

DISEÑO DE UN ESQUEMA SUSTENTABLE PARA LA OBTENCIÓN SIMULTÁNEA DE BIOCOMBUSTIBLES LÍQUIDOS Y SÓLIDOS BAJO EL ESQUEMA DE BIORREFINERÍAS

Padilla Zaragoza Moisés¹, Serafin Muñoz Alma Hortensia²

¹ Licenciatura en Ingeniería Ambiental, Universidad de Guanajuato | Dirección de correo electrónico: moyzez.20@gmail.com

² Dpto. de Ingeniería Ambiental, División de Ingenierías, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato | Dirección de correo electrónico: sermuah@ugto.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la factibilidad de la obtención de biocombustibles mediante la propuesta de un diseño sustentable. Los biocombustibles fueron obtenidos a partir de dos tipos de residuos de café y rastrojo de maíz. En la primera parte se caracterizó la materia prima evaluando los diversos parámetros tales cuales como: % humedad, % cenizas, cuantificación de azúcares y de metales. Posteriormente se introdujo a la materia prima por separado a los procesos de deslignificación mediante hidrólisis ácida. Se obtuvo bioetanol a partir de la fermentación de los hidrolizados del café, la paja y la mezcla de ambos. En paralelo, se obtuvieron las mejores condiciones para la transformación de los residuos en pellets mediante los procesos físicos de molienda, tamizado, secado en horno, hidratación y moldeado en pelletizadora manual y carbonización en mufla. Se obtuvo un rendimiento máximo de etanol del $89.9 \pm 2.1\%$ de etanol. En los pellets se obtuvo una capacidad calorífica de 7651.5 ± 4.949 BTU. En este trabajo, la factibilidad sustentable de integración paralela en la obtención de bioetanol y pellets presento un rendimiento del $94.4 \pm 6.4\%$.

ABSTRACT

In this paper the feasibility of obtaining biofuels proposal was studied by sustainable design. Biofuels were obtained from two types of residues of coffee and stover corn. The raw material was characterized by evaluating the various parameters which such as: % moisture, % ash, quantification of sugars and metals. Subsequently introduced to the raw material separately delignification processes by acid hydrolysis. bioethanol from the fermentation of hydrolysates coffee, straw and mixture of both was obtained. In parallel, the best conditions for the transformation of waste pellets were obtained by sieving, milling physical processes oven dried and molded manually hydration and carbonization in muffle pelletizer. In the case of ethanol a maximum yield of $89.9 + 2.1\%$ ethanol was obtained. Pellets in a heat capacity of 4949 ± 7651.5 BTU was obtained. In this paper, the feasibility of parallel sustainable integration in obtaining bioethanol and pellets present a yield of $94.4 + 6.4\%$.

Palabras Clave

Biocombustibles; Biorrefinerías; Bioetanol; Pellets

INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas el uso de los combustibles fósiles ha incrementado significativamente la emisión de gases que generan el denominado efecto invernadero. Actualmente existe la búsqueda de la obtención energética a través de la bioenergía [1, 2]. El uso de los biocombustible bajo un planteamiento de biorrefinerías en la industria representa ahorros de hasta un 25% en comparación con el combustible de origen fósil, como el diesel [3, 4]. Además, con su fabricación se da solución a una problemática ambiental, además de la propia utilización de los residuos como materia prima. El presente trabajo fue elaborado con el objetivo de establecer un esquema de biorrefinería produzca de forma simultánea biocombustibles líquidos (bioetanol) y sólidos (pellets) a partir de dos biomásas diferentes, residuos de café y rastrojo de paja de maíz, para así aprovechar al máximo los residuos lignocelulósicos trabajando en paralelo tanto con la parte soluble como con la sólida.

Existen estudios previos que destacan la factibilidad para generar biocombustibles a partir de las materias primas propuestas [5-13]. El trabajo que se desarrolla a continuación consiste en la obtención de biocombustibles líquidos y sólidos a partir de, de forma sustentable y sostenible mediante diversos procesos físicos y químicos. En paralelo, se dio tratamiento a los efluentes provenientes de los procesos, dando así una propuesta innovadora y sustentable al darle un aprovechamiento máximo a los residuos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizaron residuos de café (Finca Sta. Veracruz) y rastrojo de paja de maíz proveniente de la cabecera de Xichú, Gto (21°17'59"N 100°03'19"O).

Caracterización de la materia prima.

