresa la exergía, son las mismas que la energía, pero el análisis exergético ofrece un punto de vista más realista y algunas veces dramáticamente diferente comparado con el análisis energético [20].

La exergía se define como la máxima cantidad de trabajo que un sistema puede producir cuando es llevado en forma reversible desde su estado termodinámico hasta alcanzar condiciones de equilibrio con un estado de referencia del cual se define la temperatura, presión y composición química. Dicho de otra forma la exergía es la mínima cantidad de trabajo útil requerido para llevar una cantidad de materia desde el equilibrio termodinámico con el ambiente hasta un estado termodinámico diferente [21, 22].

La exergía es una función tanto de las propiedades del sistema como del ambiente definido como ambiente de referencia (presión, temperatura y composición química) [19]. En este trabajo se considera como ambiente de referencia el estado termodinámico de las sustancias que existen en forma natural dentro de la atmósfera, los océanos y la capa terrestre a una presión de 1 atm y 298.15 K [22].

3.1. BALANCE DE EXERGIA APLICADO A UN VOLUMEN DE CONTROL

Todos los sistemas estudiados en este trabajo son modelados como volúmenes de control en estado estable. Por lo tanto, será hecha la deducción simplificada del balance general de exergía para estos sistemas.

Un sistema abierto que es llevado desde un estado termodinámico cualquiera hasta alcanzar el equilibrio con el medio es mostrado en la Fig. 3.1, sin considerar efectos nucleares, magnéticos, eléctricos o de tensión superficial.

La ecuación que surge de hacer un balance de energía para un flujo de masa que es llevado hasta las condiciones con el ambiente es representada por [23]:

$$\frac{d(U + KE + PE)_{vc}}{dt} = \dot{Q} - \left(\dot{W} - p_0 \frac{dV_{vc}}{dt} \right) + \sum_e \dot{m}_e \left(h + \frac{1}{2} V^2 + gz \right) - \sum_s \dot{m}_s (h_0) \quad (3-1)$$

Aplicando el balance de entropía al mismo volumen de control se obtiene la ecuación (3.2).

$$\frac{d(S)_{vc}}{t} = \sum_j \frac{\dot{Q}}{T_j} + \sum_e \dot{m}_e s_e - \sum_s \dot{m}_s s_0 + \dot{S}_{gen} \quad (3-2)$$

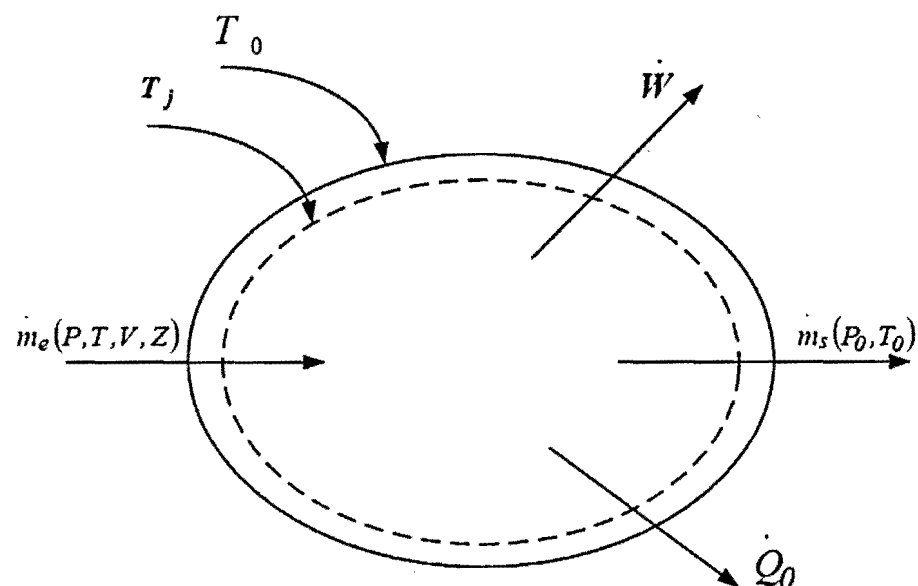


Figura 3-1 - Volumen de control para una masa llevada hasta condiciones de equilibrio con el medio ambiente.

Cuando el flujo de calor intercambiado entre el sistema y el medio ambiente (\dot{Q}_0) es factorizado y separado de las ecuaciones anteriores y la Ec. (3.2) es multiplicada por T_0 , surge la expresión general para realizar el balance de exergía a un volumen de control presentada en la Ec. (3.3). Por lo tanto, se puede afirmar que la expresión que caracteriza los balances de exergía es una combinación lineal entre las ecuaciones que surgen de la primera y segunda ley de la termodinámica.

$$\frac{d(U + KE + PE - T_0 S)_{vc}}{dt} = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j} \right) \dot{Q}_j - \left(\dot{W} - p_0 \frac{dV_{vc}}{dt} \right) + \sum m \left((h - h_0) - T_0 (s - s_0) + \frac{1}{2} V^2 + gZ \right) + T_0 \dot{S}_{gen} \quad (3-3)$$

Cada término de la ecuación anterior es resumido en la Ec. (3.4).

$$\frac{dB_{vc}}{dt} = \dot{B}^Q - \dot{B}^W + \sum \dot{m} b - \dot{B}_D \quad (3-4)$$

El término $\frac{dB_{vc}}{dt}$ corresponde a la expresión mostrada en la Ec. (3.5), que representa la variación temporal de la exergía dentro del volumen de control.

$$\frac{dB_{vc}}{dt} = \frac{d(U + KE + PE - T_0 S)}{dt} \quad (3-5)$$

El término \dot{B}^Q , representa el flujo de exergía asociado al flujo de calor debido a la diferencia de temperatura entre la frontera del sistema (T_j) con la temperatura del ambiente (T_0) mostrada en la Ec. (3.6).

$$\dot{B}^Q = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j} \right) \dot{Q}_j \quad (3-6)$$

En caso de no ser aprovechada esta diferencia de temperatura para producir trabajo útil, se contabiliza como exergía destruida.

El término \dot{B}^W representa el trabajo útil obtenido en el proceso, representado en la Ec. (3.7).

$$\dot{B}^W = \dot{W} - p_0 \frac{dV_{vc}}{dt} \quad (3-7)$$

El término b de la Ec. (3.4), representa la exergía específica asociada a los flujos de masa cuando son llevados hasta las condiciones de equilibrio termodinámico de P_0 e T_0 y composición del ambiente, mostrado en la Ec. (3.8).

$$b = (h - h_0) - T_0 (s - s_0) + \frac{1}{2} V^2 + gZ \quad (3-8)$$

El término b puede ser dividido en varias componentes mostrados en la Ec. (3.9).

$$b = b^F + b^K + b^P + b^{CH} \quad (3-9)$$

El término b^F corresponde a la exergía física del sistema, equivalente a la relación:

$$b^F = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (3-10)$$

La exergía física representa el trabajo útil obtenido cuando el sistema alcanza las condiciones de P_0 y T_0 del ambiente.

El término b^K corresponde a la energía cinética evaluada en la Ec. (3.11) y representa el trabajo que se puede producir cuando la masa es llevada hasta el reposo.

$$b^K = \frac{1}{2}V^2 \quad (3-11)$$

El término b^P representa la exergía potencial. Significa el trabajo que se puede obtener cuando la masa es llevada hasta el nivel de referencia del ambiente mostrado en la Ec. (3.12).

$$b^P = gZ \quad (3-12)$$

Tanto el término b^K como b^P son considerados numéricamente despreciables en comparación con los demás términos exergéticos en este trabajo.

El término b^{CH} expresa la exergía química cuando el sistema llega a obtener la composición química del ambiente produciendo trabajo en forma reversible, representado por la Ec. (3.13) [18]:

$$b^{CH} = -\Delta G + \left\{ \sum_P nb^{CH} - \sum_R nb^{CH} \right\} \quad (3-13)$$

La exergía química específica de los compuestos biomásicos se calcula con la Ec. (3.14) [18]:

$$b^{CH} = \beta PCI \quad (3-14)$$

Usando para calcular el poder calorífico inferior la Ec. (3.15). [24]

$$PCI = PCS - 0,0894 \times 2442,3H \quad (3.15)$$

Y para el poder calorífico superior la Ec. (3.16). [25]

$$PCS = 349,1C + 1178,3H + 100,5S - 103,4O - 15,1N - 21,1A \quad (3.16)$$

Cuando se presentan mezclas de sustancias la b^{CH} se calcula con la relación:

$$b^{CH} = \sum_i x_i b_i^{CH} + RT_0 \sum_i x_i \ln(\gamma_i x_i) \quad (3-15)$$

El término \dot{B}_D cuantifica la exergía destruida, la cual está relacionada con la entropía generada mediante el teorema de Gouy-Stodola, presentado en la Ec. (3.18).

$$\dot{B}_D = T_0 \dot{S}_{gen} \quad (3-16)$$

El concepto de exergía puede ser entendido fácilmente haciendo uso de la Fig. 3.2, en la cual, una masa a condiciones de P y T alcanza el equilibrio termodinámico con el ambiente en forma reversible. Haciendo uso de una maquina de Carnot, el sistema es llevado hasta la temperatura T_0 , produciendo trabajo útil o exergía térmica ($b^{\Delta T}$). A seguir, haciendo uso de una turbina adiabática reversible, la masa es llevada hasta alcanzar la presión P_0 , produciendo trabajo útil o exergía mecánica ($b^{\Delta P}$). La suma de estas dos componentes corresponde a la exergía física b^F . De este modo se alcanzan las condiciones de temperatura T_0 y presión P_0 del ambiente.

Finalmente, haciendo uso de una celda de equilibrio de Van't Hoff, la masa reacciona en forma reversible con los componentes del medio produciendo trabajo útil igual a $-\Delta G$. Los reactantes a la temperatura T_0 , son llevados desde la presión parcial del medio hasta la presión P_0 , haciendo uso de un compresor adiabático reversible y los productos son descargados a la atmósfera hasta alcanzar la presión parcial del medio haciendo uso de una turbina adiabática reversible. La suma de estos términos corresponde a la exergía química (b^{CH}).

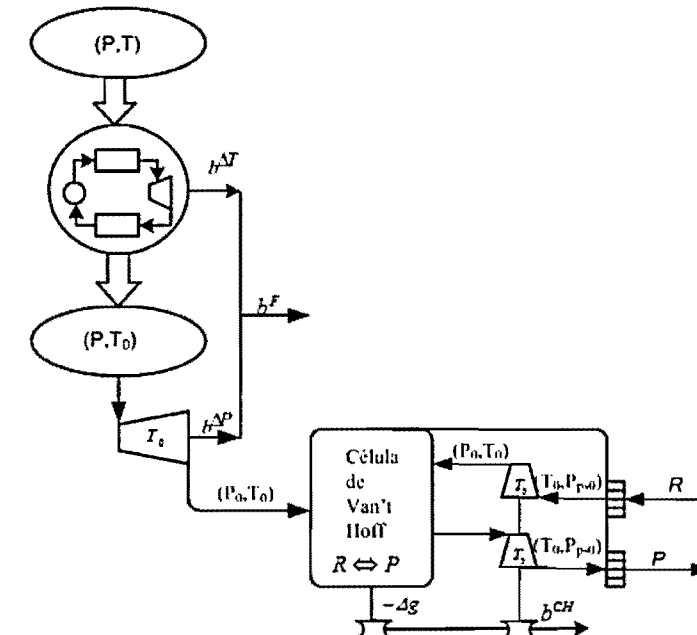


Figura 3-2 – Descripción de los componentes exergéticos de una mezcla.

Con las restricciones impuestas a los sistemas estudiados en este trabajo (estado estable, frontera fija, despreciando la energía cinética y potencial y tomando la frontera del sistema a T_0), la Ec. (3.19) será utilizada en este trabajo para realizar el balance de exergía.

$$\left(\sum_i \dot{m}_i (b^{CH} + b^F)_i \right)_e = \left(\sum_j \dot{m}_j (b^{CH} + b^F)_j \right)_s + \dot{W} + \dot{B}_D \quad (3-17)$$

La ecuación anterior es la base para modelar los procesos de hidrólisis, fermentación y transesterificación.

3.2. NOTAS ADICIONALES SOBRE EL CONCEPTO DE EXERGIA

La exergía no es una variable conservativa, puede aumentar o disminuir en los procesos de transformación de materia y energía, puede ser almacenada en las sustancias de la naturaleza, como sucede con los minerales y combustibles o puede ser destruida y no utilizada terminando como residuo y ocasionando problemas ambientales.

Cuando los procesos son analizados en términos exergéticos, como complemento al análisis energético, las ineficiencias y generación de residuos aparecen de manera contundente, permitiendo conocer donde debe ser optimizado el proceso.

La crisis energética se puede entender mejor desde el punto de vista exergético, por que la crisis es realmente sobre recursos energéticos de calidad que pueden ser usados para satisfacer las necesidades de la humanidad, en otras palabras la crisis es realmente exergética. [9].

La exergía establece una clara relación entre materia y energía, dando la misma unidad de medida en términos exergéticos. Un ejemplo de esta situación sucede en el refinamiento de los minerales. En este proceso son usadas diversas formas de exergía para aumentar la pureza del material que puede ser entendida como el aumento de la exergía química del mismo [26].

Los recursos energéticos deben ser medidos tanto por su cantidad como calidad. Como la exergía es la parte de la energía que puede ser convertida en trabajo, permite relacionar la energía con la calidad. Por ejemplo, la energía cinética, eléctrica, potencial pueden ser transformadas completamente en trabajo, de esta forma su contenido energético es exergía pura.

A diferencia el calor no puede ser convertido completamente en trabajo, por consiguiente su valor exergético es menor. Un ejemplo de esta situación es la energía radiante que en forma de calor abandona el planeta. A pesar de su gran cantidad, debido a la baja temperatura, su

contenido exergético es bajo. Una comparación entre energía y exergía se resume en la Tab. 3-1.

Tabla 3-1. Comparación entre la energía y la exergía [27, 28].

Energía	Exergía
Primera ley de la termodinámica.	Primera y segunda ley de la termodinámica.
Energía es movimiento o habilidad para producir movimiento.	Exergía es trabajo o movimiento ordenado con capacidad para producir trabajo.
Energía y materia son la misma cosa.	Exergía e información son la misma cosa.
Energía siempre se conserva: no puede ser producida o consumida.	Exergía es destruida en los procesos irreversibles y no puede ser conservada en procesos reales.
Energía es una medida de cantidad.	Exergía es una medida tanto de cantidad como de calidad.

Varios ejemplos se pueden usar para mostrar la diferencia entre el análisis energético y exergético.

Aunque en una válvula de expansión la entalpía se conserva, la exergía es destruida al paso del fluido. En términos energéticos el flujo a través de una válvula es 100% eficiente, pero en términos exergéticos es un fenómeno completamente irreversible de eficiencia 0% [18].

Un espacio cerrado puede ser calentado usando una resistencia eléctrica, en este caso todo el calor liberado de la transformación de energía eléctrica en calor queda en el espacio, siendo un proceso 100% eficiente en términos energéticos y dando la falsa idea que no puede ser optimizado. Realmente en el proceso se presenta una alta destrucción de exergía y puede ser optimizado usando para el calentamiento una bomba de calor que consume menor cantidad de energía eléctrica que la resistencia disminuyendo la destrucción de exergía.

Otro ejemplo que muestra la diferencia entre los resultados obtenidos del análisis energético y exergético sucede en la evaluación de una planta geotérmica. Aunque existe una gran cantidad de energía, debido a la baja diferencia de temperatura entre los flujos el contenido exergético es bajo. Es uno de los pocos procesos donde la eficiencia exergética es mayor que la energética. Si fuera hecho un único análisis podría llevar a conclusiones erróneas [20].

La exergía ofrece la posibilidad de medir cualquier recurso, sea energético o material en la misma unidad de medida, permitiendo cuantificar y comparar recursos como alimentos,

productos forestales minerales, combustibles y demás en la misma base de medida. Esta característica está siendo aprovechada desde los años setenta del siglo pasado en estudios económicos, llegando incluso a proponer la exergía de los recursos como un tercer factor de producción adicional al capital y trabajo [29-31].

Varios ecologistas como H. D. Odum y F. Soddy (ganador del premio nobel de química en 1922), o investigadores de la economía ecológica como R. Conzanza han sugerido que el valor económico de un producto o servicio debería estar relacionado con la exergía necesaria para su producción, llevando un concepto físico al campo económico y ecológico [32].

3.3. CRITÉRIOS DE EFICIENCIA EXERGÉTICA

Definir un criterio único de eficiencia exergética es difícil porque cada proceso cumple objetivos diferentes. De este modo, existen varios criterios para definir la eficiencia exergética.

