

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
INSTITUTO DE INGENIERÍA**



***“DISEÑO DE UN PROCESO PARA OBTENER ACEITE ESENCIAL Y
BIOETANOL A PARTIR DE CÁSCARA DE NARANJA”***

**Tesis para obtener el grado de:
Doctor en ingeniería**

Presenta:

José Ramón Ayala Bautista

Directora

Dra. Gisela Montero Alpírez

Codirector

Dr. Héctor Enrique Campbell Ramírez

Mexicali Baja California, diciembre 2017

ÍNDICE

ÍNDICE	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABLAS	v
AGRADECIMIENTOS	vi
INTRODUCCIÓN	1
Resumen	1
Abstract	3
Planteamiento del problema	4
Objetivos de la Investigación	5
Objetivo general	5
Objetivos específicos	5
Hipótesis	6
ANTECEDENTES	7
Definición y producción de alcoholes	7
Usos de los alcoholes como combustibles	8
Biocombustibles y sus clasificaciones	9
Pretratamiento de residuos biomásicos	10
Azúcares, clasificación y métodos de obtención	13
Definición de azúcares.....	13
Monosacáridos	13
Disacáridos	19
Hemicelulosa en residuos agrícolas.....	22
Azúcares producto de hemicelulosas	23
Estimación de azúcares reductoras utilizando ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS)	24
Hidrólisis de residuos biomásicos	26
Introducción a la reacción de hidrólisis	28
Fermentación de cáscara de naranja	28
Proceso bioquímico	28
Uso de levaduras	31
Producción de bioetanol	32
Métodos de purificación de etanol	33
Normatividad ASTM	35
Aprovechamiento de algunos residuos biomásicos	36
Escenario de los residuos de cítricos a nivel mundial, nacional y estatal	37
Mercado de aceites esenciales en México	40
Otras contribuciones	41
METODOLOGÍA	43
Pretratamiento del residuo biomásico	43
Cáscara de naranja	43

Aceite esencial de naranja.....	43
Análisis al aceite esencial y cáscara de naranja	44
Poder calorífico superior (PCS)	44
Índice de refracción	44
Termogravimetría (TG) del aceite esencial.....	44
Microscopía por SEM-EDS	45
Elaboración de las curvas de calibración y reactivo DNS	45
Hidrólisis, factores y procedimiento	47
Propuesta y diseño de experimentos.....	49
Simulación de un proceso de producción de bioetanol	54
Etapa pretratamiento	54
Etapa de hidrólisis.....	57
Etapa de fermentación	58
Etapa de purificación	58
RESULTADOS	60
Resultados a los análisis de aceite esencial y cáscara de naranja	60
Cromatografía del aceite esencial de cáscara de naranja	60
Poder calorífico superior (PCS)	61
Termogravimetría (TG) del aceite esencial.....	61
Microscopía por SEM EDS.....	63
Hidrólisis de cáscara de naranja.....	73
Estimación de la producción de bioetanol a escala industrial.....	82
Pretratamiento	84
Hidrólisis	85
Fermentación	86
Purificación	87
Modificación del proceso planteado.....	88
CONCLUSIONES	94
RECOMENDACIONES	97
REFERENCIAS.....	99
OTROS PRODUCTOS ACADÉMICOS	103
Artículos en revistas	103
Capítulos de libro.....	103
Distinciones	104
Propiedad intelectual	104
Trabajos en congresos	104
ANEXOS.....	107
Extraction and Characterization of Orange Peel Essential Oil from Mexico and United States of America.....	107
Quality assessment of biodiesel blends proposed by the new mexican policy framework	108
Solar energy for a solvent recovery stage in a Biodiesel production process	109
Cotton stalks for power generation in Baja California, Mexico by SWOT analysis methodology....	110
Power generation estimatin from wheat straw in Mexico.....	111
Simulación en Aspen de la combustión de mezclas diésel-biodiesel	112
Materials technological challenges for the biodiesel industry development in Mexico	113

Constancia de revisor para el congreso AMIDIQ 2014	114
Cálculo energético en la extracción de aceite esencial de eucalipto.....	115
Cotton stalks for power generation.....	116
Power generation estimation from wheat straw in Mexico.....	117
Simulación de un sistema de almacenamiento de energía termosolar para un proceso de producción de biodiesel	118
Aspectos involucrados en la elaboración de una planeación energética	119
Power generation from wheat straw in Mexico	120
Cotton stalks for power generation in Baja California Mexico by SWOT analysis methodology.....	121
Aprovechamiento de los residuos de cáscara de naranja para la obtención de azúcares	122
Aprovechamiento de energía solar para la producción de biodiesel en condiciones supercríticas	123
Actividad antimicrobiana de extractos de plantas nativas del Valle de Mexicali, México	124
Actividad antimicrobiana de extractos de plantas nativas del Valle de Mexicali, México	125
Simulación de un proceso de producción de biodiesel en condiciones supercríticas	126
Evaluación de la actividad inhibitoria del aceite esencial de naranja contra <i>Escherichia coli</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> y <i>Candida albicans</i>	127
Modelado para la extracción de aceites esenciales, con limoneno y 1,8-cienol como productos refinados.....	128
Determinación del contenido energético de lignina obtenida a partir de vara de algodón del Valle de Mexicali, México	129
Comparación de diferentes arreglos para la etapa de purificación en un proceso de producción de bioetanol.....	130
Simulación de un sistema de almacenamiento de energía termosolar para un proceso de producción de biodiesel utilizando TRNSYS.....	131
Cálculo energético en la producción de vapor para la extracción de aceite esencial de eucalipto.	132
Simulación en Aspen Plus de la extracción de aceite esencial de cáscara de naranja residual.....	133
Extracción de aceite esencial de hojas de eucalipto (<i>Eucalyptus camaldulensis</i>) en Baja California	134
Simulación y diseño de experimentos en la hidrodestilación de cáscara residual de naranja para obtener aceite esencial	135

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ruta para la producción de metanol (CH ₃ OH) a escala industrial.	7
Figura 2. Proceso industrial para la producción de etanol (C ₂ H ₅ OH).	7
Figura 3. Producción de etanol a partir de azúcares en material vegetal.	8
Figura 4. Esquema general para la producción de bioetanol a partir de residuos de cítricos.	10
Figura 5. Esquema de los diferentes tipos de pretratamientos.	12
Figura 6. Azúcares puros productos de sus polímeros hemicelulósicos.	18
Figura 7. Estructura de 3 disacáridos esenciales.	21
Figura 8. Mecanismo de reducción de la glucosa.	25
Figura 9. Principales productos que ocurren durante la degradación de la lignocelulosa.	27
Figura 10. Reacción química básica de hidrólisis.	28
Figura 11. Reacción de fermentación desde el punto de vista bioquímico.	31
Figura 12. Diagrama de equilibrio para el sistema C ₂ H ₅ OH-H ₂ O.	34
Figura 13. Producción mundial de cítricos (Elaboración propias con datos de la FAO).	38
Figura 14. Producción de cítricos en Mexicali ton/año.	39
Figura 15. Comparativa de la producción de cítricos Mexicali, Ensenada y en Baja California, en ton/año.	40
Figura 16. Curvas de concentración de glucosa y fructosa.	47
Figura 17. Muestras para la determinación de azúcares reductoras.	48
Figura 18. Preparación para la hidrólisis con H ₂ SO ₄ diluido.	51
Figura 19. Ajuste de pH.	52
Figura 20. Preparación para la cuantificación de azúcares reductoras.	53
Figura 21. Procedimiento para la hidrólisis de cáscara de naranja con H ₂ SO ₄	53
Figura 22. Reacción propuesta para la simulación de la etapa de hidrólisis.	57
Figura 23. Reacción de fermentación en Aspen.	58
Figura 24. Análisis termogravimétrico.	62
Figura 25. Análisis de flujo de energía del aceite esencial.	62
Figura 26. Imágenes de SEM de la cáscara de naranja.	64
Figura 27. Poros sobre la cáscara de naranja a 2000x.	65
Figura 28. Análisis EDS a imagen de 2000x.	66
Figura 29. Análisis EDS para imagen 300x.	67
Figura 30. Efecto de las condiciones de hidrólisis sobre la cáscara de naranja.	69
Figura 31. Resultados de EDS a concentración de H ₂ SO ₄ al 0.5%.	70
Figura 32. Resultados de EDS a concentración de H ₂ SO ₄ al 1.0%.	71
Figura 33. Resultados de EDS a concentración de H ₂ SO ₄ al 1.5%.	72
Figura 34. Comportamiento de las medias para glucosa.	75
Figura 35. Comportamiento de las medias para fructosa.	76
Figura 36. Análisis de interacciones de factores para los resultados de glucosa.	77
Figura 37. Análisis de interacciones de factores para los resultados de fructosa.	78
Figura 38. Interacciones temperatura tiempo para glucosa (arriba) fructosa (abajo).	79
Figura 39. Esquema para la producción de bioetanol a partir de cáscara de naranja.	83
Figura 40. Proceso de producción de etanol con recirculación de corrientes.	90

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Concentración de azúcar obtenida por hidrólisis.....	49
Tabla 2. Propuesta de diseño de experimentos para la hidrólisis ácida de cáscara de naranja.	50
Tabla 3. Modelado de la cáscara de naranja para la simulación.....	55
Tabla 4. Modelado del aceite esencial de cáscara de naranja.....	56
Tabla 5. Constituyentes del aceite esencial de cáscara de naranja.....	60
Tabla 6. Concentración de glucosa y fructosa en g/L.....	73
Tabla 7. Resumen de ANOVA para la glucosa.....	74
Tabla 8. Resumen de ANOVA para la fructosa.....	74
Tabla 9. Cantidad de masa en los hidrolizados (g).....	80
Tabla 10. Porcentaje de conversión de celulosa y hemicelulosa (Por ciento en peso).....	81
Tabla 11. Porcentaje de conversión en base a la cáscara de naranja (Por ciento en peso).....	82
Tabla 12. Balance de masa para el pretratamiento.....	84
Tabla 13. Balance de masa para la hidrólisis.....	85
Tabla 14. Balance de masa para la fermentación.....	86
Tabla 15. Balance de masa para la purificación.....	87
Tabla 16. Variables de operación de algunos equipos del proceso.....	92
Tabla 17. Condiciones de operación de las columnas de destilación.....	92
Tabla 18. Variables de operación de los intercambiadores de calor usados en el proceso.....	93

AGRADECIMIENTOS

El presente documento no pudo llevarse a cabo sin el apoyo de un gran equipo de trabajo. Afirmar que una persona es capaz de lograrlo por si sola, es un acto de gran soberbia. Es este pequeño apartado, deseo agradecer a todos los que influyeron en su realización.

Primeramente a Dios, ya que sin él, no habría encontrado la fortaleza para levantarme aquellos días oscuros, por darme el ánimo de seguir, por darme la paciencia y por colocar en mi camino aquellas personas que me ayudarían a que todo fuera más pasajero.

A mi familia. Indirectamente me han apoyado en todo lo que un ser humano necesita para vivir y en ustedes encontré refugio los días que necesitaba descansar.

A mis tutores: Dra. Montero, Dr. Campbell, Dr. Coronado, Dr. Conrado. Gracias por tener la paciencia de trabajar conmigo, por darme los consejos adecuados, los regaños oportunos, los chascarrillos que no pueden faltar, pero lo que se les agradece en verdad es su convivencia y apoyo.

A mis compañeros de laboratorio: Laura, Ángel, Carlos. Su apoyo y amistad han sido valorados grandemente durante el tiempo que estuve a su alrededor.

A mis alumnos. Aunque ustedes no lo sepan, se les agradece me mostraran el lado alegre de las cosas, la energía para trabajar y la curiosidad por saber más, misma que en muchas ocasiones dejé me contagiara.

Y a todas aquellas personas que en palabras de otros fueron piedras en los zapatos, les doy las gracias también por mostrarme como no hacer las cosas, como no trabajar, y que cualidades en la vida debo evitar.

INTRODUCCIÓN

Resumen

Con la finalidad de producir alimento para la creciente población mundial, anualmente se generan millones de toneladas de distintos alimentos: carnes, productos lácteos, frutas y verduras por mencionar algunos. Cada una de estas industrias genera diversos residuos. En el caso de la producción de frutas, se toma en cuenta específicamente la naranja, que en 2014 fue de 70.85 Mt. Actualmente, el aprovechamiento del residuo de cítricos gira en la elaboración de alimento para ganado y en la extracción de aceites esenciales. Sin embargo, otra aplicación del residuo consiste en su utilización para la producción de bioetanol. Las etapas para un proceso que aproveche la cáscara de naranja y produzca bioetanol se encuentran: pretratamiento, hidrólisis, fermentación y purificación. Este trabajo presenta los resultados experimentales del pretratamiento de la cáscara de naranja y su hidrólisis para la conversión de la hemicelulosa en glucosa y fructosa. Posteriormente, con los datos experimentales obtenidos se desarrolló un modelo para estimar la capacidad de producción anual de bioetanol en Mexicali, a partir de cáscara de naranja. Para el pretratamiento se realizó una hidrodestilación, a razón de 1:7 material vegetal con agua. En el caso de la hidrólisis, se optó por la vía con H_2SO_4 diluido, además se creó un diseño de experimentos del tipo factorial de 3 vías, con la concentración de H_2SO_4 , la temperatura y tiempo de hidrolizado. Como variable de respuesta se midió la concentración de glucosa y fructosa en espectroscopía de UV-visible. Durante estos procedimientos, se analizaron la morfología y la composición del residuo de cáscaras de naranja en SEM-EDS para validar la información del diseño de experimentos, antes y después de la hidrólisis. Las etapas de fermentación y de purificación se modelaron usando el software comercial Aspen Plus[®], en ellas se usó la levadura *Saccharomyces cerevisiae* como medio fermentativo y el compuesto etilenglicol como agente separador en el azeótropo formado por el etanol agua. La composición elemental de la cáscara de naranja se identificó como 58-72% C y 27-40% de O, el resto se atribuye a componentes como Al o Ca antes de ser sometida a la hidrólisis con ácido diluido. Después, la composición cambia hasta 65% de C, 25% de O y el resto se atribuye a componentes como Na, S o Al. Los niveles donde se produjo la mayor conversión de glucosa fueron con una concentración de H_2SO_4 0.5% v/v, 125°C y 120

minutos de operación. Con base en los resultados obtenidos, se estimó que en Mexicali existe el potencial para generar 170,557.2 kg de aceite esencial en un año de operación, 1,367,684 kg de sucrosa y 574,264.4 kg de glucosa, así como 64,866 kg de etanol como producto final.

Abstract

In order to produce food for the growing world population, millions of tons of different foods are produced annually: meats, dairy products, fruits and vegetables to name a few. Each of these industries generates different types of waste. In the case of fruit production, orange is taken into account, which in 2014 was 70.85 Mt. Currently citrus waste are used as feed in the production of livestock food and in the extraction of essential oils. However, another application of this waste consists in its use for the production of bioethanol. The stages for a process that takes advantage of the orange peel waste and produces bioethanol are: pretreatment, hydrolysis, fermentation and purification. This work presents the experimental results of the pretreatment of the orange peel and its hydrolysis for the conversion of hemicellulose into glucose and fructose. Subsequently, with the experimental data obtained, a model was developed to estimate the annual bioethanol production capacity in Mexicali from orange peel. For the pretreatment a hydrodistillation operation was worked, at a ratio of 1: 7 vegetal material with water. In the case of hydrolysis, the chosen pathway was dilute H_2SO_4 , and it was created a 3-way design of experiment with the H_2SO_4 concentration, temperature and hydrolysis time as important factors. The glucose and fructose concentration was measured as a response variable in UV-visible spectroscopy for this design of experiment. During these procedures, the morphology and composition of the orange peel residue was analyzed in SEM-EDS to validate the design of experiments information, before and after the hydrolysis. The fermentation and purification stages were modeled using the commercial software Aspen Plus[®], in which the yeast *Saccharomyces cerevisiae* was used as the fermentation medium and the ethylene glycol compound as a separating agent in the azeotrope formed by the ethanol water mixture. The elemental composition of the orange peel before being subjected to hydrolysis with diluted acid was identified as 58-72% C and 27-40% O, the rest is attributed to components such as Al or Ca. Then, after the hydrolysis, the composition changes up to 65% C, 25% O and the rest is attributed to components such as Na, S or Al. The levels where the highest glucose conversion occurred were with a concentration of H_2SO_4 0.5%v/v, 125°C and 120 minutes of operation. Based on the results obtained, it was estimated that in Mexicali there is the potential to generate 170,557.2 kg of essential oil in one year of operation, 1,367,684 kg of sucrose and 574,264.4 kg of glucose, as well as 64,866 kg of ethanol as final product.

Planteamiento del problema

La problemática que se abordó en esta tesis contempla 2 partes globales: La preparación y cuantificación del material biomásico como la cáscara de naranja y su utilización como materia prima para producir bioetanol.

Actualmente en la ciudad de Mexicali, por las condiciones climáticas, la naranja como alimento es de alto consumo, con un consumo per cápita promedio de hasta 38 kg/año, en la ciudad circula una cantidad significativa de residuo, cuyo destino es el centro de transferencia. Dicho centro no cuenta con infraestructura para el reciclado de residuos, por lo que, las cáscaras de naranja son desechadas. De estos residuos, no solo es posible el aprovechamiento de la cáscara de naranja como materia prima para la producción de alimento para ganado, dentro de la corteza se encuentra el aceite esencial, cuyas aplicaciones industriales son de alto valor monetario. Por mencionar algunos ejemplos se encuentra la industria farmacéutica, la industria de limpieza, de los alimentos y de higiene personal. El aprovechamiento de la cáscara de naranja, no solo llega a la extracción y remoción del aceite, la descomposición del tejido biomásico de la cáscara, puede volver a la misma una materia prima importante en otros procesos, como lo es la producción de bioetanol.

En esta tesis se determinó la composición elemental de la cáscara de naranja, identificar la cantidad de aceite esencial que se puede remover de la misma, proponer las condiciones de operación para la mejor degradación de la biomasa de la cáscara y con los datos anteriores, modelar una planta de producción de etanol usando como variables de entrada, tanto la información obtenida en el laboratorio como los recursos con los que cuenta la ciudad de Mexicali, para proponer un proceso que aproveche el residuo de cáscara de naranja de la ciudad, que den como resultado aceite esencial de naranja y bioetanol.

Con los resultados obtenidos de la investigación se propuso una alternativa al aprovechamiento actual de la cáscara de naranja. Además, el proyecto de investigación pretende apoyar a personal externo con información, siempre y cuando el instituto de Ingeniería así lo permita.

Objetivos de la Investigación

Objetivo general

Plantear un proceso que produzca bioetanol a partir de residuos de cáscara de naranja, aplicando extracciones de aceite esencial de cáscara de naranja, hidrólisis del material vegetal y simulación de los procesos de fermentación y separación de bioetanol, con base en la información anual de los residuos de la ciudad de Mexicali.

Objetivos específicos

Determinar los componentes que conforman el aceite esencial de cáscara de naranja extraído por hidrodestilación, mediante la técnica de cromatografía de gases.

Determinar y analizar la morfología y la composición de los residuos de cáscara de naranja de Mexicali, antes y después del proceso de hidrólisis.

Identificar los factores más significativos en la hidrólisis con ácido diluido, para lograr la mayor producción de glucosa y fructosa de la cáscara de naranja de Mexicali. Además, proponer un punto de equilibrio para lograr la mayor producción de azúcares dado un escalamiento.

Identificar y comparar el cambio de la composición elemental del residuo de cáscara de naranja de la ciudad de Mexicali, mediante la técnica SEM-EDS, antes y después de ser sometida a un proceso de hidrólisis con ácido diluido.

Simular el proceso de producción de bioetanol con base en: a) la información del residuo disponible de Mexicali, b) la información obtenida por la hidrólisis ácida y c) los datos sobre fermentación del estado del arte y las técnicas de separación de las mezclas azeotrópicas de etanol-agua.

Simular el módulo de separación de la mezcla etanol-agua, obtenido de la fermentación en el proceso de producción de bioetanol.

Hipótesis

Mediante experimentación a nivel laboratorio y simulación asistida por computadora, es posible plantear un proceso que aproveche el residuo biomásico de la cáscara de naranja que se genera en la ciudad de Mexicali, para la extracción de aceite esencial y la obtención de bioetanol.

ANTECEDENTES

Definición y producción de alcoholes

Los alcoholes son compuestos orgánicos que contienen el grupo hidroxilo (OH^-). Dentro de la industria y la naturaleza son altamente útiles y comunes. El nombre alcohol proviene del vocablo árabe al-kuhl, que significa esencia (Wade, 2013). El etanol destilado del vino se consideraba en tiempos antiguos como la esencia del vino. Entre los más comunes se encuentra el metanol y etanol, siendo el primero utilizado en combustibles y solventes, el segundo en la preparación de bebidas, alimentos y medicamentos.

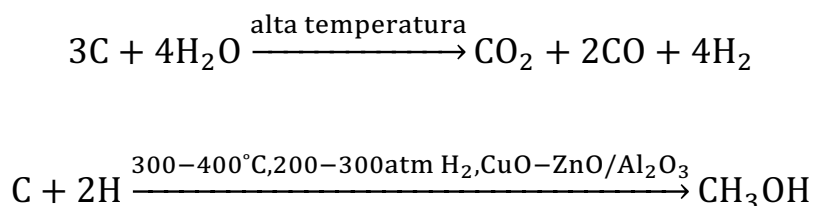


Figura 1. Ruta para la producción de metanol (CH_3OH) a escala industrial.

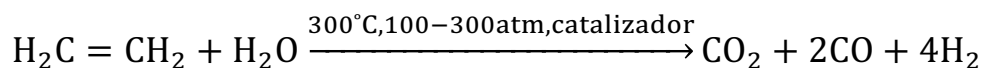


Figura 2. Proceso industrial para la producción de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

En la Figura 1 y Figura 2, se pueden apreciar algunas rutas comunes para la producción de alcoholes sencillos como son el metanol y el etanol. Presentan pesos similares a hidrocarburos como los alcanos, pero sus propiedades son muy diferentes debido a la presencia de enlaces tipo puente de hidrógeno y fuerzas dipolo dipolo (Wade, 2013). Se pueden clasificar como alcoholes primarios, secundarios o terciarios dependiendo del tipo de radicales o estructuras adicionadas a la cadena principal, si es una sola estructura será primario, si es la cadena principal y otra

ramificación será secundario y terciario, si la cadena principal lleva 2 ramificaciones. El criterio de nomenclatura es igual al establecido por la IUPAC para los alcanos, sin embargo, llevan terminación -ol.

Los métodos de producción a escala industrial se realizan en reactores catalíticos a partir de los productos de la reacción de C y H₂O. Para la producción de etanol el método industrial es reducir H₂C=CH₂ y H₂O en un reactor catalítico a 300⁰C y presiones de 100-300 atm. La Figura 3 muestra el proceso común para elaborar este tipo de alcoholes mediante un proceso de fermentación, los azúcares son convertidos a etanol liberando CO₂ a la atmósfera.

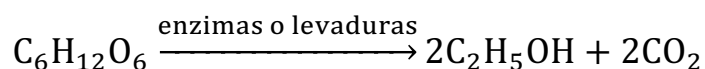


Figura 3. Producción de etanol a partir de azúcares en material vegetal.

Si bien los procesos de escala industrial parten de meros hidrocarburos, los alcoholes obtenidos a partir de material celulósico o lignocelulósico se le antepone el prefijo bio. Teniendo las mismas propiedades que un etanol producido por otros métodos (Wade, 2013).

Usos de los alcoholes como combustibles

Los alcoholes comunes como metanol y etanol han probado su importancia como sustitutos de gasolina. Desde 1965-2006 las carreras Indianapolis 500, utilizaron metanol como combustible exclusivo. El cambio se debió en gran manera a que el metanol es menos flamable que la gasolina y la compatibilidad de extinguir el fuego generado por el mismo utilizando agua. Sin embargo, el metanol presenta un menor contenido energético, siendo su entalpía de combustión ΔH_c menor a la gasolina. Se necesitan 1.7g de metanol para igualar la energía producida por 1g de gasolina. Además, al ser un excelente solvente, ataca los materiales poliméricos (Wade, 2013).

El etanol presenta características semejantes al metanol. Desde el 2006 ha sido el combustible primario de las carreras Indianapolis 500. En países como Estados Unidos, se pueden encontrar

mezclas de etanol con gasolina denominadas “gasol” que presentan concentraciones de hasta el 20% de etanol en volumen y el resto gasolina, las cuales se denominan E5, E10, E20, donde el número del lado derecho representa el porcentaje en volumen de etanol (Wade, 2013). Brasil ha probado el éxito del etanol como combustible, al convertir el residuo del bagazo de caña en etanol y utilizar en motores de combustión, para ello es necesario agregar empaques resistentes a las propiedades de solvente de los alcoholes.

Las nuevas tendencias mundiales y la preocupación por la sustentabilidad, han abierto una serie de oportunidades para los biocombustibles. Ciertos países subsidian la producción de etanol a partir de la fermentación de granos de alimentos, principalmente del maíz. La gran problemática con esta actividad es el encarecimiento de los mismos alimentos y el pequeño impacto que estos pueden representar en el suministro de combustibles. La fermentación no es la manera más eficiente de producir etanol, además, trabajar el maíz para convertirlo en etanol requiere tanto combustible como el que se produce. En general en una escala de relevancia, los alimentos como el maíz presentan mayor prioridad que los combustibles. Con lo anterior, bajo el esquema de producir etanol a partir de granos de alimentos solo es viable mientras existan los subsidios a los alimentos.

Biocombustibles y sus clasificaciones

Se denominan biocombustibles a aquellos combustibles sólidos, líquidos o gaseosos que se derivan de un material biológico y son obtenidos de una manera renovable. En realidad, no existe una clara clasificación, pero se conocen tres: primera, segunda y tercera generación.

Los biocombustibles de primera generación son aquellos que se producen a partir de materias primas convencionales o de alimentos, reducen emisiones de gases de efecto invernadero respecto a los combustibles fósiles, tienen ya una presencia en el mercado, son imprescindibles para el desarrollo de futuras generaciones de biocombustibles.

Los biocombustibles de segunda generación son aquellos que utilizan materias primas no convencionales (lignocelulósicas u otras) presentan una elevada capacidad de reducción de

emisiones de efecto invernadero y de ahorro energético Se obtienen a partir de procesos complejos y son producidos de manera sostenible.

Finalmente, los biocombustibles de tercera generación, se obtienen a partir de residuos de material biomásicos, donde los procesos de obtención requieren aspectos biotecnológicos con respecto a los de segunda generación, así como mas complejos que los anteriores. Un esquema para una biorrefinería a partir de residuos de cítricos se muestra en la Figura 4 (Lohrasbi, 2010).

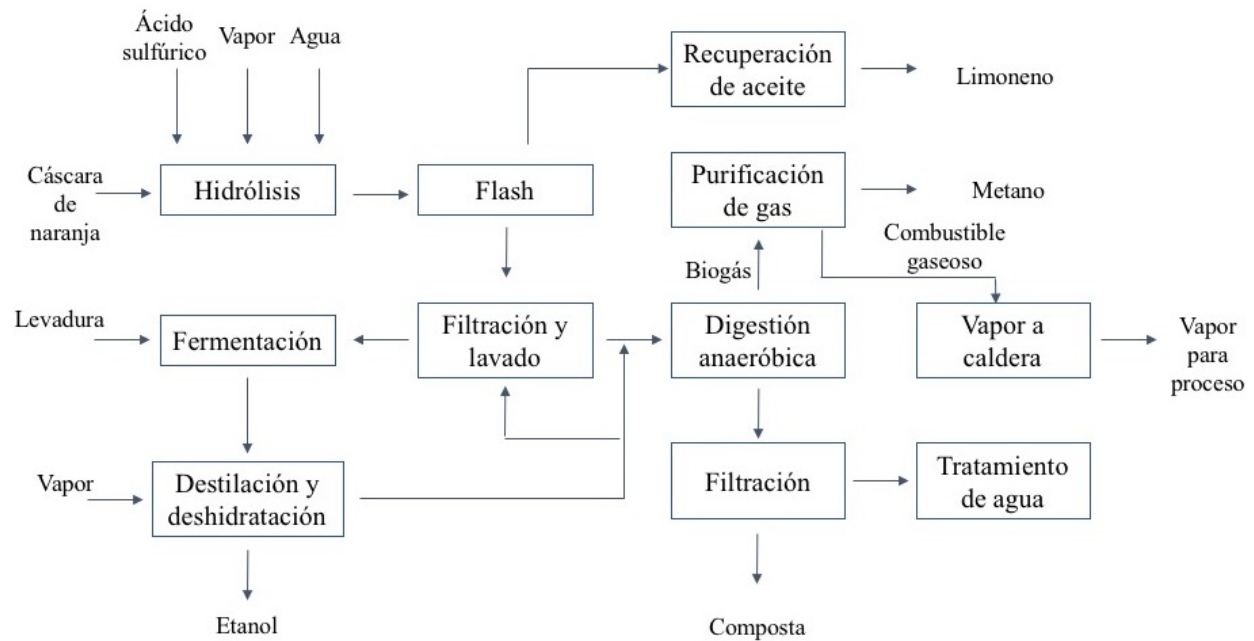


Figura 4. Esquema general para la producción de bioetanol a partir de residuos de cítricos.

Conforme se desarrollan biocombustibles de generaciones más altas, el proceso de producción es más complejo. Por ello, resulta conveniente utilizar esquemas de producción de biocombustibles de segunda y tercera generación.

Pretratamiento de residuos biomásicos

El primer paso para producir etanol a partir de residuos biomásicos de cítricos es reducir el tamaño de partícula, lo cual se logra con un pretratamiento que mejorará la eficiencia del proceso en etapas posteriores. En general, existen 4 tipos de pretratamiento, los mecánicos, los fisicoquímicos, los

químicos y biológicos.

Los mecánicos utilizan molinos que reducen el tamaño, presentan distintas geometrías, sus principales variables son el tiempo de operación del molino y la potencia que este requiere para su funcionamiento. Mediante el uso de calor es posible degradar la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en H_2 , CO_2 y vapor de glucosa. Esta mezcla gaseosa se combina con agua para formar una lechada que será el soporte de vida de los microorganismos. Similar al calentamiento, si la fuente de energía proviene de un horno de microondas, la radiación generada por el mismo creará canales por donde es más fácil conducir el calor, además este pretratamiento genera medios ácidos (Sarkar et. al., 2012).

Los métodos fisicoquímicos utilizan propiedades termodinámicas y de equilibrio de fases. La explosión por vapor, consiste en inyectar vapor a altas presiones por unos cuantos minutos, después se deja estabilizar el sistema por unos cuantos minutos a presión atmosférica, lo cual detiene el proceso de separación y se produce xilosa hasta en un 65%. El pretratamiento se puede dar en contacto con un líquido en temperaturas de 170 a 230 $^{\circ}C$ con presiones de 5 MPa por 20 min, sin embargo, también se generan compuestos que afectan la producción de etanol por parte de los microorganismos. Al combinar la explosión por vapor con y el uso de amoníaco (NH_3) no se generan compuestos que pueden interferir con las reacciones de generación de etanol. El amoníaco por ser un compuesto relativamente caro, presenta la desventaja de requerir un sistema de recuperación por evaporación para poder reutilizarlo después. El CO_2 supercrítico también es un método similar a la explosión por vapor, presenta la desventaja de ser aún más caro que utilizar amoníaco, pero tiene rendimientos más elevados que la explosión por vapor (Arvela, 2012).

Los pretratamientos químicos involucran el uso de soluciones diluidas de ácido, bases, amoníaco, solventes orgánicos, SO_2 , CO_2 entre otros. Son fáciles de utilizar y son cortos. El tratamiento con ácido consiste en manejar una solución ácida del 0.2-2.5 % m/m a 130 $^{\circ}C$, el ácido más usual es el ácido sulfúrico (H_2SO_4) aunque otros como el clorhídrico (HCl) también generan buenos resultados. Sin embargo, este pretratamiento genera inhibidores de microorganismos los cuales deben retirarse antes de pasar a la siguiente etapa del proceso. Muy similar al pretratamiento ácido, el pretratamiento con bases degrada el material vegetal a hemicelulosa con soluciones de hidróxido de sodio, estos procesos presentan temperaturas y presiones bajas con respecto a otros descritos

anteriormente. Se tiene el proceso de oxidación con agua, donde se añade a razón de 1 litro de agua por cada 6 gramos de solvente, a 50 °C, esta técnica también presenta rendimientos elevados. (Oberol et. al., 2010; Torrado et. al., 2011; Pagan et. al., 2011).