Porcentajes de humedad; se obtuvo el peso fresco (hidratando) y seco (secando en horno marca Felisa FE 293D por 24hrs.) de cada materia prima, y se sustituyeron los valores en la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Humedad} = \left(\frac{\text{Peso fresco} - \text{Peso seco}}{\text{Peso fresco}} \right) (100)$$

Porcentaje de cenizas; se siguió la metodología establecida en la NMX-F-066-S-19 para determinación de cenizas en alimentos.

Determinación de metales; primeramente se mineralizaron las muestras utilizando el proceso de digestión ácida (Serafín M., Gutierrez C., Wrobel, Martínez S., & Wrobel, 2005) se procedió a pesar en promedio 0.09-0.11g de muestra fresca, cada muestra se depositó de forma individual en tubos Hach agregando 3ml. de HNO₃ de alta pureza (Sigma Aldrich), se taparon y se procedió a calentarlos en un termoreactor a 70°C durante 30 minutos, 100°C durante 30 minutos y 120°C durante 60 minutos, se dejaron enfriar hasta llegar a temperatura ambiente, se les agregó 0.5 mL de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 30% y finalmente se agitaron en vortex.; para Cr²⁺, Fe²⁺, SO₄²⁻ y Mn²⁺ se siguió la metodología que establece el manual del equipo Hach DR3900 específica para cada compuesto a analizar y se tomó la lectura en el mismo; para Cd²⁺ se siguió la metodología establecida por el manual del equipo de campo LaMotte a partir del método PAN 4017 y se tomó la lectura en el mismo; finalmente la determinación de As total fue llevada a cabo en un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer Pinnacle con generador de hidruros, para la curva de calibración se utilizó solución estándar de As de 1000ppm (SigmaAldrich), las condiciones de análisis fueron en base a las establecidas en el manual de MHS 15-Perkin Elmer, se utilizó HCl de alta pureza (Fermont), el NaBH₄ (Sigma Aldrich), NaOH (Fermont), ácido ascórbico (Sigma Aldrich) y KI (Fermont).

Determinación de azúcares totales; a partir de la metodología establecida por la técnica DNS[14], primero se sometió a la materia prima a una deslignificación mediante hidrólisis ácida por 23hrs. con H₂SO₄ al 0.5% con una proporción de 60:1 p/v (gr/L) para la paja y de 30:1 p/v para el café, separamos la parte soluble de la sólida mediante filtración, guardamos la parte sólida en un desecador (para posteriormente sintetizar pellets artesanales de forma manual) y trabajamos con la parte soluble, procedimos a realizar la técnica DNS que dicta el manual del espectrofotómetro trabajando las materias primas

por triplicado, así mismo la lectura fue dada por el mismo espectrofotómetro con $\lambda=540\text{nm}$.

Obtención de Bioetanol. Las muestras (60g/L) fueron llevadas a hidrólisis ácida; con una concentración de 0.5 % de H_2SO_4 por 12 hrs. Los hidrolizados fueron ajustados a un pH de 4.7; con NaOH al 2%.

Fermentación; se montaron de forma simultánea reactores Corning, con *Saccharomyce Cerevisiae*, bajo las condiciones de $40 \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4.7$, 100rpm, 0.74:0.1 (w/v)), a 72hrs.

Destilación; finalizado el tiempo de reacción se desmontaron los reactores de la fermentación, y se procedió a destilar por medio de un equipo de destilación [Figura 1], en base a chaquetas de calentamiento, tubos de enfriamiento y mangueras, trabajando a 85°C por un tiempo de reacción en promedio de 6hrs.

Determinación etanol: La cuantificación de etanol fue a través de Cromatografía de líquidos de alta resolución HPLC, por un cromatógrafo Perkin Elmer.

Obtención de Pellets a partir de paja de maíz.

Pretratamiento de la paja; se redujo el tamaño de partícula por medio de un molino, posteriormente se separó por tamaño de partícula mediante tamices de 0.0029inch., 0.0331inc. y 0.187inch., y se dejó secando en el horno por 24hrs.

Carbonización; se elaboró una pasta en base a una mezcla de agua de la llave y paja seca de tamaño de partícula de 0.0029inch. con una proporción de 2.5:7 p/v (gr./ml.), dicha pasta pasa a ser moldeada a una pelletizadora manual con un prototipo de diseño patentado por el grupo de trabajo, posteriormente pasamos nuestro molde (elaborado a base de hierro) con la mezcla de paja y agua compactada a una mufla Arsa para que se calcinara en base a la siguiente rampa: $88 - 122^\circ\text{C}$ durante 30min., $195 - 204^\circ\text{C}$ durante 1hr., $284 - 295^\circ\text{C}$ durante 10min., dejar enfriar dentro de la mufla por 45min., y finalmente pasamos el molde a desecador por 24hrs obteniendo así pellets artesanales [Figura 2].