La forma más simple de determinar un criterio de eficiencia exergética surge del balance de exergía considerando tres cantidades: la exergía de entrada (B_e), la exergía de salida (B_s) y la exergía destruida (B_D) como se hace en la Ec. (3.20):

$$B_e = B_s + B_D \quad (3-20)$$

De esta forma se define el criterio de eficiencia exergética simple de la siguiente forma:

$$\eta_B = \frac{B_s}{B_e} \quad (3-21)$$

Esta definición no proporciona un criterio adecuado de evaluación porque algunas corrientes de salida pueden ser consideradas como residuos sin tener efecto útil, necesitando en muchos casos ser tratados usando de exergía adicional para desactivar sus efectos nocivos al medio ambiente. De este modo fue modificada la definición de eficiencia exergética considerando solamente los flujos de exergía útiles como se muestra en la Ec. (3.22) [33, 34]:

$$\eta_B = \frac{B_s - B_R}{B_e} = \frac{B_P}{B_e} \quad (3-22)$$

Basado en esta definición se puede decir que tanto la exergía destruida como los flujos considerados como residuos representan las ineficiencias del sistema. Otro criterio es el criterio de eficiencia racional, que cuantifica la exergía útil con relación a la exergía usada de la siguiente forma [18].

$$\psi = \frac{B_{util}}{B_{usada}} = 1 - \frac{B_D}{B_{usada}} \quad (3-23)$$

Que debe ser considerado como efecto útil depende del proceso estudiado. En este trabajo, dado que en todos los procesos suceden reacciones químicas, como efecto útil será definido el producto obtenido.

4. BIOQUÍMICA BÁSICA DE LOS PROCESOS ESTUDIADOS

Los compuestos orgánicos usados como materia prima en los procesos estudiados en este trabajo son los hidratos de carbono tales como: material lignocelulósico, almidones, azúcares y ácidos grasos. El tipo de materia prima, define el proceso o la cadena de procesos necesarios para su transformación en biocombustibles líquidos. En este capítulo será hecho un corto resumen sobre las características químicas de estas materias primas.

4.1. LOS ALMIDONES

Los almidones están presentes especialmente en los cereales como el trigo y el maíz y en menor escala en otros vegetales como la yuca, la papa y algunas frutas como el banano [35]. Están constituidos por dos polisacáridos: la amilasa y la amilopectina. La amilasa es un polímero de cadena lineal constituido por entre 250 a 2500 unidades de maltosa que se repiten, unidas en los enlaces α -(1 \rightarrow 4), adquiriendo una formación helicoidal tridimensional, como se muestra en la Fig. 4.1

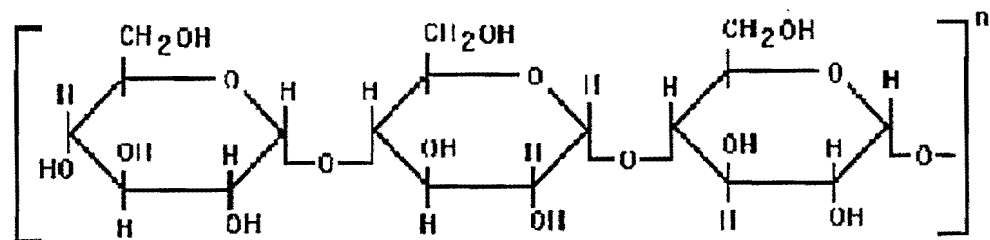


Figura 4-1- Molécula de amilasa [36].

La amilopectina es otro polímero compuesto de ramificaciones unidas a un eje central en los enlaces α -(1 \rightarrow 6), localizadas entre 15 a 25 unidades de glucosa, como se muestra en la Fig. 4.2.

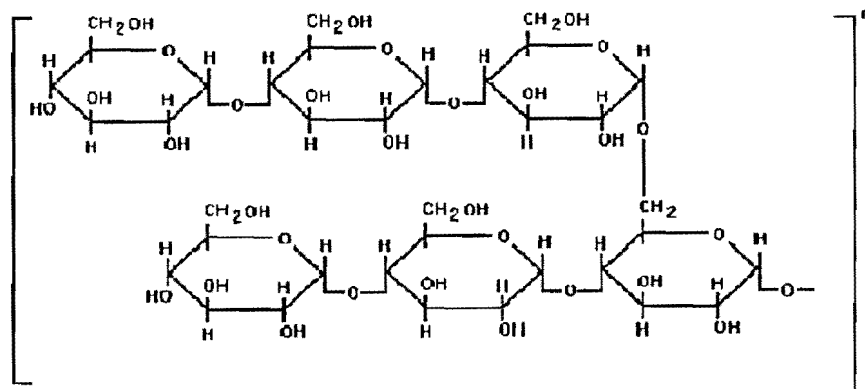


Figura 4-2- Molécula de la amilopectina [36].

El contenido tanto de amilasa como de amilopectina en un almidón, varían dependiendo del vegetal, pero, se encuentran entre 17 a 39% de amilasa, siendo lo restante amilopectina [37, 38].

Los dos polisacáridos tienen alto peso molecular, una estructura estable y están organizados en gránulos semi-cristalinos con la propiedad de ser insolubles en agua a bajas temperaturas. Sin embargo, en condiciones adecuadas de pH, tiempo y temperatura los gránulos se pueden romper en el proceso de hidrólisis [39, 40].

4.2. MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

Son carbohidratos compuestos de celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa es la biomolécula orgánica de mayor abundancia en la naturaleza caracterizada por ser rígida e insoluble en agua. Consiste de una cadena lineal compuesta solamente de moléculas de glucosa, como se muestra en la Fig. 4.3. Por lo tanto, se clasifica como un homo-poli-sacárido bajo la fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$ donde n simboliza el número de unidades, como valor mínimo 200.

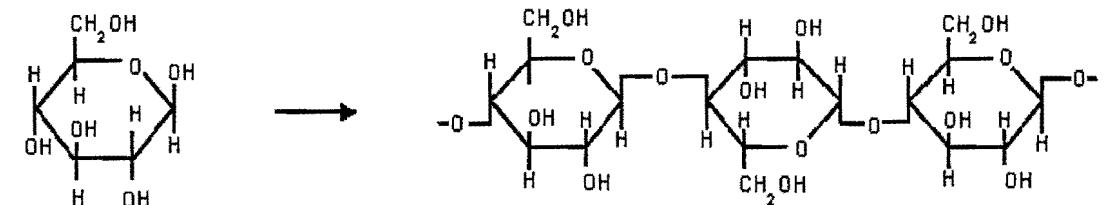


Figura 4-3 – Estructura química de la celulosa [41].

A diferencia de la celulosa, la hemicelulosa está formada por cadenas de varios monosacáridos como glucosa, fructosa y maltosa, por lo tanto, se clasifica como un hetero-poli-sacárido, que forma una cadena lineal ramificada.

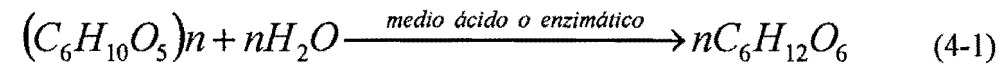
La lignina es un compuesto resultado de la acción de varios ácidos y alcoholes acoplados en forma heterogénea, tridimensional y compleja, difícil de caracterizar. Se encuentra entre las paredes celulares, dándole rigidez a materiales como la madera.

Igual a como sucede con los almidones, el contenido de estas moléculas básicas varía dependiendo del tipo de material, sin embargo sus cantidades se encuentran entre: 39,0% a 54,0% de celulosa, 14,0% a 37% de hemicelulosa, y de 11,0% a 30,0% de lignina [42].

4.3. HIDRÓLISIS DEL ALMIDÓN Y MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

La hidrólisis es un proceso bioquímico que permite la obtención de azúcares reductores (AR), a partir de almidón y lignocelulosa. Es un proceso necesario cuando se quiere obtener etanol a partir de estos materiales porque los microorganismos que realizan la fermentación, no tienen la capacidad de metabolizarlos directamente.

La reacción bioquímica que ocurre en la hidrólisis se muestra en la Ec. (4.1) [43].



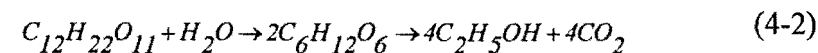
La hidrólisis se pueden realizar de dos formas: ácida (vía química) o enzimática (vía bioquímica) [44-46]. En la hidrólisis ácida, el ácido de mayor uso es el ácido sulfúrico (H_2SO_4), por su disponibilidad y bajo costo. Sin embargo se puede usar ácido clorhídrico (HCl) o nitroso (HNO_2). Normalmente, la hidrólisis es hecha a presión ambiente durante intervalos de tiempo que varían entre 15 a 600 minutos, calentando el material hasta $100^\circ C$, lográndose rendimientos en la conversión de almidón entre 60,0% a 90,0% [47-49].

La hidrólisis enzimática utiliza enzimas tales como α -amilosa, celulasas y celubiase, para convertir los carbohidratos en azúcares [39, 50]. En general la celulosa es convertida en glucosa, y la hemicelulosa en pentosa y hexosa [51, 52]. La hemicelulosa se puede convertir fácilmente en azúcares, pero la celulosa debido a su estabilidad química y protección de la lignina presenta mayores dificultades.

Para la adecuación del material se requiere de pre-tratamientos que tienen el inconveniente de requerir energía adicional, entendidos como aquellos procesos previos a la hidrólisis del material lignocelulósico, para permitir la actividad química de los ácidos o enzimas. Se clasifican en tres categorías: procesos físicos como la molienda y la extrusión, químicos y biológicos [53, 54].

4.4. FERMENTACIÓN DE LOS AZÚCARES

La fermentación es un proceso en el cual las levaduras modifican la ruta metabólica para convertir los azúcares en etanol en una reacción química irreversible que se muestra en la Ec. (4.2) [15].



La sacarosa en presencia de las enzimas absorbe una molécula de agua y la desdobra en azúcares reductores (glucosa y fructosa), para terminar convertida en etanol liberando CO_2 .

En términos máxicos 342 kg de sacarosa (1 mol) reaccionan con 18 kg de agua para formar 180 kg de glucosa y 180 kg de fructosa, que al final de la fermentación se convierten en 184 kg de etanol y 176 kg de CO_2 . Esto quiere decir que por 100 kg de sacarosa se forman 105,26 kg de azúcares reductores (AR), y para 100 kg de AR se producen 51,1 kg de etanol, siempre y cuando la reacción sea completa. Sin embargo, la eficiencia de la reacción solo alcanza el 91%, además de ser formados otros compuestos químicos como aldehídos y alcoholes pesados [55].

4.5. ÁCIDOS GRASOS

Un ácido graso (AG) es una molécula del grupo químico de los lípidos, formado por una larga cadena lineal de hidrocarburos, con número par de átomos de carbono que termina en un grupo carboxilo ($-COOH$) y empieza con un grupo CH_3 . Cada átomo de carbono está unido al siguiente por medio de enlaces covalentes simples o dobles. Otras uniones son formadas por átomos de hidrógeno y carbono, como se muestra en la Fig. 4.4.

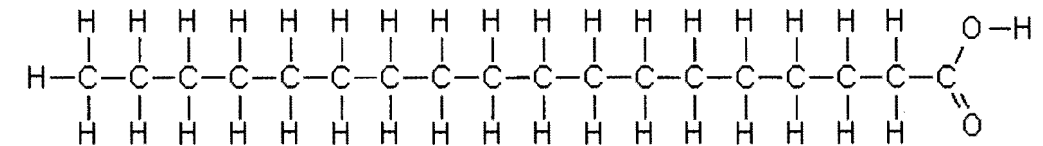


Figura 4-4 - Molécula de un ácido graso saturado (esteárico) [56].

Los AG se clasifican en tres grupos:

- AG saturados: aquellos cuyos enlaces entre los átomos de carbono son simples. A temperatura ambiente, se encuentran en estado sólido (excepto los de cadena corta).
- AG insaturados: aquellos cuyos enlaces entre los átomos de carbono son dobles. Se encuentran en estado líquido a la temperatura ambiente.
- AG poli-insaturados: presentan varios enlaces dobles entre los átomos de carbono.

La fórmula química básica de una molécula de AG saturada se representa como $CH_3-(CH_2)_n-COOH$, o en forma genérica como $R-COOH$, donde R es la cadena de hidrocarburos que identifica un ácido en particular.

Los triglicéridos (TG) son la forma como se presentan los AG en la mayoría de los aceites de origen vegetal o animal en estado líquido. Están constituidos por una molécula de glicerina donde en el grupo (-OH) de la glicerina está unido a un grupo carboxilo (-COOH) de tres AG que pueden ser iguales o diferentes, como se muestra en la Fig. 4.5.

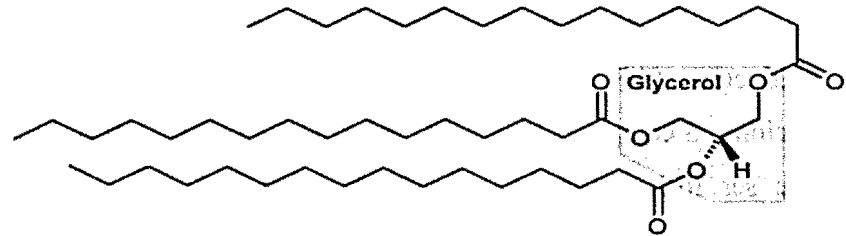


Figura 4-5 - Tri-palmitina, formada por tres moléculas de ácido palmítico y un glicerol [57].

“Una molécula de TG está representada por la fórmula química “CH₂COOR-CHCOOR'-CH₂-COOR”, en la cual R, R', e R” son las cadenas de AG que pueden ser diferentes entre sí y varían entre 16 e 22 átomos de carbono.

4.6. MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

Los métodos de producción de biodiesel fueron desarrollados en la década de los años 40 del siglo pasado, especialmente por las compañías E.I. DuPont y Colgate-Palmolive-Peet. Pero, solo a partir del inicio de la década de los años 70 se reanuda su estudio por la crisis originada por los precios del petróleo [58].

Los métodos se clasifican en dos categorías, convencionales y no convencionales, de acuerdo con la naturaleza química del biodiesel obtenido. Entre los métodos convencionales están la transesterificación y la esterificación, y entre los no convencionales: la pirólisis, los métodos biotecnológicos y las micro-emulsiones [59].

La transesterificación es una reacción reversible que se presenta entre un aceite o grasa y un alcohol, en un medio ácido o básico, para producir ésteres alquílicos de ácidos grasos (biodiesel) y glicerina, como se muestra en la Fig. 4.6. La reacción también recibe el nombre de alcoholisis y dependiendo del alcohol utilizado se denomina metanolisis, etanolisis, etc. [60].

Varias combinaciones entre el tipo de alcohol y catalizador han sido estudiadas, usando diferentes variables termodinámicas, por ejemplo: CH₃OH y HCL, CH₃OH y H₂SO₄, CH₃OH y NaOH, CH₃OH y KOH. Además, se está estudiando el uso de CH₃OH y C₂H₅OH a condiciones termodinámicas súper críticas [61].

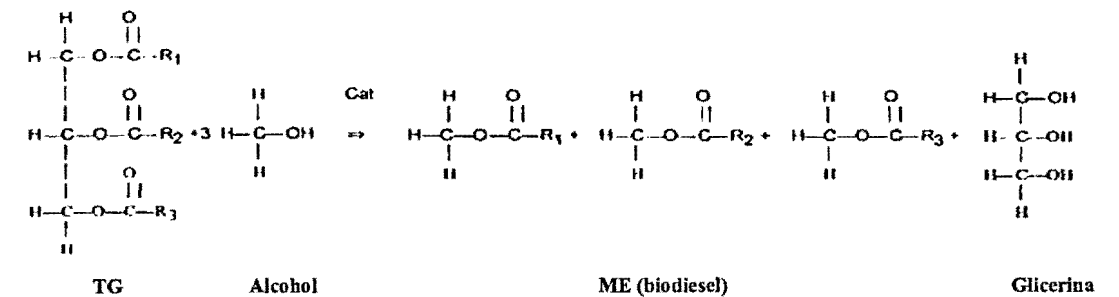


Figura 4-6 - Reacción de transesterificación de un TG [62].

Para realizar la reacción de transesterificación de una TG, se requieren tres moléculas de alcohol para formar tres moléculas de alquilesteres (biodiesel) y una de glicerina [63].

La reacción de esterificación de Fisher, conocida simplemente como esterificación, es la reacción entre un ácido graso libre (AGL) y un alcohol, en un medio ácido, para formar una molécula de éster y otra de agua, como muestra la Fig. 4.7.

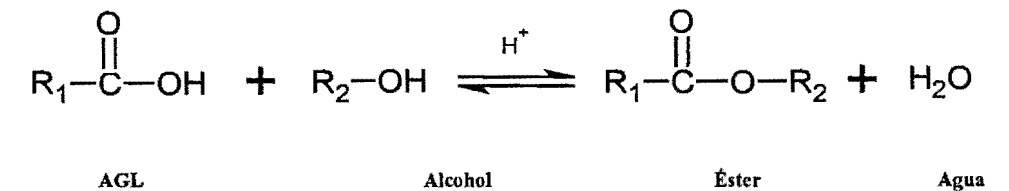


Figura 4-7. Reacción de esterificación de Fischer [62].

La esterificación es usada como un proceso inicial a la transesterificación cuando los aceites vegetales contienen AGL en baja proporción para convertirlos en ésteres.

Dos reacciones secundarias indeseables se presentan en la reacción de transesterificación cuando el aceite tiene AGL: la neutralización de los AGL y la hidrólisis o saponificación. Las dos reacciones disminuyen la eficiencia de conversión, consumen el catalizador usado y se requiere de alcohol en exceso aumentando los costos de los procesos [64].