Los pretratamientos biológicos consisten en degradar la lignina del material vegetal por medio de hongos de distintos tipos (Pan, 2009; Balat, 2011). Un agente común en la degradación es el *Aspergillus terreus* cuyo porcentaje de degradación de lignina pueda llegar hasta el 92 %. El resumen se puede apreciar en la Figura 5.

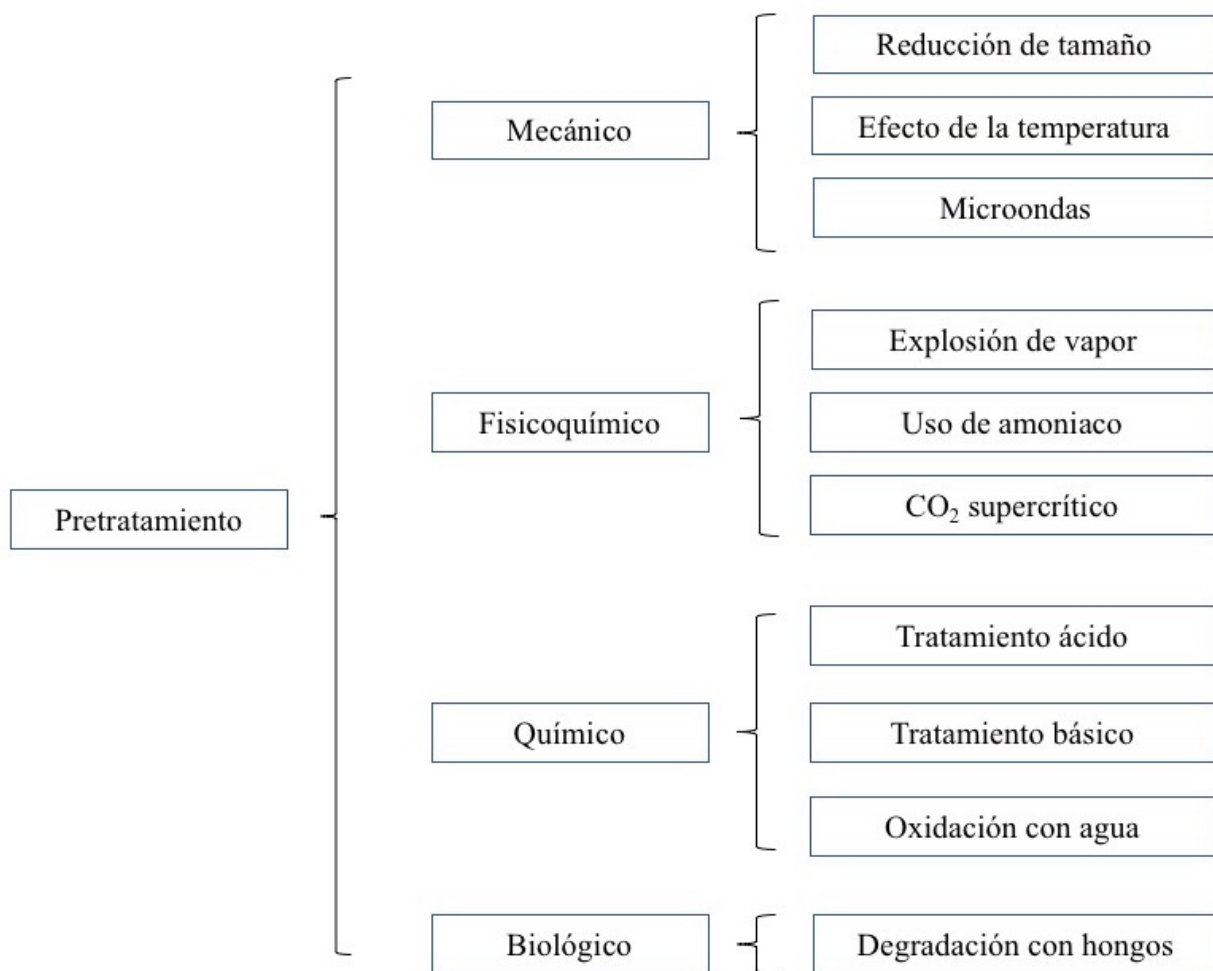


Figura 5. Esquema de los diferentes tipos de pretratamientos.

Trabajar con residuos para la producción de biocombustibles, en este caso el bioetanol, resulta

ventajoso para la materia prima. Lo anterior se basa en que al ser la materia prima un residuo, no encarecerá los costos de la misma, en comparación con materias primas consideradas alimentos, situación muy común en la producción de bioetanol debido a que generalmente se usan materias primas como el maíz.

Azúcares, clasificación y métodos de obtención

Definición de azúcares

Los glúcidos, carbohidratos, hidratos de carbono o sacáridos son biomoléculas compuestas por carbono, hidrógeno y oxígeno, cuyas principales funciones en los seres vivos son brindar energía inmediata y estructural.

El término "hidrato de carbono" o "carbohidrato" es poco apropiado, ya que estas moléculas no son átomos de carbono hidratados, es decir, enlazados a moléculas de agua, sino que constan de átomos de carbono unidos a otros grupos funcionales como carbonilo e hidroxilo. Este nombre proviene de la nomenclatura química del siglo XIX, ya que las primeras sustancias aisladas respondían a la fórmula elemental $C_n(H_2O)_n$. De aquí que el término "carbono-hidratado" se haya mantenido, si bien posteriormente se demostró que no lo eran (Wade, 2013).

Según la complejidad de la molécula, los hidratos de carbono se clasifican en monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos. A este grupo se agregan otras biomoléculas que presentan en su estructura, además de la porción glucídica, otra porción químicamente diferente: derivados de monosacáridos, heteropolisacáridos, peptidoglicanos, glicoproteínas y glicolípidos (Wade, 2013).

Monosacáridos

Los monosacáridos son sólidos neutros, incoloros, solubles en agua dando soluciones viscosas que cristalizan con dificultad, poco solubles en alcohol e insolubles en general en éter, acetona y solventes no polares; generalmente con sabor dulce. Presentan comportamientos reductores, particularmente en medio alcalino. Los grupos aldehído o cetona son responsables de esta

propiedad. Algunas reacciones de reconocimiento de monosacáridos utilizadas en el laboratorio, aprovechan esa capacidad reductora.

Los monosacáridos, son los glúcidos más simples, están formados por una sola molécula, tal es el caso de la ribosa, fructuosa y glucosa, siendo esta última la principal fuente de energía para los seres humanos; no pueden ser hidrolizados a glúcidos más pequeños. La fórmula química general de un monosacárido no modificado es $(\text{CH}_2\text{O})_n$, donde n es cualquier número igual o mayor a tres, su límite es de ocho carbonos. Se clasifican de acuerdo a tres características diferentes: la posición del grupo carbonilo, el número de átomos de carbono que contiene y su quiralidad. Si el grupo carbonilo es un aldehído, el monosacárido es una aldosa, si el grupo carbonilo es una cetona, el monosacárido es una cetosa. Los más pequeños son los que poseen tres átomos de carbono, y son llamados triosas; aquellos con cuatro son llamados tetrasas, los que poseen cinco son llamados pentosas, seis son llamados hexosas y aquellos con siete son llamados heptosas (Wade, 2013).

Los sistemas de clasificación son frecuentemente combinados; por ejemplo, la glucosa es una aldohexosa (un aldehído de seis átomos de carbono), la ribosa es una aldopentosa (un aldehído de cinco átomos de carbono) y la fructosa es una cetohexosa (una cetona de seis átomos de carbono). Además, poseen grupos hidroxilo (por lo que pueden considerarse alcoholes) y un grupo aldehído o cetona en cada uno de sus átomos de carbono, con la excepción del primero y el último carbono, todos son asimétricos, haciéndolos centros esféricos con dos posibles configuraciones cada uno (el H^+ y OH^- pueden estar a cualquier lado del átomo de carbono). Por tanto, se definen químicamente como polihidroxi aldehídos o polihidroxi cetonas. Es decir, son compuestos con una función aldehído o cetona y varias funciones alcohólicas. También se consideran glúcidos las sustancias que originan esos polihidroxi aldehídos o polihidroxi cetonas cuando son sometidas a hidrólisis. Debido a esta asimetría, cada monosacárido posee un cierto número de isómeros. Por ejemplo, la aldohexosa D-glucosa, tienen la fórmula $(\text{CH}_2\text{O})_6$, de la cual, exceptuando dos de sus seis átomos de carbono, todos son centros son quirales, haciendo que la D-glucosa sea uno de los estereoisómeros posibles. La designación D o L es realizada de acuerdo a la orientación del carbono asimétrico más alejados del grupo carbonilo: si el grupo hidroxilo está a la derecha de la molécula es un azúcar D, si está a la izquierda es un azúcar L. Como los D azúcares son los más comunes, usualmente la letra D es omitida (Wade, 2013).

La notación D o L sólo indica la serie a la cual pertenece el compuesto, no necesariamente el signo de la rotación que imprime a la luz polarizada. Por ejemplo, la cetohexosa D-fructosa es fuertemente levógira y le corresponde la notación D (-) fructosa. La diferenciación de los glúcidos en estas series tiene importancia biológica. Los organismos superiores prácticamente sólo utilizan y sintetizan glúcidos de la serie D. Son muy escasos los compuestos de la serie L presentes en estructuras celulares o en humores orgánicos del ser humano (Kumari et. al., 2013).

La glucosa es un carbohidrato, y es el azúcar simple más importante en el metabolismo humano. La glucosa se llama un azúcar simple o un monosacárido, porque es una de las unidades más pequeñas que tiene las características de esta clase de hidratos de carbono. La glucosa también se llama a veces dextrosa. El jarabe de maíz es principalmente glucosa. La glucosa es una de las principales moléculas que sirven como fuentes de energía para las plantas y los animales. Se encuentra en la savia de las plantas y en el torrente sanguíneo humano, donde se conoce como "azúcar en la sangre". La concentración normal de glucosa en la sangre es de aproximadamente 0.1%, pero se vuelve mucho más alta en personas que sufren de diabetes (Wade, 2013).

Cuando se oxida en el cuerpo en el proceso llamado metabolismo, la glucosa produce dióxido de carbono, agua, y algunos compuestos de nitrógeno, y en el proceso, proporciona energía que puede ser utilizada por las células. El rendimiento energético es de aproximadamente 686 kilocalorías por mol, que se puede usar para hacer trabajo o ayudar a mantener el cuerpo caliente. Como fuente de energía primaria en el cuerpo, no requiere digestión y, a menudo se proporciona a las personas en hospitales como nutriente, por vía intravenosa.

Sin embargo, en los organismos vivos, la oxidación de la glucosa contribuye a una serie de reacciones bioquímicas complejas que proporcionan la energía necesaria para las células. El primer paso en la descomposición de la glucosa en todas las células es la glucólisis, la producción de piruvato que es el punto de partida de todos los demás procesos en la respiración celular. En las células donde está presente el oxígeno, estos procesos han sido modelados en el ciclo TCA o Krebs. Una parte importante en la utilización de la energía de oxidación de la glucosa, es la conversión de ADP en ATP, con la molécula ATP rica en energía, utilizándose posteriormente como la moneda de energía en la célula (Wade, 2013).

La glucosa es elaborada por las plantas con la ayuda de la energía del Sol, en un proceso llamado fotosíntesis. Esta síntesis se lleva a cabo en las pequeñas fábricas de energía llamadas cloroplastos en las hojas de las plantas. Los cloroplastos capturan la energía de la luz y fabrican moléculas de glucosa a partir del dióxido de carbono del aire y el agua del suelo.

La fructosa, o azúcar de frutas, es un monosacárido cetónico simple encontrado en muchas plantas, donde a menudo se une a la glucosa para formar el disacárido de sacarosa. Es uno de los tres monosacáridos dietéticos, junto con glucosa y galactosa, que son absorbidos directamente en el torrente sanguíneo durante la digestión. La fructosa fue descubierta por el químico francés Augustin-Pierre Dubrunfaut en 1847. La fructosa pura y seca es un sólido cristalino muy dulce, blanco, inodoro y es el más soluble en agua de todos los azúcares. La fructosa se encuentra en miel, árboles y frutas de vid, flores, bayas y la mayoría de las hortalizas de raíz. Comercialmente, la fructosa se deriva frecuentemente de caña de azúcar, remolacha azucarera y maíz. Jarabe de maíz de alta fructosa (HFCS) es una mezcla de glucosa y fructosa como monosacáridos. Todas las formas de fructosa, incluyendo frutas y jugos, se añaden comúnmente a los alimentos y bebidas para palatabilidad y mejora del sabor, y para el dorado de algunos alimentos, tales como productos horneados (Dávila et. al., 2015).

Existen investigaciones que indican que el consumo excesivo de fructosa es una causa de resistencia a la insulina, la obesidad, el colesterol LDL elevado y los triglicéridos, lo que lleva al síndrome metabólico, diabetes tipo 2 y enfermedades cardiovasculares (Wade, 2013).

La xilosa o azúcar de madera es una aldopentosa, un monosacárido que contiene cinco átomos de carbono y un grupo funcional aldehído. Tiene fórmula química $C_5H_{10}O_5$ y es 40% tan dulce como la sacarosa. La xilosa se encuentra en los embriones de la mayoría de las plantas comestibles. El polisacárido xilano, que está estrechamente asociado con celulosa, consiste prácticamente enteramente de d-xilosa. Espigas de maíz, cáscaras de semillas de algodón, cáscara de nuez y paja contienen cantidades considerables de este azúcar (Sarkar et. al., 2012). La xilosa también se encuentra en los mucopolisacáridos del tejido conectivo ya veces en la orina. La xilosa es el primer azúcar añadido a los residuos de serina o treonina durante la O-glicosilación del proteoglicano. Por lo tanto, la xilosa está implicada en las vías biosínticas de la mayoría de los polisacáridos aniónicos

tales como sulfato de heparán y sulfato de condroitina. En medicina, la xilosa se usa para probar la malabsorción administrando una solución de xilosa al paciente después del ayuno. Si la xilosa se detecta en la sangre y/o la orina en las próximas horas, ha sido absorbida por los intestinos. Se dice que la xilosa es uno de ocho azúcares que son esenciales para la nutrición humana, siendo galactosa, glucosa, manosa, N-acetilglucosamina, N-acetilgalactosamina, fucosa y ácido siálico.

La manosa, empaquetada como suplemento nutricional d-manosa, es un monómero de azúcar de la serie aldohexosa de carbohidratos. La manosa es un epímero C-2 de glucosa. La manosa es importante en el metabolismo humano, especialmente en la glicosilación de ciertas proteínas. Varios trastornos congénitos de la glicosilación se asocian con mutaciones en las enzimas implicadas en el metabolismo de la manosa. No se considera un nutriente esencial. Puede ser producido en el cuerpo humano a partir de glucosa, o convertido en glucosa. Manosa proporciona 2-5 kilocalorías por gramo. La manosa se excreta parcialmente en la orina (Sarkar et. al., 2012).

La D-galactosa es una aldohexosa que se produce naturalmente en la forma D en lactosa, cerebrosidos, gangliósidos y mucoproteínas. La D-galactosa es un nutriente que proporciona energía y también un sustrato básico necesario para la biosíntesis de muchas macromoléculas en el cuerpo. Las vías metabólicas para la D-galactosa son importantes no sólo para la provisión de estas vías sino también para la prevención de la acumulación de D-galactosa y de metabolitos de D-galactosa. La principal fuente de D-galactosa es la lactosa en la leche de los mamíferos, pero también se puede encontrar en algunas frutas y verduras. La utilización de la D-Galactosa en todas las células vivas se inicia por la fosforilación de la hexosa por la enzima galactoquinasa (Sarkar et. al., 2012).

La d-arabinosa se encuentra en la albahaca dulce. La Arabinosa es una aldopentosa, un monosacárido que contiene cinco átomos de carbono, e incluye un grupo funcional de aldehído (CHO). La Arabinosa pertenece a la familia de Pentosas. Estos son monosacáridos en los que el resto carbohidrato contiene cinco átomos de carbono (Sarkar et. al., 2012).

La ramnosa es un azúcar deoxi de origen natural. Se puede clasificar como una metil-pentosa o una 6-desoxi-hexosa. La ramnosa se encuentra presente en la naturaleza en su forma L como L-

ramnosa (6-desoxi-L-manosa). Esto es inusual, ya que la mayoría de los azúcares de origen natural están en forma de D. Excepciones son las metilpentosas L-fucosa y L-ramnosa y la pentosa L-arabinosa. Se puede aislar de plantas en el género *Uncaria*. La ramnosa también es producida por microalgas pertenecientes a la clase Bacillariophyceae (diatomeas). La ramnosa está comúnmente ligada a otros azúcares en la naturaleza. Es un componente glicona común de los glicósidos de muchas plantas (Pagán et. al., 2001). La ramnosa es también un componente de la membrana celular externa de las bacterias ácido-rápidas en el género *Mycobacterium*, que incluye el organismo que causa la tuberculosis. Algunos monosacáridos importantes en los materiales vegetales son los presentados en la Figura 6.

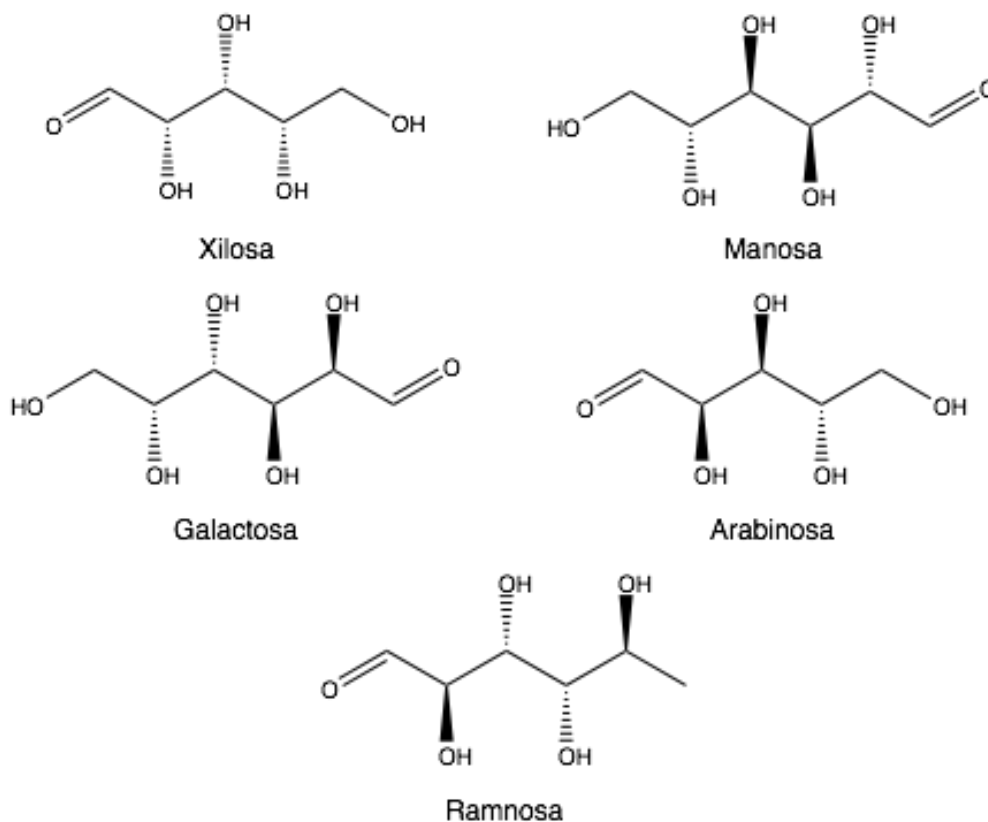


Figura 6. Azúcares puros productos de sus polímeros hemicelulósicos.

Disacáridos

Los disacáridos son glúcidos formados por dos moléculas de monosacáridos y, por tanto, al hidrolizarse producen dos monosacáridos libres. Los dos monosacáridos se unen mediante un enlace covalente. Tras una reacción de condensación que implica la pérdida de un átomo de hidrógeno de un monosacárido y un grupo hidroxilo del otro monosacárido, con la consecuente formación de una molécula de H_2O , de manera que la fórmula de los disacáridos no modificados es $C_{12}H_{22}O_{11}$. Son sólidos cristalinos, solubles en agua, poco en alcohol, insolubles en éter, con sabor dulce, ópticamente activos (Wade, 2013).

El almidón es la manera en que la mayoría de las plantas almacenan monosacáridos, y se deposita en las células formando gránulos cuya forma y tamaño varían según el vegetal de origen. El almidón es el principal hidrato de carbono de la alimentación humana. Se encuentra en abundancia en cereales, papa y ciertas legumbres. Está compuesto por dos glucanos diferentes, amilosa y amilopectina (ramificada), los cuales son polímeros de glucosa, pero difieren en estructura y propiedades. Generalmente el almidón contiene alrededor de 20 % de amilosa y el resto es amilopectina. Esta proporción varía según el origen del almidón.

La amilosa está compuesta por 1,000 a 5,000 unidades de D-glucosa, lo cual da una masa molecular entre 160 y 800 kDa. Las glucosas se asocian entre sí por enlaces glucosídicos formando largas cadenas. Este tipo de unión permite una disposición helicoidal de la cadena, enrollada alrededor de un eje central. Cada vuelta de hélice abarca seis unidades de glucosa. Los grupos hidroxilo de los restos monosacáridos se disponen hacia el exterior, lo cual deja el interior de la hélice convertido en un ambiente relativamente hidrófobo. En agua, las moléculas de amilosa tienden a asociarse y precipitar, razón por la cual no forman soluciones estables. La reacción con yodo es utilizada para el reconocimiento de almidón. La amilosa con yodo da un color azul intenso. El diámetro interno de la hélice de amilosa es suficientemente amplio para alojar moléculas de yodo. El complejo amilosa-yodo es responsable del color azul (Sarkar, 2012).

La amilopectina tiene mayor tamaño molecular que amilosa; puede llegar a masas de hasta 100 millones de Da, lo cual implica polimerización de más de 600,000 glucosas. La estructura básica es similar a la de amilosa, es decir, está constituida por glucosas unidas por enlaces glucosídicos,

pero se distingue por poseer ramificaciones. Las ramificaciones son cadenas lineales de unas 24 a 26 glucosas unidas entre sí por enlaces glucosídicos que se unen a una cadena central de estructura similar, por unión glucosídica. Las ramificaciones están separadas entre sí por unas diez unidades de glucosa de la cadena sobre la cual se insertan. Cuando se calienta almidón en agua, la amilopectina forma soluciones de gran viscosidad. Los numerosos grupos hidroxilos en la superficie de la molécula atraen agua y se forma un gel estable (engrudo de almidón). Las diferencias estructurales entre las moléculas de amilosa y amilopectina determinan que el complejo con yodo tenga coloración; la amilopectina da color violeta. El almidón no tiene capacidad reductora, las uniones glucosídicas en las moléculas de amilosa o de amilopectina bloquean las funciones aldehído potencial (excepto una en un extremo de la cadena principal). El almidón de los alimentos es degradado por enzimas de jugos digestivos hasta dejar libres sus unidades constituyentes. Sólo monosacáridos pueden ser absorbidos por la mucosa intestinal y utilizados por el organismo.

Algunos disacáridos de importancia en la producción de bioetanol son los que a continuación se describen y cuyas estructuras aparecen en la Figura 7.

La sacarosa es el disacárido más abundante y la principal forma en la cual los glúcidos son transportados en las plantas. Está compuesto de una molécula de glucosa y una molécula de fructosa (García, 2015).

La lactosa es el azúcar de la leche. Es un disacárido compuesto por una molécula de galactosa y una molécula de glucosa; está presente de modo natural solo en la leche. El nombre sistemático para la lactosa es O- β -D-galactopiranosil-(1 \rightarrow 4)-D-glucopiranososa. Como el carbono 1 de la glucosa queda libre, el compuesto es reductor y presenta formas alfa y beta.

La maltosa es un disacárido formado por dos moléculas de glucosa unidas por un enlace α -1,4; se obtiene de la hidrólisis del almidón. El aldehído potencial de una de las glucosas queda libre; este disacárido es reductor y pueden existir formas alfa y beta.

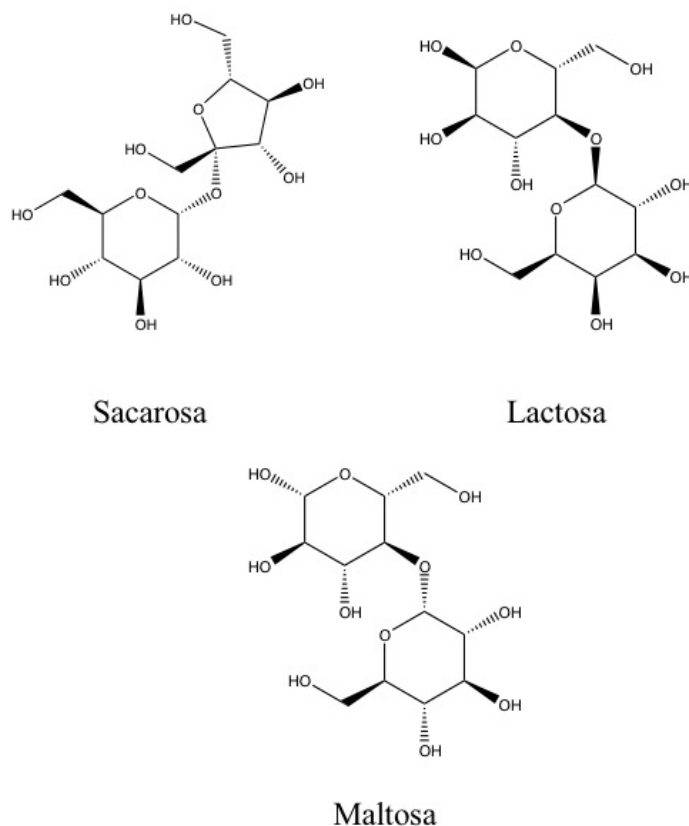


Figura 7. Estructura de 3 disacáridos esenciales.

La celulosa y la quitina son ejemplos de polisacáridos estructurales. La celulosa forma la pared celular de plantas y otros organismos, es la molécula orgánica más abundante de la Tierra. La quitina tiene una estructura similar a la celulosa, pero tiene nitrógeno en sus ramas incrementando así su fuerza; se encuentra en el exoesqueleto de los artrópodos y en las paredes celulares de muchos hongos, se caracteriza por ser un polisacárido modificado, resistente y duro.

La celulosa está constituida por más de 10,000 unidades de glucosa unidas mediante enlaces glucosídicos. Su estructura es lineal, no posee ramificaciones. La diferencia en la geometría de los enlaces alfa-1->4 y beta-1->4 es responsable de la distinta conformación de las moléculas de amilosa y celulosa, pese a ser ambos polímeros lineales de glucosa. En las uniones beta-1->4 de celulosa, cada unidad de glucosa gira 180° con respecto a la anterior. Esto permite formar largas cadenas rectilíneas, estabilizadas por uniones tipo puente de hidrógeno. En cambio, los enlaces alfa-1->4 de amilosa favorecen la conformación helicoidal. Las hebras de celulosa se agrupan paralelamente en haces que forman microfibrillas de gran resistencia física (Mamma &

Christakopoulos, 2014). A esta resistencia contribuyen los numerosos puentes de hidrógeno existentes entre cadenas vecinas. Los jugos digestivos humanos no poseen enzimas capaces de catalizar la hidrólisis de uniones glucosídicas beta y por esta razón no se puede utilizar celulosa como nutriente. La celulosa que ingresa con los alimentos vegetales no es modificada en su tránsito por el tracto intestinal. En las paredes celulares de vegetales, las microfibrillas de celulosa están inmersas en una matriz que contiene otros polisacáridos y proteínas de tipo fibroso. La composición de esta matriz varía en diferentes vegetales y aun en diferentes porciones de una misma planta; generalmente se encuentran polisacáridos más complejos y variables, como hemicelulosas y pectinas. La quitina está formada por N-acetil-Dglucosaminas unidas entre sí por enlaces glucosídicos beta.

Hemicelulosa en residuos agrícolas

Las hemicelulosas son polisacáridos en paredes celulares de plantas, incluyen xiloglucanos, xilanos, mananos y glucomananos, y β - (1 \rightarrow 3,1 \rightarrow 4) -glucanos. Estos tipos de hemicelulosas están presentes en las paredes celulares de todas las plantas terrestres, excepto por β - (1 \rightarrow 3,1 \rightarrow 4) -glucanos, y a algunos otros grupos. La estructura detallada de las hemicelulosas y su abundancia varían ampliamente entre diferentes especies y tipos de células. El papel biológico más importante de las hemicelulosas es su contribución al fortalecimiento de la pared celular por interacción con la celulosa y, en algunas paredes, con la lignina. Estas características se discuten en relación con los modelos ampliamente aceptados de la pared primaria. Las hemicelulosas son sintetizadas por glicosiltransferasas localizadas en las membranas de Golgi. Se conocen muchas glicosiltransferasas necesarias para la biosíntesis de xiloglucanos y mananos (Mamma & Christakopoulos, 2014).

Para el aprovechamiento de todos los polisacáridos, es necesario conocer la composición de los mismos en las materias biomásicos de interés, ya que cada especie vegetal, presentará una composición distinta. Existen diversos tipos de residuos agrícolas usados como materias primas en la producción de azúcares, por el método de hidrólisis ácida, algunos ejemplos son: bagazo de caña, pulpas, cáscara de arroz, paja de trigo, maíz, entre otros. Estos residuos contienen típicamente 30-42% de celulosa, 20% de xilano y 20-27% de lignina (Yoon, 2014).

El bagazo de caña es una materia prima importante, ya que más de 70% de su materia seca son carbohidratos (Pan C, 2009). Rico en xilano, el bagazo de caña contiene hemicelulosas cuyas cadenas son arabinosa y grupos de ácido glucónico. Tales características de este residuo, lo vuelven ideal para una hidrólisis. Actualmente el bagazo es utilizado como combustible o bien desechado. Grandes cantidades de azúcar son obtenidas de la remolacha, de donde se extrae la sucrosa. El azúcar contenido en la remolacha mantiene una composición de 55% de hemicelulosas, donde el contenido de celulosa es de 22% y el de lignina 2% en peso.

La paja de arroz, cuya capacidad de generación anual es de 800 millones de toneladas, presenta una composición de 32% de celulosa, 24% hemicelulosas y solo 13% de lignina. Actualmente, este desecho agrícola se quema y sus cenizas se reincorporan al suelo generando emisiones de CO, CO₂ y CH₄. Debido a su bajo contenido energético y su poco contenido proteico, no es factible su combustión para la generación de energía eléctrica, ni su utilización en la elaboración de alimento para ganado. La paja de arroz es fácil de hidrolizar con ácidos diluïdos, ya que su contenido de lignina es bajo (Hermoux-Villière A, 2013).

Para el caso de la paja de trigo del Valle de Mexicali, estudios demuestran que su composición es de: 8.83%, 25.91% de material extraïble y 20.81% de lignina, así como una combinación de cenizas, ceras y carbohidratos de bajo peso molecular cuya suma llega hasta 28% en peso (Torres T, 2015; Ji, 2015). Debido a su bajo contenido de celulosa, se puede hidrolizar por vía ácida a bajas temperaturas. Tanto la vara del maíz, así como la mazorca del mismo son residuos con un contenido bajo en lignina. Los tallos de girasol son otro residuo formado en la producción de aceite de girasol, donde la composición de celulosa es de 38%, 30% hemicelulosas y 11% de lignina, todos en porcentaje en peso (García J F, 2013).

Azúcares producto de hemicelulosas

El objetivo de una hidrólisis con ácido diluïdo es remover selectivamente la hemicelulosa presente en la muestra. Los productos de esta reacción química pueden contener cadenas grandes de oligómeros. Normalmente esta reacción ocurre a una temperatura en el rango de los 120-220°C utilizando ácido sulfúrico como catalizador. Debido a lo anterior, se dice que la reacción es

selectiva pues solo pequeñas cantidad de glucosa pueden generarse.

Diferentes materias primas se han estudiado para ser sometidas a hidrólisis ácida, como lo son el bagazo de caña, la paja de trigo, la paja de arroz, semilla de algodón, vara de algodón, vara de girasol, mazorca de maíz, la vara del tabaco, vara de eucalipto, entre otras. Las anteriores con la finalidad de generar xilosa como azúcar derivada. Los rendimientos para este azúcar varían del 70%-88% siendo la temperatura de 160°C la más favorable (Päivi Mäki-Arvela, 2011).