Capacidad calorífica; se analizó el poder calorificopor medio de la bomba calorimétrica modelo 1341 marca Parr y se siguió el procedimiento que indica su manual (Operating

Instruction Manual). Se utilizó la siguiente ecuación: $H_g = (t \times W - e_1 - e_2 - e_3) / m$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 1. Resultados obtenidos de la caracterización de los residuos de paja y café utilizados como materia prima.

Parámetros	Units	Residuos de Café de cafetera	Paja de maíz
1. Humedad	%	6.077	12.1147
2. Cenizas	%	1.5933	4.917
3. Cromo	Ppb	-0,011	0,02355
4. Hierro	Ppb	0,01	0,01
5. Sulfatos	Ppb	6,5	5
6. Manganeso	Ppb	-1,39	-12,655
7. Cadmio	Ppb	0	0.07
8. Arsénico	Ppb	0,163798598	0,138304653
9. Concentración de azúcares	mg. azúcares/gr. biomasa	0,16489726	0,095576484

Estos resultados están dentro del rango de valores con respecto a otros trabajos reportados [15-20].

Tabla 2. Resultados obtenidos del análisis del rendimiento del porcentaje de etanol por materia prima.

Biomasa	Rendimiento de etanol
Paja de maíz	$89.9 \pm 2.1\%$
Residuo de café	$85.7 \pm 1.9\%$
Combinado de biomasa	$88.6 \pm 2\%$

Los valores de etanol obtenidos por otros trabajos reportan valores por debajo del 85% [21-25]. Por lo que el presente trabajo demostró la eficacia de integrar la cadena de obtención del bioetanol bajo el concepto de Biorrefinerías [26].

Tabla 3. Resultados obtenidos al analizar la capacidad calorífica de los pellets artesanales obtenidos a partir de paja de maíz.

Pellet	Capacidad calorífica BTU/lb
A	7651.5 ± 4.949
B	7803.4 ± 4.872

IMAGEN 1: Pellet final carbonizado seco

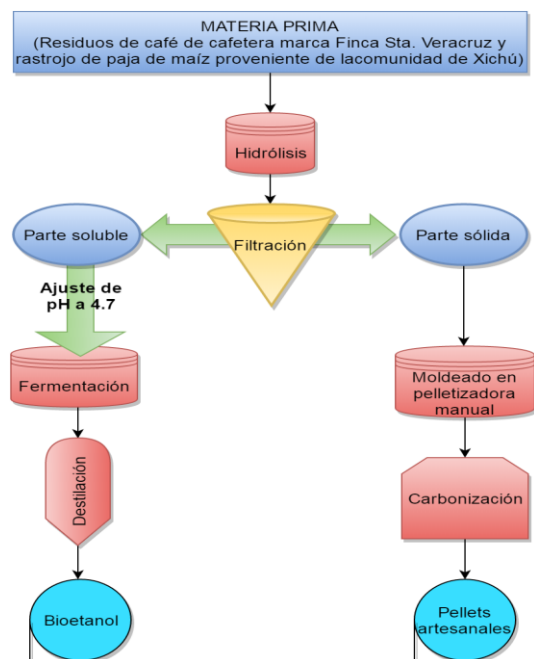


Tabla 4. Comparación de resultados en base a los valores registrados en el artículo Aspectos de la generación de calor por combustión de desechos foresto-industriales densificados.

Biomasa	Humedad	Cenizas	BTU/lb
Grano de maíz	12.06%	3.78% - 4.3%	7199 – 8097
Paja de maíz	12.11%	4.5% - 4.91%	7651.5 – 7803.4

Comparando resultados de estudios que han mostrado la factibilidad de la obtención de pellets a partir de residuos de paja de maíz, notamos como son similares los valores que arrojaron los parámetros en ambos trabajos [10, 27-32].

IMAGEN 2: Propuesta esquemática de la producción simultánea de biocombustibles líquidos y sólidos de forma sustentable y sostenible.



La materia prima evaluada cumple con las características para la obtención de biocombustibles. El esquema propuesto [Figura 3] establece de forma teórica, la metodología que sigue el proyecto para la obtención de biocombustibles líquidos y sólidos de forma simultánea, mediante la implementación de metodologías específicas que aseguran como resultado biocombustibles de calidad de forma sustentable y sostenible.