En la reacción de neutralización usando un catalizador básico, los AG reaccionan con el catalizador para formar jabón y agua. En la saponificación ocurre algo parecido, los TG reaccionan con el catalizador cuando hay presente agua para formar jabón y glicerina como se muestra en la Fig. 4.8. En términos prácticos esto quiere decir que el aceite debe estar libre de AG y de agua para evitar reacciones indeseadas.

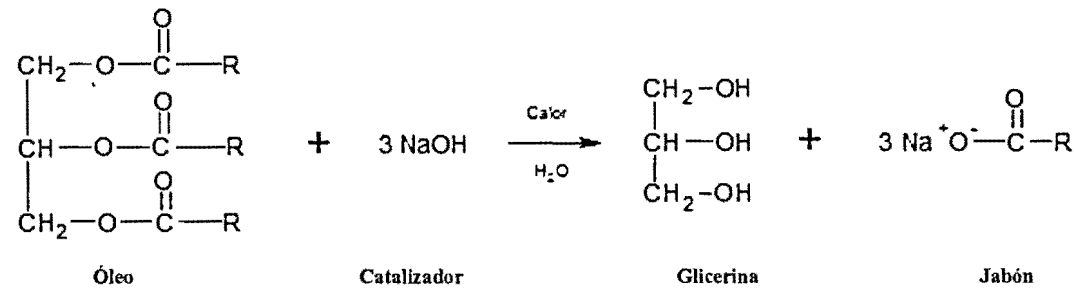


Figura 4-8 - Reacción de saponificación [56].

Entre las principales variables que afectan la eficiencia de la reacción están [65]:

- La temperatura de la mezcla;
- La relación molar entre el aceite y el alcohol;
- El grado de agitación del reactor;
- El tipo de concentración del catalizador;
- La pureza del aceite.

Las investigaciones con relación a las condiciones óptimas de la reacción de transesterificación usando un catalizador básico y metanol, indican que la temperatura debe estar cerca de la temperatura de ebullición del alcohol (60°C para el etanol), una relación aceite-metanol de 6:1 durante 1 hora, o durante 4 h a 32 °C [59].

Para el aceite de palma africana usando NaOH como catalizador, la concentración debe estar entre 0,1 y 0,2% con relación a la masa de aceite utilizado [56]. El catalizador ácido tiene la ventaja de ser insensible a la presencia de los AGL. Por lo tanto, no se corre el riesgo de la saponificación pero el tiempo de la reacción y la relación molar aceite-alcohol es mayor.

La agitación es otro aspecto importante. Al principio de la reacción los TG y el alcohol no se mezclan, se separan en dos fases necesitando de agitación, pero tiempo después los metil-ésteres formados sirven como solvente haciendo la agitación innecesaria [66, 67].

5. DESCRIPCIÓN DE LOS BIOPROCESOS

La biomasa usada determina el tipo de bioproceso a estudiar, como ya fue dicho se usa la hidrólisis para el material amiláceo y lignocelulósico, la fermentación para los azúcares y la transesterificación para los lípidos.

5.1. HIDRÓLISIS DEL ALMIDÓN Y MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

El banano es una planta que crece en regiones tropicales entre los 0 y 15° de latitud norte y sur y hasta los 300 msnm. En Colombia son cultivadas 42.000 Ha de banano tipo *Cavendish*, del cual el 10% no pasa controles de calidad, siendo esta una materia prima que junto con la biomasa residual es ideal para ser usada en la producción de etanol, eliminando de esta manera los problemas ambientales ocasionados por la mala disposición actual de estos residuos [68]. La caracterización química de la biomasa usada se muestra en la Tabla 5.1.

5.2. DESCRIPCIÓN DE LAS ETAPAS DE LOS PROCESOS PRODUCTIVOS

Serán estudiadas tres posibles rutas de hidrólisis para producir glucosa como función del tipo de biomasa usada:

- Hidrólisis ácida del banano para aprovechar el almidón de la cáscara y del fruto.
- Hidrólisis ácida de la pulpa de la fruta.
- Hidrólisis enzimática del material lignocelulósico (soporte).

Tabla 5-1 Caracterización química, PCS, PCI y C a 298 K, de la biomasa del banano [69, 70].

Materia prima	Pulpa	Banana	Cáscara	Soporte
Composición (w/w)				
Humedad ±1,1%	74,6	79,0	89,1	93,6
Biomasa seca ±1,1%	25,4	21,0	10,9	6,4
*Celulosa ±0,6%	-	4,0	13,2	32,1
*Hemicelulosa ±2,2%	-	4,4	14,8	8,8
*Almidón ±1,1%	80,2	71,9	39,9	1,13
*Lignina ±0,6%		4,2	14,0	19,0
*Azúcares ±0,6%	4,3	3,0	-	-
Composición elemental (%)				
C ±0,6%	40,5	41,0	41,6	39,9
H ±0,6%	6,9	6,6	6,0	5,8
O ±0,6%	49,2	47,4	43,0	42,8
Ceniza ±0,6%	3,4	5,3	9,4	11,5
C _p (kJ/kg-K) ±0,9%	1,67	1,75	1,93	2,61
PCS (kJ/kg)	17.182	17.189	17.146	16.338
PCI (kJ/kg)	15.675	15.748	15.836	15.071

* Porcentaje en base seca.

El poder calorífico superior (PCS) fue hecho usando la Ec. 5.1, y el poder calorífico inferior (PCI) con base en la Ec. 5.2 [25].

$$PCS = 349.1C + 1178.3H + 100.5S - 103.4O - 15.1N - 21.1A \quad (5-1)$$

$$PCI = PCS - 0,0894 \times 2442,3H \quad (5-2)$$

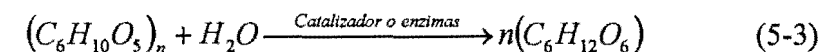
Varias consideraciones se pueden hacer con base en la Tabla 5.1.

- La alta humedad de la biomasa.
- El mayor contenido de almidón (80,2%) y de azúcares (4,3%) se presenta en la pulpa siendo el material ideal para la hidrólisis ácida.
- El mayor contenido de material celulósico se encuentra en el soporte (40,9% en total).

Los procesos aquí estudiados involucran la hidrólisis del material y fermentación para obtener etanol como producto final, donde la configuración de los procesos coincide con otros trabajos realizados en el área [71].

5.3. DESCRIPCIÓN DE LOS PASOS PARA REALIZAR LA HIDRÓLISIS.

El material es molido y picado como preparación para la hidrólisis. Durante la hidrólisis se quiebran las cadenas de carbohidratos utilizando ácidos inorgánicos o enzimas orgánicas de acuerdo a la relación:



Después de la hidrólisis ácida del almidón la mezcla se neutraliza adicionando NaOH, del procesos quedan residuos que son filtrados, el jarabe obtenido puede ser purificado para ser comercializado como glucosa y pasar a fermentación para obtener etanol como producto final.

Una configuración de los procesos realizados en la hidrólisis se muestra en la Fig. 5.1 desde la recepción del material hasta la obtención del jarabe azucarado. La fruta se pica y muele, o en caso de solo hidrolizar la pulpa se descascara. Paso siguiente el material se muele y se adiciona agua hasta adquirir una consistencia adecuada para la hidrólisis, esta variable es crítica por el consumo de trabajo mecánico y calor requerido.

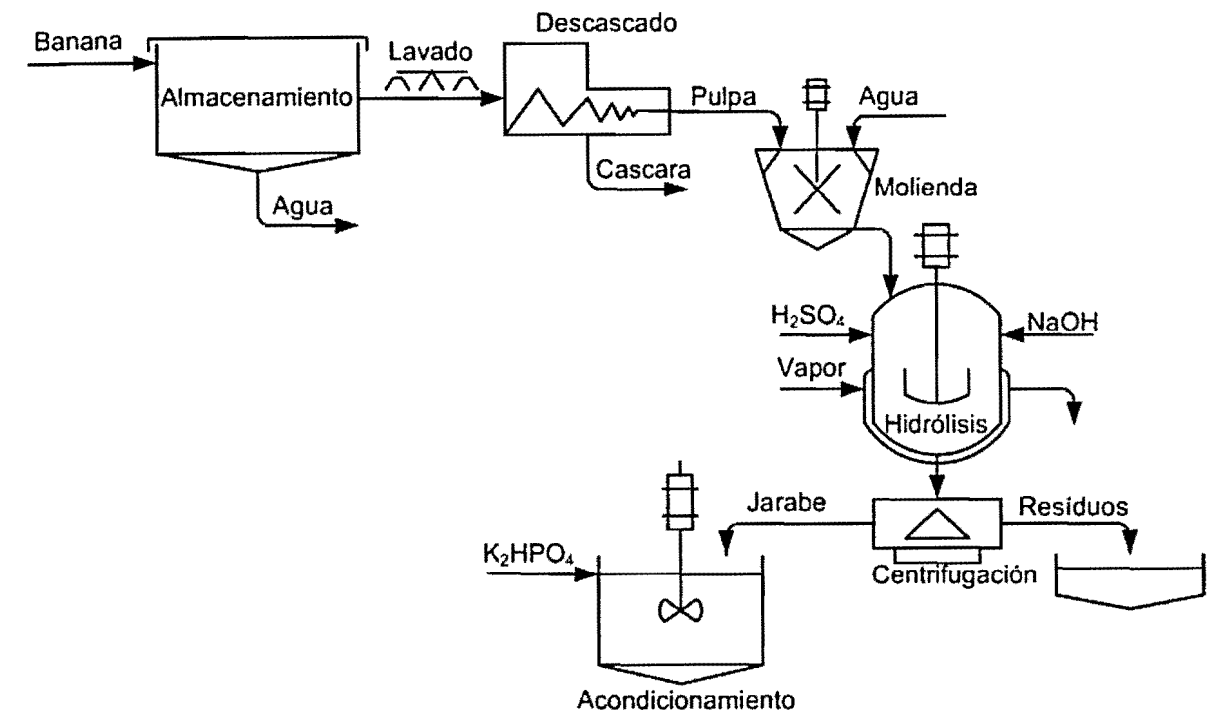


Figura 5-1 - Planta de hidrólisis ácida de el almidón.

La hidrólisis ácida requiere de H_2SO_4 diluido, de calentamiento y agitación según valores de las variables dadas posteriormente. El jarabe se neutraliza adicionando NaOH que reacciona y forma Na_2SO_4 . Después la mezcla se filtra por centrifugación separando el jarabe de los residuos perdiéndose hasta el 5% de glucosa formada. El jarabe luego se acondiciona adicionando proteínas y minerales como como K_2HPO_4 para la fermentación.

De otro lado el material lignocelulósico se usa en la hidrólisis enzimática como se muestra en la Fig. 5.2. Este proceso requiere de la deslignificación adicional para poder hidrolizar el material cuyos valores de las variables del proceso se darán posteriormente. Después de la deslignificación se adiciona H_2SO_4 y la enzima. Igual a la hidrólisis ácida, el material es centrifugado y acondicionado.

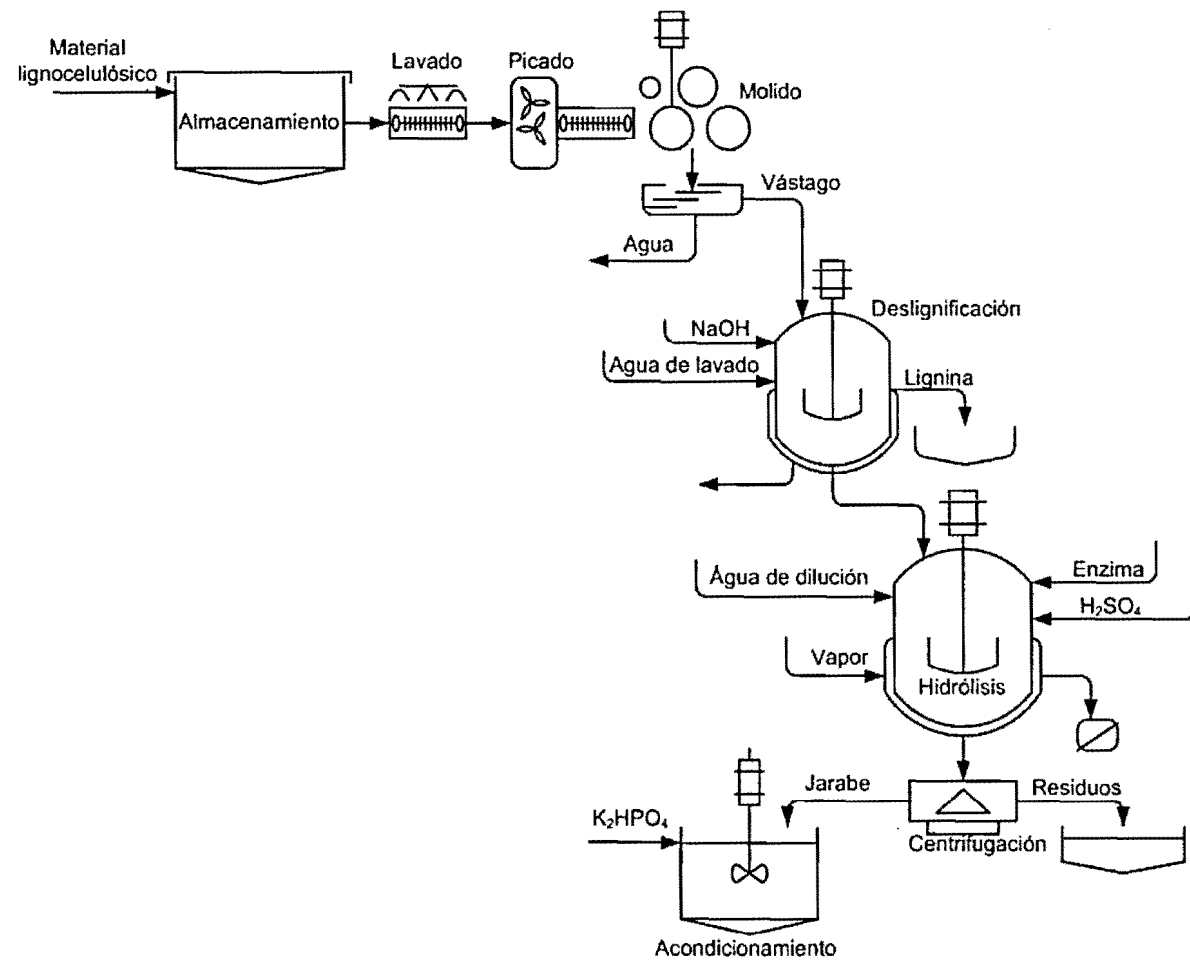


Figura 5-2- Planta de hidrólisis enzimática del material lignocelulósico.

5.4. DESCRIPCIÓN DE LOS PASOS PARA REALIZAR LA FERMENTACIÓN

La fermentación está dividida en dos partes: crecimiento de la levadura y fermentación del jarabe, como se muestra en la Fig. 5.3. El crecimiento de la levadura requiere del suministro inicial de jarabe y de oxigenación constante para mantener las condiciones aeróbicas que permitan el crecimiento de la levadura, además de agitación y refrigeración para mantener el reactor a 33°C.

En la fermentación es usada la enzima *Zymomonas mobilis*, que puede asimilar la pentosa y hexosa producida en la hidrólisis, convirtiendo los azúcares en etanol con base en la relación:

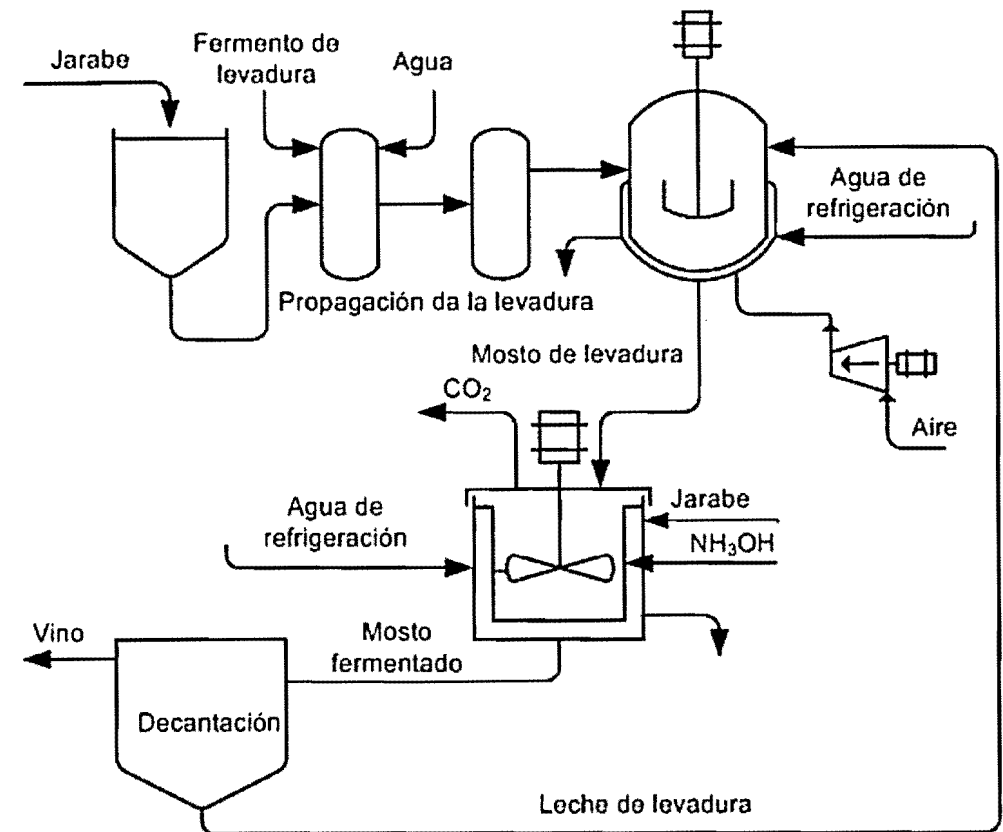
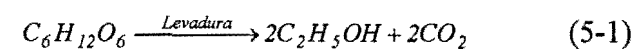


Figura 5-3 - Planta de fermentación del jarabe de glucosa.