Para el caso de la manosa, la hidrólisis ácida también se ha investigado, su producción se deriva de los residuos de madera. La técnica para su producción consiste en la aplicación del ácido diluido en forma de vapor, normalmente a temperaturas de 188°C – 234°C. El recipiente donde ocurre la reacción de descomprime y descarga. La temperatura afecta la producción de este azúcar, mientras aumenta su generación disminuye. La producción de galactosa inicia normalmente con arabinogalactano o residuo industrial de la llamada nuez de la india. Los resultados de los trabajos muestran rendimientos muy elevados, entre los 97.5% y 99 % cuando la hidrólisis dura 24 horas. La duración puede reducirse al utilizar ácido clorhídrico en relación molar de 6:1, lo que se traduce en un tiempo de 1440 minutos, con un pH 1 y 90°C. En la figura 2, se pueden apreciar, algunas moléculas de azúcares encontradas en distintos materiales biomásicos.

Estimación de azúcares reductoras utilizando ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS)

Este método fue originalmente elaborado por G Miller en 1959 (Miller, 1959). Este tipo de azúcares manifiestan la propiedad de reducir muchos tipos de químicos. Se consideran azúcares reductoras pues en una solución básica forman aldehídos o cetonas. El grupo aldehído de la glucosa convierte el ácido 3,5-dinitro salicílico (DNS) a ácido 3-amino-5-nitrosalicílico, el cual es una forma reducida del DNS. Se usa agua como medio de reacción, la cual produce oxígeno. Esta reducción se traduce en un cambio de la cantidad de luz que se puede absorber en longitudes de onda de 540 nm. Utilizando un espectrofotómetro, la absorbancia registrada es directamente proporcional a la concentración de azúcares en la muestra. El proceso simplificado se puede apreciar en la Figura 8 (Miller, 1959).

contenga la concentración de la azúcar reductora de interés.

Cubrir las tapas de los recipientes con parafina, evitando pérdidas por evaporación.

Calentar a 90°C por 5 minutos hasta un color rojo-café.

Adicionar 1 mL de la solución tartrato de sodio potasio al 40% m/v.

Enfriar mediante baño maría hasta la temperatura ambiente.

Registrar mediante un espectrofotómetro la absorbancia en una longitud de onda de 575 nm.

Otras soluciones de trabajo se han propuestas derivadas del método original de Miller, reduciendo la cantidad de 3,5 DNS y mezclando todos los reactivos en una sola solución. Algunas azúcares que se pueden cuantificar son las descritas en la Figura 6.

Este procedimiento tiene la finalidad de poder detectar concentraciones de azúcares muy diluidas en la muestra, si se compara con su versión original. Sin embargo, estas nuevas propuestas consumen mayor cantidad de 3,5 DNS en su preparación (Wood et. al., 2012).

Hidrólisis de residuos biomásicos

Los materiales como la lignocelulosa, que forman parte de grandes polímeros a base de carbohidratos, deben de convertirse a simples azúcares antes de pasar a la fermentación, a través de un proceso denominado hidrólisis. Hasta la fecha existen varios métodos para poder realizar esta etapa, sin embargo, 2 clasificaciones se han mantenido constantes: la hidrólisis química y la hidrólisis enzimática. Existen otros tipos de hidrólisis como la asistida por radiación del tipo gamma, pero estos procesos no son importantes desde el punto de vista comercial. Los principales productos de la degradación del material lignocelulósico se encuentran en la Figura 9 (Santi et. al., 2015; Garcia, 2013; Ji et. al., 2015; Oberol et, al., 2010).

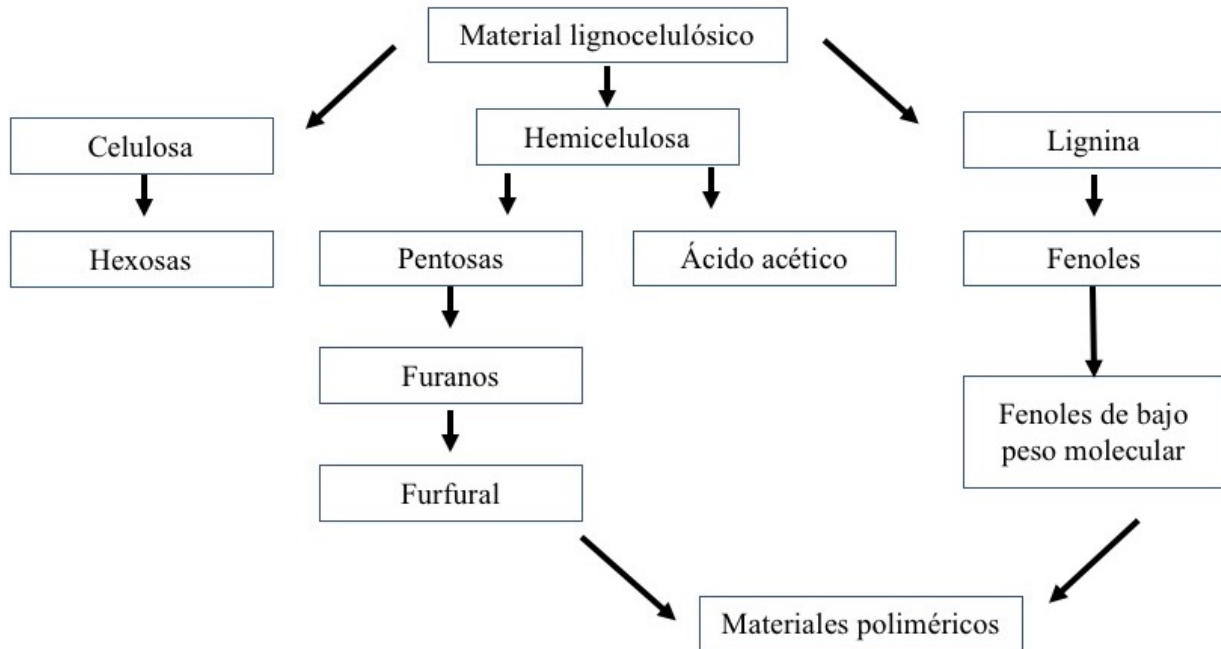


Figura 9. Principales productos que ocurren durante la degradación de la lignocelulosa.

La hidrólisis química involucra el contacto con ácidos por periodos a una temperatura específica, y tiene como resultados monómeros de azúcares provenientes de la celulosa y la lignocelulosa. Cuando se trabaja el pretratamiento ácido, generalmente en la misma etapa se trabaja la hidrólisis ácida, esta puede ser con ácidos diluídos o con ácidos concentrados. Para la primera variante se necesita un reactor de tipo flujo continuo a temperaturas de 488 K y a una concentración de 1% de H_2SO_4 . Este tipo de hidrólisis tienen una recuperación de azúcar del 50% (Yoon et. al., 2014). El mayor reto durante esta etapa es como incrementar los rendimientos de glucosa por arriba del 70% en un proceso económicamente viable minimizando la descomposición de la misma. La hidrólisis por medio de ácido concentrado requiere un pretratamiento ácido y un secado, seguidos de estos una inyección de H_2SO_4 concentrado (entre 70 y 90%). Los tiempos de reacción aquí son más largos que con ácidos diluídos, pero el porcentaje de conversión es mayor y la glucosa no se degrada. Los retos para este procedimiento se basan en las tasas de recuperación tanto del ácido como de los azúcares convertidos.

Una de las mayores desventajas más pronunciadas en la hidrólisis ácida es la conversión de la lignocelulosa a alquitrán, la cual se puede evitar por la hidrólisis enzimática, pues es muy selectiva

a la conversión de azúcares. Aunque son procesos muy cortos, el costo de operación por unidad producida es muy bajo, debido a que opera a temperaturas muy bajas, pH de 4.8 y no genera problemas de corrosión (Hernoux et. al., 2013). Existe bastante campo de mejora, pues el área de estudio es relativamente joven con solo una década de antigua. Dependiendo del polímero a degradar, se pueden clasificar los métodos por celulósicos y lignocelulósicos. En el primero la enzima que se utiliza se conoce como celulasa.

Introducción a la reacción de hidrólisis

En términos generales, una hidrólisis puede definirse como la reacción química por la cual una molécula orgánica, denominada R-X reacciona con agua, dando como resultado la formación de un nuevo enlace covalente con OH y el resto del enlace con el grupo X de la molécula original. La reacción neta es de desplazamiento del grupo X por el radical OH⁻, como puede apreciarse en la Figura 10 (Wade, 2013).

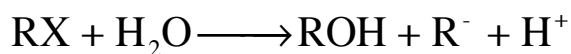


Figura 10. Reacción química básica de hidrólisis.

La hidrólisis es un ejemplo de una clase más grande de reacciones, las cuales hacen referencia al desplazamiento nucleófilo.

Fermentación de cáscara de naranja

Proceso bioquímico

Para que ocurra el proceso de fermentación, es necesaria una levadura que inicie un proceso bioquímico, dando como resultado etanol y diversos compuestos. En este proceso, se involucran

3 especies químicas importantes: el difosfato de adenosina (ADP), la nicotinamida adenina dinucleótido (NAD) y trifosfato de adenosina (ATP).

El difosfato de adenosina (ADP), también conocido como pirofosfato de adenosina (APP), es un compuesto orgánico importante en el metabolismo y es esencial para el flujo de energía en las células vivas. Una molécula de ADP consta de tres componentes estructurales importantes: un esqueleto de azúcar unido a una molécula de adenina y dos grupos fosfato unidos al átomo de carbono 5 de la ribosa. Las moléculas de carbono que componen la estructura anular de un azúcar se pueden nombrar de unpara que designa más específicamente la ubicación de los accesorios de fosfato y adenosina: la espina dorsal de azúcar de ADP se conoce como azúcar de pentosa y consta de cinco moléculas de carbono. Los dos grupos fosfato de ADP se añaden en serie al carbono 5 del esqueleto de azúcar, mientras que la molécula de adenosina se une al carbono 1.

La Nicotinamida adenina dinucleótido (NAD) es una coenzima que se encuentra en todas las células vivas. El compuesto es un dinucleótido, porque consta de dos nucleótidos unidos a través de sus grupos fosfato. Un nucleótido contiene una base de adenina y la otra de nicotinamida. La Nicotinamida adenina dinucleótido existe en dos formas, una forma oxidada y reducida abreviada como NAD^+ y NADH, respectivamente (Kim, 2013). En el metabolismo, la nicotinamida adenina dinucleótido está implicada en las reacciones redox, llevando electrones de una reacción a otra. Por lo tanto, la coenzima se encuentra en dos formas en las células: NAD^+ es un agente oxidante - acepta electrones de otras moléculas y se reduce. Esta reacción forma NADH, que puede ser utilizado como un agente reductor para donar electrones. Estas reacciones de transferencia de electrones son la función principal del NAD. Sin embargo, también se utiliza en otros procesos celulares, siendo el más notable un sustrato de enzimas que agregan o eliminan grupos químicos de proteínas, en modificaciones postraduccionales. Debido a la importancia de estas funciones, las enzimas implicadas en el metabolismo de la NAD son objetivos para el descubrimiento de fármacos (Kumari, 2013).

El trifosfato de adenosina (ATP) es un nucleósido (también llamado nucleósido trifosfato) y es una pequeña molécula utilizada en las células como coenzima. A menudo se conoce como la "moneda de la unidad molecular" de la transferencia de energía intracelular. El ATP transporta la

energía química dentro de las células para el metabolismo. La mayoría de las funciones celulares necesitan energía para ser llevadas a cabo: síntesis de proteínas, síntesis de membranas, movimiento de la célula, división celular, transporte de diversos solutos, etc. El ATP es la molécula que transporta energía al lugar donde se necesita energía. Cuando el ATP se rompe en ADP (difosfato de adenosina) y Pi (fosfato), la ruptura del último enlace covalente de fosfato (un PO_4 simple) libera energía que se usa en las reacciones donde se necesita. Es uno de los productos finales de la fotofosforilación, la respiración aeróbica y la fermentación, y es utilizado por enzimas y proteínas estructurales en muchos procesos celulares, incluyendo reacciones biosintéticas, motilidad y división celular. Una molécula de ATP contiene adenina, ribosa y tres grupos fosfato, y es producida por una amplia variedad de enzimas, incluyendo la ATP sintasa, de difosfato de adenosina (ADP) o adenosina monofosfato (AMP) y diversos donantes de grupos fosfato. La fosforilación a nivel de sustrato, la fosforilación oxidativa en la respiración celular y la fotofosforilación en la fotosíntesis son tres mecanismos principales de la biosíntesis de ATP (Chong, 2012).

La reacción propuesta para el proceso de fermentación es la que puede apreciarse en la Figura 11. En ella se indican las estructuras de los compuestos mencionados anteriormente.

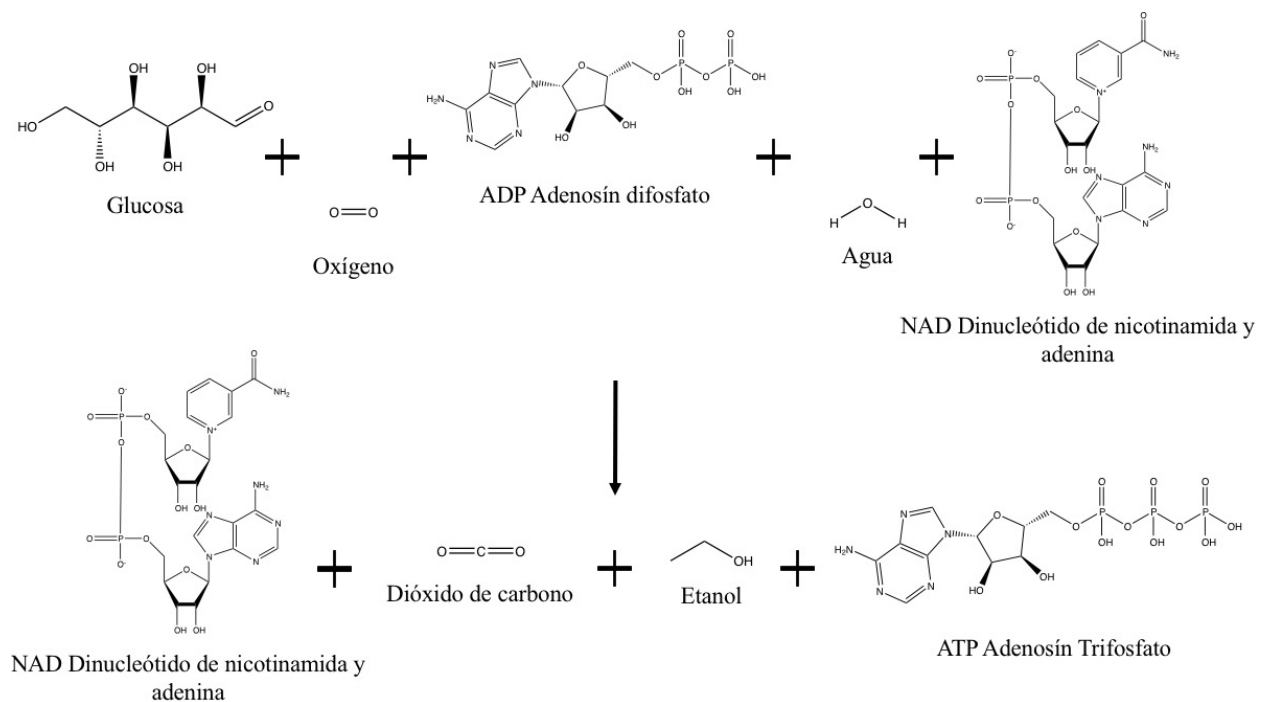


Figura 11. Reacción de fermentación desde el punto de vista bioquímico.

Uso de levaduras

Se han estudiado algunos microorganismos para la producción de etanol de distintos recursos biomásicos. Hablando de residuos de cáscaras de naranja, en la literatura se han encontrado los siguientes (Plessas S, 2007)

Los microorganismos más comunes para este proceso son *Saccharomyces cerevisiae* y *Escherichia coli* KO11. Esta última es una bacteria genéticamente modificada para producir etanol de xilosa y otras especies químicas provenientes de hidrólisis. Es común que en estos procesos se encuentre aceite esencial de cáscara de naranja, el cual inhibe la fermentación de etanol cuando se usa *S. cerevisiae*. Uno de los principales componentes del aceite esencial de cáscara de naranja es limoneno, donde en países de Latinoamérica puede llegar a tener una concentración de hasta 93% m/m. Estudios donde se han empleado la *Saccharomyces cerevisiae* y la *Kluyveromyces marxianus* han demostrado que una concentración tan baja como 0.05% v/v puede inhibir la fermentación de etanol en un periodo de 24 horas. A temperaturas de 37⁰C y fermentaciones de 72 horas, la cantidad de etanol producido es de orden de trazas, usando los microorganismos descritos en este párrafo (Wilkins, 2009).

La *Saccharomyces cerevisiae* se ha usado en otros estudios para la fermentación de bioetanol, sin embargo, el pretratamiento a los residuos de cáscara de naranja es diferente. Adquirida en un supermercado, esta levadura puede producir 3.37 g/L de bioetanol por cada hora de fermentación. El procedimiento que se realiza para el material consta de un secado a 70⁰C de las cáscaras de naranja, a esa temperatura el limoneno se evapora, dejando la posibilidad de fermentación (Oberol H S, 2010).

Para el caso de la bacteria *Zimomonas Mobilis* (*Z. mobilis*), la concentración mínima a la cual se observa la inhibición de etanol se ha estudiado en 0.05% en 24 horas, incrementando hasta el 0.20% después de 96 horas de fermentación estos rangos se operan a una temperatura de 30⁰C. A una temperatura de 37⁰C se pueden observar patrones muy similares, siendo el 0.20% el punto de

equilibrio, pues no cambia al aumentar el tiempo de fermentación. La máxima cantidad de etanol fermentable mediante esta bacteria, es de 42.4 g/L al producir fermentaciones de 72 horas a 37°C (Wilkins, 2009).

Algunas recomendaciones para evitar la inhibición de fermentación es usar temperaturas por encima de los 40°C, las cuales provocan la evaporación de limoneno de la mezcla (Ruiz & Flotats, 2014; Sagaste et. al., 2015; Ruiz & Flotats, 2016).

Producción de bioetanol

La biomasa sacarificada se utiliza ampliamente por los microorganismos durante la fermentación. Pero la viabilidad de las plantas productoras de bioetanol depende de los microorganismos que puedan convertir tanto las pentosas como las hexosas. Además, dichos microorganismos deben de producir grandes rendimientos de etanol, poder existir en medios con altas concentraciones de etanol, así como altas temperaturas, deberán de soportar la presencia de inhibidores presentes en el medio y la actividad de la celulosa (Boukroufa et. al., 2015).

Los procesos normalmente empleados en la fermentación de material lignocelulósico es la Sacarificación y Fermentación Simultánea (SSF) e Hidrólisis y Fermentación por Separado (SHF). Convencionalmente se han utilizado procesos de SHF, pero el método SSF ha demostrado tener rendimientos más grandes debido a que puede la necesidad de distintos reactores además la remoción de los inhibidores de producción. Los estudios demuestran que SSF es una mejor alternativa a la SHF (Murthy et. al., 2012).

Adicionales a los métodos comunes descritos, se tiene el bio procesamiento consolidado (CBP) y la Sacarificación y Co-Fermentación Simultánea (SSCF). En CBP, la producción de celulasa, la hidrólisis de la biomasa, así como la fermentación se llevan a cabo en un solo reactor, a este proceso también se le conoce como Conversión Microbial Directa (DMC). Aquí se pueden utilizar un solo microorganismo a una serie de ellos. Puesto que no es necesario la adquisición de enzimas, en el costo de operación no es necesario contemplarlo. Los microorganismos comunes para la conversión son: la bacteria *Clostridium thermocellum* así como algunos hongos. Sin embargo no

es un proceso eficiente debido a los bajos rendimientos de etanol y los periodos tan largos de fermentación que van desde los 3 días hasta los 12 (Elliston et. al., 2014). En SSCF la problemática se encuentra en buscar una pareja de microorganismos que pueda adaptarse a los medios sin la necesidad de ser retirados (Dai et. al., 2015). Hasta la fecha se han estudiado distintas parejas de microorganismos, pero no se han producido rendimientos altos de etanol.

Métodos de purificación de etanol

La destilación es, por mucho, la técnica de separación más común en la industria de procesos químicos; con ella se realizan del 90 al 95% de las separaciones en la industria. En Estados Unidos por ejemplo, hay aproximadamente 400,000 columnas de destilación que consumen el 40% de la energía que usan las industrias de procesos químicos de ese país, es decir, el equivalente a 1.2 millones de barriles de petróleo crudo por día (Wankat, 2011).

Un concepto de suma importancia para la separación por columnas es el equilibrio, que se define como el momento donde las variaciones de concentración, temperatura y presión en un sistema cesan. Para encontrar el equilibrio de un sistema binario, por ejemplo, es necesario presentar su diagrama de comportamiento o diagrama de equilibrio. Dicho diagrama muestra el comportamiento del componente más volátil en su fase líquido con respecto a la fase de vapor el cual puede apreciarse en la Figura 12 (Wankat, 2011).

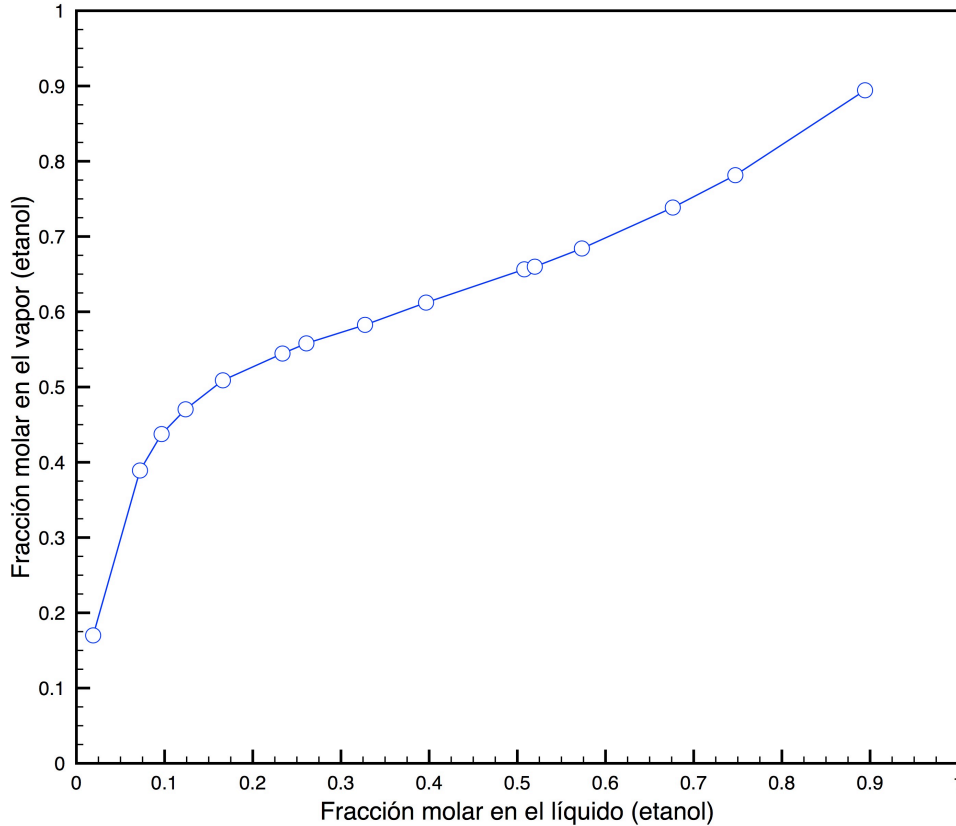


Figura 12. Diagrama de equilibrio para el sistema C₂H₅OH-H₂O.

Cuando se manejan los diagramas de equilibrio, es necesario tener cuidado con la mezcla a trabajar, para que no se presente lo que se conoce como azeótropo. Un azeótropo es el punto donde la fracción molar del líquido es igual a la fracción molar de vapor, en otras palabras, la diferencia de concentración es cero, provocando que la transferencia de masa se anule, y por consecuencia no se puede purificar más la mezcla. Para el caso del sistema C₂H₅OH-H₂O, la mezcla presenta un azeótropo, por lo que es necesario añadir un tercer compuesto para que se rompa el equilibrio binario, y se genere un nuevo equilibrio (Wankat, 2011).

La destilación consta de una serie de etapas de equilibrio conectadas entre sí, denominada platos, donde cada etapa presenta 2 entradas y 2 salidas. Las condiciones termodinámicas de estas entradas o corrientes internas es vapor o líquido. Lo anterior se logra cuando la velocidad de condensación del compuesto más volátil es igual a la velocidad de evaporación, o como se le conoce en transferencia de masa se produce una contradifusión equimolar. Las corrientes globales del proceso es la alimentación, el destilado y el fondo de la columna. En la parte superior, solo se logra

1 entrada en el plato más externo, puesto que parte del producto destilado se reinyecta al mismo, a esta corriente se le conoce como reflujo de una columna, y es la encargada de definir la eficiencia de la separación por medio de la técnica.

Cada columna es diferente, en medida de los compuestos a separar. Para el caso de la separación de bioetanol, se estará trabajando con una mezcla de C_2H_5OH , H_2O , H_2SO_4 , entre otros compuestos provenientes de la hidrólisis o fermentación, con lo anterior se pueden generar diagramas de equilibrio, binario, ternarios, o dependiendo de la cantidad de compuestos presentes en la mezcla a purificar. Los métodos para resolver las incógnitas de las columnas son variados, ya sea que se requiera predecir sencillamente el comportamiento de la separación, o se quiera realizar una modelación robusta, los métodos van desde gráficos como el método de McCabe-Thiele, o bien los numéricos como Sorel-Lewis. Para el caso de 3 o más compuestos a separar la columna se vuelve más complicada y los cálculos se realizan en base a las matrices de Thomas.

Normatividad ASTM

Algunas normatividades por la ASTM que engloban las especificaciones del etanol son: D 4814 que regula los motores que funcionan a base de etanol, la D 5798 para mezclas E85, la D 4806 para mezclas de etanol y gasolina. Los métodos de prueba para el etanol se dan por las normas: D 5500 para vehículos de prueba, D 6201 las condiciones del dinamómetro de prueba, así como la D 6423 pH del etanol.

A grandes rasgos la norma ASTM D 4814 cubre las mezclas de etanol con gasolina para motores de ignición por chispa con una concentración de 0-10% en volumen de etanol. Esta norma es altamente mandatoria para todos los estados de Estados Unidos y mundialmente se ha adoptado como la base para las especificaciones del biocombustible. Además de incluir ciertos puntos de control como la presión de vapor, el contenido de azufre y la cantidad de plomo, la norma se enfoca también en puntos como: la destilación, índice de conducción (DI), corrosión en plata, corrosión en cobre, la estabilidad oxidativa, el daño como solvente entre otros.

Otras normas de interés son la ASTM D 4806 que regula las mezclas de etanol y gasolina más

altas al 10% en volumen, la cual entro en vigor desde 1988 e incluye el etanol anhídrido desnaturalizado y se basa en el desarrollo de los estándares de Brasil. Para mezclas entre el 75-85% de etanol en volumen se encuentra la norma ASTM D 5798 la cual contempla su uso en mezclas con gasolina para vehículos terrestres de combustión por chispa de ignición.

Aprovechamiento de algunos residuos biomásicos

Aprovechamiento de ramas del árbol de olivo. El proceso comienza por reducir el tamaño de la partícula hasta que logra pasar por una malla de 8 mm. Después se somete a un proceso de secada con aire, para luego ser guardado en un lugar sin luz y temperatura controlada. Esta materia prima tiene una composición diversa, pero sus mayores contribuyentes son el xilano con 16.6% y la lignina con 24.7% ambas en peso (García, 2013). La razón de solvente con el material vegetal es de 8kg de agua/ kg de material vegetal. Se somete a temperaturas elevadas por una hora con una solución de H₂SO₄ al 4% en peso para degradar el material vegetal. La fermentación ocurre apoyada de enzimas y con pH controlado. Ellos se apoyan en FPU que es un ensayo de la unidad de papel filtro por sus siglas en inglés.

Ramas de árbol de canola. El proceso se enfoca en la manera en que se cortan las ramas y las condiciones de almacenamiento. Normalmente trabajan con un tratamiento ácido o básico, ambos con soluciones de H₂SO₄ o NaOH con concentraciones menores al 1% m/m (Dávila et. al., 2015). Se mantiene una temperatura alta por 1 hora hasta que el total se guarda para después ser sometido a la fermentación. Las enzimas que se utilizan son la *Cellulase* y *Cellobiase* como medio de conversión de azúcares. *Saccharomyces* también juega un papel importante.

Alpachín. Se recolecta de las industrias que trabajan con las aceitunas para utilizarlo como fuente de materia prima en la generación de bioetanol. El análisis de la materia prima incluye pruebas de TDS, TSS, DBO, entre otros, así como sales de Ca, Mg y K. La hidrólisis se trabaja en un medio ácido, se utiliza NaOH para mantener el pH en 6 por 1 hora a 100°C (Mark et. al., 2007). El hongo para la fermentación fue P sajor-caju en Agar, mediante reactores de vidrio en baño maría por 2 días a 35°C. Para lograr la fermentación, se necesita esterilizar los medios por al menos 15 minutos a temperaturas mayores de 120°C. Los resultados los muestran en tablas en g/L de etanol

producido, según las condiciones de cada experimento.

Ciclos de vida. Si bien a estas metodologías no se les presta la atención correcta, es de mucha importancia para la producción de bioetanol, es necesario conocer todas las implicaciones que el biocombustible presentará de ser escalado a un proyecto industrial. Los retos que presentan deben de ser analizados desde los mismos agricultores, hasta los procesos de transformación y la carga de emisiones como resultado de toda la actividad productiva.

Las bases de datos NIST, TDE (ThermoData Engine) y la REFPROP son de utilidad para conocer las características de los procesos biomásicos, y como los mismos afectan las simulaciones y modelados de plantas a grandes escalas (Mamma & Christakopoulos, 2014). Además, se pueden consultar las propiedades termodinámicas que sean de utilidad,

Harina de trigo y sorgo. Existe información con respecto a los procesos para la producción de biocombustibles a partir de materias primas renovables. Estos procesos una definición al concepto de biorefinería y las etapas que este conlleva. Normalmente, incluyen datos de todos los procesos de producción, y productos (Pan, 2009).

Materias ricas en quitina. Algunos autores han revisado los procesos de aprovechamiento de los materiales biomásicos y proponen una reducción de los materiales biomásicos ricos en quitina, esta reducción sería llevada a cabo desde un punto de vista bioelectroquímico para convertirlo a acetatos, los cuales pueden después transformarse en bioetanol. El resumen de estos mecanismos de pretratamiento aparece en la Figura 5.

Escenario de los residuos de cítricos a nivel mundial, nacional y estatal

Uno de los cultivos con mayor producción a nivel mundial son los cítricos, se producen alrededor de 88 millones de toneladas anuales, las cuales son utilizadas en la elaboración de alimentos, de jugos y como consumo directo en las actividades humanas. Más del 50% de la producción mundial de naranja ocurre en el continente americano, donde México aporta una significativa contribución (FAO, 2015). Tan solo en 2013, la producción de México fue de 4.41 Mt, las cuales, representan

6.17% de la producción mundial de naranja. En la Figura 13, se puede apreciar un comparativo, de distintos cítricos y su producción, tanto en México y el mundo.

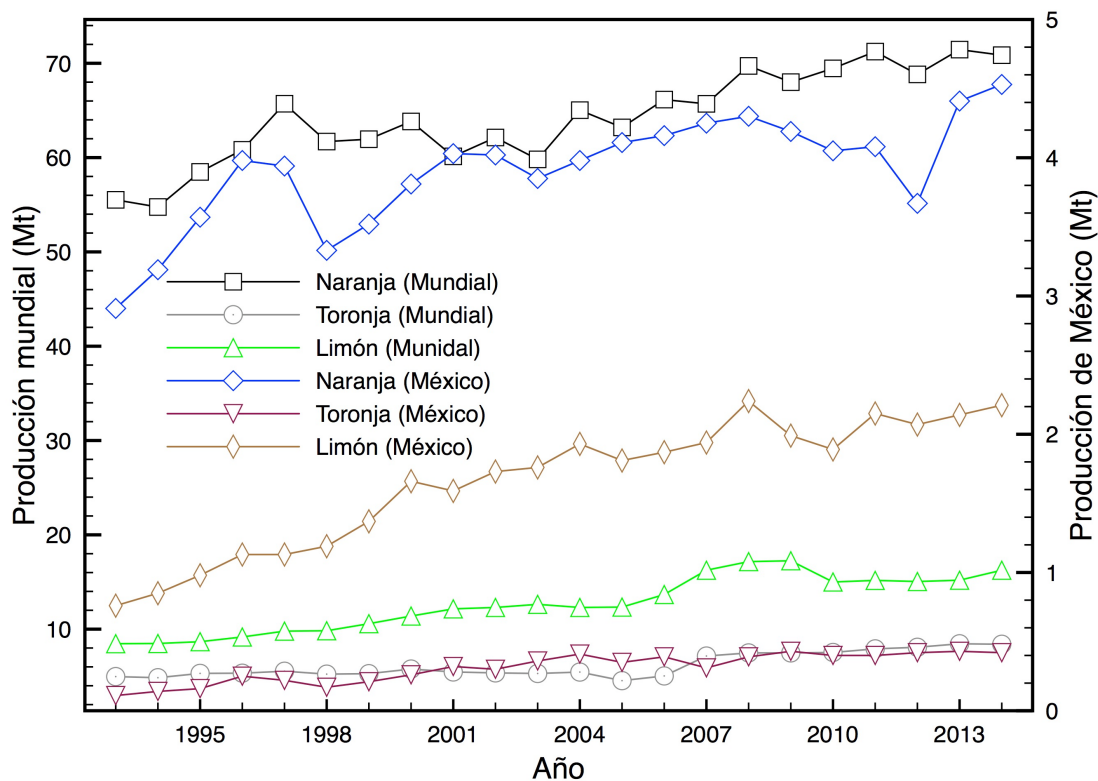


Figura 13. Producción mundial de cítricos (Elaboración propias con datos de la FAO).