CONCLUSIONES

El aprovechamiento sustentable de los residuos como materia prima, puede generar un alto potencial para la obtención de biocombustibles. La integración de varias líneas de producción, bajo el concepto de Biorrefinerías, puede generar un sostenimiento factible y sustentable para la obtención de varios biocombustibles en producción simultánea. México presenta un alto potencial para el uso de los residuos como materia prima en la producción de biocombustibles bajo el esquema de biorrefinerías.

REFERENCIAS

- [1] Adler, P.R., Mitchell, J.G., Pourhashem, G., Spatari, S., Del Grosso, S.J., and Parton, W.J. (2015). Integrating biorefinery and farm biogeochemical cycles offsets fossil energy and mitigates soil carbon losses. *Ecol Appl* 25, 1142-1156.
- [2] Angel Siles Lopez, J., Li, Q., and Thompson, I.P. (2010). Biorefinery of waste orange peel. *Crit Rev Biotechnol* 30, 63-69.
- [3] Gurram, R.N., Al-Shannag, M., Lecher, N.J., Duncan, S.M., Singasaas, E.L., and Alkasrawi, M. (2015). Bioconversion of paper mill sludge to bioethanol in the presence of accelerants or hydrogen peroxide pretreatment. *Bioresour Technol* 192, 529-539.
- [4] Le, D.M., Sorensen, H.R., Knudsen, N.O., Schjoerring, J.K., and Meyer, A.S. (2014). Biorefining of wheat straw: accounting for the distribution of mineral elements in pretreated biomass by an extended pretreatment-severity equation. *Biotechnol Biofuels* 7, 141.
- [5] Shofie, M., Qiao, W., Li, Q., Takayanagi, K., and Li, Y.Y. (2015). Comprehensive monitoring and management of a long-term thermophilic CSTR treating coffee grounds, coffee liquid, milk waste, and municipal sludge. *Bioresour Technol* 192, 202-211.
- [6] Bonilla-Hermosa, V.A., Duarte, W.F., and Schwan, R.F. (2014). Utilization of coffee by-products obtained from semi-washed process for production of value-added compounds. *Bioresour Technol* 166, 142-150.
- [7] Menezes, E.G., do Carmo, J.R., Menezes, A.G., Alves, J.G., Pimenta, C.J., and Queiroz, F. (2013). Use of different extracts of