La fermentación del jarabe se hace a condiciones anaeróbicas con agitación permanente y temperatura entre 32 y 35 °C. Después de la fermentación la mezcla es decantada separando el vino para la destilación de la leche de levadura que retorna al proceso. Un resumen de los datos de las principales variables involucradas tanto en la hidrólisis como en la fermentación se presenta en la Tabla 5.2.

Tabla 5-2- Datos de las principales variables del proceso [47, 69, 72].

Variable	Proceso			
	Hidrólisis ácida	Hidrólisis enzimática	Designificación	Fermentación
Agente	H ₂ SO ₄ (1,5%)	Enzima celulásea	NaOH (90%)	<i>Zymomonas mobilis</i>
T (°C)	90-95	48-52	Ambiente	28-33
pH	1,0-1,1	4,0-4,1	11,0-11,1	4,1
P (bar)	1,0	1,0	1,0	1,0
t (h)	10,0	6,0	0,5	-
η (%)	94-96	54-56	89-91	89-91

El pH tan bajo requerido en la hidrólisis ácida hace que se incremente el consumo de H_2SO_4 . Adicionalmente, el largo tiempo de reacción (10 horas) conlleva un alto consumo de trabajo mecánico.

La eficiencia en la conversión del almidón en glucosa se encuentra dentro del rango obtenido por otros investigadores [73]. Para la hidrólisis enzimática del material lignocelulósico, los resultados todavía son inferiores a otros resultados publicados (65%) [74].

5.5. FERMENTACIÓN DE LA SACAROSA OBTENIDA DE LA CAÑA DE AZÚCAR.

En Colombia fue usada únicamente para la producción de azúcar hasta la expedición de la ley 693 del 2.001 que incentiva la producción de los biocombustibles. De esta forma algunas plantas de producción de azúcar fueron adaptadas para la producción combinada de azúcar y etanol, que es obtenido de un subproducto que sale del proceso de concentración de la sacarosa conocido como miel B.

La caña de azúcar se cultiva en un área hasta los 35° de latitud norte y sur del ecuador. Es de las pocas plantas que almacenan sus carbohidratos en forma de sacarosa en lugar de almidón o celulosa. Presenta una eficiencia del 4.8% de conversión del CO_2 y H_2O en biomasa aprovechando la radiación solar y una alta productividad en el campo. Es común encontrar rendimientos de 120.000 t/año y 60.000 t/año de biomasa residual (puntas y hojas). Los datos técnicos para la realización de esta parte del trabajo fueron suministrados por la empresa Azúcar Manuelita S.A [75] y corroborados en la literatura especializada sobre el tema [15, 24, 76].

La producción de etanol a partir de la miel B, residuo de la centrifugación de la sacarosa de la caña de azúcar sigue los mismos pasos descritos para la fermentación de la glucosa obtenida de la hidrólisis del almidón y celulosa como se puede observar en la Fig. 5.4. La miel B que tiene un Brix cercano a 97° es diluido con el agua extraída en la concentración de la sacarosa hasta obtener un Brix cerca de 14° con el objetivo de obtener la concentración de azúcares adecuada para que sobreviva de la enzima usada en la fermentación, el pH adecuado de 4 se consigue agregándole H_2SO_4 y también son agregados nutrientes (K_2HPO_4 y $(NH_4)_2SO_4$).

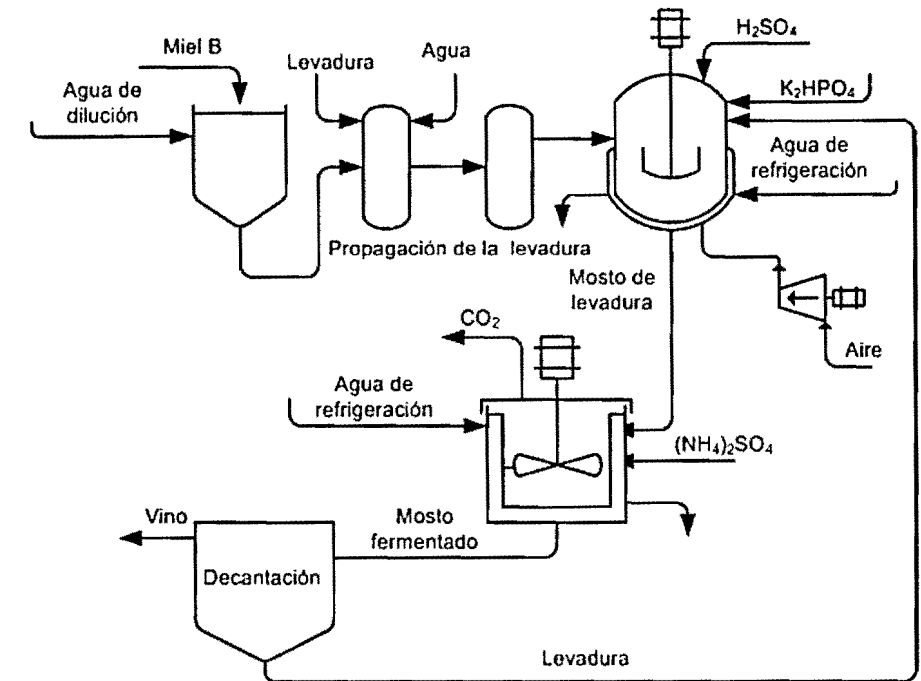


Figura 5-4 Planta de fermentación de la miel B de la caña de azúcar.

5.6. PROCESO DE PRODUCCIÓN DEL BIODIESEL USANDO ACEITE DE PALMA

La palma africana crece en regiones por encima de los 500 msnm, en regiones tropicales dentro de la franja de los 5° de latitud norte y sur, y temperaturas entre los $25-33^{\circ}C$ [77]. Estas condiciones climáticas hacen de Colombia un país ideal para su producción. De esta manera existen en la actualidad 46.870 ha cultivadas con la proyección de tener 187.484 ha en el año 2.020, con el objetivo doble de la producción tanto de aceite como de biodiesel [78].

La cadena general de uso del aceite de palma africana comprende desde el cultivo, pasando por la extracción del aceite y la producción de biodiesel, cuya forma más aceptada de transformación es mediante el proceso de transesterificación, analizado en esta sección. Como modelo de estudio se toma la planta piloto de producción de biodiesel de la Facultad de Minas de la Universidad Nacional De Colombia. El aceite extraído del mesocarpio del fruto de la palmera pasa por los siguientes pasos de transformación.

5.6.1 Mezcla del catalizador con el alcohol

El alcohol, en este caso el metanol se mezcla con el catalizador, en este caso NaOH. En la combinación de estas dos sustancias ocurre una reacción exotérmica ($CH_3-OH + NaOH \rightarrow CH_3ONa + H_2O$), que lleva a la formación de agua que por su cantidad no afecta la reacción de transesterificación. Si el aceite es refinado, libre de los indeseables ácidos grasos libres (AGL)

se requiere una relación molar de 6:1 entre el metanol y el aceite. Pero con la presencia de AG en fracciones entre el 2% y 5 % en peso se requiere de una cantidad extra de etanol que puede llegar a tener una relación de 12:1. Además, se requiere de cantidades adicionales del catalizador por la reacción de saponificación formando jabón ($\text{AGL} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Jabón} + \text{H}_2\text{O}$).

5.6.2 Transesterificación

Es el segundo paso del proceso de obtención de biodiesel. Al terminar la reacción el contenido del reactor se separa en dos fases por decantación aprovechando la diferencia de densidades, una rica en metil-ésteres (ME) o biodiesel y la otra rica en glicerina (G) ($\text{TG} + 3\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{NaOH}} 3\text{ME} + \text{G}$).

La planta de producción de biodiesel se puede observar en la Fig. 5.5. Tanto del reactor para la mezcla del metanol con el catalizador y el reactor para la transesterificación requieren de agitación a 45 rpm. La reacción de transesterificación requiere una temperatura de 60 °C durante 1 hora, por este motivo requiere de vapor que es suministrado a 2,6 bar.

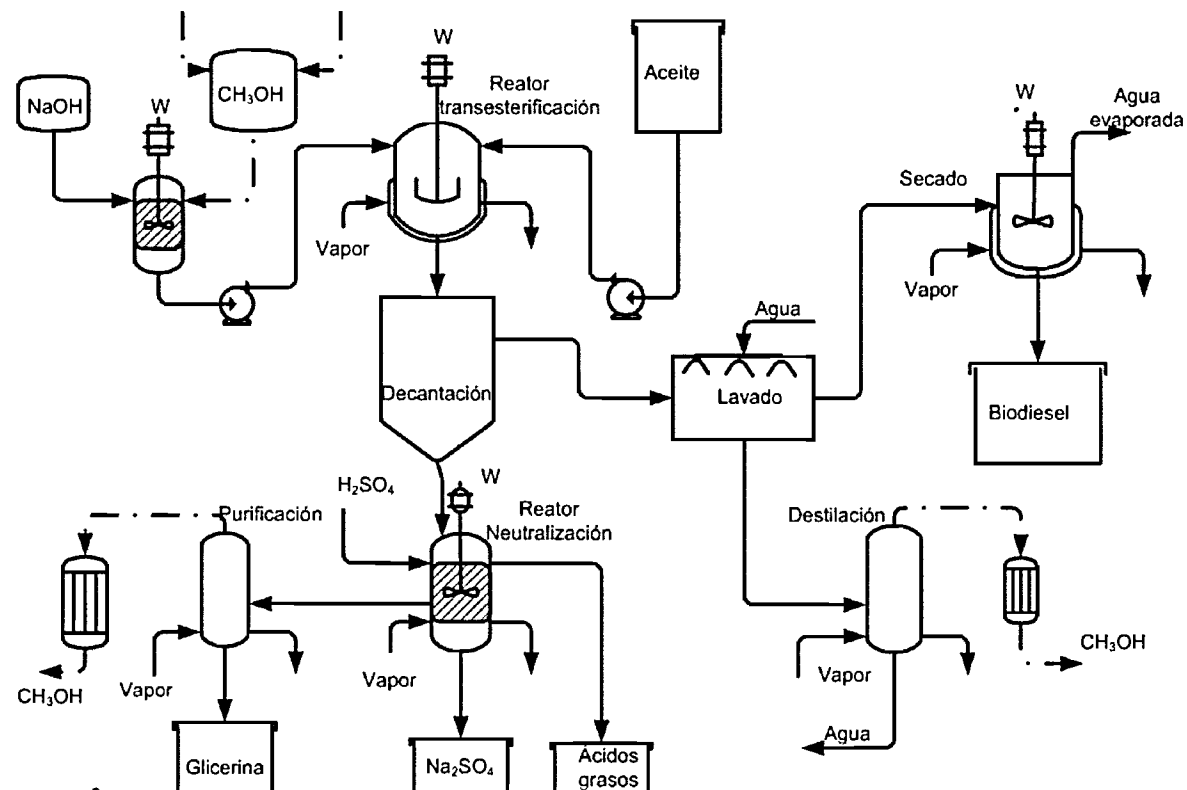


Figura 5-5 - Planta de producción de biodiesel.

5.6.3 Purificación del biodiesel

Después de la reacción, la fase rica en ME se separa por decantación y se lava con agua por medio de aspersores aprovechando la afinidad química de las sustancias. Luego se seca al vacío con el objetivo de remover cualquier exceso de agua y posteriormente es almacenado. El agua del lavado pasa por un proceso de purificación para recuperar el metanol en exceso.

5.6.4 Purificación de la glicerina

La fase rica en glicerina se neutraliza con la adición de H_2SO_4 diluido para dividir el jabón formado ($\text{Jabón} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{AGL} + \text{Na}_2\text{SO}_4$). De este proceso resultan tres subproductos: glicerina, los AGL y Na_2SO_4 . La neutralización de la glicerina requiere del calentamiento a 50°C durante ½ hora de agitación moderada a 20 rpm. Todo el metanol recuperado puede ser reutilizado en el proceso, la glicerina puede ser comercializada en la industria química o en último caso podría ser usada como combustible. Los AGL pueden ser comercializados en la industria alimenticia, o ser usados para producir biodiesel mediante la reacción de esterificación de Fisher.

6. BALANCE MÁSIICO ENERGÉTICO Y EXERGÉTICO

En este capítulo serán realizados los balances de masa energía y exergía al proceso de hidrólisis acida usando almidones obtenidos de la fruta del banano, de hidrólisis enzimática al material lignocelulósico obtenido de los residuos vegetales del racimo del banano, la fermentación de los azúcares obtenidos de la caña de azúcar y de los azúcares obtenidos de los procesos de hidrólisis y por último la transesterificación del aceite vegetal de la palma africana. Los programas de cálculo fueron realizados haciendo uso del software EES "Engineering Equation Solver", [89].

6.1. ANÁLISIS EXERGÉTICO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ETANOL USANDO LA BIOMASA DEL BANANO

El balance de masa unido al consumo de vapor y trabajo mecánico, resultado del balance de energía a la hidrólisis de la pulpa banano y vástago se presenta en la Tab. 6.1.

Tabla 6-1 Balance de masa usando la biomasa del banano (kg/t-biomasa) [79, 80].

	Pulpa	Banano	Vástago
Entradas			
Biomasa seca	260	210,5	64
H ₂ O	740	789,5	936
H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	12,5	30,7
	H ₂ O	517,3	66,8
NaOH	NaOH	5,1	12,5
	H ₂ O	0,1	0,3
Enzima	-	-	0,8
K ₂ HPO ₄	3,0	2,1	0,2
Anti-espumante	0,7	1,2	0,1
Vapor (@ 2,6 bar)	457,5	324,7	36,1
W (kJ)	140.043	103.357	35.930
Salidas			
Etanol (99,8%w/w)	77,8	56,2	6,1
Subproductos	1,9	1,2	0,4
Residuos hidrólisis	Biomasa	62,4	69,5
	Glucosa	9,9	7,1
	Na ₂ SO ₄	18,1	44,4
	H ₂ O	126,2	86,8
Lignina	-	-	11,0
H ₂ O extraída	-	-	904,0
Viñaza	H ₂ O	1031	769,5
	Sólidos	30	23,11
CO ₂ (fermentación)	78,7	56,7	6,1
Condensados	457,5	324,7	36,1

Con relación a los resultados presentados en la Tabla 6.1 se pueden hacer varias consideraciones:

- Utilizando la pulpa, fruta y vástago son producidos 299,6, 267,0 y 95,3 kg etanol/t-biomasa seca, mostrando que es más atractivo el uso del almidón que de material lignocelulósico.
- El consumo másico de insumos (H₂SO₄, NaOH, K₂HPO₄) es de 26,4%, 80,6% e 63,9% kg/kg-etanol para la pulpa, fruta y vástago respectivamente. Esto quiere decir que para procesar la fruta se requiere de 0,81 kg insumos/kg etanol, una relación muy alta que prácticamente hace inviable el proceso en términos económicos, necesitando de mayor trabajo de laboratorio.
- En los residuos se pierde mucha glucosa, requiriendo mejores técnicas de purificación.
- El consumo de trabajo mecánico es de 38,9, 28,7 y 10,0 kWh/t-biomasa para la pulpa, fruta y vástago respectivamente, reflejando que se presenta mayor consumo en el procesamiento del almidón por los largos tiempos de reacción (10 horas).

6.2. ANÁLISIS EXERGÉTICO DE LA HIDRÓLISIS

El balance de exergía tomando la planta desde la entrada de materia prima hasta la producción de jarabe como sistema se hace usando la Ec. (6.1).

$$B_{Bio} + B_{In} + B_V + B_W = B_J + B_R + B_C + B_D \quad (6-1)$$

Los términos de la Ec. (6.1) tienen el siguiente significado:

- Como exergía de la biomasa (B_{Bio}) se considera: la pulpa, fruta y vástago, en el estado en que llega a la planta de procesamiento;
- La exergía de los insumos (B_{In}) considera: H₂SO₄, NaOH, agua e K₂HPO₄;
- Como exergía de los residuos (B_R): Na₂SO₄, biomasa residual, agua y glucosa perdida, en el caso de la hidrólisis de el vástago también se considera la lignina;
- La exergía del jarabe (B_J) considera una mezcla de agua y glucosa.

Los resultados del balance usando la fruta se muestran en la Tabla 6.2.

Tabla 6-2. Balance exergético de la hidrólisis ácida de la fruta del banano (kJ/t-banana) [81].