Dentro de la producción mundial, México forma un papel importante, seguido de países como Estados Unidos e India, se encuentra en los primeros 5 lugares a nivel mundial en la producción de cítricos (englobando naranja, toronjas y limones) específicamente en la posición número 3 para los datos del año 2013. Su producción se ha mantenido constante a lo largo de los últimos 10 años. Para el mismo periodo de tiempo, México aporta poco más del 5% de la producción mundial de naranja y de toronja. Sin embargo, para el limón el porcentaje se dispara al 15% de la producción mundial. Todos los residuos generados por el consumo de estos cultivos, generalmente terminan dentro de un relleno sanitario. Sin embargo, existen varios productos de valor agregado que pueden obtenerse, uno de ellos el compuesto representativo del aceite esencial de cáscara de naranja conocido como limoneno, pero además del anterior, se pueden obtener un biocombustible aplicando el adecuado tratamiento al material vegetal.

El recurso estatal histórico 2003-2012 de cítricos se obtuvo a partir de la base de datos del SIAP, SIACON y la SE. Esta base de datos presenta información a partir de 1994.

La tendencia de los cítricos es a la baja, hasta el año 2008, donde comienza un proceso de normalización en la producción de los cultivos mencionados. Los cultivos de limón mantienen una baja durante el periodo 2007-2012 y normalizándose por los años 2013-2015. Dicha información se puede apreciar en la Figura 14.

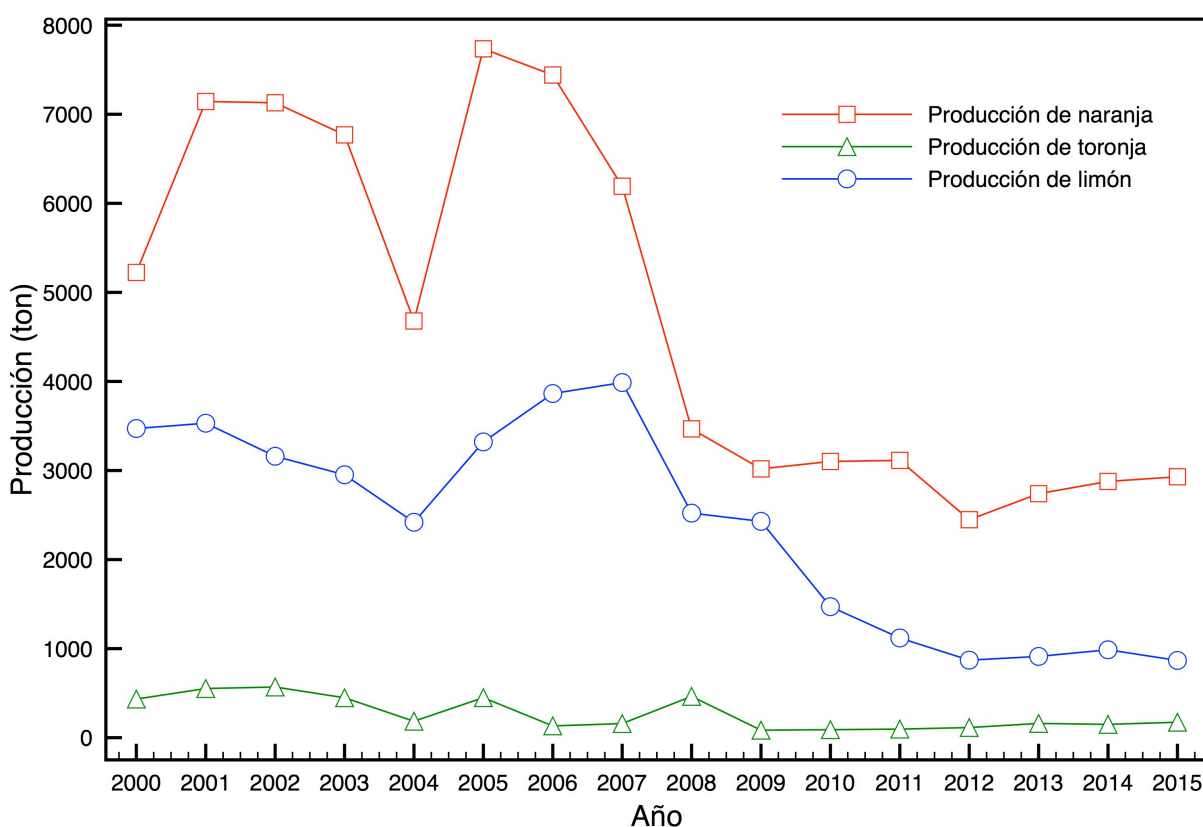


Figura 14. Producción de cítricos en Mexicali ton/año.

La Figura 14 solo muestra el comportamiento de Mexicali por ser el mayor productor de cítricos en el estado. La producción del mismo influye drásticamente en la producción estatal. La Figura 15 compara la producción de Mexicali y Ensenada con respecto a la estatal. En Baja California, los 2 distritos de riego más importantes se encuentran en Ensenada y Río Colorado. Este último

alimenta a los sistemas de riego de, Valle de Mexicali (SIAP, 2016).

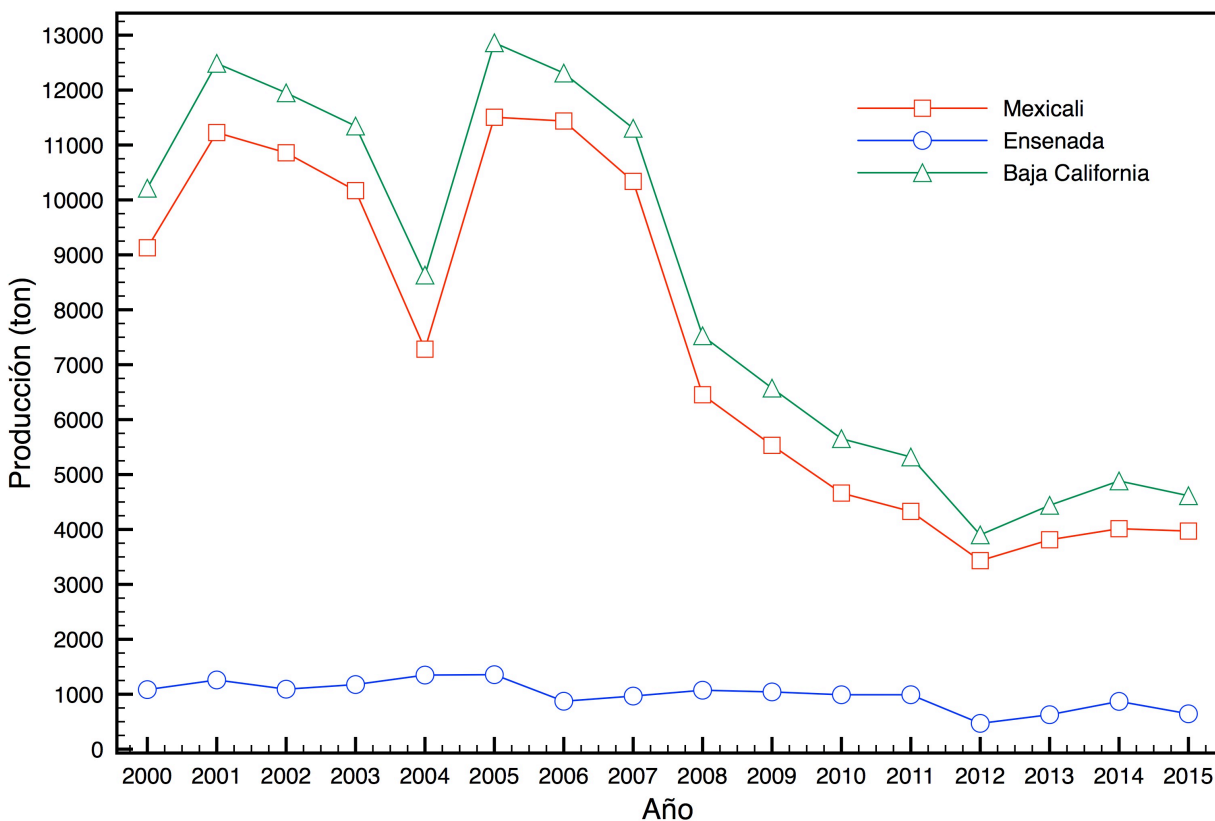


Figura 15. Comparativa de la producción de cítricos Mexicali, Ensenada y en Baja California, en ton/año.

Con la figura superior, puede comprobarse que la producción de Mexicali mantiene la tendencia de la estatal. A partir del año 2013, aparecen algunos cultivos en los municipios de Tecate y Tijuana, sin embargo, no son significativos para el comparativo.

Mercado de aceites esenciales en México

En 2011, México importó alrededor de 0.59 t de aceites esenciales de naranja, equivalentes a 4.55 millones de dólares. En el mismo año, México exportó un total de 2.96 t de aceites esenciales, equivalentes a 14.37 millones de dólares. El valor unitario de estas importaciones y exportaciones fueron de 7.64 dls/kg y 4.85 dls/kg, respectivamente (INEGI, 2012a; INEGI, 2012b). Puede

observarse que, aunque la cantidad de aceite esencial que se exporta es mayor, las materias primas que se importan son de mayor valor monetario. Lo anterior sugiere una venta de materia prima de baja pureza y una mayor compra de aceites esenciales de mayor pureza.

Otras contribuciones

El departamento de bioenergía, en conjunto con la facultad de biotecnología de la Universidad Nacional de Chonnam en la república de Corea, han trabajado en la producción de bioetanol a partir de materias primas sin uso alimenticio, como son los residuos de la agricultura además de cultivos energéticos. En especial han enfocado esfuerzos en obtener bioetanol a partir de cáscara de mandarina (citrus unshiu). Debido a que las cáscaras de cítricos mantienen una concentración considerable de limoneno, se deben de retirar pues inhibe la actividad microbiológica para la fermentación. Estudiaron las estructuras de las celdas en la cáscara de naranja para comprobar que la reducción del tamaño realizaba el efecto necesario para incrementar el área del sustrato. Con base en sus estudios ellos lograron obtener un rendimiento de 37% v/m por cada kilogramo de cáscara de naranja alimentada.

El departamento de ingeniería de alimentos y agricultura de la Universidad Politécnica de Cartagena Colombia, reporta que una de las áreas de oportunidad más prometedoras es la realización de técnicas para la remoción de los aceites esenciales de los residuos de cítricos, al nivel laboratorio o planta piloto, ya que una concentración mayor al 0.05% v/m de aceites esenciales puede inhibir el efecto de la fermentación. Al trabajar técnicas de expansión de vapor de agua, la producción lograda de bioetanol en 3 días fue de 50 L/ 1000 kg de cáscara de limón.

La Universidad Tecnológica de Chalmers en conjunto con la Escuela de Ingeniería en la Universidad de Boras en Suecia, han estudiado la posibilidad de no solo conseguir bioetanol a partir de los residuos de cítricos, si no también biogás, haciendo énfasis en la dificultad que se tiene para poder convertir los resultados de una experimentación a nivel laboratorio a una planta piloto. Ellos presentan un proceso integrado para producir bioetanol, limoneno, biogás así como pectinas. Al trabajar 1 tonelada de residuos de cítricos sugieren una producción máxima de 39.64 L de bioetanol, 45 m³ de biogás, 8.9 L de limoneno, así como 38.8 kg de pectinas.

El departamento de biosistemas e ingeniería en Agricultura de la Universidad del Estado de Oklahoma Estados Unidos en conjunto con el laboratorio de Productos Tropicales y Cítricos del Estado de Florida Estados Unidos estudian las alternativas de separar el limoneno de la cáscara de naranja para poder ser utilizada en el proceso de producción de bioetanol. A partir de un diseño factorial analizando la cantidad de limoneno, la carga de la enzima y el pH de la solución, dando como resultado al limoneno como un valor de mucha consideración para la elaboración de bioetanol.

Un trabajo muy ambicioso conducido por el Departamento de Ingeniería Química y Biomolecular de la Universidad de Akron en Estados Unidos simula una biorrefinería a partir de los residuos de cítricos, además de que incluye una evaluación económica en base a los paquetes de trabajo del software Aspen One. Ellos estiman un costo de bioetanol de 2.55 dls por litro con una capacidad de planta de 25 mil toneladas de cítricos. Sin embargo, al incrementar esta cantidad a 400 mil toneladas de cítricos, se puede abatir el costo en la producción de bioetanol en 0.46 dls por litro. Lo cual logran extrayendo el limoneno, para venderlo después. A partir de los residuos que genera el proceso, colocan un biodigestor para generar biogás, y este utilizarlo como combustible en los procesos auxiliares de la planta. Si bien, presentan dimensionamiento de los equipos, características de los mismos, y precios tanto de equipamiento como de recurso humano, el proceso en si además de la planta se encuentran en etapa de simulación y pruebas a nivel laboratorio o escala piloto no se presentan.

METODOLOGÍA

Pretratamiento del residuo biomásico

Cáscara de naranja

Las cáscaras de naranja se obtuvieron de naranja en los mercados denominados “yardas”. El pretratamiento seleccionado para las mismas fue de tipo físico, con una reducción de tamaño e hidrodestilación. La reducción de tamaño se llevó a cabo mediante una licuadora convencional por un tiempo de 1 min y con agua destilada, a razón de 1:7 (naranja:agua). La duración de la hidrodestilación fue de 60 min. De este pretratamiento, se obtiene cáscara de naranja y aceite esencial de naranja

El material vegetal resultado de la hidrodestilación, se calentó a 65°C, por 12 h, hasta lograr el secado uniforme en toda la muestra. Con la finalidad de evitar errores de replicación, las muestras secas de naranja se almacenaron en un solo contenedor dentro de un desecador, para evitar la adquisición de humedad. El procedimiento anterior se repitió hasta lograr tener en el contenedor 100 g de cáscara de naranja seca. Aproximadamente después de la hidrodestilación, la cáscara de naranja seca que se obtiene para trabajar posteriormente, puede ir desde los 8 g hasta los 12 g.

Aceite esencial de naranja

El aceite esencial obtenido se decantó a condiciones ambientales por 30 minutos. El aceite separado se contabilizó en una probeta graduada de 5 mL, teniendo cuidado de no incluir gotas de agua en la muestra. Para su almacenamiento, se colocaron las muestras de aceite esencial en viales de color ámbar de 8 mL, mismos que se mantuvieron a 4-5°C, para su posterior utilización. En algunos casos, una gota de agua se mantuvo en el fondo de los viales, para obtener las muestras de aceite esencial, se utilizó una micropipeta y se obtuvo la muestra necesaria para los análisis posteriores.

Análisis al aceite esencial y cáscara de naranja

Poder calorífico superior (PCS)

Para la determinación del poder calorífico superior (PCS), se empleó el equipo IKA modelo C2000 con enfriador acoplado. Las condiciones de operación se basaron en la norma ASTM E711 (ASTM, 1192). Los parámetros de trabajo se seleccionaron dentro del equipo para usar esta norma como base, la temperatura usada fue de 25°C con el método isoperibólico. La cáscara de naranja sobrante del proceso de extracción de aceite esencial, se colocó en una mufla a 40°C por 96 h para remover el agua. El aceite esencial de naranja se colocó directamente en el equipo sin ningún tratamiento previo.

Índice de refracción

Para este análisis se utilizó un equipo A. Krüss optronic AR 2008, y la temperatura ambiente de la habitación que fue de 24°C.

Termogravimetría (TG) del aceite esencial

El equipo utilizado para el análisis TG fue un Perkin Elmer STA 6000 Simultaneous Thermal Analyzer (Wang, 2015). Para la prueba se utilizaron 8.632 mg de AEN, y el método de análisis se presenta a continuación. La temperatura inicial fue de 30°C, utilizando N₂ como gas acarreador, con un flujo volumétrico de 20 cm³/min. Se tomaron 27,725 puntos en el total de la prueba. Se trabajaron 4 rangos de variación de temperatura. El primer rango, de 30°C hasta 120°C, con incrementos de 10°C/min. El segundo rango fue de 120°C hasta 360°C, con incrementos de 10°C/min. El tercer rango desde 360°C hasta 850°C con incrementos de 20°C/min. Finalmente, el último rango sirve para enfriar el equipo y disminuir la temperatura de 850°C hasta 30°C, con intervalos de 50°C/min.

Microscopía por SEM-EDS

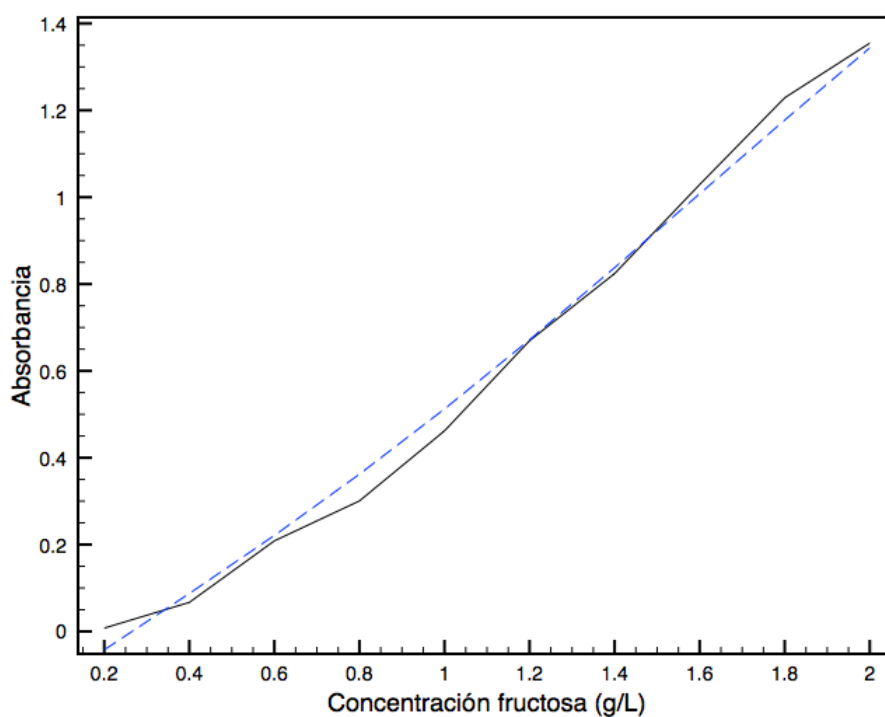
Para este análisis se trabajaron las muestras de cáscara de naranja seca antes del pretratamiento físico, y también después del pretratamiento físico y después de la hidrólisis con ácido diluido. El análisis SEM-EDS se realizó mediante un microscopio JEOL JSM-6010LA Analytical Scanning Electron Microscope. Se operó con una distancia de trabajo de 11 mm, con un voltaje de aceleración de 15 kV y un vacío de 50 Pa. La muestra se colocó sobre un trozo de cinta de carbón y sin recubrimiento metálico. Las magnificaciones que se utilizaron en las imágenes fueron de 300x, 1000x y de 2000x. Para el análisis EDS, se tomaron 4 puntos en 2 distintas partes de la superficie de la cáscara de naranja (Antonopoulou et. al., 2008; Martiny et. al., 2015; Christogerou et. al., 2014; Turra et. al., 2006).

Elaboración de las curvas de calibración y reactivo DNS

El método para la identificación de azúcares reductoras como son la glucosa y fructosa es de tipo colorimétrico, utilizando un equipo de Ultravioleta-Visible (UV). Para leer muestras problemas se requieren estándares de concentración conocida, con los cuales se contrastan las muestras problemas. Para ello, se elaboraron curvas de calibración de glucosa y fructosa, cada curva con un total de 10 puntos e incrementos iguales, pasando desde 0.2 g/L hasta los 2.0 g/L.

Una de las características de los métodos colorimétricos, consiste en que la muestra debe presentar un color, siendo la muestra de glucosa y fructosa incoloras. Por ello, se prepara el reactivo DNS, cuya finalidad es adicionar un color a las muestras de estándares. El reactivo se preparó pesando 2.5 g de ácido 3,5 dinitro salicílico (3,5-DNS), 7.5 g de tartrato mixto de Na y K, así como 4 g de NaOH, en un matraz volumétrico de 250 mL. Es muy importante la secuencia de mezclado, porque si no se hace correctamente, la mezcla puede reaccionar de manera violenta y no dar como resultado el reactivo deseado (Miller, 1959). El procedimiento adecuado es pesar primero un reactivo, cuando ya se encuentra dentro del matraz volumétrico, se adiciona un poco de agua, hasta que parte del mismo se disuelva. Después, se adiciona el segundo reactivo seguido de agua y así sucesivamente hasta que los 3 reactivos se encuentren en el matraz volumétrico.

Preparados los 20 estándares (10 de glucosa y 10 de fructosa) y el reactivo DNS, se prosigue en la elaboración de los puntos para su lectura en el equipo espectroscopía visible Perkin Elmer Lambda 25 UV-VIS Espectrometer. En recipientes de 8 mL, se adicionó 3 mL del estándar en cuestión y 3 mL de reactivo DNS, se calentó a 100°C por 5 min para después dejarse enfriar hasta la temperatura ambiente. Los estándares tomaron tonalidades de amarillo hasta café, pasando por naranja y rojo dependiendo de la concentración de azúcar. La medición de los estándares se realizó a una longitud de onda de 575 nm. Las curvas de calibración para fructosa y glucosa se muestran en la Figura 16.



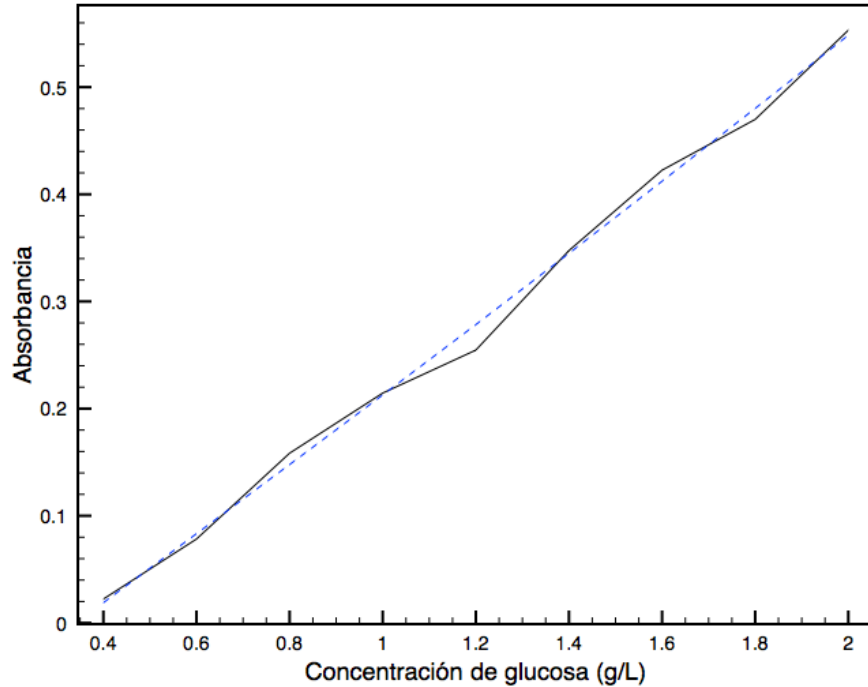


Figura 16. Curvas de concentración de glucosa y fructosa.

Los coeficientes de correlación para las curvas de fructosa y glucosa fueron: 0.9588 y 0.9612 respectivamente. Para el caso de la curva de glucosa, se trabajó con un total de 9 puntos, pues con la concentración del estándar menor se obtenían valores negativos.

Hidrólisis, factores y procedimiento

Para la hidrólisis con ácido diluido se seleccionó H_2SO_4 diluido y como factores, concentración de ácido, temperatura y tiempo. Como parte de una serie de pruebas exploratorias, se eligieron 3 factores para el diseño de experimentos (Montgomery, 2012; Gutiérrez & De la Vara, 2012). Estando totalmente seca, se pesaron 2 g de cáscara de naranja y se colocaron en un vaso de precipitados de 100 mL con 60 mL de una solución de H_2SO_4 a diferentes concentraciones.

Se precalentó una mufla por 30 minutos a temperatura establecida en el diseño de experimentos. Al mismo tiempo, se colocaron 2 g de cáscara de naranja seca en un vaso de precipitados de 100 mL, adicionando 60 mL de la solución de H_2SO_4 (relación 1:30). El vaso de precipitados se colocó

en la mufla por el tiempo de la hidrólisis, una vez terminada, se retiró y se enfrió a 30°C. El pH ácido del hidrolizado se llevó hasta los 4.8-5.2 con NaOH 0.5 N, donde se filtró y se almacenó a 4°C.

Una vez terminada la hidrólisis, el líquido con contenido desconocido de azúcar se filtró en papel Whatman 4, se diluyó 5 veces y se adicionó a un vial ámbar de 8 mL. Además, se agregó el agente DNS a razón de 1:1 en volumen, siendo 3 mL de la solución de ácido desconocida y 3 mL de agente DNS. Las mezclas fueron sometidas a calentamiento a 100°C por 5 min hasta cambiar la coloración de las muestras.

Se debe hacer una dilución con las muestras, debido a que después de la hidrólisis éstas toman una tonalidad amarillo paja, incrementándose proporcionalmente conforme aumenta la concentración de H₂SO₄, por lo que una dilución vuelve la muestra incolora y propensa a la formación del complejo para la obtención del color necesario para el análisis.

En las imágenes de la Figura 17 se pueden observar las distintas diluciones que se realizaron para la determinación de azúcar. En cada muestra, se requiere de un blanco de reactivo DNS sin concentración de fructosa o glucosa, pues al remover este agente, solo queda la presencia de azúcar en la muestra.



Figura 17. Muestras para la determinación de azúcares reductoras.

Todas las muestras de hidrolizado tratadas, fueron contrastadas con las 2 curvas de calibración y se registraron sus lecturas. Las 5 corridas que se muestran en la tabla 1 dan los resultados exploratorios de la cantidad de azúcar que se puede obtener en el hidrolizado.

Tabla 1. Concentración de azúcar obtenida por hidrólisis.

Temperatura (°C)	Concentración H ₂ SO ₄ (%v/v)	Tiempo (min)	Glucosa (g/L)	Fructosa (g/L)	Relación
100	1.5	220	18.9985	8.0095	0.42
100	1	220	14.9765	6.4705	0.43
100	0.5	220	15.1465	6.4245	0.42
150	0.8	60	15.219	6.456	0.42
90	1	60	5.816	2.358	0.41

La información anterior, nos indica que sí existen variaciones de la concentración de glucosa y fructosa al manipular la concentración de ácido, temperatura y tiempo de operación. Además, sugieren una posible interacción entre los factores descritos.

Propuesta y diseño de experimentos

Con la información obtenida de las hidrólisis de cáscara de naranja, se propuso un diseño factorial de 3 factores, 2 factores con 2 niveles y 1 factor con 3 niveles. Este diseño factorial contempla usar replicación de 2 puntos, siendo un total de 24 muestras que se deben trabajar, como lo indica la tabla 2.

Tabla 2. Propuesta de diseño de experimentos para la hidrólisis ácida de cáscara de naranja.

Temperatura (°C)		100		150	
Tiempo de calentamiento (min)		60	120	60	120
Concentración de H ₂ SO ₄ (%v/v)	1.5	1,2	3,4	5,6	7,8
	1	9,10	11,12	13,14	15,16
	0.5	17,18	19,20	21,22	23,24

Las consideraciones para este diseño factorial implican trabajar 2 g de cáscara de naranja seca, tomada de una muestra homogenizada previamente. Así como controlar el pH después de la hidrólisis, por medio de una solución diluida de NaOH.

El diseño de experimentos elaborado se realizó con 3 factores, aplicado a la hidrólisis con ácido diluido, para contrastar los efectos que puede tener la hidrólisis ácida de la cáscara de naranja en la obtención de azúcares. Los factores seleccionados fueron: (A) concentración de H₂SO₄, (B) temperatura, (C) tiempo de hidrólisis. Se especificaron 3 niveles para el factor (A) y 2 niveles para los factores (B) y (C), con 2 réplicas por combinación de variables. La cantidad de hidrólisis realizadas para este diseño de experimentos fue de 24 experimentos. Los niveles para los factores fueron: concentración de H₂SO₄ 0.5%, 1.0% y 1.5% todas en por ciento volumen, para el factor temperatura 100°C y 125°C y para el factor tiempo 60 min y 120 min. La finalidad del diseño factorial es identificar cuales factores individuales y combinaciones de los mismos son capaces de afectar significativamente la producción de azúcares.

Como pretratamiento biomásico, fueron llevadas a cabo una serie de hidrodestilaciones de cáscara de naranja, a fin de remover el aceite esencial. Dicho aceite se almacenó en viales ámbar y fue refrigerado a 4°C. Al subproducto biomásico de cáscara de naranja se le aplicó un calentamiento de 65°C por 24 h. El procedimiento anterior se repitió, hasta obtener 100 g de cáscara de naranja seca, posteriormente se redujo su tamaño en un mortero y se colocó en un desecador, hasta su posterior utilización.

Todas las muestras de hidrolizado tratadas, fueron contrastadas con las 2 curvas de calibración y se registraron sus lecturas. Los resultados del análisis de azúcares, fueron trabajados en el software Minitab[®] (Minitab, 2016), donde se identificaron las variables importantes del proceso. Algunos pasos en el procedimiento de la hidrólisis con ácido diluido pueden apreciarse en la Figura 18.

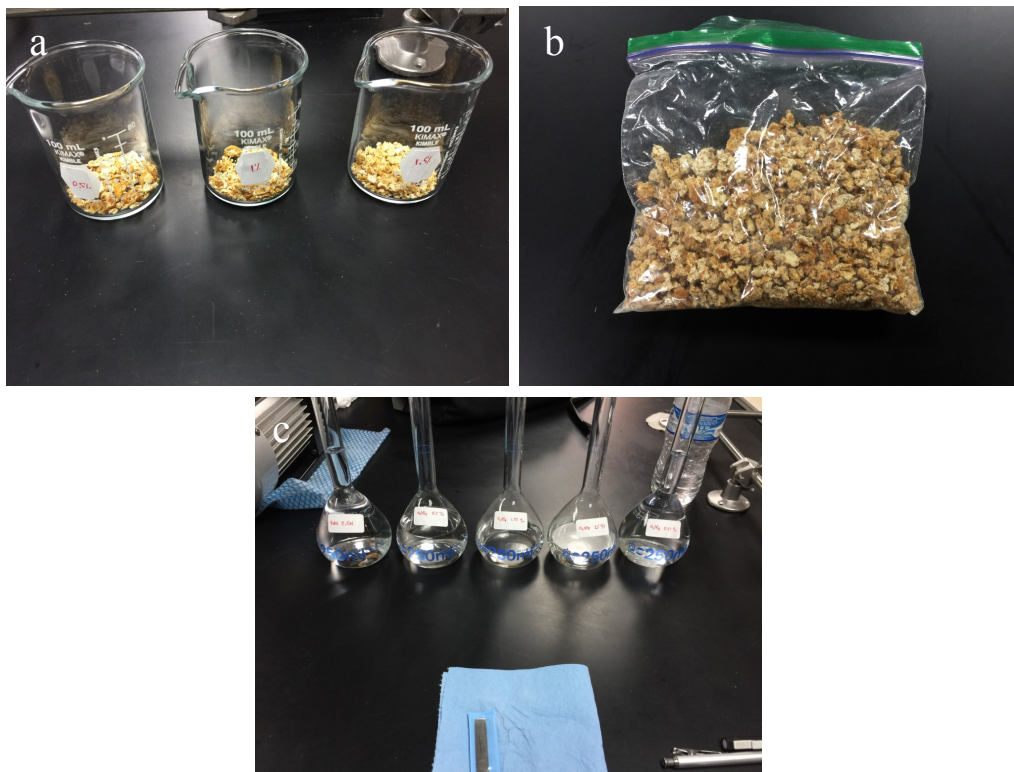


Figura 18. Preparación para la hidrólisis con H_2SO_4 diluido.