- coffee pulp for the production of bioethanol. *Appl Biochem Biotechnol* 169, 673-687.
- [8] Choi, I.S., Wi, S.G., Kim, S.B., and Bae, H.J. (2012). Conversion of coffee residue waste into bioethanol with using popping pretreatment. *Bioresour Technol* 125, 132-137.
- [9] Arshadi, M., Geladi, P., Gref, R., and Fjallstrom, P. (2009). Emission of volatile aldehydes and ketones from wood pellets under controlled conditions. *Ann Occup Hyg* 53, 797-805.
- [10] Brannvall, E., Wolters, M., Sjoblom, R., and Kumpiene, J. (2015). Elements availability in soil fertilized with pelletized fly ash and biosolids. *J Environ Manage* 159, 27-36.
- [11] Chen, G.Q. (2011). Biofunctionalization of polymers and their applications. *Adv Biochem Eng Biotechnol* 125, 29-45.
- [12] Garcia Fernandez, R., Pizarro Garcia, C., Gutierrez Lavin, A., Bueno de Las Heras, J.L., and Pis, J.J. (2013). Influence of physical properties of solid biomass fuels on the design and cost of storage installations. *Waste Manag* 33, 1151-1157.
- [13] Hoover, A.N., Tumuluru, J.S., Teymouri, F., Moore, J., and Gresham, G. (2014). Effect of pelleting process variables on physical properties and sugar yields of ammonia fiber expansion pretreated corn stover. *Bioresour Technol* 164, 128-135.
- [14] Raul, D., Biswas, T., Mukhopadhyay, S., Kumar Das, S., and Gupta, S. (2014). Production and Partial Purification of Alpha Amylase from *Bacillus subtilis* (MTCC 121) Using Solid State Fermentation. *Biochem Res Int* 2014, 568141.
- [15] Merali, Z., Marjamaa, K., Kasper, A., Kruus, K., Gunning, A.P., Morris, V.J., and Waldron, K.W. (2016). Chemical characterization of hydrothermally pretreated and enzyme-digested wheat straw: An evaluation of recalcitrance. *Food Chem* 198, 132-140.
- [16] Jimenez, D.J., Dini-Andreote, F., and van Elsas, J.D. (2014). Metatransomic profiling and prediction of functional behaviour of wheat straw degrading microbial consortia. *Biotechnol Biofuels* 7, 92.
- [17] Meng, F., Ma, L., Ji, S., Yang, W., and Cao, B. (2014). Isolation and characterization of *Bacillus subtilis* strain BY-3, a thermophilic and efficient cellulase-producing bacterium on untreated plant biomass. *Lett Appl Microbiol* 59, 306-312.
- [18] Liao, H., Xu, C., Tan, S., Wei, Z., Ling, N., Yu, G., Raza, W., Zhang, R., Shen, Q., and Xu, Y. (2012). Production and characterization of acidophilic xylanolytic enzymes from *Penicillium oxalicum* GZ-2. *Bioresour Technol* 123, 117-124.
- [19] Gao, A.H., Bule, M.V., Laskar, D.D., and Chen, S. (2012). Structural and thermal characterization of wheat straw pretreated with aqueous ammonia soaking. *J Agric Food Chem* 60, 8632-8639.
- [20] Quiroz-Castaneda, R.E., Perez-Mejia, N., Martinez-Anaya, C., Acosta-Urdapileta, L., and Folch-Mallol, J. (2011). Evaluation of different lignocellulosic substrates for the production of cellulases and xylanases by the basidiomycete fungi *Bjerkandera adusta* and *Pycnoporus sanguineus*. *Biodegradation* 22, 565-572.
- [21] Luo, G., Talebnia, F., Karakashev, D., Xie, L., Zhou, Q., and Angelidaki, I. (2011). Enhanced bioenergy recovery from rapeseed plant in a biorefinery concept. *Bioresour Technol* 102, 1433-1439.
- [] Mathew, A.K., Chaney, K., Crook, M., and Humphries, A.C. (2011). Alkaline pre-treatment of oilseed rape straw for bioethanol production: evaluation of glucose yield and pre-treatment energy consumption. *Bioresour Technol* 102, 6547-6553.
- [22] Romero, I., Lopez-Linares, J.C., Delgado, Y., Cara, C., and Castro, E. (2015). Ethanol production from rape straw by a two-stage pretreatment under mild conditions. *Bioprocess Biosyst Eng* 38, 1469-1478.
- [23] Swiatek, K., Lewandowska, M., Swiatek, M., Bednarski, W., and Brzozowski, B. (2014). The improvement of enzymatic hydrolysis efficiency of rape straw and *Miscanthus giganteus* polysaccharides. *Bioresour Technol* 151, 323-331.
- [24] Toquero, C., and Bolado, S. (2014). Effect of four pretreatments on enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation of wheat straw. Influence of inhibitors and washing. *Bioresour Technol* 157, 68-76.
- [25] Szczerbowski, D., Pitarelo, A.P., Zandona Filho, A., and Ramos, L.P. (2014). Sugarcane biomass for biorefineries: comparative composition of carbohydrate and non-carbohydrate components of bagasse and straw. *Carbohydr Polym* 114, 95-101.
- [26] Hu, Q., Yang, H., Yao, D., Zhu, D., Wang, X., Shao, J., and Chen, H. (2016). The densification of bio-char: Effect of pyrolysis temperature on the qualities of pellets. *Bioresour Technol* 200, 521-527.
- [27] Paredes-Sanchez, J.P., Gutierrez-Trashorras, A.J., and Xiberta-Bernat, J. (2014). Energy potential of residue from wood transformation industry in the central metropolitan area of the Principality of Asturias (northwest Spain). *Waste Manag Res* 32, 241-244.
- [28] Tu, Q., Zhu, C., and McAvoy, D.C. (2015). Converting campus waste into renewable energy - a case study for the University of Cincinnati. *Waste Manag* 39, 258-265.
- [29] Tumuluru, J.S., Conner, C.C., and Hoover, A.N. (2016). Method to Produce Durable Pellets at Lower Energy Consumption Using High Moisture Corn Stover and a Corn Starch Binder in a Flat Die Pellet Mill. *J Vis Exp*.
- [30] Yang, Y., Brammer, J.G., Mahmood, A.S., and Hornung, A. (2014). Intermediate pyrolysis of biomass energy pellets for producing sustainable liquid, gaseous and solid fuels. *Bioresour Technol* 169, 794-799.
- [32] hang, W., Tong, Y., Wang, H., Chen, L., Ou, L., Wang, X., Liu, G., and Zhu, Y. (2014). Emission of metals from pelletized and uncompressed biomass fuels combustion in rural household stoves in China. *Sci Rep* 4, 5611.