Entradas		Salidas	
B_{Bio}	4,093x10 ⁶	B_J	2,208x10 ⁶
B_{In}	77.859	B_R	1,460x10 ⁶
B_V	68.633	B_C	6.855
B_W	59.503	B_D	624.798

La exergía del término B_{Bio} considera la fruta como una mezcla de agua y biomasa usando la Ec. (3.14). El cálculo de la exergía química específica de la biomasa fue realizado usando las Ec. (3.15) a Ec. (3.17) usando la composición química de la Tab. 5.1. La exergía química específica de los insumos se encuentra en la literatura [22]. La exergía química específica del término B_X fue calculada usando la Ec. (3.14). La exergía química específica de termo B_R , fue calculada como una mezcla de las cuatro sustancias en su composición, usando la Ec. (3.14). El balance usando la pulpa de la fruta se presenta en la Tabla 6.3.

Tabla 6-3. Balance exergético de la hidrólisis de la pulpa de la fruta banano (kJ/t-pulpa) [81].

Entradas		Salidas	
B_{Bio}	$5,161 \times 10^6$	B_J	$3,094 \times 10^6$
B_{In}	56.209	B_R	$1,397 \times 10^6$
B_V	102.592	B_C	10.780
B_W	78.102	B_D	895.636

Igualmente, en la Tabla 6.4 se presenta el balance exergético del material lignocelulósico.

Tabla 6-4. Balance exergético de la hidrólisis enzimática del vástago (kJ/t-pedúnculo).

Entradas		Salidas	
B_{Bio}	$1,183 \times 10^6$	B_J	248.428
B_{In}	15.509	B_R	919.990
B_V	1.417	B_C	148,9
B_W	23.051	B_D	53.469

La distribución porcentual de la exergía en la salida para las tres biomases utilizadas se presenta en la Fig. 6.1.

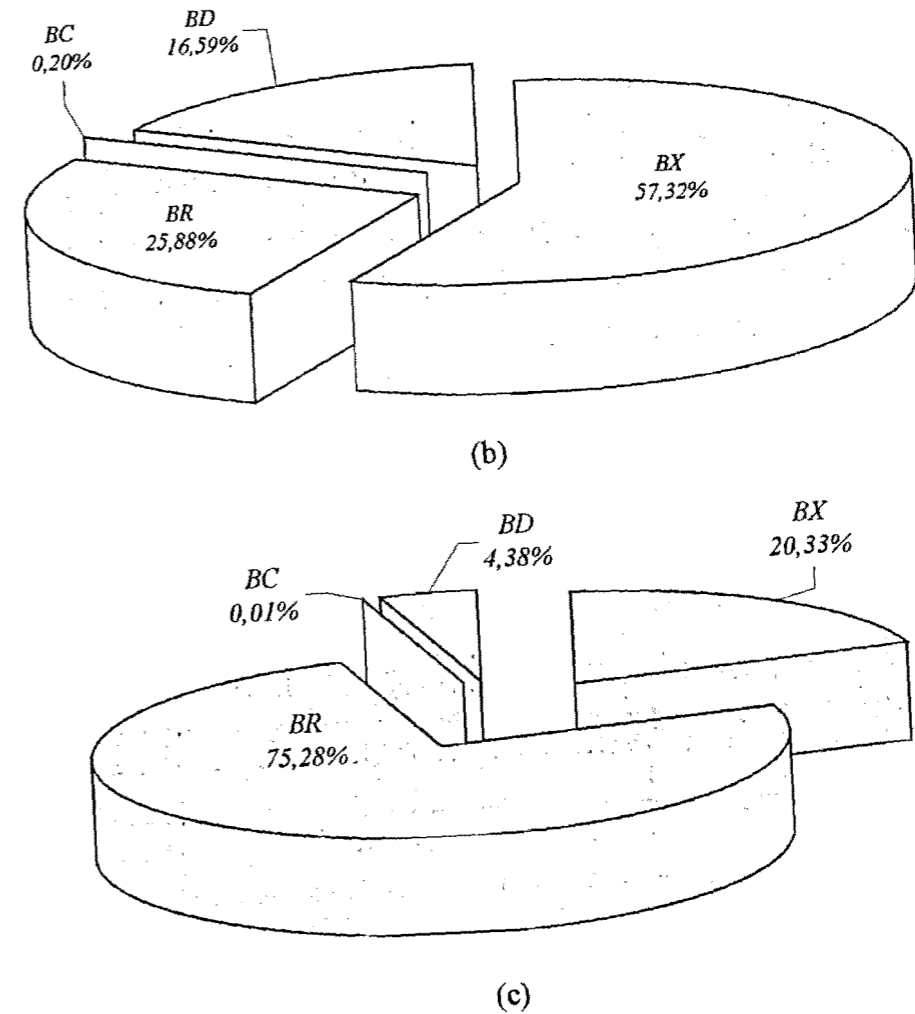
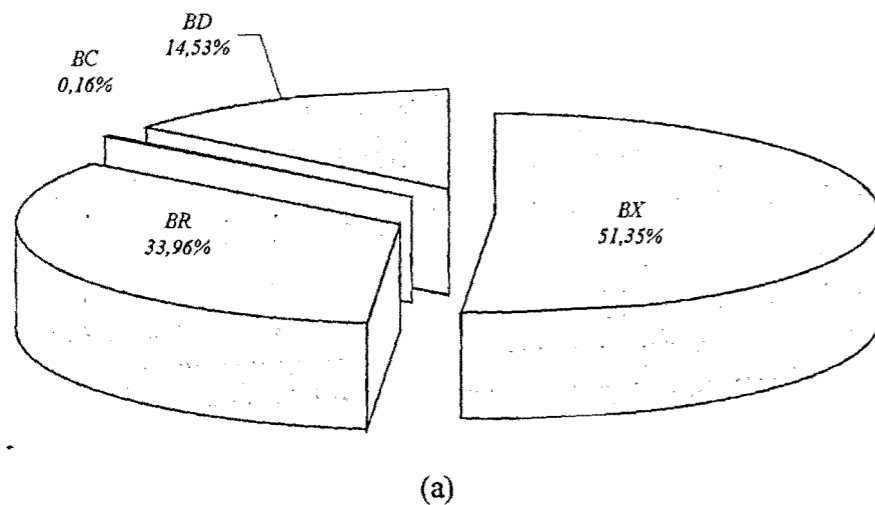


Figura 6-1- Distribución porcentual de la exergía en la hidrólisis: (a) hidrólisis de la fruta, (b) hidrólisis de la pulpa de la banana, (c) hidrólisis del vástago [81].

Se puede concluir de la Fig. 6.1, que cuando se usa la pulpa de la banana se obtiene la mayor cantidad en términos porcentuales de exergía como producto final (57,32%). Esta situación se puede explicar por dos factores:

- Mayor contenido de almidón en la pulpa;
- Mayor eficiencia de conversión en la reacción de la hidrólisis.

Como la cantidad de biomasa transformada usando la pulpa es mayor, el contenido de exergía en los residuos es menor y la exergía destruida aumenta, por la reacción química que se presenta durante la hidrólisis. Una situación diferente se presenta en la hidrólisis del vástago. El contenido de material posible de hidrolizar es de apenas 40,9% (ver Tab. 5.1) y la eficiencia de la hidrólisis también es baja (entre 54 y 56%). Por lo tanto, la eficiencia de

conversión real es de 22,5%, solamente. De esta forma, mucha biomasa no se convierte en glucosa, aumentando la exergía de los residuos (72,3%).

La evaluación de la eficiencia exergética de la hidrólisis ($\eta_{B,H}$) será hecha considerando que el proceso puede ser caracterizado como una reacción química de destrucción de las uniones para liberar la glucosa basado en la Ec. (3.23). Como único producto útil será considerado el jarabe. La Ec. 6.2 muestra la relación usada.

$$\eta_{B,H} = \frac{B_J}{(B_{Bio} + B_{Ins} + \Delta B_V + B_W)} \quad (6.2)$$

Los valores de $\eta_{B,H}$, para las tres biomasa estudiadas son mostrados en la Tab. 6.5.

Tabla 6-5. Resultados de la evaluación de la eficiencia exergética en la hidrólisis (%) [82].

Eficiencia	Banana	Pulpa	Vástago
$\eta_{B,H}$	51,3	57,4	20,3

Varias conclusiones pueden ser hechas a partir de la evaluación de la eficiencia exergética: el mayor valor de $\eta_{B,H}$ sería obtenido cuando toda la biomasa seca fuera convertida en glucosa sin necesitar ningún tipo de insumo. En este caso, la única destrucción de exergía sería de la reacción química en la hidrólisis. Si esta situación sucediera, la máxima eficiencia exergética tendría el valor de:

- 84,2% para la fruta;
- 82,2% para a pulpa da banana;
- 91,6% para el vástago.

Considerando que solamente el contenido de almidón o celulosa de la biomasa puede ser convertido en glucosa, entonces la máxima $\eta_{B,H}$ sería [82]:

- 62,3 % para la fruta;
- 69,3 % para a pulpa;
- 37,6% para el vástago.

Estos resultados permiten conocer hasta donde pueden ser optimizados los procesos. De los resultados anteriores se puede concluir que el mejor comportamiento exergético se obtiene

cuando la pulpa de la fruta es sometida a hidrólisis acida. Sin embargo, algunas modificaciones pueden ser hechas para optimizar el proceso, Tales como:

- Producir biomasa con mayor contenido de almidón y celulosa
- Disminuir el agua de dilución, buscando disminuir el consumo de vapor
- Disminuir el tiempo de agitación y por lo tanto de trabajo mecánico
- Disminuir la temperatura a la cual se realiza la reacción
- Hacer el proceso a un pH más cerca del neutro para disminuir el consumo de H_2SO_4 , e NaOH
- Disminuir la pérdida de glucosa en la purificación.

6.3. ANÁLISIS EXERGÉTICO DE LA FERMENTACIÓN DEL JARABE GLUCOSADO OBTENIDO DE LA HIDRÓLISIS.

El balance de control tomando el plante de fermentación como sistema es realizado usando la Ec. (6.3).

$$B_J + B_{Ins} + B_W = B_{Vnh} + B_D \quad (6-3)$$

Como insumos se considera el fermento de levadura y la fuente de nitrógeno. La fermentación no requiere de vapor. El balance de exergía para las condiciones actuales del proceso se muestra en la Tab. 6.6 usando como base 1.000 kg de biomasa (pulpa, fruta o vástago).

Tabla 6-6. Balance de exergía a la fermentación del jarabe (kJ/ t-Biomasa).

Entradas			
	Banana	Pulpa	Vástago
B_X	$2,208 \times 10^6$	$3,094 \times 10^6$	248.429
B_{Ins}	22.078	30.941	2.484
B_W	43.240	61.067	12.695
Salidas			
B_{Vnh}	$1,769 \times 10^6$	$2,452 \times 10^6$	198.492
B_D	504.237	734.460	65.116

La exergía específica del vino se calcula como una mezcla de agua y etanol, Los coeficientes de actividad (γ) fueron descritos con base en el procedimiento descrito en: [83].

La evaluación de la eficiencia exergética en la fermentación considera el vino como producto final de la reacción química de conversión de la glucosa en etanol, como se muestra en la Ec. (6.4).

$$\eta_{B,Fer} = \frac{B_{Vnh}}{(B_J + B_{Ins} + B_W)} \quad (6-4)$$

Los resultados se presentan en la Tab. 6.7, para los tres tipos de biomasa estudiados:

Tabla 6-7. Eficiencia exergética de la fermentación (%).

Eficiencia	Banana	Pulpa	Vástago
$\eta_{B,Fer}$	77,8	77,0	75,3

El mejor resultado se obtiene cuando se usa la fruta del banano, valor que se puede explicar por la menor dilución de la glucosa en el jarabe.

De la exergía total destruida en la fermentación, el mayor porcentaje a la reacción química de conversión de la glucosa (87,0 % para el banano, 87,5 % para la pulpa y de 88,2% para el vástago), este resultado muestra que la principal causa de irreversibilidades es la reacción química.

6.4. ANÁLISIS EXERGÉTICO DE LA FERMENTACIÓN DE LA SACAROSA OBTENIDA DE LA CAÑA DE AZÚCAR.

El balance de masa de la fermentación y las características de la miel B usando la misma base de cálculo (1000 kg de biomasa) se muestra en la Tabla 6.8.

Tabla 6-8. Balance másico de la fermentación de la miel B (kg/t-caña).

Entrada			Salida		
Miel B	Brix	94,6 ⁰	Vino	C ₂ H ₅ OH	10,9
	Pz	0,226		Otros	2,2
	m	25,27		Agua	148,4
Agua de dilución	m	145,5	CO ₂	C ₂ H ₄ OH	0,1
Levadura	m	0,24		C ₃ H ₆ OH	0,2
KH ₂ PO ₄	m	0,38			
(NH ₄) ₂ SO ₄	m	0,2			
Anti-espumante	m	0,17			
H ₂ SO ₄	m	0,24			

De la tabla anterior merece consideración el resultado de 10,9 kg de etanol/t-caña, que es en última instancia la cantidad de etanol obtenido.

El balance de exergía es realizado con base en la siguiente ecuación:

$$B_{MB} + B_{H_2O,D} + B_{In} + B_W = B_{Vn} + B_D \quad (6-5)$$

La exergía de los insumos comprende: levadura, H₂SO₄, K₂HPO₄ e (NH₄)₂SO₄, como el CO₂ no es aprovechado en ningún proceso se considera su exergía química como exergía destruida. Los resultados del balance de exergía son mostrados en la Tab. 6.9.

Tabla 6-9. Balance exergético de la fermentación de la miel B (kJ/t-caña) [84].

Entradas		Salidas	
B_{MB}	420.247	B_{Vn}	409.084
$B_{H_2O,D}$	79.661		
B_{In}	6.955	B_D	105.159
B_W	7.200		

La definición de eficiencia exergética es la misma que para la fermentación de la glucosa producto de la hidrólisis, calculada con base en la Ec. 6.6.

$$\eta_{B,Fer} = \frac{B_{Vn}}{B_{MB} + B_{H_2O,D} + B_{In} + B_W} \quad (6-6)$$

El resultado obtenido es del 79,6%, La generación de entropía por la reacción química, la disipación de calor dada la naturaleza exotérmica de la reacción y la generación de CO₂ son los factores con mayor incidencia en la eficiencia del proceso [85]. Para aumentar la eficiencia varias cosas pueden ser echas:

- Reducir la formación de productos indeseables como aldehídos
- Usar la fermentación extractiva. El etanol que se acumula en el medio fermentativo inhibe la actividad metabólica de la levadura. Utilizando técnicas extractivas de etanol mejora el desempeño del proceso [86-88].

6.5. ESTUDIO EXERGÉTICO DEL PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN

Los balances son realizados tomando como base 1.000 kg de racimos de fruta fresca (RFF), porque en última instancia es la biomasa total producida. El balance de masa hasta la producción del aceite se muestra en la Tab. 6.10.

Tabla 6-10. Balance de masa a la producción de aceite (kg/t-RFF) [90, 91].

Entradas		Salidas	
Biomasa seca	510,0	Pedúnculo	73,4
		Fibra	104,8
		Cáscara	52,4
		Almendra	52,4
		Sólidos	17,5
		Aceite	209,5
Agua	490,0	Agua	664,6
Vapor (kg)	444,6	Condensados	270,0

Varios resultados de la Tabla 6.10 merecen especial consideración:

- Los RFF tienen una humedad del 49,0%;
- El aceite útil para la producción de biodiesel representa el 20,95% de los RFF, o el 41,1% de la biomasa seca;
- 3,5% del aceite es convertido en AGL, que en la actualidad no son útiles para la producción de biodiesel;
- Por la forma como se realiza el proceso de extracción parte del vapor se mezcla y se pierde como agua residual. Por esta razón los condensados recuperados en la extracción del aceite (270 kg/t-RFF) no corresponden con el vapor usado (444,6 kg/t-CFF).

El balance de masa y consumo de vapor y electricidad a la planta de producción de biodiesel, usando 1.000 kg de RFF como base de cálculo se muestra en la Tab. 6.11. Quiere decir que la entrada a la planta de biodiesel es el aceite producido en la extracción a los RFF.

Tabla 6-11. Balance de masa de la planta de producción de biodiesel (kg/t-RFF) [92].

Entradas		Salidas	
Aceite	209,5	Biodiesel	200,1
CH ₃ OH	92,2	Glicerina	22,2
NaOH	2,4	CH ₃ OH	70,0
H ₂ SO ₄	3,0	AGL	7,3
		Na ₂ SO ₄	4,3
H ₂ O (lavado)	84,0	H ₂ O (lavado)	75,6
Electricidad (kJ)	3.771	Residuos	3,2
Vapor (kg)	167,1	Condensados	167,1

Varias cosas pueden ser resaltadas de los resultados obtenidos.

- Parte del agua de lavado del biodiesel se pierde por evaporación;
- El contenido de los TG del aceite es de 202,2 kg/t-RFF (diferencia entre el aceite y los AGL). De esta forma, la relación de conversión de los TG en biodiesel es del 98,96%.
- La producción de biodiesel es del 200,1 kg/t-RFF. Tomando la biomasa seca, la relación es de 392 kg/t-RFF secos.
- El consumo másico de NaOH e H₂SO₄ es relativamente bajo, y todas las salidas tienen alguna utilidad.