En la Figura 18a, se presentan algunos vasos de precipitados, los cuales fueron utilizados como reactores químicos para la degradación de polímeros y la producción de azúcares. La Figura 18b muestra la bolsa donde toda la cáscara de naranja seca se depositó. El material vegetal necesario para el diseño de experimentos se obtuvo de esta bolsa, con la finalidad de homogenizar la muestra y evitar variaciones durante el proceso. La Figura 18c describe las soluciones utilizadas en el diseño de experimento. Se preparó una solución de 6% de H_2SO_4 , utilizando H_2SO_4 grado analítico, esta solución principal, se utilizó para la elaboración de las soluciones en el diseño de experimentos. En el caso del NaOH, se requirió una solución 1 N para estabilizar el pH de las hidrólisis. De acuerdo con la concentración de H_2SO_4 empleada, el pH después de la hidrólisis fue

de 0.9-1.1. La cantidad de NaOH para llevar el pH hasta 4.8-5.2 fue desde 40 mL hasta 80 mL en algunos casos. Todas las soluciones, fueron preparadas en matraces volumétricos de 250 mL.

El equipo utilizado para la estabilización del pH se presenta en la Figura 19. Con ayuda de un agitador magnético, el pH se mantiene uniforme en toda la muestra. La estabilización del pH presentó duraciones desde 30 min hasta 50 min, de acuerdo al pH inicial.

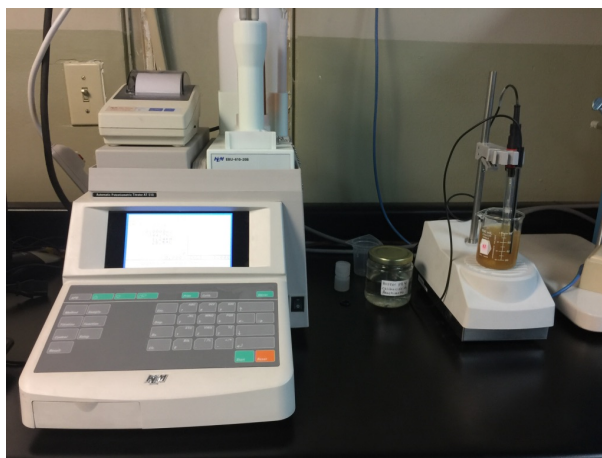


Figura 19. Ajuste de pH.

Las lecturas para la cuantificación de azúcar se realizaron en un espectrofotómetro de UV-VIS marca Perkin Elmer Lambda 25. Para poder utilizar la técnica, las hidrólisis fueron filtradas y colocadas en tubos individuales como lo muestra la Figura 20a. A esta muestra filtrada se le adicionó el reactivo DNS. En la Figura 20b aparecen los estándares para las curvas de calibración de la glucosa y la fructosa. Los puntos de cada curva se prepararon con 3 mL de una concentración conocida de glucosa o fructosa más 3 mL del reactivo DNS, mismas que fueron calentadas por 5 minutos a 100°C, para después ser enfriadas a temperatura ambiente. En la Figura 20c, aparece el diseño factorial completo, se muestran las 2 curvas de calibración, las 24 muestras de hidrólisis y las viales con el blanco para el espectrofotómetro. El blanco para esta prueba, fue reactivo DNS calentado por 5 minutos a 100°C, para después ser enfriado a temperatura ambiente. La Figura 20d contiene el equipo de análisis. Dicho equipo es capaz de almacenar curvas de calibración en su memoria, para después utilizarlas de ser necesario.

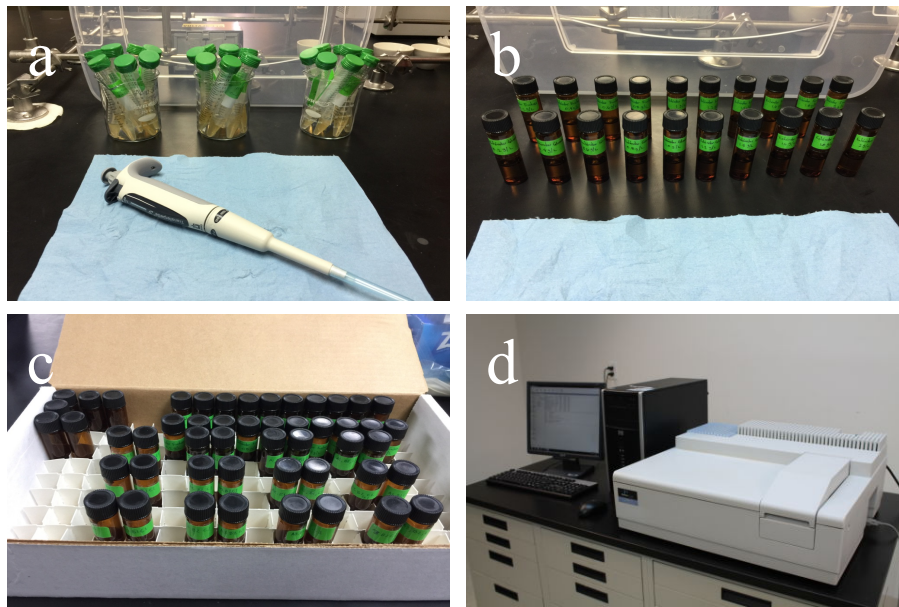


Figura 20. Preparación para la cuantificación de azúcares reductoras.

El resumen de la metodología para la hidrólisis de cáscara de naranja con H_2SO_4 diluído se presenta en la Figura 21.

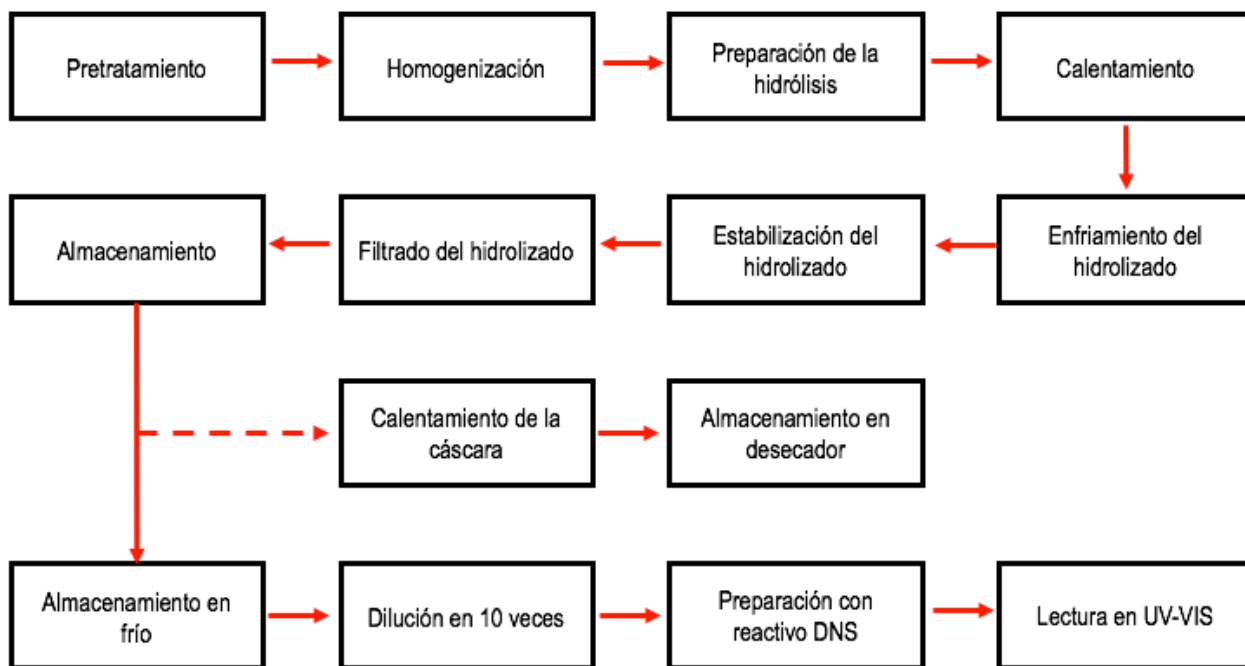


Figura 21. Procedimiento para la hidrólisis de cáscara de naranja con H_2SO_4 .

Simulación de un proceso de producción de bioetanol

Con los resultados obtenidos de los procesos de pretratamiento, hidrólisis ácida y fermentación; se propone usar los recursos biomásicos de Baja California para la producción de bioetanol a partir de residuos de cáscara de naranja. Dicha simulación utiliza composiciones, factores de conversión y rendimientos adquiridos en laboratorio y fue desarrollada utilizando el software Aspen Plus de AspenTech® (AspenTech, 2014). La versión de software fue la Aspenone V9 y el método de propiedades seleccionado fue de NRTL.

Para el cálculo de insumos a la planta, se utilizaron indicadores como el consumo per cápita de naranja en la región, la producción actual de naranja y la población, con ellos se estimó que en Mexicali anualmente se producen 3.97 millones de toneladas de naranja. Sin embargo, la naranja que circula en la ciudad asciende hasta los 36.57 millones de toneladas de este fruto. Considerando un porcentaje de utilidad del 88% del peso de la naranja, lo anterior arroja un total de 4.38 toneladas de residuos que cada año circulan por la ciudad. La cantidad de agua requerida para un proceso de esta magnitud es de 40.51 millones de kilogramos al año, los cuales deben de mantener una relación de aproximadamente 1:9.2 de cáscara de naranja con respecto al agua. (Ayala et. al., 2011).

Etapa pretratamiento

El proceso inicia con el pretratamiento de la cáscara de naranja. Para ello, los flujos de 4.38 toneladas anuales de cáscara de naranja se combinan con 40.51 millones de kg de agua a temperatura ambiente de 30°C. Estos flujos después son calentados en un hervidor a una temperatura de 108°C hasta lograr una separación de la componente volátil de la cáscara de naranja. El remanente de la cáscara se hace pasar a la siguiente etapa de hidrólisis, mientras que la sección volátil se condensa con un 10,000 kg/h de agua de enfriamiento a 30°C. El resultado se hace pasar por un decantador que opera a condiciones ambientales y termina por segregar el agua y el aceite esencial de naranja, producto del condensado de la sección volátil separada de la cáscara de naranja.

Elaborar una simulación de plantas de transformación, requiere el conocimiento de una gran variedad de especies químicas que conforman las materias primas. La tabla 3 presenta algunos valores de composiciones tanto de la cáscara de naranja como del aceite esencial. Es importante resaltar, que Aspen no trabaja polímeros tan grandes como lo son las estructuras de la hemicelulosa o la lignina (López et. al., 2016). Por ello se eligen compuestos que tengan propiedades semejantes a los encontrados en los análisis de cáscara de naranja. Este modelo incluye una sección para el contenido de aceite esencial de cáscara de naranja.

Tabla 3. Modelado de la cáscara de naranja para la simulación.

Componente representativo	% en análisis	Componente en la simulación	% en simulación
Azúcar	16.9	Sacarosa	16.9
Almidón	3.75		
Celulosa	9.21	Glucosa	24.3
Hemicelulosa	10.5		
Lignina	0.84		
Pectinas	42.5	Galactosa	44.5
Cenizas	3.5	Cenizas	0
Grasas	1.5	Grasas	3
Proteína	6.5	Proteína	6.5
Aceite esencial *	4.8	Aceite esencial *	4.8
Total	100	Total	100

La cáscara de naranja es un residuo rico en pectinas, las cuales pertenecen a los grupos de los polisacáridos. Si se incluye tanto al almidón, celulosa, hemicelulosa y la lignina, el residuo se vuelve una fuente considerable de azúcares, si se aplican los correctos pretratamientos. Con un porcentaje de 4.8% se pueden obtener los componentes volátiles, los cuales se agrupan como una mezcla de aceites esenciales descrita en la tabla 4. Para ello, se usaron los resultados de cromatografía de aceite esencial de naranja de la ciudad de Mexicali. Algunos componentes del aceite esencial, no se encontraron en la base de datos de Aspen, a causa de esta falta de información, su composición se adicionó a otros compuestos con propiedades semejantes del aceite. Por ello aparece las columnas del componente real y el componente simulado. El total de

los componentes identificados en la cromatografía, se utilizó como el 100% de la composición del aceite esencial de naranja, equivalentes al 4.8% en peso del aceite esencial en el modelo de cáscara de naranja (Pourbrafani et. al, 2010).

Tabla 4. Modelado del aceite esencial de cáscara de naranja.

Compuesto	% en análisis	Compuesto	% en simulación
α -Pino	1.45	α -Pino	0.00082
Canfeno	0.99	Canfeno	0.00059
Sabineno	3.26	Sabineno	0.00176
β -Pino	1.54	β -Pino	0.00087
p-Mirceno	4.27	p-Mirceno	0.00223
α -Terpino	0.33	α -Terpino	0.00026
p-Cumeno	0.27	p-Cumeno	0.00023
Limoneno	74.43	Limoneno	0.03728
1,8-Cineol	0.16	1,8-Cineol	0.00018
γ -Terpino	0.92	γ -Terpino	0.00056
Óxido de linalol	0.82	Linalol	0.00138
Linalol	1.54		
Citronela	0.87	Citronela	0.00056
Citronelol	0.78	Citronelol	0.00049
Z-Carveol	1.12		
Copaeno	0.26		
β -Cubebeno	0.64	β -Cubebeno	0.00032
β -Cariofileno	0.89	β -Cariofileno	0.00044
α -Humuleno	0.16	α -Humuleno	0.00008
Germacreno	1.12		
Elemol	0.36		
Total	96.18	Total	4.80000

Los equipos que conforman la sección de pretratamiento son: un evaporador, un intercambiador de calor y un decantador a condiciones ambientales.

Etapa de hidrólisis

Regresando al evaporador donde ocurrió la separación de la cáscara de naranja y los componentes volátiles, el residuo de cáscara de naranja entra a un reactor químico, donde se mezclará con una solución de H_2SO_4 al 0.5%. Este reactor opera a $125^\circ C$. La reacción propuesta para el mismo es la indicada en la Figura 22 (Coban et. al., 2012)

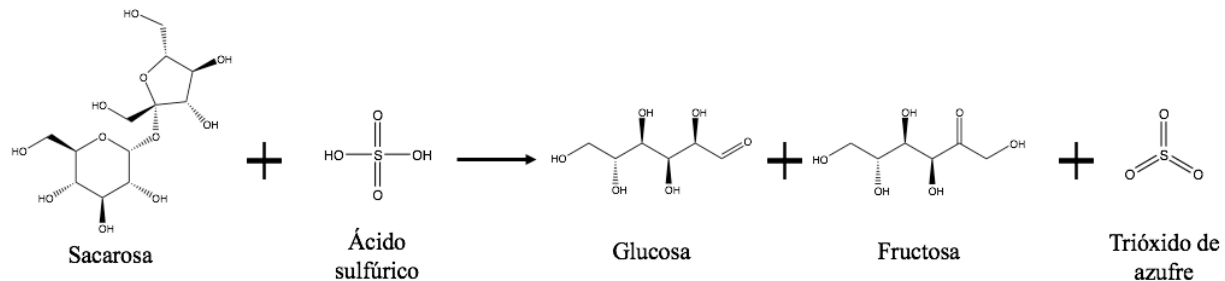


Figura 22. Reacción propuesta para la simulación de la etapa de hidrólisis.

Las condiciones de rendimiento dentro del reactor son de 25% de conversión con respecto a la sacarosa. Con respecto a los polímeros de celulosa y hemicelulosa, el modelo de cáscara de naranja no contempla el trabajo con el polímero completo, si no que distribuye su composición monomérica en los monosacáridos que la conforman.

A la salida del reactor, la corriente se enfría a $30^\circ C$, para evitar la continuidad de la reacción de hidrólisis. Cuando el hidrolizado se encuentra con una temperatura cercana a la atmosférica, se le agrega una solución de NaOH al 1N para mantener su pH en cerca de los 4.8, así se evitará la aparición de reacciones secundarias. En total se adicionan 8657.4 kg/h de la solución de NaOH y se mezclan a la salida del reactor, en una cámara de mezclado que trabaja a condiciones ambientales.

Para esta etapa, los equipos que conforman la simulación son: un reactor químico del tipo estequiométrico, 2 mezcladores de corrientes a condiciones ambientales y un intercambiador de calor.

Etapa de fermentación

La fermentación de las azúcares reductoras se lleva mediante 1 reactor de tipo estequiométrico a condiciones de 30°C y 1 atm. Las especies químicas seleccionadas para la reacción son glucosa, etanol y dióxido de carbono como lo presenta la Figura 23 (Wade, 2013).



Figura 23. Reacción de fermentación en Aspen.

Antes de la entrada al fermentador, la corriente neutralizada con NaOH del hidrolizado, se hace pasar por un separador Flash. En una planta real, durante el proceso de hidrólisis, una cantidad considerable de agua se pierde por evaporación y no se contempla a la llegada del fermentador. Este proceso se representa por ese módulo que opera a una 1 atm y 125°C, mismas condiciones a las cuales se sometió la hidrólisis.

Durante el proceso de fermentación, el rendimiento de reacción utilizado es del 5% de conversión de glucosa a etanol (Lohrasbi et. al., 2010). Así, la salida del fermentador es rica en agua y otros compuestos que se encuentran mezclados, y solo una fracción pequeña de etanol se encuentra presente en la mezcla. La salida del fermentador, vuelve a pasar por un separador Flash, para disminuir la carga de agua en la corriente. Siendo la misma por encima del 80% de la composición de la mezcla, resulta difícil separar con una sola columna de destilación, por lo que el proceso de fermentación, también incluye este módulo.

Etapa de purificación

Sin duda, uno de los grandes retos presentados en la producción de compuestos químicos, es la garantía de que el producto mantiene una pureza deseada. La desventaja de un proceso como el propuesto anteriormente, incluye el manejo de grandes volúmenes de agua a lo largo de todos los equipos utilizados. Esta agua se ha optado por recuperarla a lo largo de todas las operaciones que

sean posibles, cuidando la reutilización de las mismas (Dias et. al., 2011). Sin embargo, uno de los retos es romper la mezcla azeotrópica que se forma por el etanol diluído en el gran volumen de agua. Para ello, la propuesta de la planta es trabajar con etilenglicol en una columna de destilación final.

Para que se le pueda aplicar este tratamiento a la corriente final, se debe pasar primeramente por algunos equipos que remuevan cierta cantidad de agua y otros compuestos gaseosos dentro de la misma como es el SO_2 . Los equipos a trabajar durante la purificación se enuncian en el párrafo inferior

Un destilador Flash que hace la función de separador de la fase gaseosa de SO_2 en la mezcla a purificar, el cual opera a condiciones ambientales. Seguido se conecta una columna de destilación que trabaja con 20 platos y reflujo molar de 10, la presión dentro del condensador es de 1 atm y en el rehervidor de 1.1 atm (Errico et. al., 2012). Esta primera columna se le conoce como de ambiente, y la salida del destilado se dirige a una segunda columna de destilación donde se pretende llevar el etanol a una composición de 99.8% m/m. La segunda columna opera con 40 platos y una razón de reflujo molar de 10, las presiones en el condensador y hervidor son 1 y 1.2 atm respectivamente. A la segunda columna se le inyecta una corriente de etilenglicol a razón de 10 kg/h.

RESULTADOS

Resultados a los análisis de aceite esencial y cáscara de naranja

Cromatografía del aceite esencial de cáscara de naranja

El análisis de efectuó a una muestra de aceite esencial de cáscara de naranja extraído de la ciudad de Mexicali, los consituyentes identificados conforman el 96.12 % del total, siendo el limoneno el más representativo, con una composición del 74.43% como puede apreciarse en la tabla 5.

Tabla 5. Constituyentes del aceite esencial de cáscara de naranja.

Número	RI	Compuesto	%
1	939	α -Pineno	1.45
2	954	Canfeno	0.99
3	974	Sabineno	3.26
4	979	β -Pineno	1.54
5	991	p-Mirceno	4.27
6	1018	α -Terpineno	0.33
7	1025	p-Cumeno	0.27
8	1030	Limoneno	74.43
9	1033	1,8-Cineol	0.16
10	1060	γ -Terpineno	0.92
11	1074	Óxido de linalol	0.82
12	1098	Linalol	1.54
13	1153	Citronela	0.87
14	1228	Citronelol	0.78
15	1229	Z-Carveol	1.12
16	1369	Copaeno	0.26
17	1389	β -Cubebeno	0.64
18	1418	β -Cariofileno	0.89
19	1455	α -Humuleno	0.16
20	1489	Germacreno	1.12
21	1549	Elemol	0.36
Total			96.18

Comparadas con otras cromatografías de gases, la composición del aceite esencial de la cáscara de naranja de Mexicali es muy semejante a la existente en el continente europeo. Ya que, en América latina, la concentración de limoneno puede llegar hasta el 90% del total de aceite esencial (Ayala et. al., 2011).

Poder calorífico superior (PCS)

El PCS del aceite esencial de naranja fue de 44.25 MJ/kg. La cáscara de naranja tuvo un PCS de 15.82 MJ/kg. El PCS del AEN se puede comparar con combustibles como el diesel o el biodiesel, cuyos valores oscilan en los 38-45 MJ/kg. Por otra parte, la cáscara de naranja es comparable con otras formas de biomasa, como lo es la paja de trigo, la vara de algodón por mencionar algunas (Pan, 2009).

Termogravimetría (TG) del aceite esencial

En la Figura 24 puede observarse que el aceite esencial es altamente volátil, pues la pérdida de masa comienza inmediatamente al iniciar la prueba. Algunos compuestos como el canfeno, α -pineno y β -pineno tienen un punto flash alrededor de los 40°C. Sin embargo, cuando se alcanza la temperatura de 50°C, se observa como el aceite esencial se evapora de una manera más pronunciada (Wypych & Wypych, 2014). El aceite esencial tiene una concentración por encima del 96% v/v es limoneno, por lo que la gráfica se comporta muy lineal. Este proceso exotérmico del aceite esencial, se produce en su mayoría en la primera etapa del equipo, entre los 30°C y los 120°C. Toda la muestra de AEN se consume a los 127.85°C. El flujo de energía va en aumento conforme la temperatura se incrementa, este flujo es independiente de la masa en la balanza, pues en el espacio sobre la misma, se tienen diferentes componentes gaseosos que reaccionan, procesos que pueden observarse en las Figura 24 y Figura 25.

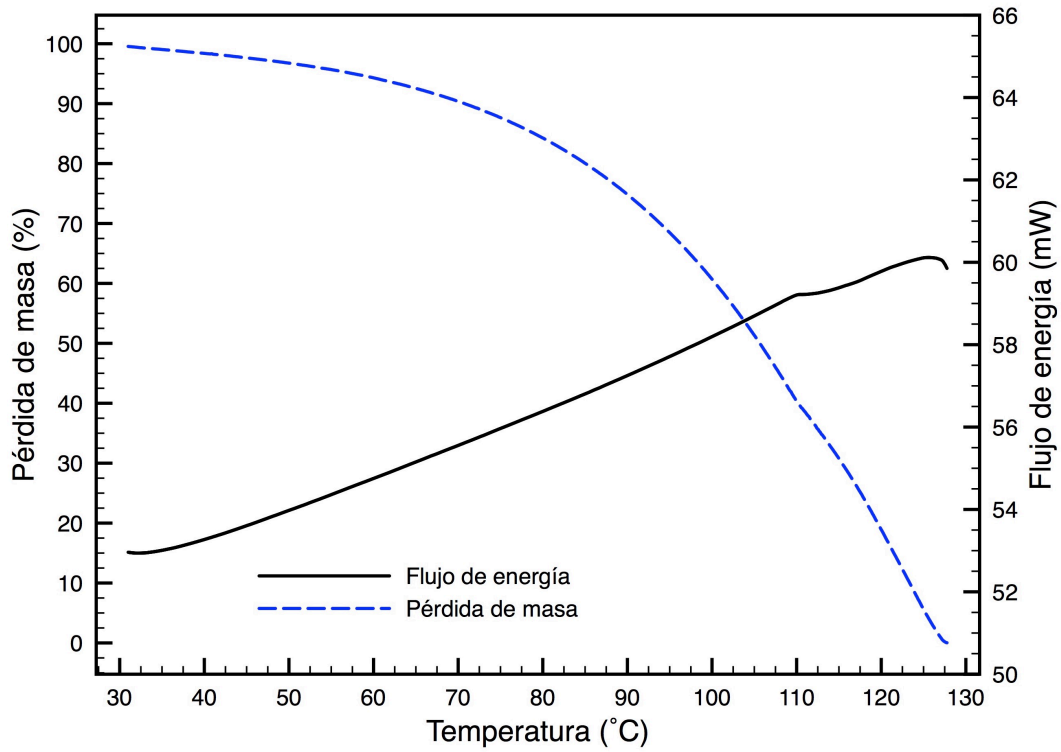


Figura 24. Análisis termogravimétrico.

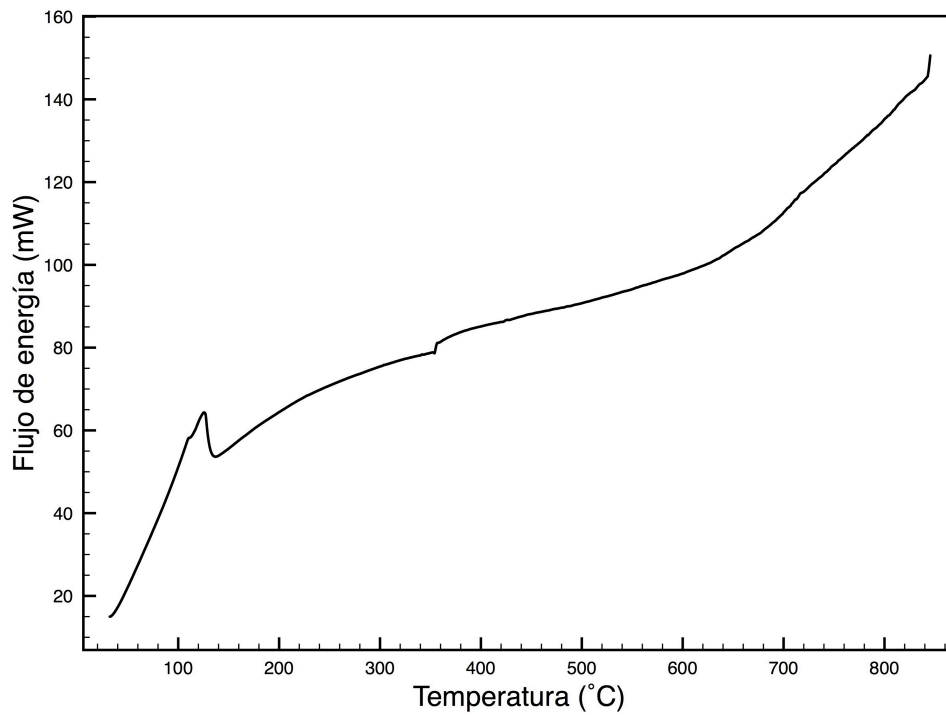


Figura 25. Análisis de flujo de energía del aceite esencial.

La prueba tuvo una duración de 60 min en total. En la Figura 25 se aprecia que el flujo de calor continúa aun después de los 127.85°C. Este proceso se mantiene a lo largo de los intervalos de trabajo para el análisis TG. La Figura 25 representa solo un intervalo de la Figura 24, donde se observa un decremento en la energía, misma que se absorbe por las especies químicas para cambiar de fase. Después de algunos grados, la tendencia vuelve a mostrarse al alza hasta llegar a los 800°C, punto donde el equipo deja de contabilizar la pérdida de masa.

Cerca de los 350°C ocurre un pequeño incremento súbito de calor, mismo que puede explicarse por la descomposición de algunas especies volátiles, que al degradarse liberan calor y éste se contabiliza por el equipo.

Microscopía por SEM EDS

Las imágenes presentadas en la Figura 26, representan la superficie de la cáscara de naranja. Las imágenes fueron tomadas a magnificaciones de 300x, a una resolución de 50 µm y con el uso de electrones secundarios.

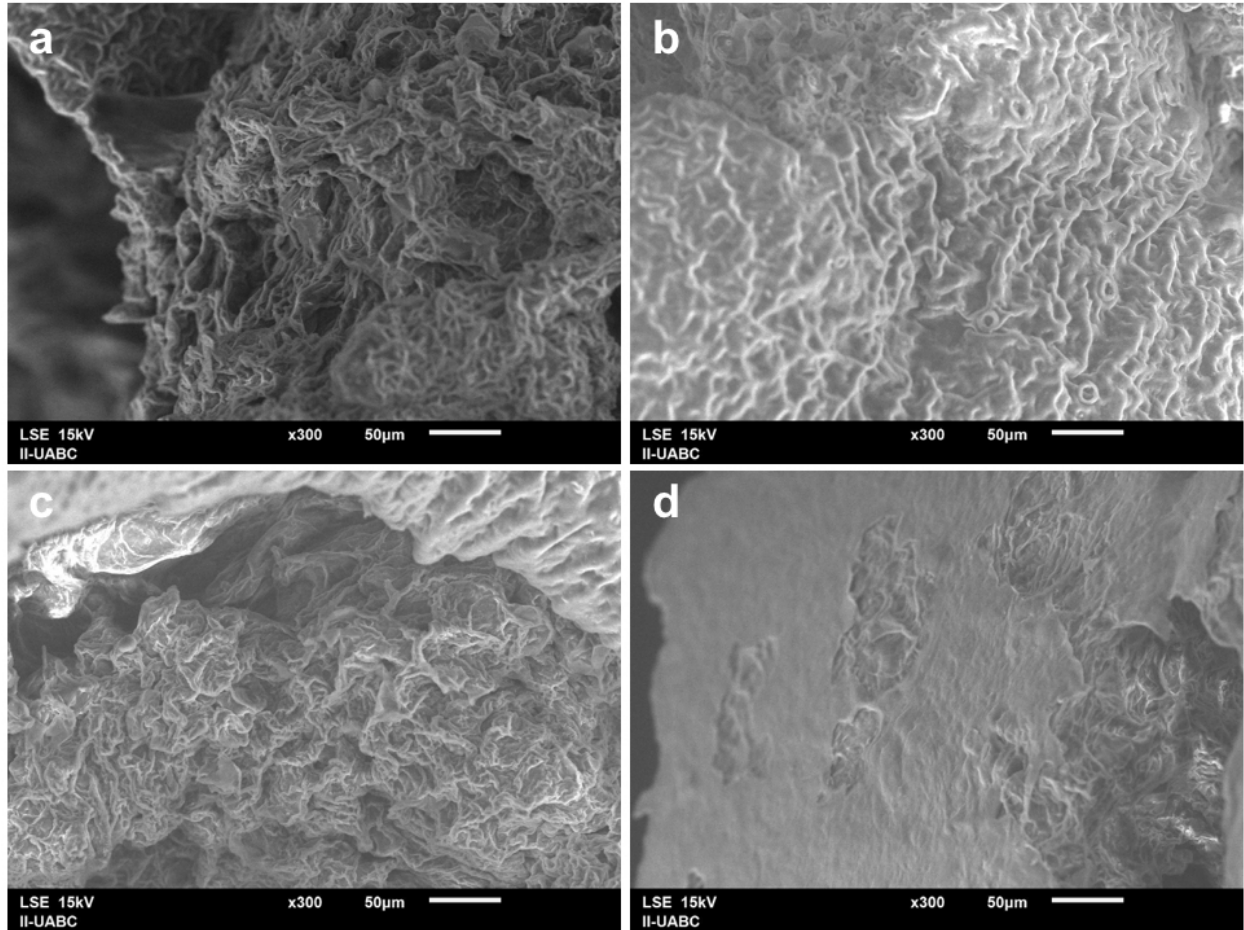


Figura 26. Imágenes de SEM de la cáscara de naranja.

Como se ha mencionado anteriormente, la cáscara de naranja es el conjunto de la corteza y el albedo, en las imágenes superiores, se puede ver la diferencia en superficie, siendo las partes más lisas el albedo (d) y aquellas superficies más rugosas la corteza (a, b, c). El proceso de extracción de AEN, provoca que la cáscara de naranja entre en contacto con agua al punto de ebullición, formando una masa maleable, donde al secarse, se producen lo que parecen fibras por encima de la superficie. El albedo al ser un material orgánico más flexible, no presenta los patrones de fibras como la corteza de naranja. En las Figuras 26a y 26b pueden apreciarse algunos poros sobre la cáscara de naranja.

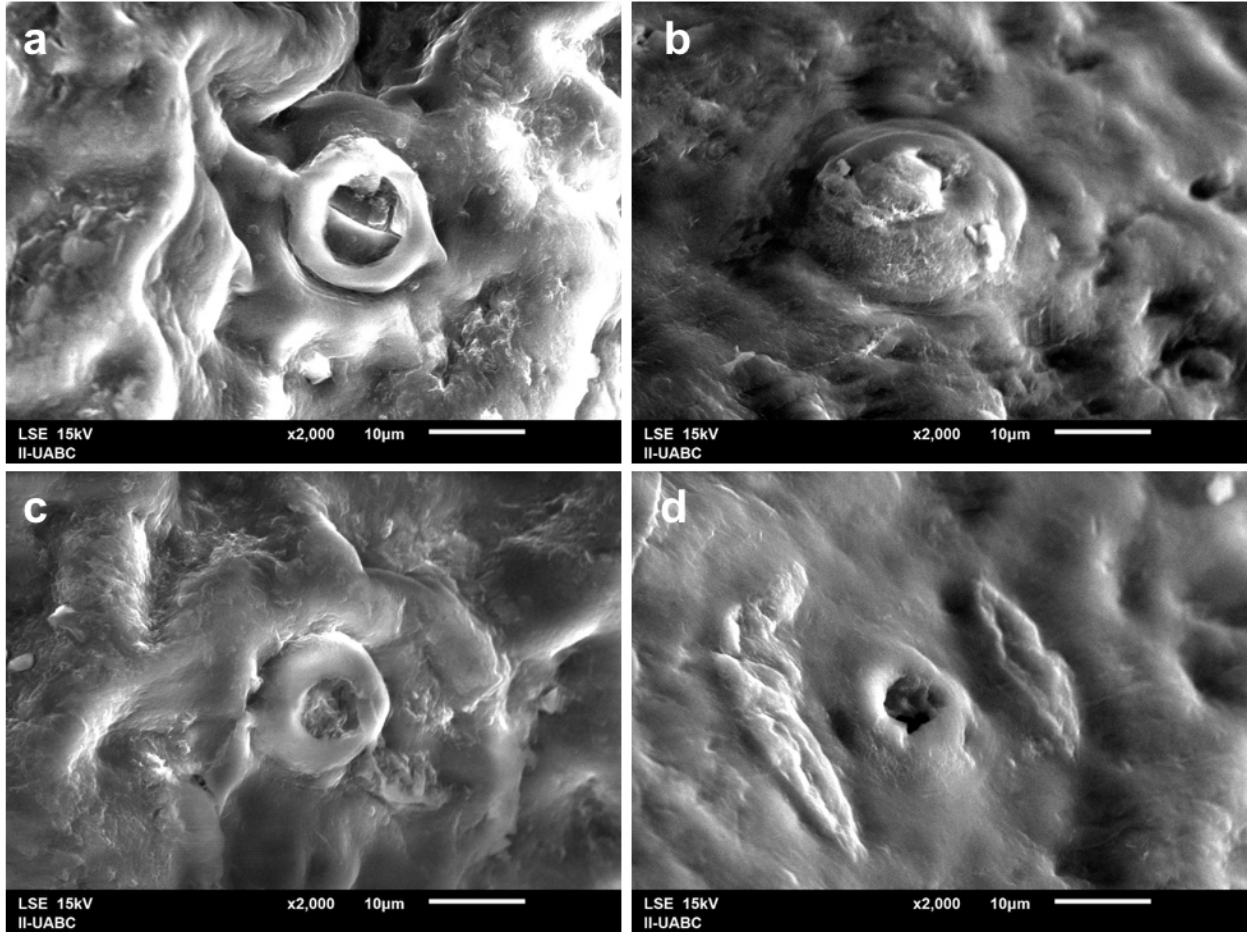


Figura 27. Poros sobre la cáscara de naranja a 2000x.

Las imágenes de la Figura 27 fueron tomadas con magnificaciones de 2000x y una resolución de 10 µm. En ellas pueden apreciarse protuberancias encima de la misma corteza de naranja en forma de poros. En la Figura 27, se aprecian algunos poros en las imágenes.

Para los análisis de EDS, se tomó la imagen (d) de la Figura 26 y la imagen (d) de la Figura 27. En ambos casos se trabajaron 4 puntos sobre la imagen donde se realiza la prueba. Las composiciones de los probables elementos aparecen en la imagen.

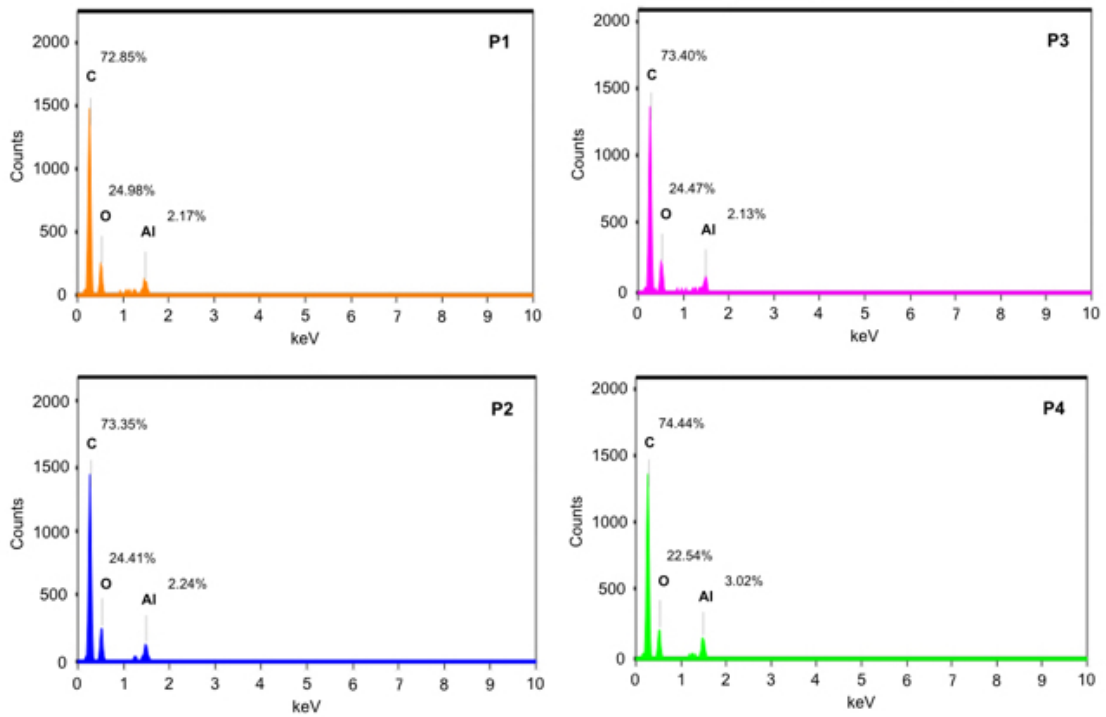
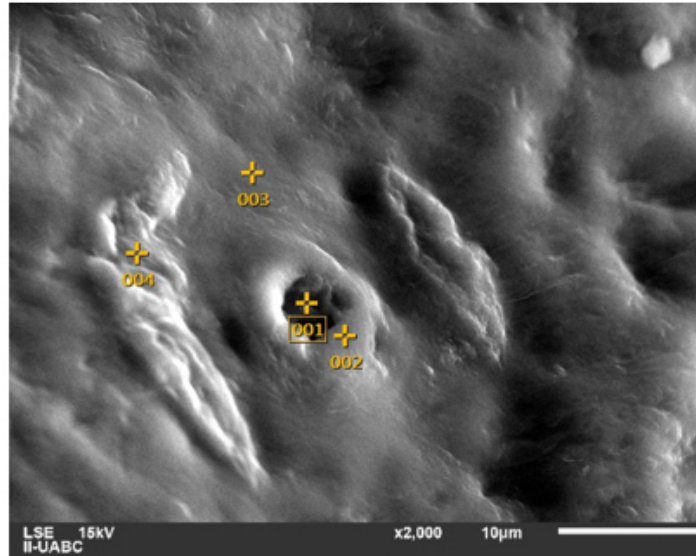


Figura 28. Análisis EDS a imagen de 2000x.

En la Figura 28, el P1 y el P2 conforman lo que es el poro, y presentan una composición similar de C, O y Al. Los puntos P3 y P4 se encuentran más alejados del poro. Sin embargo, la composición de P3 es similar a la composición del poro. Lo cual vuelve la composición del P4 diferente a las anteriores.

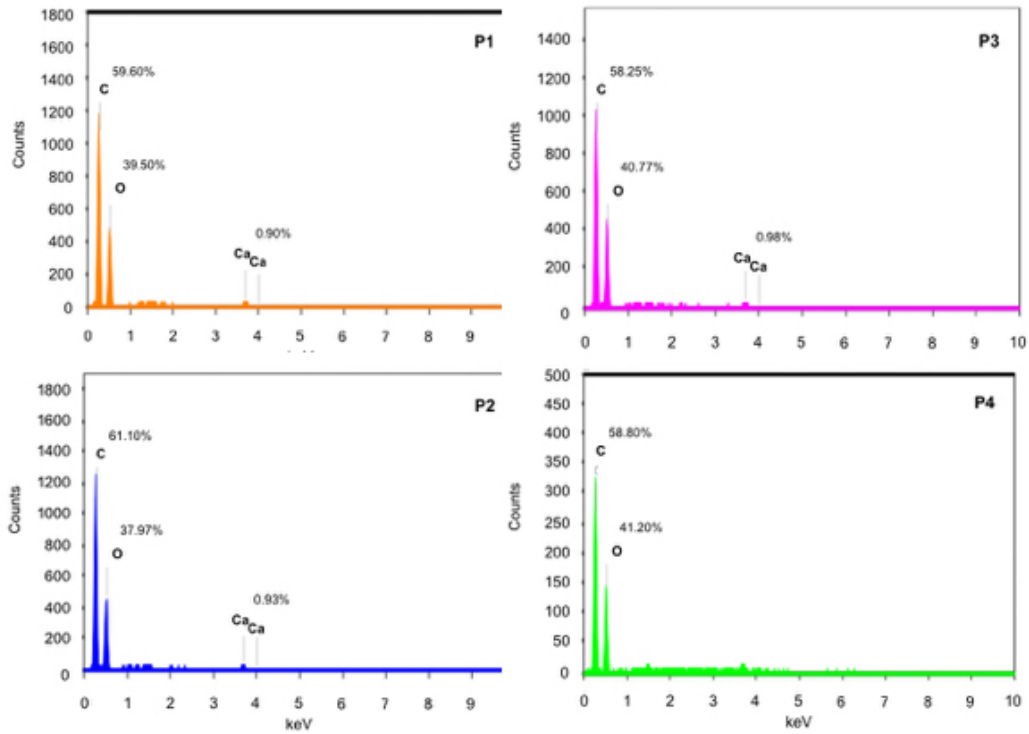
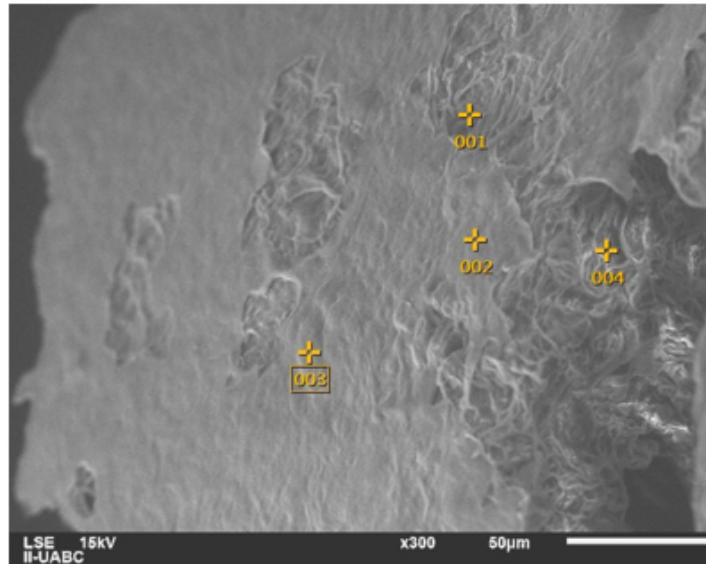


Figura 29. Análisis EDS para imagen 300x.

Para este EDS, la composición de la superficie mantiene una tendencia al de la Figura 29, donde la composición de P3 es la más variante. Además, el EDS de la figura 23 presenta Ca en lugar de Al. Los puntos P1, P2 y P3 son los que contienen Ca, en la imagen es notorio que los puntos P2 y

P3 se encuentran en la superficie lisa, y manejan una composición de Ca mayor, conforme el análisis se aleja de esta superficie hacia la parte rugosa, la composición disminuye como lo indica P1 hasta que finalmente desaparece en el P4. Estudios reflejan concentraciones de Ca de hasta 35 g/kg de material vegetal de las hojas de naranja, y su presencia en la cáscara de naranja está dada por la forma de CaO (Monteiro et. al., 2015).

Las imágenes presentadas en la Figura 30 se tomaron basados en los resultados del diseño de experimentos. Para ello se eligieron las combinaciones de temperatura-tiempo a nivel bajo y nivel alto. Se puede apreciar el deterioro de las superficies producto de las hidrólisis, mismo que aumenta de abajo hacia arriba y de izquierda a derecha. Conforme se incrementa la concentración de H_2SO_4 en la hidrólisis, la superficie se contrae y comienza a tener distintos relieves.

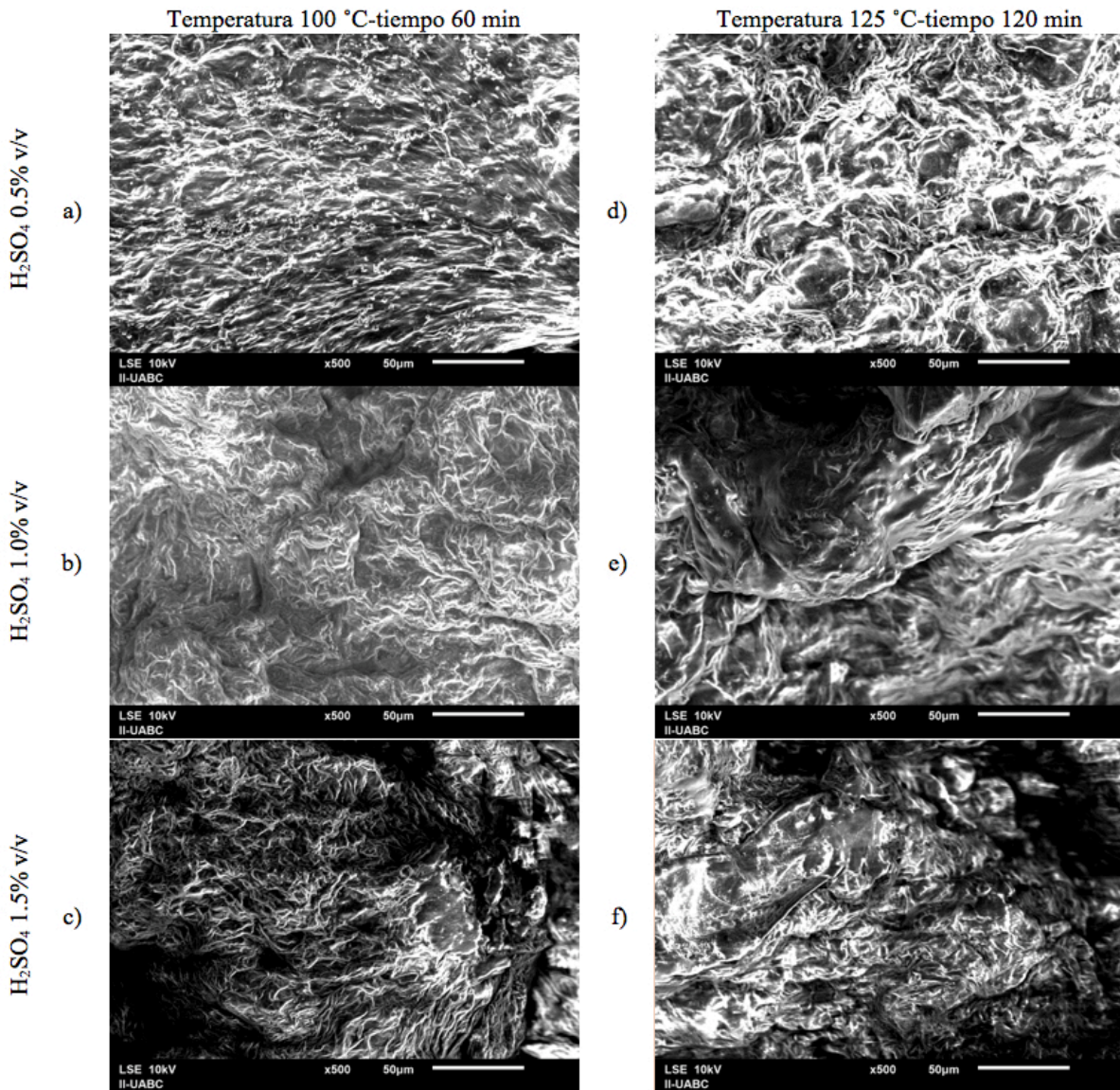


Figura 30. Efecto de las condiciones de hidrólisis sobre la cáscara de naranja.

A continuación, se enumeran las imágenes obtenidas por análisis SEM-EDS a las muestras hidrolizadas de cáscara de naranja. Cada una de las imágenes EDS se aplicaron por pares a la muestra sometida a la misma cantidad de H_2SO_4 . Se adicionó el número de punto en las imágenes de color amarillo para todos los casos, lo anterior debido a que el software del equipo, agrega un número de punto de color naranja que, en algunos casos, no es fácilmente visible. La magnificación utilizada para todos los EDS fue de 500x consiguiendo escalas de 50 μm .

Las condiciones para la Figura 31 a) son 60 min de calentamiento a 100°C, mientras que las condiciones de la Figura 31 b) son 120 min de calentamiento a 125°C. El análisis elemental indica, que el S no alcanza a depositarse en la superficie de la cáscara de a). Para el caso de b), aparece un promedio de 1.97% de S sobre la superficie. Debido a que las neutralizaciones fueron llevadas a cabo con NaOH, la presencia de Na es notoria en ambos casos, siendo de 5.6 veces mayor para b). La Figura 31 b), es capaz de producir en promedio 21.887 g/L de glucosa y 9.286 g/L de fructosa, si se comparan estos valores con los capaces de producir por la Figura 31 a), que son 10.659 g/l de glucosa y 4.872 g/L de fructosa, se puede explicar la disminución de C y O en ambos, ya que la reacción con H₂SO₄ generan una mayor cantidad de azúcares reductoras, resultado de un mayor consumo de estos 2 elementos. En algunos casos, el análisis del equipo detecta Al en las muestras, mismo que se le atribuye a partes de la muestra que tuvieron contacto directo con el recipiente donde fueron contenidos. Respecto a la superficie, la Figura 31 a) es más uniforme comparada con la Figura 31 b), además, en la última pueden apreciarse zonas más rugosas.

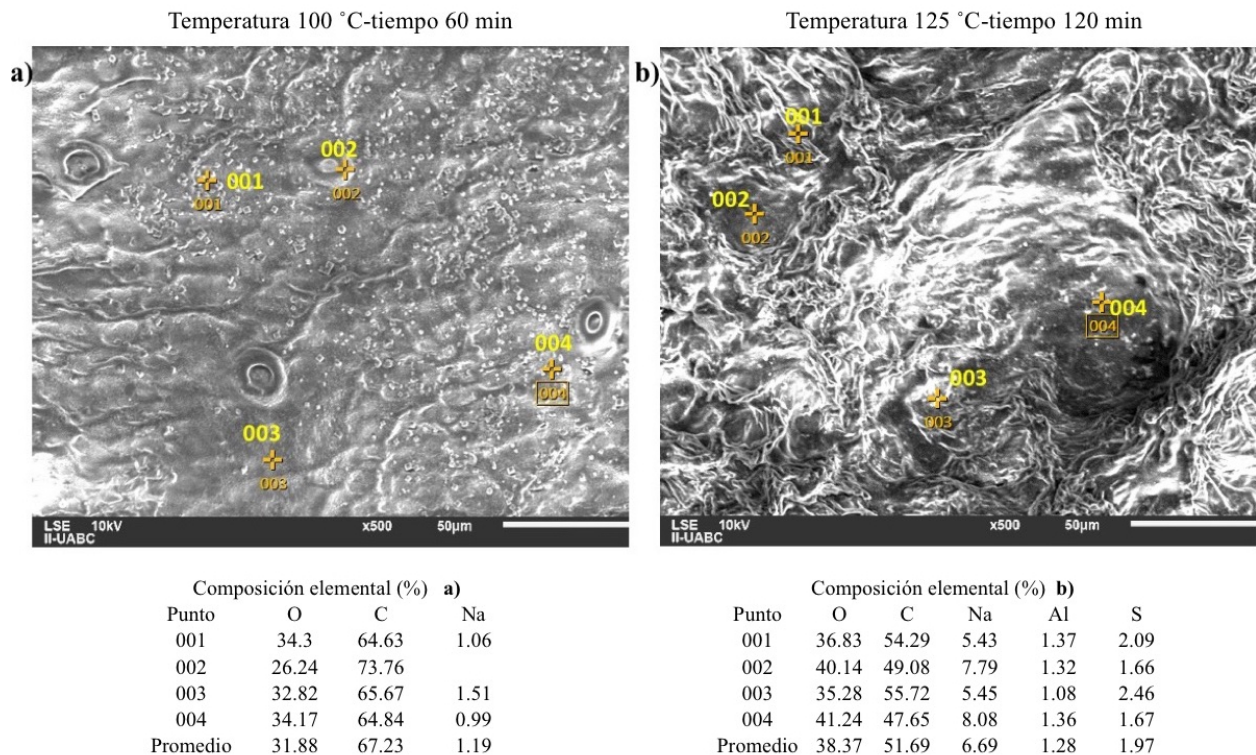


Figura 31. Resultados de EDS a concentración de H₂SO₄ al 0.5%.

La muestra a) de la Figura 32 se sometió a un calentamiento de 60 min a 120°C, mientras que para la Figura 32 b), las condiciones fueron 120 min y 125°C. Para ambos casos la concentración de H₂SO₄ fue de 1.0% v/v. Para ambos casos de la Figura 32, es apreciable una concentración de S en la superficie, con un promedio inclusive muy parecido en los puntos mostrados. Existe una concentración en promedio por debajo de 1.20% de Al en las 2 figuras, la cual se le atribuye al contenedor donde ocurre la reacción de hidrolizado. La concentración de O incrementa de a) en b), ya que, tanto el NaOH y H₂SO₄ contienen O, existe una adición de estos materiales a la superficie de la cáscara de naranja. Para el caso de C ocurre una disminución en la Figura 32 b), la cual se le atribuye al consumo del mismo para la generación de especies químicas como fructosa y sacarosa. En promedio, la Figura 32 a) genera 8.105 g/L de glucosa y 3.708 g/L fructosa, en contraste con los 16.277 g/L de glucosa y 7.356 g/L de fructosa que generan la Figura 32 b). La generación de los 2 azúcares de la Figura 32 b) es el doble comparada con la Figura 32 a), aun cuando las composiciones elementales de S y Na se mantienen muy semejantes. Visualmente, ambas muestras presentan superficies desgastadas por la hidrólisis.

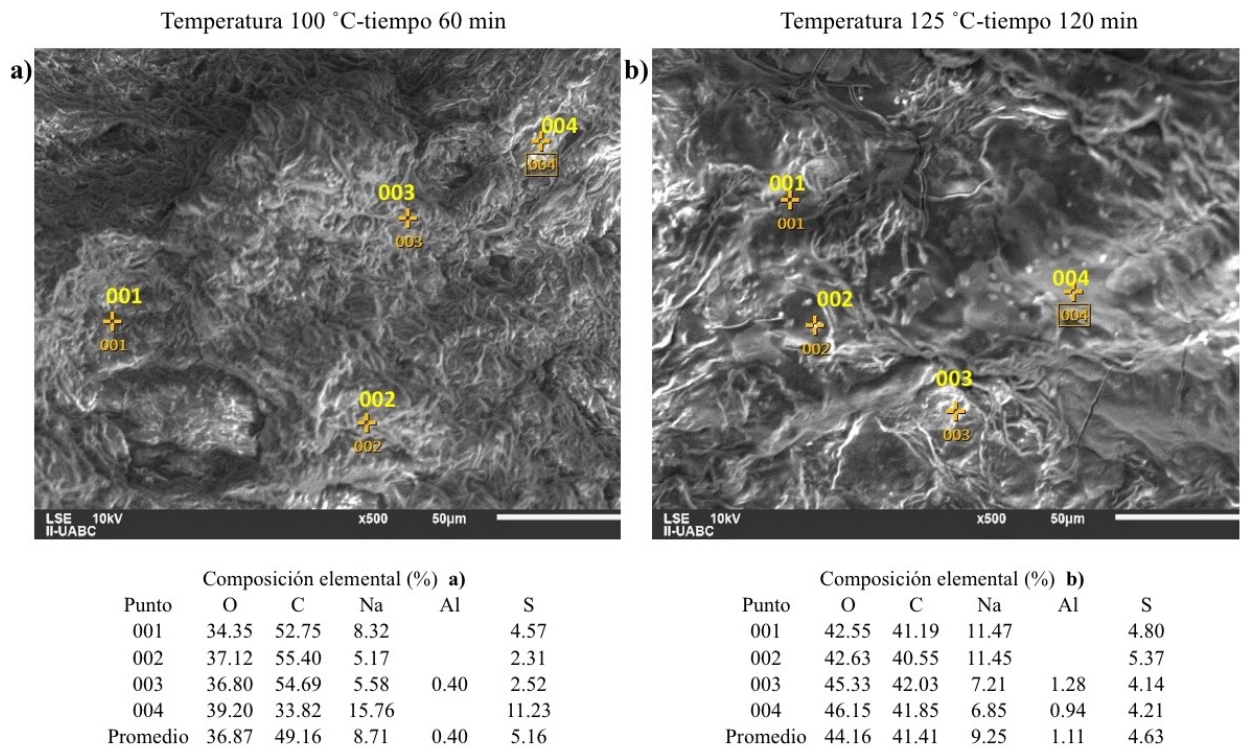


Figura 32. Resultados de EDS a concentración de H₂SO₄ al 1.0%.

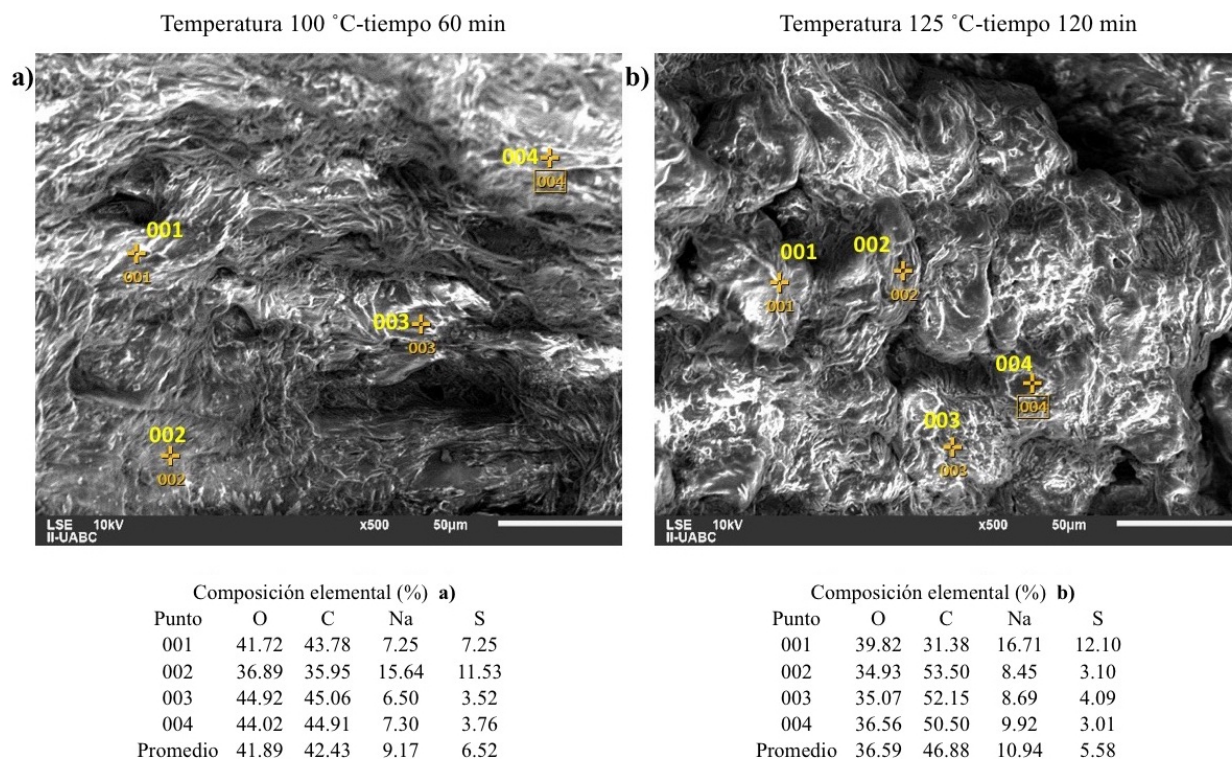


Figura 33. Resultados de EDS a concentración de H₂SO₄ al 1.5%.

Las condiciones de las muestras para el último EDS son en Figura 33 a) de 60 min de calentamiento a 10°C y para la Figura 33 b) 120 min de calentamiento a 125°C, para los 2 casos la concentración de H₂SO₄ utilizado fue de 1.5% v/v. Para este EDS es importante resaltar, que las producciones promedio de glucosa y fructosa en ambas hidrólisis es muy parecida, de 6.560 g/L de glucosa y 3.129 g/L de fructosa para la Figura 33 a), mientras que para la Figura 33 b) es de 8.657 g/L de glucosa y 3.652 g/L de fructosa. Lo anterior, hace esperar un comportamiento similar en las composiciones porcentuales de los elementos, efecto que ocurre tanto para el Na y S. Además, el C en ahora presenta una composición porcentual mayor en la Figura 33 b) que en Figura 33 a). Las condiciones de operación de la muestra Figura 33 b), nos indican que la hidrólisis no es tan satisfactoria como en los otros EDS. Visualmente, la Figura 33 b) presenta una menor uniformidad en la superficie si es comparada con su contraparte Figura 33 a).

Hidrólisis de cáscara de naranja

En la tabla 6, se describen los resultados obtenidos en los diseños factoriales para la concentración de glucosa y de fructosa.

Tabla 6. Concentración de glucosa y fructosa en g/L.

Concentración de H ₂ SO ₄ (%v/v) (A)	Tipo de azúcar	Temperatura (°C) (B)							
		100				125			
		Tiempo (min) (C)		Tiempo (min) (C)		Tiempo (min) (C)		Tiempo (min) (C)	
		60	120	60	120	60	120	60	120
0.5	Glucosa	11.302	10.016	7.94	8.821	13.843	17.009	24.585	19.189
	Fructosa	4.651	5.092	3.367	3.499	5.242	8.936	9.709	8.862
1	Glucosa	8.212	7.998	9.5	10.309	9.686	11.373	16.727	15.826
	Fructosa	4.231	3.184	3.58	5.6	4.049	5.09	6.803	7.908
1.5	Glucosa	7.08	6.039	3.397	4.192	3.064	4.274	8.604	8.709
	Fructosa	2.266	2.377	1.768	1.742	1.829	2.015	3.600	2.241

La combinación de factores que produce la mayor cantidad de glucosa y fructosa resulta ser: 0.5% v/v de H₂SO₄, 125°C y 120 min de operación en la hidrólisis. Con dicha combinación se obtienen hasta 24.585 g/L de glucosa y 9.709 g/L de fructosa. Es importante destacar que, a los niveles bajos de los factores, es posible obtener una concentración de glucosa y fructosa por arriba de los 10 g/L. Al escalar el proceso, la cantidad de H₂SO₄ sería menor, así como los tiempos de hidrólisis y la energía requerida para mantener 100°C.

Para el caso del análisis estadístico, se eligió el software Minitab (Minitab, 2016), en él se crearon las tablas para 2 ANOVA, uno con la concentración de glucosa como variable de respuesta y el otro con la concentración de fructosa como variable de respuesta. Los mismos resultados del ANOVA se muestran en las tablas 7 y 8.