El balance de exergía, considerando la exergía de todos los flujos que entran y salen de la planta, se puede observar en la Ec. (6.7):

$$B_A + B_{In} + B_V + B_{H_2O} + B_E = B_P + B_{Sp} + B_R + B_C + B_D \quad (6.7)$$

Las corrientes de entradas son clasificadas de la siguiente forma: B_A es la exergía del aceite, B_{In} es la exergía de los insumos usados en la planta (CH₃OH, NaOH e H₂SO₄), B_{H_2O} , el agua de lavado, vapor y trabajo mecánico. Como producto se considera el biodiesel y como subproductos la glicerina, AGL, Na₂SO₄ y el CH₃OH recuperado. En la Tabla 6.12 son presentados los términos del balance de exergía.

Tabla 6-12. Balance exergético de la planta de producción de biodiesel (kJ/t-RFF).

Entradas		Salidas	
B_A	$8,379 \times 10^6$	B_P	Biodiesel $8,093 \times 10^6$
B_{In}	$2,07 \times 10^6$	B_{Sp}	Glicerina 410.208
	CH ₃ OH		AGL 274.831
	NaOH 4.522		CH ₃ OH $1,571 \times 10^6$
	H ₂ SO ₄ 77.631		Na ₂ SO ₄ 1.241
B_{H_2O}	45.990	B_R	Agua 41.391
B_V	199.715	B_C	103.025
B_E	11.340	B_D	221.113

Aunque la glicerina y los AGL tienen algún valor exergético, no es el objetivo del proceso su producción, por lo tanto se consideran como subproductos. La exergía específica del aceite, biodiesel y glicerina fue calculada con el mismo procedimiento seguido para la biomasa, usando la composición química de C₁₈H₃₅O₂ para el biodiesel y C₃H₈O₃ para la glicerina. Para la exergía específica de los insumos, fueron usados valores obtenidos en la bibliografía [22].

Los resultados de la Tab. 6.12 pueden ser mejor entendidos haciendo una distribución porcentual de la exergía en la salida de la planta de producción de biodiesel, como se presenta en la Fig. 6.3. La reacción química de transesterificación se puede considerar reversible, por lo tanto la exergía destruida es muy baja. Considerando que los subproductos pueden ser de utilidad, la exergía útil sería del 96,6%.

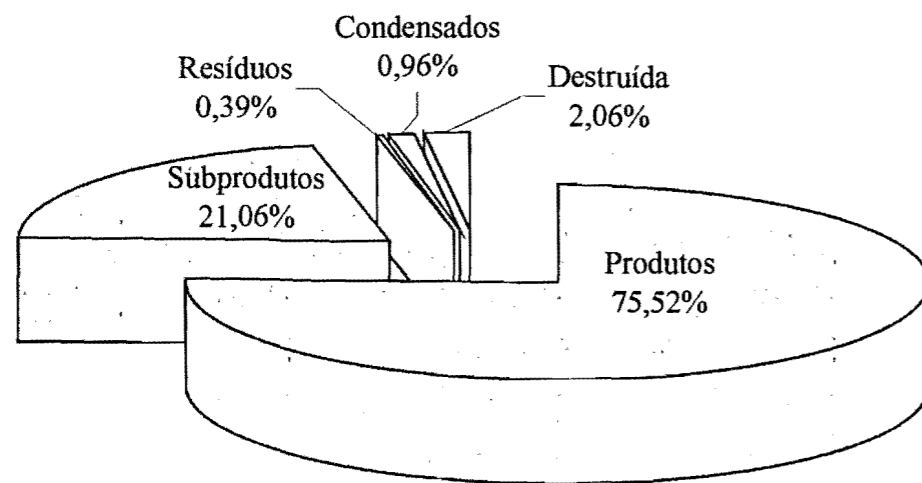


Figura 6-2 - Distribución porcentual de la exergía de entrada a la planta de producción de biodiesel.

La definición de eficiencia exergética usada para evaluar la planta de biodiesel ($\eta_{B,B}$) se muestra en la Ec. (6.8). El criterio intenta evaluar especialmente lo que sucede en la reacción química de acuerdo con la ecuación Ec. (3.23) [33, 34].

$$\eta_{B,B} = \frac{B_P}{B_A + B_{In} + \Delta B_V + \Delta B_{CH_3OH} + B_E + \Delta B_{H_2O}} \quad (6-8)$$

ΔB_{CH_3OH} corresponde a la exergía del metanol consumido en la reacción de transesterificación, y ΔB_{H_2O} la exergía de el agua evaporada en el lavado del biodiesel. El resultado obtenido de eficiencia exergética es de 90,0 %, valor que puede ser considerado alto. Una explicación para este valor se encuentra en la baja destrucción de exergía en el proceso, además, el valor exergético del vapor y eléctrica consumido en bombas y agitadores en el proceso es muy bajo comparado con la exergía del biodiesel obtenido. Si se consideran los subproductos como útiles, la eficiencia aumenta hasta 97,7 %, Sin embargo algunas consideraciones se pueden hacer para aumentar la eficiencia:

- ➤ Disminuir la temperatura y tiempo de agitación, para reducir el consumo de vapor y electricidad;
- Disminuir el contenido de AGL en el aceite. Esto tendría como consecuencia el aumento del biodiesel producido y la reducción del uso de exceso de CH₃OH, del consumo del catalizador (NaOH) y del agente neutralizador (H₂SO₄).

7. EVALUACIÓN EXERGÉTICA DE LOS PROCESOS

En el capítulo anterior fueron realizados los balances termodinámicos a las condiciones actuales del proceso y fueron identificadas las principales variables susceptibles de ser consideradas en el proceso de optimización de los bioprocesos estudiados.

En este capítulo se hace un estudio de simulación haciendo uso del concepto de exergía que pretende determinar hasta donde es posible optimizar los procesos cambiando los valores de las principales variables que participan del proceso.

7.1. EVALUACIÓN DE LA HIDRÓLISIS DEL ALMIDÓN Y DEL MATERIAL LIGNOCELULÓSICO.

En el capítulo anterior fue definida la eficiencia exergética en la hidrólisis como:

$$\eta_{B,H} = \frac{B_J}{(B_{Bio} + B_{Ins} + \Delta B_V + B_W)}$$

Fue identificada la eficiencia de la reacción de conversión del almidón y celulosa en glucosa como factor principal sujeto de estudio. Fueron obtenidos los valores de 57,4%, 51,3% e 20,3% para la pulpa de la fruta del banano, el banano y el vástago respectivamente. Además, fueron identificadas las variables que afectan la eficiencia exergética en la hidrólisis, tales como:

- Contenido de almidón y celulosa en la biomasa;
- Cantidad de agua de dilución;
- Tiempo y temperatura usada en la reacción;
- El pH de la mezcla;
- Pérdida de glucosa en la neutralización.

Hacer un estudio del impacto que tendría en la eficiencia exergética en cada una de las variables para cada tipo de biomasa usada sería un trabajo largo. Por lo tanto, se hace el estudio de las variables más representativas que pueda llevar a sacar conclusiones y marcar una tendencia de los procesos.

7.1.1 Evaluación del agua de dilución usada en la hidrólisis de la pulpa del banano

El agua de dilución afecta la eficiencia del proceso, toda vez que a mayor cantidad de agua usada mayor es el consumo de insumos como NaOH y H₂SO₄, vapor y trabajo mecánico.

Además, esta variable afecta procesos posteriores, especialmente aumenta el consumo de vapor en la destilación del etanol. La relación biomasa-agua de dilución se puede disminuir de dos formas: disminuyendo la humedad con la cual llega la biomasa y disminuyendo la dilución del H₂SO₄.

La relación entre humedad-biomasa para la pulpa en las condiciones actuales del proceso es de 4,86:1 (resultado de combinar la humedad de la pulpa de 74,0% y de la dilución del H₂SO₄ de 1:0,53 al 98,0% de pureza). Con la relación 4,86:1 de agua: biomasa, el consumo de exergía de los insumos usados en el procesos es el siguiente: (ver Tab. 6.2):

- Para los insumos (H₂SO₄ y NaOH): 56.209 kJ/t-banano;
- Para el vapor (ΔB_V): 90.215 kJ/t-banana;
- Para el trabajo mecánico (electricidad): 88.575 kJ/t-banana.

Además como producto se obtienen 77,9 kg de etanol /t-banana (ver Tab. 6.2). Una forma de modificar la relación agua-biomasa, es disminuir la humedad de la biomasa, para la pulpa de la fruta del banano los resultados del cambio en la humedad se pueden observar en la Fig. 7.1.

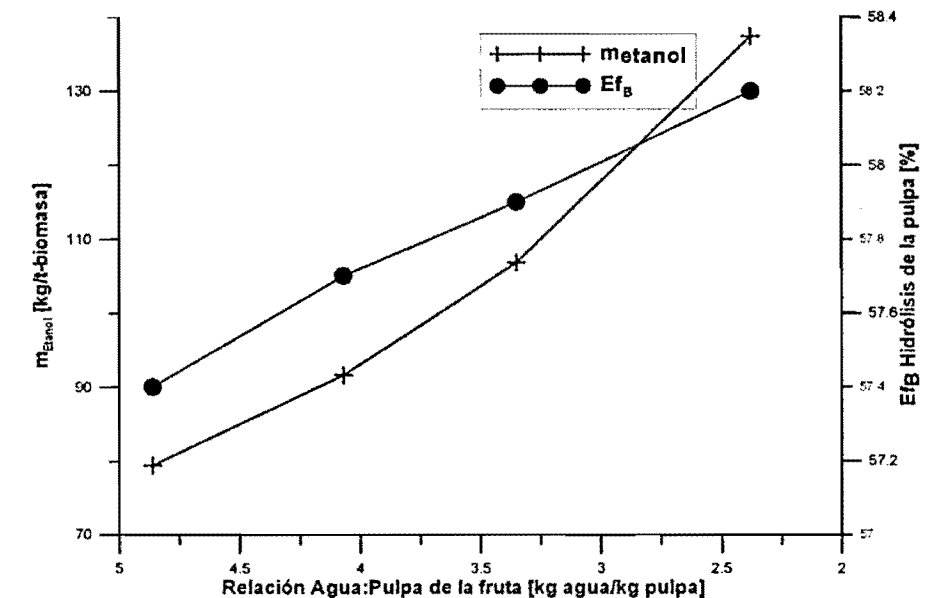


Figura 7-1- Variación de la producción de etanol y de la eficiencia exergética con la humedad de la pulpa de la fruta del banano [93].

En la Fig. 7.1 se hace la simulación de variación de la relación agua-pulpa de banano desde 4,86:1 kg-agua/kg pulpa (valor actual), hasta un valor de 2,38:1 kg agua/kg pulpa, que se puede lograr disminuyendo la humedad de la pulpa desde el valor actual de 74% hasta el valor

de 55%. Cuando se disminuye la humedad de la pulpa aumenta la producción de etanol porque el espacio ocupado por el agua ahora es ocupado por biomasa susceptible de ser transformada en etanol. Esto tiene como consecuencia un incremento en la eficiencia exergética. Un valor adecuado de posible disminución de la humedad sería hasta el 65% porque con este valor se logra al final de la hidrólisis una concentración de glucosa de 214g/L, valor que es el máximo permitido para la fermentación. De esta forma lograría aumentar la producción de etanol hasta 106,8 kg-etanol/t-banana y aumentar la eficiencia exergética hasta 57,9%.

7.1.2 Evaluación de la variación del pH en la hidrólisis de la fruta del banano

La hidrólisis de la fruta del banano es el proceso en el cual se presenta el mayor consumo de insumos (ver Tab. 6.2). El análisis de este proceso consiste en lograr realizar la hidrólisis a un pH mayor desde el valor actual de 0.8 hasta un valor hipotético posible de lograr de 2. El pH puede aumentar de dos formas: disminuyendo el agua de dilución del H_2SO_4 , o disminuyendo la masa de H_2SO_4 , que es adicionada al a biomasa. Los resultados obtenidos cuando cambia el pH de la mezcla, sin cambiar ninguna otra variable en el proceso en el consumo exergético de los insumos (H_2SO_4 y NaOH), vapor, trabajo mecánico y finalmente su influencia en la eficiencia exergética, se puede observar en la Fig. 7.2.

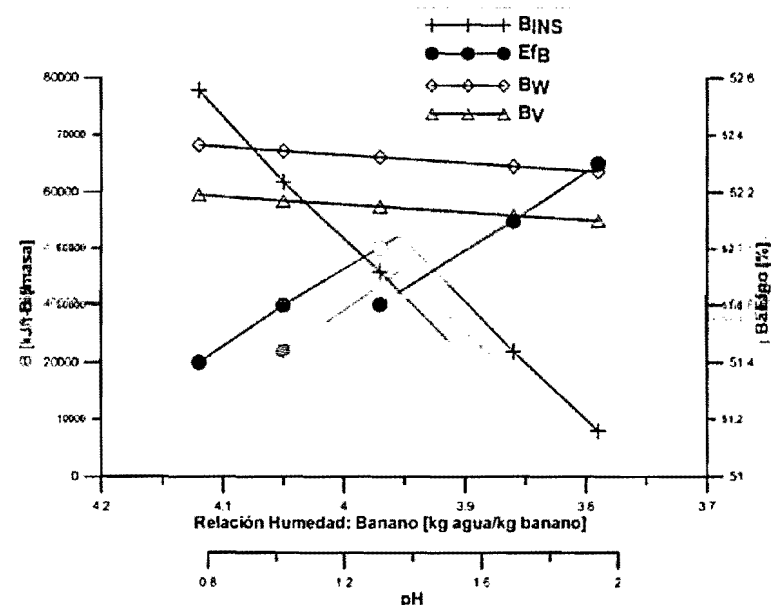


Figura 7-2. Variación en el consumo exergético de los insumos, vapor, trabajo mecánico y eficiencia exergética con el pH de la mezcla en la hidrólisis de la fruta del banano [93].

En las condiciones actuales la hidrólisis es realizada a un pH de 0.8 con una relación de dilución de 4,12:1 kg-agua/kg-banano. Claramente se puede concluir que al aumentar el pH, disminuye el consumo exergético de los insumos, así como de vapor y trabajo mecánico, aumentando la eficiencia exergética del proceso. No sobra decir que aquí simplemente se muestra una tendencia de lo que ocurre y no es exacto porque el comportamiento del pH no es lineal, se requiere de trabajo de laboratorio para obtener la curva que caracteriza la variación del pH.

La variación del consumo másico de los insumos usados en la hidrólisis con el pH de la mezcla se presenta en la Fig. 7.3.

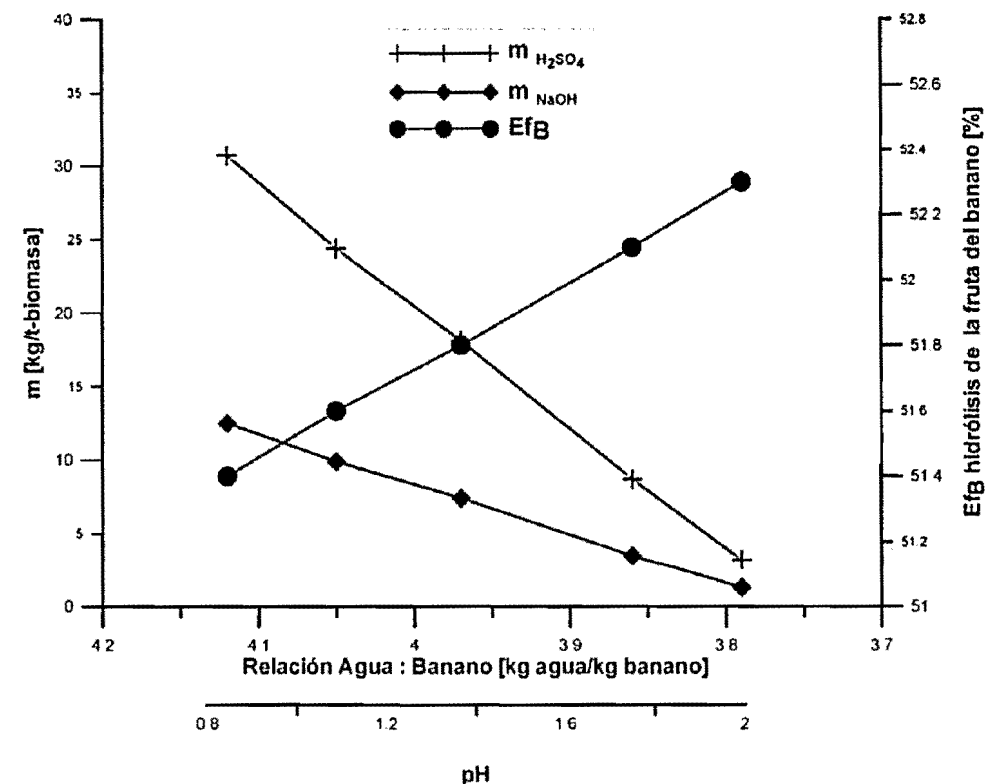


Figura 7-3. Variación del consumo másico de insumos y la eficiencia exergética con la dilución de H_2SO_4 en la hidrólisis de la fruta del banano [93].