Tabla 7. Resumen de ANOVA para la glucosa.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Glucosa		
			Media de cuadrados	F0	F crítica
Concentración de ácido (A)	292.829	2	146.415	71.54	3.89
Temperatura (B)	140.568	1	140.568	68.68	4.75
Tiempo (C)	32.441	1	32.441	15.85	4.75
AB	67.025	2	33.512	16.37	3.89
AC	7.251	2	3.625	1.77	3.89
BC	69.629	1	69.629	34.02	4.75
ABC	6.403	2	3.201	1.56	3.89
Error	24.56	12	2.047		
Total	640.705	23			

Tabla 8. Resumen de ANOVA para la fructosa.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Fructosa		
			Media de cuadrados	F0	F crítica
Concentración de ácido (A)	52.911	2	26.456	26.06	3.89
Temperatura (B)	25.911	1	25.577	25.2	4.75
Tiempo (C)	3.813	1	3.813	3.76	4.75
AB	13.803	2	6.902	6.8	3.89
AC	3.267	2	1.634	1.61	3.89
BC	12.447	1	12.448	12.26	4.75
ABC	0.787	2	0.393	0.39	3.89
Error	12.181	12	1.015		
Total	124.786	23			

En un diseño de experimentos, no solo es importante determinar las condiciones donde se produce un efecto deseado sobre una variable de respuesta, sino obtener otro tipo de información también representativa. En las Figuras 34 y 35, se presenta la media de producción de glucosa y fructosa respectivamente, si se analiza un factor individual. A estas gráficas se les conoce como efecto de las medias.

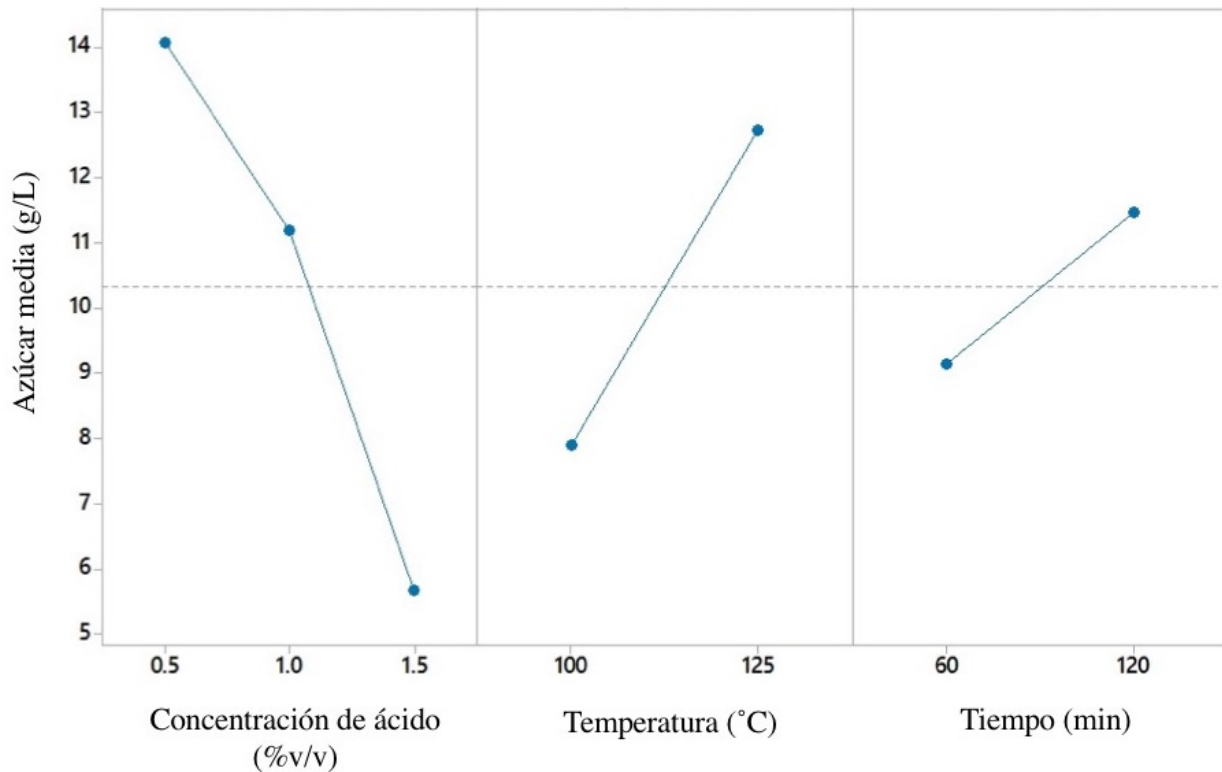


Figura 34. Comportamiento de las medias para glucosa.

En ambas figuras se aprecia un comportamiento similar, inclusive la tendencia de las medias para los factores se mantiene constante. Las variaciones de las medias, en forma de concentración de azúcar en g/L, es mayor, conforme la concentración de H_2SO_4 cambia. En cambio, con las variaciones de temperatura y tiempo, la concentración de azúcar no presenta cambios tan notorios como lo sería el factor concentración de H_2SO_4 . Sin embargo, lo anterior no es suficiente para descartar la importancia de los factores individuales como significativos. Para el caso de la glucosa en la Figura 34, tanto la concentración de H_2SO_4 , como la temperatura y el tiempo de operación,

resultaron ser importantes, aun cuando visualmente no lo parezcan. En el caso de la fructosa, representada por la Figura 35, los variables importantes en el proceso son la concentración de H_2SO_4 y la temperatura de operación. En este caso el tiempo de operación no resulta ser una variable significativa para el proceso.

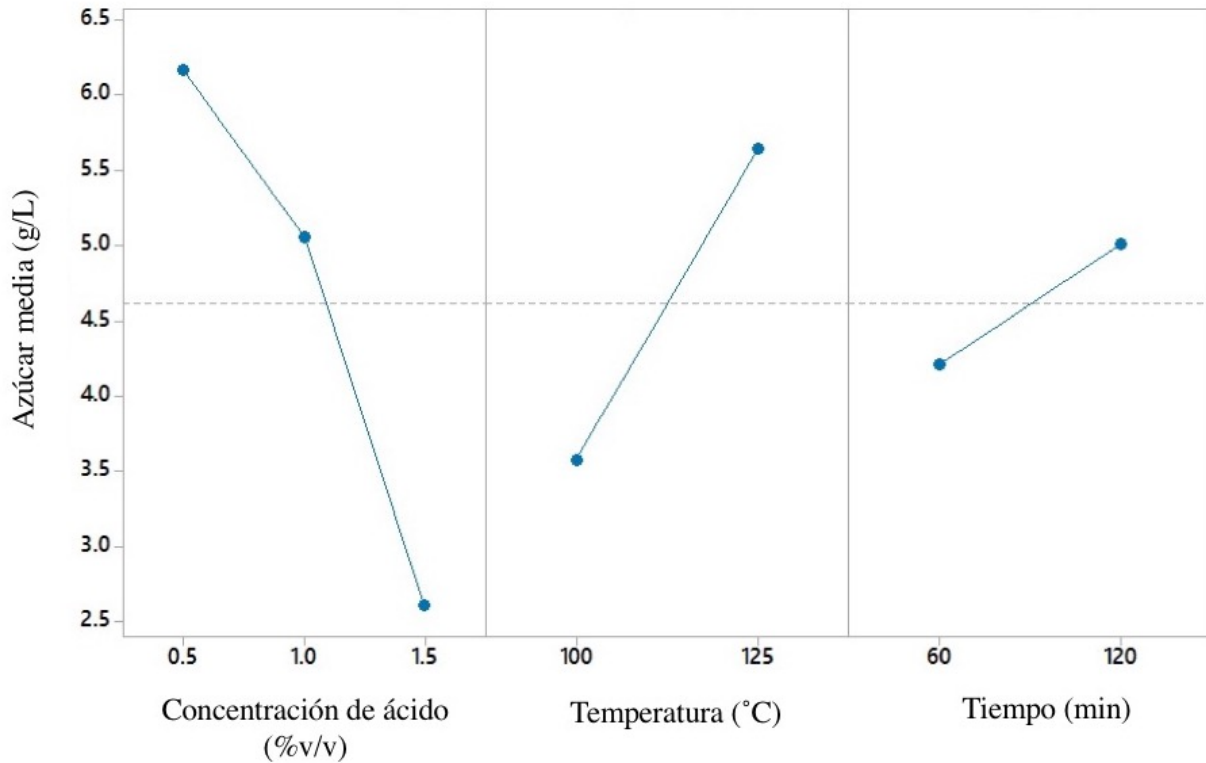


Figura 35. Comportamiento de las medias para fructosa.

Para el caso de las interacciones entre los factores, el presente diseño factorial contempla 3 interacciones binarias. Las representaciones visuales de las mismas pueden apreciarse en las Figuras 36 y 37.

La Figura 36 representa la interacción binaria para el diseño de experimentos para la glucosa. Las medias que aparecen en las 3 secciones de la figura, son unidades de azúcar producida en g/L. La manera de interpretar este tipo de gráficas, consiste en observar las tendencias de las líneas en ellas descritas. Si 2 o más líneas en la misma gráfica cambian su curso para crear una intersección, la combinación de esos 2 factores es significativa. Tanto la combinación de H_2SO_4 -temperatura y H_2SO_4 -tiempo no muestran intersecciones en las gráficas. Pero la interacción entre la temperatura

y tiempo sí la crean. El ANOVA aplicado a la glucosa de la tabla 7, indica que tanto las interacciones de H_2SO_4 -temperatura y temperatura tiempo son significativas, sin embargo, la manera visual muestra que solo la último sí, por lo que se toma este criterio para definir solo una interacción binaria como significativa.

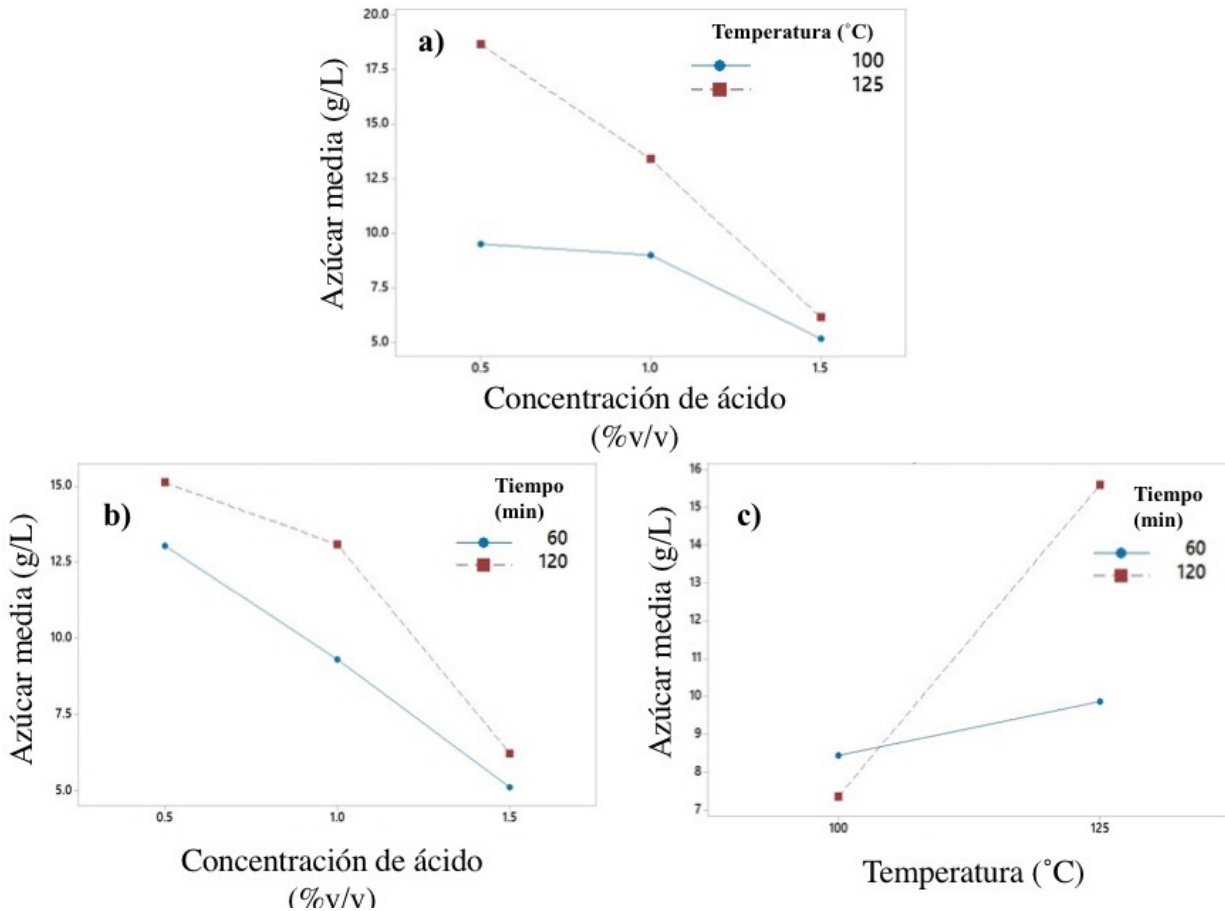


Figura 36. Análisis de interacciones de factores para los resultados de glucosa.

En la Figura 37 se aprecian las gráficas de interacciones binarias para el diseño factorial de la fructosa. Las medias que aparecen en las 3 secciones de la figura, son unidades de azúcar producida en g/L. Las mismas tendencias descritas para la Figura 35 se observan en la Figura 36, incluyendo las combinaciones significativas. Para el caso de la fructosa, la única interacción binaria importante es la temperatura-tiempo.

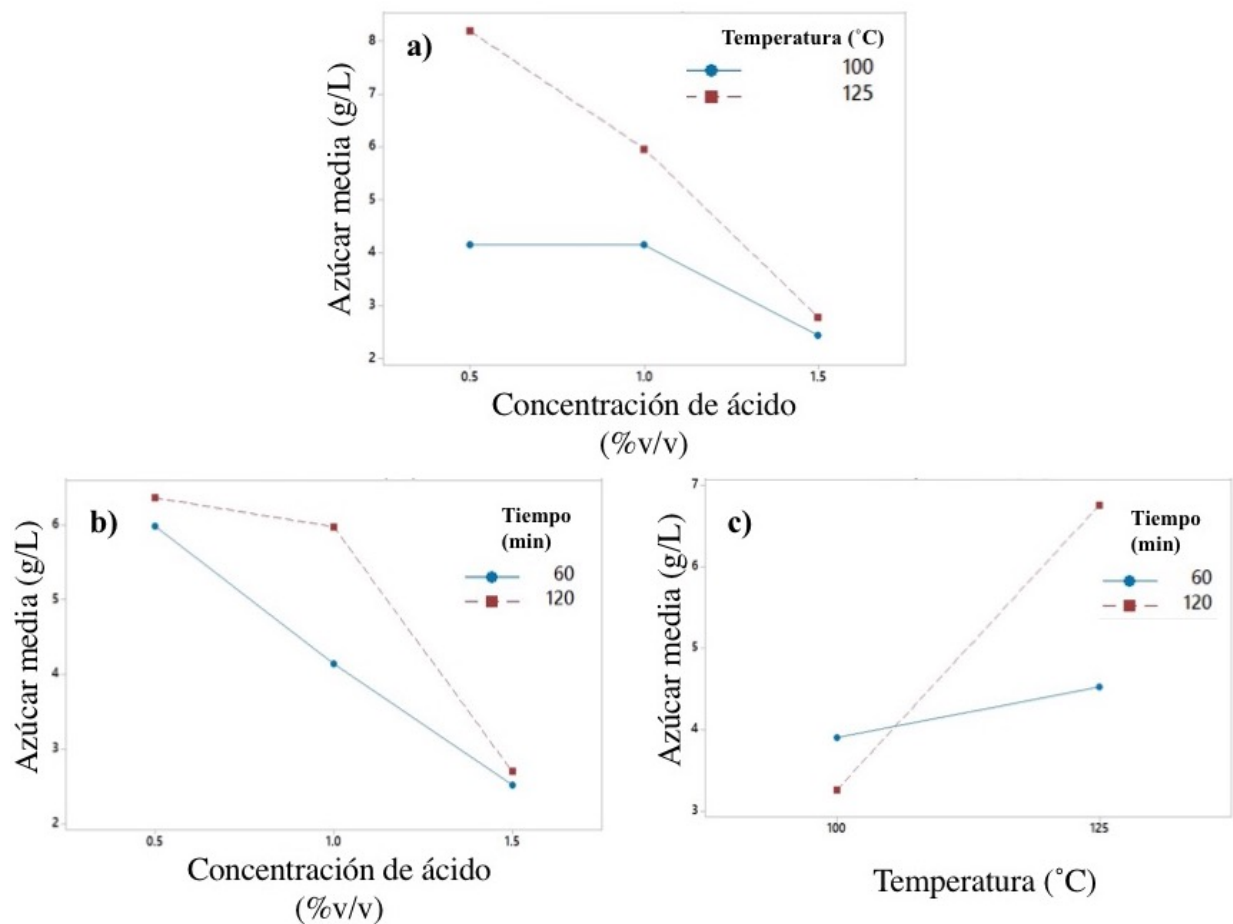


Figura 37. Análisis de interacciones de factores para los resultados de fructosa.

La Figura 38 es una ampliación de las interacciones binarias significativas. Ambas son gráficas de superficie para determinar las regiones donde la mayor cantidad de azúcar podría producirse, teniendo en cuenta los factores manejados en el diseño factorial. Para el caso de la glucosa, la región sombreada en la esquina superior derecha es pequeña, y solo en ese espacio se espera una producción de glucosa mayor a los 20 g/L. Si se observa el caso de la fructosa, el área sombreada se encuentra cerca de la misma dirección, pero es un poco mayor, puede ir desde los 100-120 min y 120-125°C para que aparezca su máxima producción de 8 g/L.

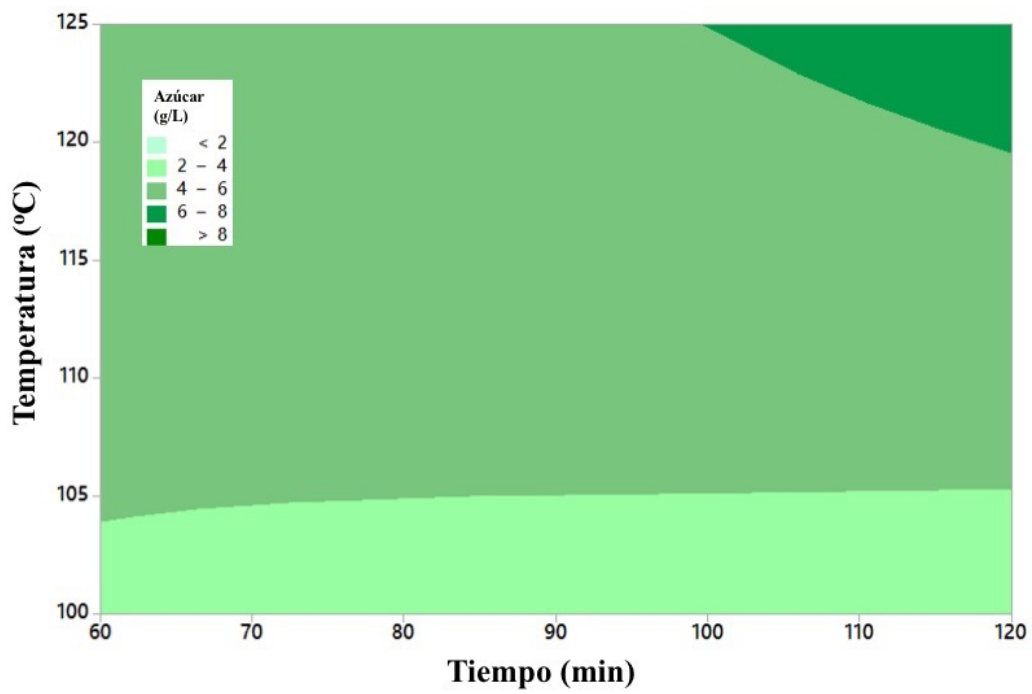
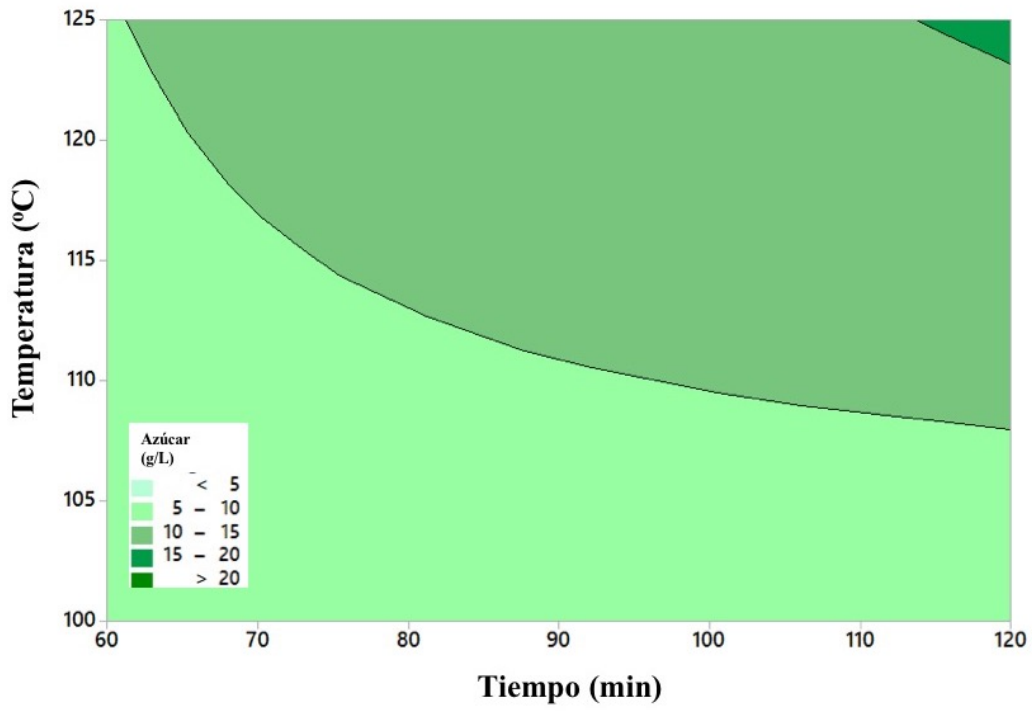


Figura 38. Interacciones temperatura tiempo para glucosa (arriba) fructosa (abajo).

Como resumen del diseño factorial, los factores que lograron ser significativos para la glucosa fueron: concentración de H₂SO₄ (A), la temperatura (B), el tiempo de operación (C) y la interacción binaria de temperatura-tiempo (BC). Con respecto a la fructosa los factores significativos fueron: concentración de H₂SO₄ (A), la temperatura (B), el tiempo de operación (C) y la interacción binaria de temperatura-tiempo (BC). Para ninguno de los 2 casos, la interacción de todos los factores resultó significativa.

En la tabla 9, se muestra un concentrado del diseño factorial, basado en la cantidad de azúcar reductora contenida en el hidrolizado. Las unidades presentes son de gramos g. Es importante considerar, que los factores de diluciones ya se encuentran considerados en el cálculo.

Tabla 9. Cantidad de masa en los hidrolizados (g).

Concentración de H ₂ SO ₄ (%v/v) (A)	Tipo de azúcar	Temperatura (°C) (B)							
		100				125			
		Tiempo (min) (C)		Tiempo (min) (C)		Tiempo (min) (C)		Tiempo (min) (C)	
		60	120	60	120	60	120	60	120
0.5	Glucosa	0.0678	0.0601	0.0476	0.0529	0.0831	0.0565	0.1475	0.0843
	Fructosa	0.0279	0.0306	0.0202	0.0210	0.0315	0.0246	0.0583	0.0421
1	Glucosa	0.0493	0.0480	0.0570	0.0337	0.0581	0.0274	0.1004	0.0666
	Fructosa	0.0254	0.0191	0.0215	0.0149	0.0243	0.0191	0.0408	0.0254
1.5	Glucosa	0.0228	0.0362	0.0204	0.0252	0.0184	0.0256	0.0516	0.0328
	Fructosa	0.0136	0.0143	0.0106	0.0105	0.0110	0.0121	0.0216	0.0134

Trabajos anteriores, indican la caracterización que se ha realizado a la cáscara de naranja, donde cerca del 16% en peso son azúcares solubles, 10.5% en peso es celulosa y el 9.2% en peso corresponde a hemicelulosa. Basándose en dicha información, la tabla 10 indica el porcentaje de conversión de estos polímeros a celulosa y fructosa.

Tabla 10. Porcentaje de conversión de celulosa y hemicelulosa (Por ciento en peso).

Concentración de H ₂ SO ₄ (%v/v) (A)	Tipo de azúcar	Temperatura (°C) (B)							
		100				125			
		Tiempo (min) (C)							
		60		120		60		120	
0.5	Glucosa	17.20	15.25	12.09	13.43	21.07	14.32	37.42	21.38
	Fructosa	7.08	7.75	5.12	5.33	7.98	6.24	14.78	10.68
1	Glucosa	12.50	12.17	14.46	8.55	14.74	6.94	25.46	16.90
	Fructosa	6.44	4.85	5.45	3.78	6.16	4.84	10.35	6.45
1.5	Glucosa	5.79	9.19	5.17	6.38	4.66	6.51	13.10	8.33
	Fructosa	3.45	3.62	2.69	2.65	2.78	3.07	5.48	3.41

Sumando la conversión de glucosa y de fructosa, se tiene un rango total de conversión de 7.45% hasta un 52.2% ambos en peso, cuando el cálculo se realiza con base a la cantidad de celulosa y hemicelulosa.

El porcentaje de conversión basado en la masa total de cáscara de naranja se describe en la tabla 5. Basado en los 2 g de cáscara de naranja seca, los porcentajes de conversión se calculan con base en la cantidad de glucosa y fructosa en gramos, con respecto a la masa de cáscara de naranja.

Tabla 11. Porcentaje de conversión en base a la cáscara de naranja (Por ciento en peso).

Concentración de H ₂ SO ₄ (%v/v) (A)	Tipo de azúcar	Temperatura (°C) (B)							
		100				125			
		Tiempo (min) (C)							
		60		120		60		120	
0.5	Glucosa	3.39	3.00	2.38	2.65	4.15	2.82	7.38	4.21
	Fructosa	1.40	1.53	1.01	1.05	1.57	1.23	2.91	2.11
1	Glucosa	2.46	2.40	2.85	1.68	2.91	1.37	5.02	3.33
	Fructosa	1.27	0.96	1.07	0.75	1.21	0.95	2.04	1.27
1.5	Glucosa	1.14	1.81	1.02	1.26	0.92	1.28	2.58	1.64
	Fructosa	0.68	0.71	0.53	0.52	0.55	0.60	1.08	0.67

Sumando la conversión de glucosa y de fructosa, se tiene un rango total de conversión de 1.47% hasta un 10.29% ambos en peso, cuando el cálculo se analiza con base en la cáscara de naranja seca.

Estimación de la producción de bioetanol a escala industrial

El proceso completo simulado en Aspen Plus se encuentra en la Figura 39. Las líneas punteadas representan los balances de masa tanto globales como locales. En color rojo se encuentra el balance global, el cual incluye todos los equipos y corrientes en el proceso, pasando desde la primera etapa hasta la última. En color azul se tiene la sección de pretratamiento de la cáscara de naranja. En color verde, la sección de hidrólisis de la cáscara de naranja, en color morado la etapa de fermentación y finalmente, el recuadro de color negro representa la etapa de purificación.

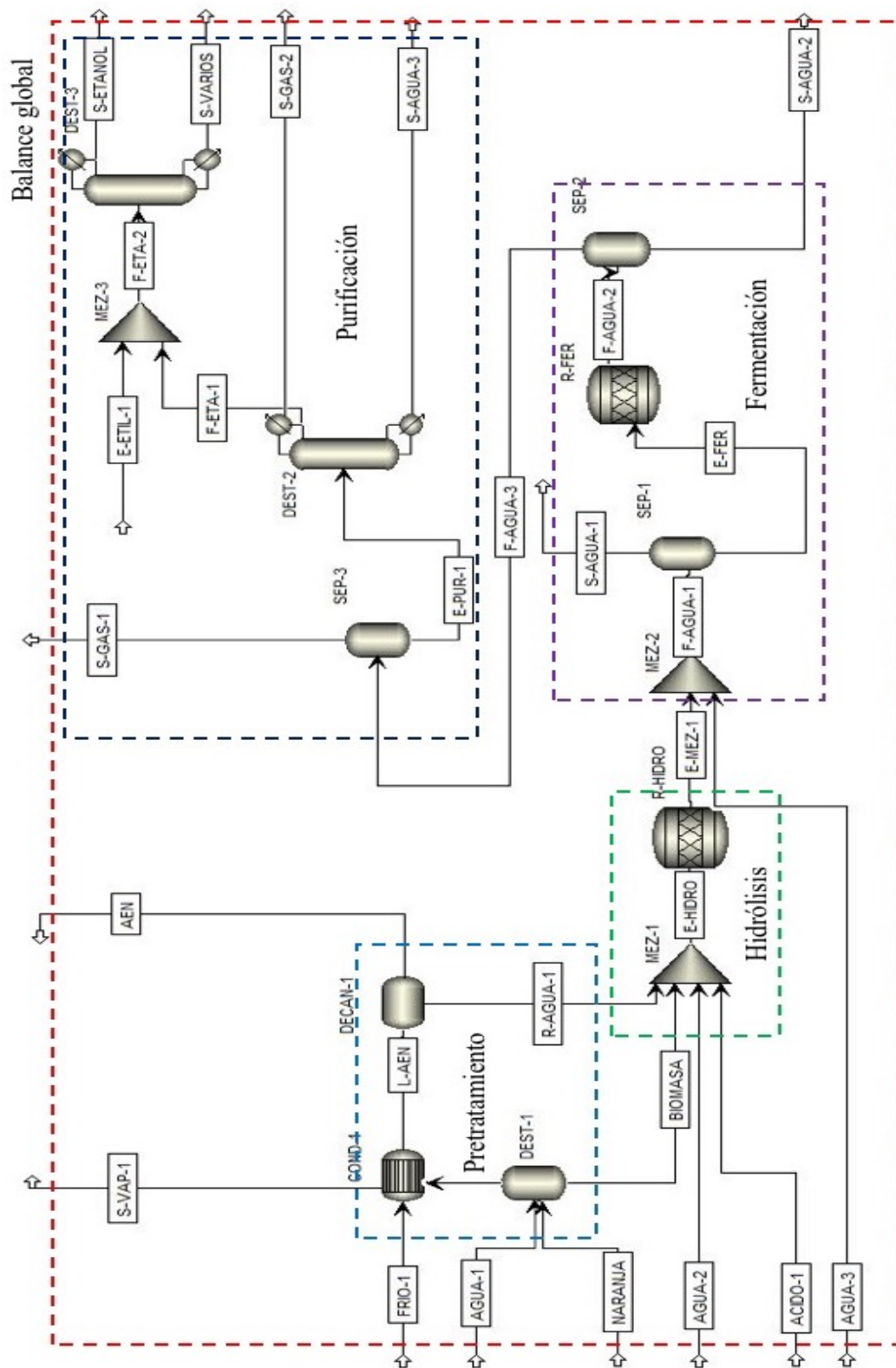


Figura 39. Esquema para la producción de bioetanol a partir de cáscara de naranja.

Pretratamiento

En la primera etapa del proceso de producción de bioetanol, se obtiene un producto con valor agregado, el cual es aceite esencial de cáscara de naranja. Dicho aceite se obtiene en cantidades de 19.51 kg/h de operación. La composición de dicho aceite es rica en limoneno, con una composición másica de 78.42 % seguido de otros compuestos como el pineno, canfeno y el terpineol. Para que esto sea posible, se requieren utilizar 10,000 kg/h agua por hora, a razón de flujo de enfriamiento, el aceite esencial se obtendrá a una temperatura de 30°C evitando así su evaporación al medio y la pérdida de componentes de valor. El balance de masa para esta sección aparece en la tabla 12.

Tabla 12. Balance de masa para el pretratamiento.