La relación entre eficiencia exergética y consumo de los insumos no es directa por los siguientes aspectos: a las condiciones actuales el consumo de H_2SO_4 es de 30,7 kg/t-banano y de NaOH es de 12,5 kg/t-banano, con una eficiencia exergética de 51,4%. Al disminuir la relación agua: banano hasta 3,8:1 kg-agua/kg-banano, el consumo de H_2SO_4 y NaOH disminuye hasta 3,2 y 1,3 kg/t-banano respectivamente, aumentando la eficiencia exergética solamente hasta 52,3%. Esto quiere decir que una disminución del consumo másico de

H_2SO_4 de 30,7 hasta 3,2 kg/t-banano solo representa un aumento en la eficiencia exergética del 1,7%, de esta forma se muestra que el consumo de insumos tiene baja incidencia en la eficiencia exergética. Esto tiene su explicación en el bajo valor exergético de los insumos con relación al valor de la biomasa y los productos obtenidos, de esta forma cualquier variación en el consumo de los insumos no afecta grandemente la eficiencia exergética. Esto demuestra que el análisis exergético debe ser entendido como complementario al momento de tomar decisiones con otros análisis para tener mayores elementos de juicio al momento de tomar decisiones.

Otra variable interesante de analizar es la conversión de la biomasa en glucosa, esto será realizado para el vástago porque es donde se presentan las peores condiciones de conversión. Para el vástago a las condiciones actuales del proceso la eficiencia de conversión o de hidrólisis es del 22,5% y la eficiencia exergética en la hidrólisis es tan solo del 20,3%. La simulación que se hace estudiar lo que sucede cuando se es aumentar la eficiencia en la hidrólisis con relación a la eficiencia exergética y la producción de etanol como se puede observar en la Fig. 7.4.

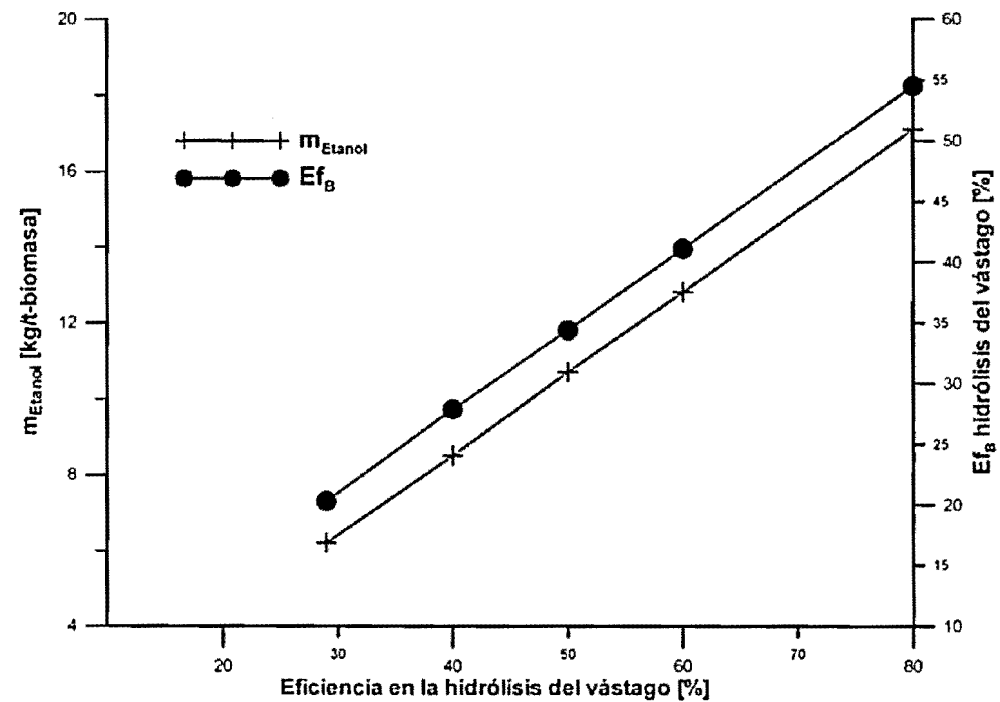


Figura 7-4 – Variación de la eficiencia exergética en la producción de etanol con la eficiencia de la hidrólisis del vástago [93].

Cuando aumenta la eficiencia en la conversión de la biomasa en etanol, necesariamente aumenta la producción de etanol y la eficiencia exergética del proceso. Esta es la variable que mayor incidencia tiene en la eficiencia, por tanto futuras investigaciones deberían estar orientadas hacia procesos biotecnológicos que tengan como finalidad mayor cantidad de biomasa susceptible de ser transformada en etanol.

7.2. EVALUACIÓN DE LA FERMENTACIÓN

Para evaluar la eficiencia exergética en la fermentación, $\eta_{B, Fer}$, fue usada la ecuación siguiente:

$$\eta_{B, Fer} = \frac{B_{Vin}}{(B_J + B_{Ins} + B_W)}$$

De esta forma se considera el vino como producto final de la reacción química de conversión de la glucosa obtenida de la hidrólisis o de la sacarosa de la caña de azúcar en etanol. Para todos los casos estudiados la eficiencia exergética de la fermentación está entre 75,3% y 79,6%.

El factor que mayor incidencia tiene en la eficiencia exergética de la fermentación es la eficiencia de conversión de la reacción que en la actualidad se encuentra entre 89% y 91%. De ser posible aumentar este valor los resultados tanto de eficiencia exergética como cantidad de etanol producido se muestran en la Fig. 7.5, donde se evalúa la fermentación del jarabe obtenido de la hidrólisis de la pulpa del banano.

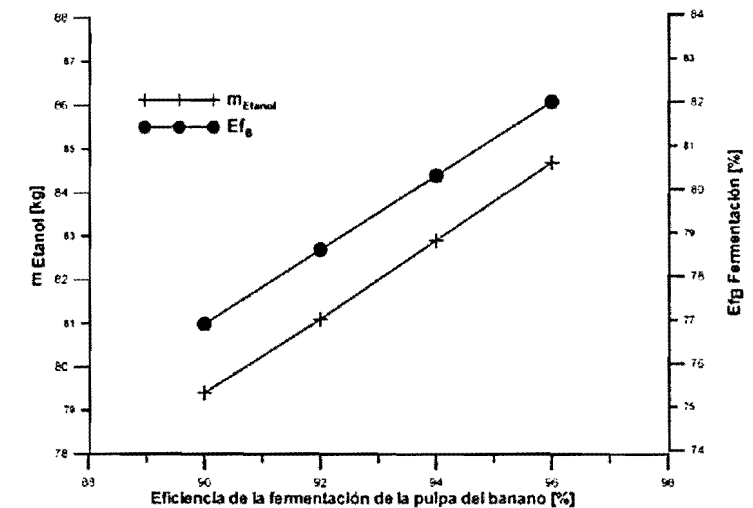


Figura 7-5. Variación de la eficiencia exergética y producción de etanol en la fermentación con la eficiencia de la reacción [93].

En las condiciones actuales la eficiencia exergética es del 77,0%, y son producidos 79,4 kg etanol/t-banana. De ser posible aumentar la eficiencia en la reacción de la conversión de los azúcares en etanol hasta el 95,0%, la eficiencia exergética aumentaría hasta el 81,1% y serían producidos 83,8 kg de etanol/t-banano, sin modificar ninguna otra variable. No se considera dentro de este estudio la exergía destruida en la reacción porque es inherente a la reacción misma.

7.3. EVALUACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

El criterio de eficiencia exergética usado para evaluar la planta de producción de biodiesel ($\eta_{B,B}$) fue presentado en el capítulo anterior como.

$$\eta_{B,B} = \frac{B_p}{B_A + B_{In} + \Delta B_V + \Delta B_{CH_3OH} + B_E + \Delta B_{H_2O}}$$

Además, fueron identificadas las variables que afectan la eficiencia del proceso:

- > Temperatura y tiempo para llevar a cabo la reacción de transesterificación;
- > Calidad del aceite.

La variación de la eficiencia exergética en la producción de biodiesel con el aumento en la calidad del aceite se presenta en la Fig. 7.6.

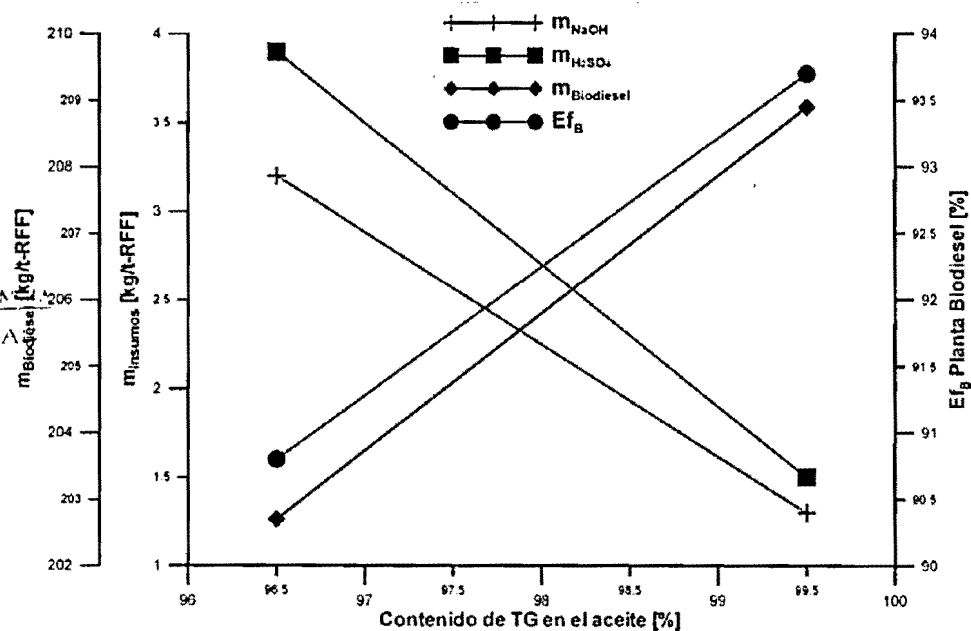


Figura 7-6. Variación de la eficiencia exergética de la planta de producción de biodiesel con la calidad del aceite [93].

El aumento en la calidad del aceite, entendido como mayor cantidad de triglicéridos y disminución de los AGL presentes en el mismo tiene como consecuencia varios factores como se aprecia en la figura anterior.

- > Aumento en la producción de biodiesel
 - > Disminución del consumo del catalizador (NaOH)
 - > Disminución del consumo del agente neutralizador (H_2SO_4)
 - > Mayor eficiencia exergética del proceso.
- El estudio del tiempo de ocurrencia de la reacción que representa un mayor consumo de trabajo mecánico por la agitación y la temperatura que representa un mayor consumo de vapor, no tienen gran incidencia en el aumento de la eficiencia exergética porque comparados esta cantidades con la exergía química del aceite o biodiesel son muy pequeñas.

8. CONCLUSIONES

Luego de realizar el estudio exergético a la transformación de varias materias primas biomásicas mediante procesos biotecnológicos que pretenden como resultado final producir biocombustibles líquidos se pueden obtener varias conclusiones. Una de ellas es el desarrollo de una metodología de evaluación exergética que incluyó desde el cálculo de las exergías específicas de las sustancias participantes de los procesos hasta la definición de eficiencia exergética en cada proceso lo que permitió conocer las principales variables de los procesos y buscar su optimización.

La revisión bibliográfica permitió conocer las características de la biomasa y la bioquímica involucrada en las diferentes reacciones estudiadas especialmente la hidrólisis de material amiláceo y lignocelulósico, la fermentación de los azúcares y transesterificación del aceite.

La descripción de las etapas de cada uno de los procesos estudiados permitió conocer la ruta de producción seguida para cada proceso.

Las variables resultado del trabajo experimental tales como tiempos de reacción, temperaturas, grado de ocurrencia de la reacción, pH de las mezclas, entre otras se encuentran dentro de los rangos reportados en la literatura dando confianza a la realización del trabajo experimental.

De los balances de masa realizados al proceso de uso de la pulpa del banano, fruta del banano y vástago de la planta se obtienen los resultados de 299,6, 267,0 e 95,3 kg etanol/t-biomasa seca respectivamente. De esta forma se puede concluir que es más atractivo el uso del material amiláceo que lignocelulósico para la producción de etanol.

Del balance de energía realizados al proceso de uso de la pulpa del banano, fruta del banano y vástago de la planta se obtienen los resultados de 5,88; 5,78 e 5,92 kg-vapor/kg-etanol respectivamente, o también expresado como 457,5; 324,7 e 360,1 kg-vapor/t-biomasa, mostrando que la pulpa de banano representa el menor consumo de vapor.

Del balance de energía realizados al proceso de uso de la pulpa del banano, fruta del banano y vástago de la planta se obtienen los resultados de 1,8; 1,84 e 5,89 MJ/kg-etanol o en base

biomásica de 140,0; 103,4 e 35,9 MJ/ t-biomasa respectivamente. Mostrando que la pulpa de banano representa el menor consumo de trabajo mecánico.

El balance de exergía realizado a los procesos donde es usado el material obtenido de la planta del banano muestra que cuando se usa la pulpa del banano como materia prima para aprovechar el contenido de material amiláceo se obtiene la mayor cantidad de exergía en el producto final resultado del mayor contenido de almidón y mayor eficiencia de conversión en la reacción de hidrólisis, siendo esta la materia prima más atractiva de ser usada. La evaluación de la eficiencia exergética a la hidrólisis dio como resultado los valores de 57,4%, 51,3% e 20,3% para a pulpa del banano, banano y vástago respectivamente, mostrando que la pulpa presenta la mayor eficiencia.

Del estudio exergético aplicado a las variables que caracterizan los procesos se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- Se puede aumentar la eficiencia exergética de los procesos de uso de la biomasa obtenida del banano si mediante procesos biotecnológicos se logra biomasa con mayor contenido de material amiláceo y lignocelulósico.
- Disminuyendo la humedad de la biomasa o la relación de dilución del H_2SO_4 .
- ➤ Disminuir el tiempo de ocurrencia de la reacción y de esta manera el consumo de trabajo mecánico de agitación.
- ➤ Disminuir la temperatura en la reacción y de esta manera el consumo de vapor,
- Realizar el proceso a un pH mayor para disminuir el consumo de insumos como H_2SO_4 , enzimas y NaOH.
- Optimizar el proceso de purificación y neutralización del jarabe para disminuir la cantidad de glucosa perdida.

Los resultados obtenidos de eficiencia exergética para los cuatro tipos de jarabes estudiados dieron resultados entre 75,3% e 79,6%. Varios fueron los mecanismos de ineficiencias o destrucción de exergía identificados: la reacción química de conversión de los azúcares en etanol, el calor perdido por el no aprovechamiento generado de la reacción exotérmica, la generación de CO_2 en la reacción, la ineficiencia de conversión de la reacción y la dilución de los azúcares. La eficiencia puede aumentar desarrollando levaduras que puedan sobrevivir en un mayor contenido alcohólico y haciendo uso de la fermentación extractiva.

La forma como fue definida la eficiencia exergética en el proceso de producción de biodiesel intentó evaluar lo que ocurre en la reacción de transesterificación. Si solamente se considera el biodiesel como producto se obtuvo el resultado de 90,0%, resultado que puede ser considerado alto. Esto se explica por la baja destrucción de exergía en la reacción debido a la reversibilidad de la reacción de transesterificación y por la baja exergía física del vapor y trabajo mecánico usado en bombas y agitadores con relación a la exergía química del biodiesel y aceite usados. Algunas consideraciones se pueden realizar para aumentar la eficiencia:

- ➤ Disminuir la temperatura de ocurrencia de la reacción y de esta forma el consumo de vapor.
- ➤ Disminuir el tiempo de de ocurrencia de la reacción y de esta forma el consumo de trabajo mecánico.
- Aumentar la calidad del aceite usado disminuyendo el contenido de AGL, esta opción tiene como consecuencia la disminución del consumo de CH_3OH en exceso, el consumo del catalizador (NaOH) y del agente neutralizador (H_2SO_4).

9. BIBLIOGRAFIA

1. Fernandes, A.C., *Cálculos na Agroindustria da Cana de Açúcar*. 2ª ed. 2003, Piracicaba: Sociedade dos Técnicos Açucareiros e Alcooleiros do Brasil. 240.
2. Ayres, R.U. and B. Warr, *Accounting for Growth: the Role of Physical Work*. Structural Change and Economic Dynamics, 2005. 16: p. 181–209.
3. Ayres, R.U., H. Turton, and T. Casten, *Energy Efficiency, Sustainability and Economic Growth*. Energy, 2007. 32: p. 634–648.
4. Rosen, M.A., *Assessing Energy Technologies and Environmental Impacts with the Principles of Thermodynamics*. Applied Energy, 2002. 72: p. 427–441.
5. Rosen, M.A., *Can Exergy help us Understand and Address Environmental Concerns?* Exergy, an International Journal, 2002. 2: p. 214–217.
6. Rosen, M.A. and I. Dincer, *Exergy–Cost–Energy–Mass Analysis of Thermal Systems and Processes*. Energy Conversion & Management, 2003. 44: p. 1633–1651.
7. Khan, N., et al., *Fossil Fuels, New Energy Sources and the Great Energy Crisis*. Renewable and sustainable energy reviews, 2008.
8. Campbell, C. and J.H. Laherrère, *The End of Cheap Oil*. Scientific American 1998. March p. 78–83.
9. Rosen, M.A., *Energy Crisis or Exergy Crisis?* Exergy, an International Journal 2002. 2: p. 125–127.
10. Sims, R., H. Rogner, and K. Gregory, *Carbon Emission and Mitigation Cost Comparisons Between Fossil Fuel, Nuclear and Renewable Energy Resources for Electricity Generation*. Energy Policy, 2003. 31: p. 1315–1326.
11. Clint, T., *The Heat is on*, in *Scientific Understanding of the Causes and Risks of Climate Change is Clearer than ever, but is it Enough to Change the Public's Behavior?* 2007, National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA): Hawai.
12. Murugesan, A., et al., *Bio-diesel as an Alternative Fuel for Diesel Engines—A Review*. Renewable and sustainable energy reviews, 2008. xxx: p. In press.
13. Cardona. A, C.A. and O.J. Sanchez. T, *Energy Consumption Analysis of Integrated Flowsheets for Production of Fuel Ethanol from Lignocellulosic Biomass*. Energy, 2006. 31: p. 2447–2459.
14. Kadam, K.L., *Environmental Benefits on a Life Cycle Basis of Using Bagasse-Derived Ethanol as a Gasoline Oxygenate in India*. Energy Policy 2002. 30: p. 371–384.
15. Camargo, C.A.c., *Conservação de Energia na Indústria do Açúcar e Alcool*. 1990, São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas.
16. Sheehan, J., et al., *Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus. Final Report*. 1998, U.S. Department of Agriculture and U.S. Department of Energy.
17. Carraretto, C., et al., *Biodiesel as Alternative fuel: Experimental Analysis and Energetic Evaluations*. Energy, 2004. 29: p. 2195–2211.
18. Kotas, T.J., *The Exergy Method of Thermal Plant Analysis*. 1995, Melbourne: Krieger.
19. Bejan, A., G. Tsatsaronis, and M. Moran, *Thermal Design and Optimization*. 3TH ed. 1996, New York: Jhon Wiley & Sons. 542.
20. Rosen, M.A., I. Dincer, and M. Kanoglu, *Role of Exergy in Increasing Efficiency and Sustainability and Reducing Environmental Impact*. Energy Policy, In press.
21. Szargut, J., *Application of Exergy for the Determination of the Proecological Tax Replacing the Actual Personal Taxes*. Energy, 2002. 27: p. 379–389.
22. Szargut, J., D.R. Morris, and F.R. Steward, *Exergy Analysis of Thermal, Chemical, and Metallurgical Processes*. 1988, New York: Hemisphere. 332.

23. Moran, M.J. and H.N. Shapiro, *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*. 5TH ed. 2006: Jhon Wiley & Sons.
24. Hugot, E., *Handbook of Cane Sugar Engineering*. 3TH ed. 1986, Neu York: Elsevier Science Publishers.
25. Channiwala, S.A. and P.P. Parikh, *A Unified Correlation for Estimating HHV of Solid, Liquid and Gaseous Fuels*. *Fuel*, 2002. **81**: p. 1051-1063.
26. Wall, G., *Exergy - A Useful Concept Within Resource Accounting*. 1977, Institute of Theoretical Physics, Chalmers University of Technology and University of Göteborg: Sweden.
27. Dincer, I., *The Role of Exergy in Energy Policy Making*. *Energy Policy*, 2002. **30**: p. 137-149.
28. Wall, G. and M. Gong, *On Exergy and Sustainable Development—Part 1: Conditions and Concepts*. *Exergy, an international Journal* 2001. **1(3)**: p. 128-145.
29. Ayres, R.U., L.W. Ayres, and K. Martináz, *Exergy, Waste Accounting and Life-Cycle Analysis*. *Energy*, 1998. **23**: p. 355-363.
30. Ayres, R.U., *Eco-thermodynamics: economics and the second law*. *Ecological Economics*, 1998. **26**: p. 189-209.
31. Ayres, R.U., L.W. Ayres, and B. Warr, *Exergy, power and work in the US economy, 1900–1998*. *Energy*, 2003. **28**: p. 219–273.
32. Ayres, R.U., *On the Life Cycle Metaphor: Where Ecology and Economics Diverge*. *Ecological Economics* 2004. **48**: p. 425-438.
33. Tsatsaronis, G. and M. Park, *On Avoidable and Unavoidable Exergy Destructions and Investment Costs in Thermal Systems*. *Energy Conversion & Management*, 2002. **43**: p. 1259-1270.
34. Gong, M. and G. Wall. *On Exergetics, Economics And Optimization Of Technical Processes To Meet Environmental Conditions*. in *TAIES'97. Thermodynamic Analysis and Improvement of Energy Systems*. 1997. Beijing, China.
35. Wheals, A.E., et al., *Fuel Ethanol After 25 Years*. *Trends Biotechnol*, 1999 **17**: p. 482–487.
36. Duarte. T, A., *Introducción A La Ingeniería Química*. 1^a ed. 1998, Bogotá: Universidad Nacional De Colombia. 529.
37. Baudi, S., *Química de los alimentos*. 3^a ed. 1996, Mexico: Editorial Alambra Mexicana.
38. Belitz, D.H. and G. Werner, *Química de los Alimentos*. 5^a ed. 1985, Zaragoza: Editorial Acribia S.A.
39. Jennylynd, A. and H. Byong, *Glucoamylases: Microbial Sources, Industrial Applications and Molecular Biology-Review*. *Journal of Food Biochemistry*, 1997. **21**: p. 1-52.
40. Roy, V., G. Ipsita, and Nath, *Hydrolysis of Starch by a Mixture of Glucoamylase and Pullulanase Entrapped Individually in Calcium Alginate*. *Enzyme and Microbial Technology*, 2004. **34**: p. 26–32.
41. Wade, L.G., *Chemical organic*. 5TH ed. 2004, New york: Prentice Hall.
42. Taherzadeh, M. and K. Karimi, *Acid – Based Hydrolysis Processes for Ethanol from Lignocellulosic Materials: a review*. *BioResources*, 2007. **2(3)**: p. 472 – 499.
43. Nouri, M., *Catálisis ácida VS Hidrólisis Enzimática en la Industria Almidonera*. *Alimentación Equipos y Tecnología*, 1991: p. 141-145.
44. Spano, L.A., J. Medeiros, and L. Mandels, *Enzymatic Hydrolysis of Cellulosic Wastes to Glucose*. *Resource Recovery and Conservation*, 1976. **1**: p. 279-294.

45. Wykvan. J, P.H., *Hydrolysis of Pretreated Paper Materials by Different Concentrations of Cellulase From Penicillium Funiculosum*. *Bioresource Technology* 1999. **69**: p. 269-273.
46. Movagharnejad, K. and M.A. Sohrabi, *Model for the Rate of Enzymatic Hydrolysis of Some Cellulosic Waste Materials in Heterogeneous Solid–Liquid Systems*. *Biochemical Engineering Journal*, 2003. **14**: p. 1-8.
47. Naranjo, M. and C.A. Cano. P, *Obtención de Etanol a partir de Banano de Rechazo por Acción de Zymomonas Mobilis*, in *Facultad De Minas*. 2002, Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín: Medellín. p. 156.
48. Ballesteros, I., et al., *Enzymic hydrolysis of steam exploded herbaceous agricultural waste (Brassica carinata) at different particule sizes*. *Process Biochemistry*, 2002. **38**: p. 187-192.
49. Méndez G, J. and A. Gaviria. C, *Obtención de Alcohol Etilico a partir de Rechazos del Banano*, in *Facultad de Minas*. 1979, Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín: Medellín. p. 185.
50. Cao, Y. and H. Tan, *Effects of Cellulase on the Modification of Cellulose*. *Carbohydrate Research*, 2002. **337**: p. 1291-1226.
51. Mohamed, A.F., et al., *Effect of Peracetic Acid, Sodium Hydroxide and Phosphoric Acid on Cellulosic Materials as a Pretreatment for Enzymatic Hydrolysis*. *Enzyme and Microbial Technology*, 1983. **5**: p. 421-424.
52. David, C., R. Fornasier, and P. Thiry, *Utilization of Waste Cellulose-V Comparative Effects of Different Pretreatments on the Enzymatic Hydrolysis of Cellulose and Ligno-cellulosic Substrates*. *European Polymer Journal*, 1986. **22**: p. 515-519.
53. Carrasco, J., et al., *La Hidrólisis Ácida como Tecnología para el Fraccionamiento de la Biomasa Lignocelulósica (I y II)*. *Ingeniería Química de España*, 1992. **xxx**: p. 195-200, 261-268.
54. Ferrer, J., et al., *Cinética de la Hidrólisis Ácida de Bagacillo de Caña de Azúcar*. *Revista Facultad de Agronomía*, 2002. **19**: p. 23-33.
55. Correa, J. and S. Levaza, *Identificación de Grupos de Compuestos Químicos Inhibitorios en Jarabe de la Planta de Banano para la Producción de Alcohol con Saccharomyces Cerevisiae*, in *Facultad de Minas*. 2006, Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín: Medellín. p. 125.
56. Agudelo, J. and P. Benjumea, *Biodiesel de aceite crudo de palma colombiano: aspectos de su obtención y utilización*. 1^a ed. 2004, Medellín: Editorial Universidad de Antioquia. 130.
57. Department of Energy, U.S., *Biodiesel Handling and Use Guidelines*. 2006, U.S. Department of Energy. p. 69.
58. Van. G, J., *Biodiesel Processing and Production*. *Fuel processing technology*, 2005. **86** p. 1097– 1107.
59. Ma, F. and M.A. Hanna, *Biodiesel Production: a Review*. *Bioresource Technology* 70 (1999) 1999. **70**: p. 1-15.
60. Gerper, J.V. and G. Knothe, *Biodiesel Production*, in *The Biodiesel Handbook*, G. Knothe, Editor. 2004, AOCS Press: Illinois. p. 300.
61. Demirbas, A., *Comparison of Transesterification Methods for Production of Biodiesel from Vegetable Oils and Fats*. *Energy Conversion & Management*, 2008. **49**: p. 125-130.
62. Agudelo, J., D. Peña, and R. Mejía, *El aceite de palma transesterificado por metanólisis como biocombustible para motores diesel*. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 2001. **24**: p. 47-57.

63. Marchetti, J.M., V.U. Miguel, and A.F. Errazu, *Techno-Economic Study of Different Alternatives for Biodiesel Production*. Fuel Processing Technology, 2008; p. In Press.
64. Zhang, Y., et al., *Biodiesel Production from Waste Cooking oil: 1. Process Design and Technological Assessment*. Bioresource Technology 2003. **89**: p. 1–16.
65. Knothe, G., *Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters*. Fuel Processing Technology 2005. **86**: p. 1059-1070.
66. Diasakou, M., A. Louloudi, and A. Papayanaakos, *Knetic of the Non-catalytic Transesterification of Soybean Oil Fuel*, 1998. **77**: p. 1297-1382.
67. Park, Y., et al., *The Heterogeneous Catalyst System for the Continuous Conversion of Free Fatty Acids in Used Vegetable Oils for the Production of Biodiesel*. Catalysis Today, 2008. **131**: p. 238–243.
68. Espinal. G, C., H. Martinez. C, and Y. Peña. M, *La Cadena del Banano en Colombia*, in *Una Mirada Global de su Estructura y Dinámica 1995-2005*. 2005, Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, Observatorio Agrocadenas Colombia: Bogota.
69. Montes. V, N. and L. Torrez. C, *Hodrólisis del Banano Verde de Rechazo*, in *Facultad de Minas*. 2004, Universidad Nacional de Colombia- Sede Medellín: Medellín. p. 104.
70. Hoyos, L.M. and Y.M. Pérez, *Pretratamiento de Banano de Rechazo de la Zona de Urabá para la Obtención de un Jarabe Azucarado*, in *Facultad de Minas*. 2005, Universidad Nacional de Colombia- sede Medellín: Medellín. p. 156.
71. Gregg, D. and J.N. Saddler, *Bioconversion Of Lignocellulosic Residue To Ethanol: Process Flowsheet Development*. Biomass and Bioenergy, 1995. **9**: p. 287-302.
72. Bohórquez, C. and S. Herrera, *Determinación de las mejores condiciones de hidrólisis del banano verde de rechazo*, in *Facultad de Minas*. 2005, Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín: Medellín. p. 120.
73. Sivers, M. and G. Zacchi, *A Techno-Economical Comparison of Three Processes for the Production of Ethanol from Pine*. Bioresource Technology, 1995. **51**: p. 43-52.
74. Larsson, M., M. Galbe, and G. Cacchi, *Recirculation of Process Water in the Production of Ethanol from Softwood*. Bioresource Technology, 1997. **60**: p. 153-161.
75. Ortiz, J.J., *Proceso de Producción de Azúcar y Etanol Usando la Caña de Azúcar*. 2005, Jefe de proyectos: Cali.
76. Pellegrini, L.F. and S. Oliveira. *Exergy Efficiency of the Combined Sugar, Ethanol and Electricity Production and Its Dependence of the Exergy Optimization Of the Utilities Plants*. in *20 TH Internacional Conference in Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems,(ECOS 2007)* 2007. Padova Italy
77. Mingorance, F., F. Minelli, and H. Le, *El Cultivo de la Palma Africana en el Choco*, in *Legalidad Ambiental, Territorial y Derechos Humanos*. 2004, Human Right Everywhere: Colombia.
78. Arias, A., *Estrategia de Desarrollo de Biocombustibles: Implicaciones para el Sector Agropecuario*, M.d.a.y.D. Rural, Editor. 2006, Ministerio de agricultura y Desarrollo Rural, Republica de Colombia: Bogotá.
79. Velásquez, H.I., A.A. Ruiz C, and S. Oliveira. *Análisis Energético del Proceso de Obtención de Etanol a partir de Excedentes Orgánicos del Banano*. in *8º Congreso Iberoamericano De Ingenieria Mecanica*. 2007. Cusco.
80. Velásquez, H.I., A.A. Ruiz C, and S. Oliveira, *Análisis energético y exergético del proceso de obtención de etanol a partir de la fruta del banano*. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, 2010. **51**: p. 87-96.
81. Velásquez, H.I., A.A. Ruiz C, and S. Oliveira. *Ethanol Production Process from Banana Fruit and its Lignocellulosic Residues: Exergy and Environmental Analysis*.

- in *21st International Conference on Efficiency, Cost, Optization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems*. 2008. Cracow-Gliwice.
82. Velásquez, H.I., A.A. Ruiz C, and S. Oliveira. *Análisis Energético Y Exergetico Del Proceso De Obtención De Etanol A Partir Del Fruto Del Banano*. in *3º Congreso Internacional Sobre Uso Racional y Eficiente de la Energia*. 2008. Medellín.
83. Nebra, S.A. and M.I. Fernández-Parra. *The Exergy of Sucrose-water Solution: Pproposal of a Calculation Method*. in *Proceedings of the 18th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation, and Environmental Impact of Energy Systems* 2005. Trondheim, Norway.
84. Velásquez, H.I., L.F. Pellegrini, and S. Oliveira. *Ethanol And Sugar Production Process From Sugar Cane: Renewability Evaluation*. in *The 12th Brazilian Congress of Thermal Science and Engineering*. 2008. Belo Horizonte.
85. Pellegrini, L.F., *Análise e Otimização Termo-econômica-ambiental Aplicada à Produção Combinada de Açúcar, Álcool e Eletricidade*, in *Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica*. 2009, Universidade de São Paulo: São Paulo. p. 346.
86. Luong, J.H., *Kinetics of Ethanol Inhibition in Alcohol Fermentation*. Biotechnology and Bioengineering, 1985. **27**: p. 280-285.
87. Atala, D.I., *Montagem, Instrumentação, Controle e Desenvolvimento Experimental de um Processo Fermentativo Extrativo de Produção de Etanol*, in *Faculdade de Engenharia de Alimentos*. 2004, Universidade Estadual de Campinas: Campinas. p. 152.
88. Kargupta, K., S. Datta, and S.K. Sanyal, *Analysis of the Performance of a Continuous Membrane Bioreactor with Cell Recycling during Ethanol Fermentation* Biochemical Engineering Journal, 1998. **1**: p. 31-37.
89. Klein, S.A. and F.L. Alvarado, *EES – Engineering Equation Solver for Microsoft Windows Operating Systems*. 12TH ed. 2007: F-Chart Software.
90. Arrieta, F., et al., *Cogeration potential in the Columbian palm oil industry: Three case studies*. Biomass and Bioenergy, 2007. **31**: p. 503-511.
91. Basiron, Y., *Palm Oil*, in *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, F. Shahidi, Editor. 2005, John Wiley & Sons. p. 333-429.
92. Velásquez, H.I., P. Benjumea, and S. Oliveira. *Exergy Analysis Of Palm Oil Biodiesel Production By Base Catalyzed Methanolysis*. in *19th International Congress of Mechanical Engineering*. 2007. Brasilia, DF.
93. Velásquez, H.I., *Avaliação exergética e exergo-ambiental da produção de biocombustíveis in Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica*. 2009, Universidade de São Paulo: São Paulo. p. 212.