VARIABLE/ UNIDADES	ENTRADAS				SALIDAS			
	AGUA-1	FRIO-1	NARANJA	BIOMASA	S-VAP-1	R-AGUA-1	AEN	
Temperatura C	30.00	25.00	30.00	110.00	100.02	30.00	30.00	
Presión bar	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	
Entalpía kcal/mol	-68.17	-68.26	-302.74	-139.01	-63.32	-68.18	-14.36	
Entalpía cal/g	-3784.20	-3789.13	-1417.70	-1813.97	-3514.52	-3784.50	-105.90	
Entropía cal/mol-K	-38.67	-38.97	-293.08	-104.30	-25.32	-38.68	-178.23	
Entropía cal/g-K	-2.15	-2.16	-1.37	-1.36	-1.41	-2.15	-1.31	
Densidad mol/cc	0.05	0.06	0.01	0.02	0.00	0.06	0.01	
Densidad g/cc	0.99	0.99	1.10	1.23	0.00	1.00	0.83	
Flujo de energía kcal/s	-4857.70	-10525.35	-197.15	-290.82	-9762.56	-4757.12	-0.57	
Masa molar kg/kmol	18.02	18.02	213.54	76.63	18.02	18.02	135.63	
Flujo molar kmol/h	256.52	555.08	2.34	7.53	555.08	251.19	0.14	
Flujo másico kg/h	4621.25	10000.00	500.64	577.17	10000.00	4525.21	19.51	

Debido a que gran cantidad de agua se utiliza para el enfriamiento de este aceite esencial, un total de casi la mitad de este flujo se reutiliza en la siguiente fase del proceso. Un total de 4,525.21 kg/h se recirculan como entrada para la hidrólisis inmediata. A la entrada del pretratamiento se encuentran 500.26 kg/h de cáscara de naranja, sin embargo, a la salida del hervidor se tiene una corriente de biomasa con un valor de 577.17 kg/h, lo anterior ocurre por la absorción de agua en la cáscara de naranja, si bien es correcto que los terpenos en la cáscara pasan a la fase gaseosa, la

cáscara de naranja se combina con una buena cantidad de agua que se encuentra en equilibrio de fase a la temperatura del hervidor que es de 100°C. Este efecto permite que la masa neta de la biomasa que sale de este equipo se incremente.

Hidrólisis

De acuerdo con los resultados del diseño de experimentos, las condiciones de operación que se eligen por su rendimiento en la producción de azúcares reductoras son: 0.5% v/v H₂SO₄, 125°C. y 60 min. Aunque en otras condiciones de operación se presentan rendimientos mayores de azúcares reductores, esta temperatura, combinada con la concentración de ácido propuesta, dejan equipos menos atacados por el mismo ácido, menos ácido consumido, menor costo de mantenimiento y mayor facilidad para maniobrar los desechos que se puedan producir en las corrientes de la planta (Lindgren et. al., 2016). El mismo rendimiento de azúcares es atractivo para manipular los equipos a estas condiciones. Los resultados del balance de masa para esta sección se pueden apreciar en la tabla 13.

Tabla 13. Balance de masa para la hidrólisis.

VARIABLE/ UNIDADES		ENTRADAS				SALIDAS
		BIOMASA	AGUA-2	R-AGUA-1	ACIDO-1	E-MEZ-1
Temperatura	C	110.00	30.00	30.00	25.00	125.00
Presión	bar	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
Entalpía	kcal/mol	-139.01	-68.17	-68.18	-57.66	-189.49
Entalpía	cal/g	-1813.97	-3784.20	-3784.50	-1932.01	-3110.10
Entropía	cal/mol-K	-104.30	-38.67	-38.68	-79.54	-8.99
Entropía	cal/g-K	-1.36	-2.15	-2.15	-0.08	-0.48
Densidad	mol/cc	0.02	0.05	0.06	0.02	0.00
Densidad	g/cc	1.23	0.99	1.00	1.83	0.00
Flujo de energía	kcal/s	-290.82	-13444.41	-4757.12	-15532.32	-46.46
Masa molar	kg/kmol	76.63	18.02	18.02	98.08	18.54
Flujo molar	kmol/h	7.53	709.95	251.19	0.88	969.75
Flujo másico	kg/h	577.17	12790.00	4525.21	86.57	17978.95

Para lograr las diluciones de ácido necesarias, se necesitó la adición de más agua en forma de corriente pura, así como H₂SO₄ en su forma pura cuya cantidad es de 86.57 kg/h. Para mantener la dilución de ácido, se adicionan 12,790 kg/h de agua que sumados con la relación de recirculación de agua del intercambiador de calor del pretratamiento se logra una concentración al 5% de H₂SO₄.

Fuera del reactor de hidrólisis, la salida presenta un flujo de 17,978.95 kg/h. Dicho flujo presenta una gran cantidad de sustancias, entre ellas glucosa, cuya fracción másica es de 0.30% m/m traduciéndose en 65.55 kg/h de este material. La baja concentración de azúcar en el flujo se debe a las inmensas cantidades de agua que se necesitan para llevar a cabo este proceso. La reducción de agua de entrada en el proceso, así como la cantidad de H₂SO₄ que se necesite es una de las oportunidades de mejora presentes.

Fermentación

En la tabla 14 se observa el balance de masa para la sección de fermentación con *Sacharomyces cerevisiae*.

Tabla 14. Balance de masa para la fermentación.

VARIABLE/ UNIDADES		ENTRADAS			SALIDAS	
		AGUA-3	E-MEZ-1	S-AGUA-1	S-AGUA-2	F-AGUA-3
Temperatura	C	30.00	125.00	120.00	130.00	130.00
Presión	bar	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
Entalpía	kcal/mol	-67.82	-57.66	-56.99	-91.35	-57.92
Entalpía	cal/g	-3682.02	-3110.10	-3161.54	-1661.44	-2983.95
Entropía	cal/mol-K	-36.40	-8.99	-8.38	-18.15	-8.24
Entropía	cal/g-K	-1.98	-0.48	-0.46	-0.33	-0.42
Densidad	mol/cc	0.05	0.00	0.00	0.03	0.00
Densidad	g/cc	1.01	0.00	0.00	1.47	0.00
Flujo de energía	kcal/s	-8854.65	-15532.32	-22415.23	-458.70	-98.25
Masa molar	kg/kmol	18.42	18.54	18.03	54.98	19.41
Flujo molar	kmol/h	470.00	969.75	1415.84	18.08	6.11
Flujo másico	kg/h	8657.40	17978.95	25523.91	993.91	118.53

Antes de iniciar la fermentación como tal en el reactor propuesto, se hace un mezclado de la corriente proveniente de la hidrólisis con una corriente de NaOH para la neutralización. Este resultado se destila de una manera rápida para recuperar agua y disminuir la carga de trabajo del fermentador, la razón de agua retirada es de 25,523.91 kg/h que salen como vapor del proceso. Mientras que el fondo del Flash es quien pasa al fermentador a las condiciones de operación. Una vez terminada la reacción de fermentación, se vuelve a utilizar un destilador Flash para la separación de una parte de agua de la corriente de interés.

De la etapa de fermentación, se obtienen 2 salidas importantes, una corriente con una cantidad considerable de etanol, y otra corriente que sale del proceso pero que es rica en glucosa aún. Toda la glucosa que no reacciona en el reactor de fermentación, se mantiene en esta corriente, con un flujo en total de 993.91 kg/h, siendo glucosa el 4.94% m/m de esta corriente glucosa, la recuperación de la misma resulta ser un factor importante a considerar, de manera que esta corriente se pueda recircular con el reactor de fermentación.

En el caso de la corriente con etanol, se producen 118.53 kg/h de vapor, cuya composición es de 0.004% m/m. Esta corriente es la entrada a la última etapa del proceso que es la purificación del mismo.

Purificación

El primer equipo de la etapa de purificación de la Figura 39 consiste en un separador al aire libre, su finalidad es calentar la corriente con CO₂ disuelto a 35°C para evaporar algunos compuestos no deseados de la mezcla, el flujo de dicha corriente es de 7.03 kg/h. La salida de este equipo sin estos gases se pasa a la primera columna de destilación, donde una parte sale por el fondo a razón de 97.21 kg/h, es aquí donde gran parte de la corriente de interés se ha separado, el vapor de esta columna se mezcla con etilenglicol a fin de romper el azeótropo que la mezcla agua etanol forma. El flujo del etilenglicol es de 10.0 kg/h. El balance de masa para esta etapa se muestra en la tabla 15.

Tabla 15. Balance de masa para la purificación.

VARIABLE/ UNIDADES	ENTRADAS				SALIDAS		
	F-AGUA-3	E-ETIL-1	S-GAS-1	S-GAS-2	S-AGUA-3	S-VARIOS	S-ETANOL
Temperatura C	130.00	30.00	35.00	-69.30	102.71	116.81	-71.86
Presión bar	1.01	1.01	1.01	1.01	1.11	1.22	1.01
Entalpía kcal/mol	-57.92	-109.33	-91.48	-69.97	-66.82	-100.47	-80.80
Entalpía cal/g	-2983.95	-1761.39	-2145.38	-3884.15	-3707.44	-1683.09	-1784.36
Entropía cal/mol-K	-8.24	-106.93	0.25	-45.47	-34.71	-93.25	-63.85
Entropía cal/g-K	-0.42	-1.72	0.01	-2.52	-1.93	-1.56	-1.41
Densidad mol/cc	0.00	0.02	0.00	0.06	0.05	0.02	0.02
Densidad g/cc	0.00	1.11	0.00	0.99	0.92	1.00	1.00
Flujo de energía kcal/s	-98.25	-4.89	-2.90	-7.58	-100.11	-5.17	-4.16
Masa molar kg/kmol	19.41	62.07	42.64	18.02	18.02	59.69	45.28
Flujo molar kmol/h	6.11	0.16	0.11	0.39	5.39	0.19	0.19
Flujo másico kg/h	118.53	10.00	4.86	7.03	97.21	11.05	8.38

El resultado del mezclado se hace pasar a una segunda columna de destilación que opera a condiciones más rigurosas que la primera, en ella se logra la purificación del etanol en un 99.80% m/m con un flujo de 5.10 kg/h, el resto de la corriente para formar la salida de etanol que se muestra en la tabla 15, es CO₂, mismo que se libera a la atmosfera una vez terminado el proceso.

Modificación del proceso planteado

Si bien el proceso descrito en la Figura 39 es capaz de producir etanol a partir de residuos de cítricos, existen en el mismo varios puntos de mejora. Dichas modificaciones radican en las siguientes ramas:

- Uso y consumo de agua
- Flujos másicos de corrientes auxiliares
- Aprovechamiento de corrientes
- Condiciones de operación de los equipos

En primer lugar, se realizó una revisión al consumo de agua en la sección de hidrólisis del proceso. La relación de trabajo que se mantenía era de 1:30, la cual fue modificada a 1:15, donde sería el mínimo para mantener el rendimiento del proceso. Al reducir esta relación, la cantidad de agua que se usa en el proceso disminuye drásticamente, así como los requerimientos de energía para los equipos, las cargas de trabajo y la energía utilizada en la separación. En segundo lugar, la corriente de etilenglicol se redujo, de 10 kg/h hasta 5 kg/h. Este pudo lograrse mediante un análisis de sensibilidad, con el cual se evaluó la efectividad de reducir la concentración azeotrópica de la mezcla etanol agua, utilizando este flujo se encontró, que es el mínimo necesario para que el flujo de etanol mantenga la concentración deseada a la salida del proceso. Los últimos dos puntos del listado van de la mano, ya que algunas corrientes del proceso se recircularon con la finalidad de aprovechar: la cantidad de agua que llevan, su temperatura o bien, la cantidad de sustancias que llevan. Algunos cambios que se hicieron en este rubro se enuncian en el siguiente párrafo.

A la salida de la hidrólisis, se coloca un destilador Flash para reducir la carga de agua en la entrada a la fermentación, la salida de vapor de agua en lugar de salir del proceso, cerca del 20% se recircula a la entrada del proceso de hidrólisis. Utilizando un principio similar, a la salida de la etapa de fermentación, una corriente por fuera del destilador Flash aun lleva dentro de sí una carga considerable de etanol y de agua. Esta corriente se redirige a la entrada de la hidrólisis, para lograr el gran volumen de agua que esta parte del proceso requiere. En la sección de purificación, se colocó un nuevo equipo, que en un proceso industrial es un tanque a con capacidad de liberar gases a la atmósfera. En el proceso de la Figura 39, la salida de etanol se encontraba en condiciones de congelación, por lo que el CO₂ producido en la fermentación se mantenía incluido dentro de la mezcla, para poder liberar el CO₂ de la mezcla congelada es necesario que la mezcla sea líquida y así el gas podrá ser liberado a la atmósfera sin problemas. Para ello se requirió un intercambiador de calor, a fin de calentar esta corriente congelada en la cúpula de la columna de destilación, esto se logró con el vapor de salida de una corriente del pretratamiento, una porción de esta energía se utilizó para calentar esta parte de la sección de purificación, y así de forma estacionaria, el CO₂ pueda ser liberado por sí solo. La mejora al proceso aparece en la Figura 40.

La segunda recirculación importante en la Figura 40 se da por medio de la corriente S-AGUA-2. En lugar de desechar los 900 kg/h que menciona el diagrama de la Figura 39, se adiciona un difusor para recircular 180 kg/h de esta corriente que contiene H₂O por encima del 98%. Así aparece la corriente R3 que se inyecta al inicio de la hidrólisis, en la sección de mezclado del equipo MEZ-1.

En la etapa de pretratamiento, la corriente S-VAP-1 salía del proceso en la Figura 39. En la Figura 40, es la entrada a un difusor, donde 0.5% de la corriente se reutiliza en la etapa de purificación y el restante se libera a la atmósfera. Esta corriente se usa para calentar en la etapa de purificación S-ETANOL, la cual contiene etanol y CO₂. En la Figura 39 y tabla 15 el flujo es de 8.38 kg/h con una temperatura de -71.86°C, bajo estas condiciones, las 2 especies químicas se encuentran en fase sólida y no es posible hacer una separación de las mismas, aunado a lo anterior, solo 5 kg/h son de etanol mientras el restante es CO₂ en forma sólida. La Figura 40 agrega a la etapa de purificación un intercambiador de calor que trabaja con la corriente del difusor del pretratamiento. La corriente de salida E-ETA mantiene una temperatura de 9.5°C y sigue siendo una mezcla de los compuestos anteriores, con la diferencia de que a esa temperatura el CO₂ es gas y el etanol líquido, por lo anterior se agregó un contenedor expuesto a la atmósfera, para que el CO₂ en el mismo pueda escapar y en el caso de etanol mantenerse. Así, en el final de la etapa de purificación la corriente CO₂ es la parte gaseosa de CO₂ y el etanol, sale por la corriente ETANOL a razón de flujo de 7.517 kg/h.

Es importante mencionar, que las condiciones de los equipos no se modificaron en ambos procesos, solo se trabajó en el aprovechamiento de las corrientes y la reducción de materiales que podrían estar sobredimensionados. En la tabla 16 aparecen algunas condiciones de operación de equipos como separadores de fase, mezcladores y difusores.

Tabla 16. Variables de operación de algunos equipos del proceso.

Equipo	Temperatura salida (°C)	Presión de salida (kPa)	Calor transferido (kW)
DECA-1	30	101.325	-53.9673
DEST-1	110	101.325	3274.14
MEZ-1	100.2298	101.325	-
MEZ-2	100.9609	101.325	-
MEZ-3	19.6517	101.325	-
R-FER	30	101.325	-56.8447
R-HIDRO	125	101.325	6317.2
SEP-1	120	101.325	2909.32
SEP-2	130	101.325	111.799
SEP-3	35	101.325	-61.5803
SEP-4	35	101.325	61.1618

En el caso del calor transferido, se entiende que el signo antes del valor numérico indica la dirección del flujo de calor en el sistema. Procesos como DECA-1 que es el decantador donde ocurre la separación de fases del aceite esencial y agua, liberan a la atmósfera energía. De una forma similar, el reactor de fermentación R-FER libera energía al medio durante toda su operación y el separador SEP-3, cuyo funcionamiento es el de un tanque expuesto al aire para liberar la cantidad de CO₂, también libera energía.

Las columnas de destilación en el proceso se encuentran en la etapa de purificación y su finalidad es romper el azeótropo de mezclas etanol-agua producida por el reactor de hidrólisis. Los resultados de operación se encuentran en la tabla 17.

Tabla 17. Condiciones de operación de las columnas de destilación.

Equipo	Carga condensador kW	Carga rehervidor kW	Temperatura de alimentación	Temperatura superior	Temperatura inferior
DEST-2	64.0517	69.1009	104.847	-62.4209	102.716
DEST-3	27.6168	28.1059	60.3957	-63.0099	157.474

Podemos ver que ambas columnas arrojan valores similares desde el punto de vista térmico. Por las características del proceso, ambos destilados salen en un punto de congelación, cuya temperatura está por debajo de los -60°C . La corriente de destilado debe de ser sometida a un calentamiento para poder ser manipulada. Es por lo anterior que el equipo SEP-CO₂ se comporta como una extensión de DEST-3, aunque sea un intercambiador de calor, sin el mismo no podría ocurrir la separación completa de etanol y CO₂. En la tabla 18 aparecen los 2 intercambiadores de calor empleados en la modificación del proceso de la Figura 40, en ella son apreciados valores de temperaturas, fracciones molares, presión y calor transferido.

Tabla 18. Variables de operación de los intercambiadores de calor usados en el proceso.

Equipo	Corriente	Variable	Entrada	Salida	Calor transferido kW
SEP-CO2	Caliente	Temperatura	100.018	100.018	0.6887
		Presión	101.325	101.325	
		Fracción de vapor	0.3658	0	
	Fría	Temperatura	-63.009	9.5417	
		Presión	101.325	101.325	
		Fracción de vapor	0	0.255	
COND-1	Caliente	Temperatura	110	40	3193.66
		Presión	101.325	101.325	
		Fracción de vapor	1	0	
	Fría	Temperatura	25	100.018	
		Presión	0	0.3658	
		Fracción de vapor	1	1	

Para estos equipos, el calor transferido hace referencia a la energía que debe intercambiarse entre ambos flujos. En el caso del COND-1 no es un indicador de la energía que se debe suministrar, sino de la energía que las corrientes deben transferir entre sí. Este número resulta muy diferente entre ambos equipos, lo anterior debido a la diferencia de flujos másicos que se manejan, donde COND-1 maneja flujos de 4,621 kg/h mientras que el intercambiador SEP-CO₂ maneja flujos de 5kg/h. Además, se deben considerar las condiciones termodinámicas de las corrientes manejadas dentro de los mismos.

CONCLUSIONES

La cromatografía de gases permitió la identificación de 21 compuestos diversos en el aceite esencial, donde el componente con mayor concentración fue limoneno en un 74.43%, seguido de p-Mirceno con un 4.27%, sabineno con 3.26%, linalol y β -pineno con 1.54%. Este análisis es el primero en publicar la composición del aceite esencial de naranja para Mexicali. El análisis de PCS para los residuos de cítricos arrojaron un poder calorífico de 15.82 MJ/kg, por lo que podría utilizarse para la generación de energía por combustión directa. Sin embargo, es necesario remover primeramente compuestos de alto valor agregado como lo es el aceite esencial de naranja. Aunque el aceite por si solo contiene un alto poder calorífico, el presente estudio no tiene la finalidad de utilizar o sugerir el mismo como combustible, ya que el aceite esencial tiene aplicaciones importantes en otras áreas. Además, el análisis TG, justificó el por qué trabajar ciertas condiciones de extracción de aceite esencial, pues el aceite es altamente volátil y de un alto poder calorífico.

Las imágenes de SEM revelan dos superficies importantes en la cáscara de naranja, una suave y la otra un tanto rugosa. A la superficie suave se le atribuye al albedo que aún se mantiene unido a la cáscara de naranja, mientras que la superficie rugosa es la corteza. En el análisis elemental la composición promedio es fue de 24.1% O, 73.51% C y dependiendo de la muestra analizada, el 2.39% restante es Al o Ca. Estos elementos presentes en la muestra, son atribuidos a condiciones de manejo de la naranja durante su cosecha y transporte. Cabe destacar la importancia de usar recipientes resistentes al momento de secar, pues el calor influye en la difusión de materiales metálicos sobre la cáscara de naranja como lo es el Al.

Las condiciones de hidrólisis que se utilizaron permitieron encontrar parámetros clave para escoger los niveles a los cuales, se puede delimitar un diseño factorial. Para el caso del tiempo, se encontró que si bien al aumentar el tiempo de hidrólisis, este incrementa la producción de azúcar, pero no en cantidades significativas para justificar el uso del equipo a temperaturas altas después de las 2 h de operación. Las concentraciones de ácido son un factor importante, pues pequeñas variaciones en su proporción, pueden influir en la producción de glucosa y fructosa. El método de Miller modificado en general, presenta bondades para la cuantificación de azúcar en la cáscara,

con lo cual es posible continuar las experimentaciones con hidrólisis hasta llegar a la fermentación de la cáscara de naranja.

De acuerdo con los resultados obtenidos del diseño de experimentos, las condiciones a las que se produce la mayor cantidad de azúcares reductoras en forma de glucosa y fructosa son: concentración de H_2SO_4 0.5% v/v, temperatura de 125°C y tiempo de hidrólisis de 120 min. La anterior combinación da en promedio una concentración de glucosa de 21.887 g/L y 9.286 g/L de fructosa. Al incrementar la concentración de H_2SO_4 , se aprecia un decremento de los azúcares producidos. Presentando en promedio, en los niveles más altos de los factores una producción de 8.657 g/L de glucosa y 3.652 g/L de fructosa, hasta tres veces más baja comparada con las condiciones de máxima producción. Los resultados del análisis SEM-EDS arrojan información morfológica y elemental de la superficie que confirman la información obtenida por el diseño de experimentos. Un aspecto importante que destacar, a diferencia de otros materiales biomásicos como el maíz, la concentración debe permanecer a niveles bajos, lo cual resulta favorable.

Los porcentajes de O y Na de la muestra aumentan al incrementar la concentración de H_2SO_4 , debido a la mayor necesidad de NaOH para mantener el pH del hidrolizado entre 4.8 y 5.2. Asimismo, si la concentración de H_2SO_4 se incrementa, el % de C disminuye de la mezcla, el cual reacciona para formar los azúcares disueltos en el hidrolizado. El anterior comportamiento no se cumple en el hidrolizado con los niveles de los factores al máximo, ya que la interacción temperatura-tiempo, provocan un rendimiento bajo de reacción para generar azúcares reductores, y que el SEM-EDS detecta un % de C que no es más alto que sus contrapartes. En general, el presente trabajo proporciona la información necesaria para elegir las condiciones, a las cuales deben efectuarse las hidrólisis, para obtener el máximo rendimiento de azúcares reductores, respaldado por un diseño de experimentos de tipo factorial y análisis de superficie SEM-EDS. Dependiendo de la escala de producción que se desee, ya sea a nivel laboratorio o planta piloto, el presente trabajo aporta tanto concentración como masa de azúcares reductores en forma de glucosa y fructosa, según las 12 combinaciones propuestas. El siguiente paso en el aprovechamiento de la cáscara de naranja es el proceso de fermentación, para la producción de bioetanol a partir de este residuo biomásico, donde el presente trabajo aporta las condiciones de operación para una

hidrólisis con ácido diluido, con las condiciones de producción tanto a nivel laboratorio como a una posible planta piloto.

Gracias a las herramientas de simulación que proporciona Aspen Plus[®], se simuló la producción de bioetanol a gran escala, utilizando el recurso biomásico de las cáscaras de naranja en la región de Mexicali. Algunos de los equipos mostrados en el diagrama del proceso no tienen la función que su diagrama de bloque indica. Un ejemplo claro es en la etapa de purificación, donde se coloca un destilador de tipo Flash, y la corriente de vapor se libera como salida de proceso. En realidad, este módulo actúa como un tanque abierto a la atmósfera o como un recipiente que permita el escape de los gases contenidos.

La cantidad de materia prima disponible en la región se estimó en 4,388 toneladas anuales de residuo solamente en Mexicali, y con ellos la planta labora por todo el año calendario. Dando un total de 170,557.2 kg de aceite esencial de naranja y 64,866 kg de etanol. Para este proceso es posible la reutilización de corrientes internas de agua, refrigerantes y productos de secciones como reactores de hidrólisis y de fermentación. La cantidad de azúcares reductores capaces de producirse en la hidrólisis se estimaron en 1,367,684 kg de sucrosa y 574.264.4 kg de glucosa, mientras que el etanol producido en la fermentación de estos azúcares se estimó en 93,949.33 kg. Algunos insumos importantes en el proceso fueron H_2SO_4 con consumos anuales de 379,220.4 kg y 1,516,356 kg de NaOH anuales y finalmente etilenglicol con 43,800 kg anuales. Los datos anteriores son sin considerar las recirculaciones de las corrientes internas. El manejo de las corrientes de los procesos fue de gran importancia. La mayoría de las corrientes en la simulación está compuesta por agua o bien agua se encuentra como componente representativo de las mismas corrientes. La recirculación, por ejemplo, permitió el condensado de las columnas de destilación de etilenglicol-etanol-agua, debido que, en condiciones normales de operación, la fase de este destilado es sólido, pero el condensador de este equipo aprovechó el calor dentro de los vapores de corrientes generados en el proceso. También, fue posible la reducción del total de agua al proceso, reutilizando algunas corrientes de resultado de la fermentación y otras de la hidrólisis.

RECOMENDACIONES

El proceso descrito en este documento, parte de utilizar la hidrodestilación como pretratamiento en la remoción del aceite esencial de la cáscara de naranja. Aunque el porcentaje del componente importante es alto, cerca del 75%, se recomienda evaluar otros métodos de extracción de aceite esencial de naranja, como arrastre de vapor y prensado mecánico por mencionar. La cantidad de aceite esencial, así como la calidad del mismo puede variar, sin embargo, es necesario la cuantificación de estos parámetros, pues estos equipos proveen un volumen mayor en los tratamientos de material vegetal, así como un mejor manejo.

Durante la etapa de hidrólisis, se pensó en trabajar la menor cantidad de H_2SO_4 en el diseño de experimentos, con la finalidad de reducir costos en la concentración de ácido y el daño generado a los equipos. El nivel de concentración más bajo de H_2SO_4 fue de 0.5% v/v. Dicho valor es el mismo que se utiliza en la simulación de Aspen Plus[®] así como las condiciones que favorecen la mayor producción de azúcar. Es importante continuar experimentando con estos parámetros, ya que aún no es posible descartar que esta es la mejor concentración de trabajo. Continuar con las hidrólisis ácidas reduciendo la concentración de H_2SO_4 por debajo de 0.5% v/v es dato de suma importancia, ya que, al reducir la concentración, aun se puede lograr un ahorro de material y ahorro en el mantenimiento de los equipos.

La levadura utilizada en la simulación de Aspen Plus[®] es *Saccharomyces cerevisiae*, misma que puede conseguirse en cualquier establecimiento de comida o mercados locales. Su utilización radica en la disponibilidad, el costo y la forma en que se trabaja con esta levadura. Sin embargo, las concentraciones de alcoholes logradas por la fermentación no son mayores al 10% en la mezcla, debido a lo anterior, es importante considerar otras levaduras, que presenten una mayor resistencia al etanol en solución, y que sean capaces de producir una mayor cantidad del mismo. Otras industrias utilizan levaduras para producir mezclas con hasta 20% de etanol, sin embargo, las mismas no requieren procesos de separación, porque su producto final es una mezcla para consumo humano. Es importante comparar los costos que este tipo de levaduras añadirían al proceso contra el incremento de etanol que pueden ofrecer en la hidrólisis.

En el caso de la purificación de la mezcla de agua etanol producto de la fermentación, el proceso propuesto es una columna de destilación que utilice etilenglicol como compuesto ternario para romper el azeótropo. El proceso se puede estudiar mediante una columna de vidrio por etapas, acoplada con conectores 24/40 para recipientes de cristal. Es importante estudiar el efecto que la concentración de etilenglicol tiene en la mezcla a separar, ya que, en análisis posteriores para la identificación del etanol, pueden existir variaciones en la concentración de etanol, debido al grado reactivo del etilenglicol que se decida utilizar.

Para el caso de la simulación de producción de etanol a partir de cáscara de naranja, algunos flujos fueron calculados con base en las relaciones obtenidas por los datos experimentales del pretratamiento y de la hidrólisis ácida. Los flujos de los intercambiadores de calor por su parte, fueron propuestos bajo el mismo criterio, sin embargo, los mismos se pueden reducir utilizando análisis de sensibilidad en el equipo y ver las condiciones termodinámicas de las salidas. Este procedimiento de optimizar los flujos variando las condiciones de operaciones debe repetirse en todos los bloques de la simulación, hasta encontrar el punto mínimo de materiales a utilizar, solo en ese caso la simulación estaría optimizada y se lograría un valor aún más cercano a la realidad.

Ya con el proceso optimizado, el siguiente paso es el análisis económico de la simulación, utilizando el módulo de economía de Aspen Plus[®], con el cual se puede calcular el valor de cada corriente, así como de equipos y el lugar donde la planta será instalada. Definir el sistema de recolección de los residuos biomásicos es un punto clave. Con lo anterior se obtendrá el costo de los productos totales, utilizando todas las variables disponibles en el proceso, tanto de transformación, de recolección y de administración. Si a lo anterior se le agrega el diseño de planta y la financiación, el estudio económico será lo suficientemente robusto para obtener una respuesta real de si es rentable o no el proceso de producción de etanol a partir de cáscaras de naranja en la región de Mexicali Baja California.

REFERENCIAS

1. Antonopoulou G., Dimitrellos G., Soto B. A., Vayenas D., Lyberatos G. (2015) Chemical Pretreatment of Sunflower Straw Biomass: The Effect on Chemical Composition and Structural Changes. *Waste Biomass Valor*, <http://dx.doi.org/10.1007/s12649-015-9388-x>
2. AspenTech, Aspen Plus V8, Aspen Technology Inc, 1994-2014.
3. ASTM. (1992) Standard test method for gross calorific value of refuse-derived fuel by the bomb calorimetric, ASTM E 711-87 Reapproved.
4. Ayala J. R., Montero G., Pérez L., Aguilar I., Pérez A. (2011) Aceite esencial: potencial de obtención a partir de residuos de naranja en Mexicali, Baja California. Hacia la sustentabilidad: Los residuos sólidos como fuente de energía y materia prima. 4to simposium iberoamericano de residuos sólidos.
5. Balat M. (2011) Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. *Energy Conversion and Management*, 52, pp. 858–875.
6. Boukroufa M., Boutekedjiret C., Petigny L., Rakotomanomana N., Chemat F. (2015) Bio-refinery of orange peels waste: A new concept based on integrated green and solvent free extraction processes using ultrasound and microwave techniques to obtain essential oil, polyphenols and pectin. *Ultrason Sonochem*, 24, pp. 72-79.
7. Chong Y., Yan A., Yang X., Cai Y., Chen J. (2012) An optimum fermentation model established by genetic algorithm for biotransformation from crude polydatin to resveratrol. *Appl Biochem Biotechnol*, 166, pp. 446–457. DOI 10.1007/s12010-011-9440-7
8. Christogerou A., Kavas T., Angelopoulos G. N. (2014) Synergy of Boron Containing Solid Wastes and Fructose for the Production of Lightweight Aggregates: Microstructure and Properties. *Waste Biomass Valor*, <http://dx.doi.org/10.1007/s12649-013-9269-0>
9. Coban I., Sargin S. S., Celiktaş M. S., Yesil-Celiktaş O. (2012) Bioethanol production from raffinate phase of supercritical CO₂ extracted Stevia rebaudiana leaves. *Bioresource Technology*, 120, pp. 52–59.
10. Dai J-Y., Zhao P., Cheng X-L., Xiu Z-L. (2015) Enhanced production of 2,3-Butanediol from sugarcane molasses. *Appl Biochem Biotechnol*, 175, pp. 3014–3024. DOI 10.1007/s12010-015-1481-x
11. Dávila J. A., Rosenberg M., Cardona C. A. (2015) Techno-economic and environmental assessment of p-Cymene and pectin production from orange peel. *Waste Biomass Valor*, 6, pp. 253–261. DOI 10.1007/s12649-014-9339-y
12. Dias M. O. S., Modesto M., Ensinas A. V., Nebra S. A., Filho R. M., Rossell C. E. V. (2011) Improving bioethanol production from sugarcane: evaluation of distillation, thermal integration and cogeneration systems. *Energy*, 36, pp. 3691-3703.
13. Elliston A., Collins S. R. A., Faulds C. B., Roberts I., N., Waldron K. W. (2014) Biorefining of Waste Paper Biomass: Increasing the Concentration of Glucose by Optimising Enzymatic Hydrolysis. *Appl Biochem Biotechnol*, 172, pp. 3621–3634. DOI 10.1007/s12010-014-0767-8.

14. Errico M., Ben-Guang Rong. (2012) Synthesis of new separation processes for bioethanol production by extractive distillation. *Separation and Purification Technology*, 96, pp. 58-67.
15. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). (1945) Worldwide Crops Production for: orange, lemon and grapefruit. <http://faostat.fao.org/site/567/default.aspx#ancor> (accessed 10.04.15)
16. García J. F. (2013) Evaluation of effect of the dilute acid hydrolysis on sugar release from olive prunings. *Renewable Energy*, 51, pp. 382-387.
17. Gutierrez P. H., De la Vara R. S. (2012) *Análisis y diseño de experimentos*, Third (Ed.), Mc Graw Hill. 115-148 pp.
18. Hernoux-Villière A., Lassi U., Hu T., Paquet A., Rinaldi L., Cravotto G., Molina-Boisseau S., Marais M., Lévêque J. (2013) Simultaneous Microwave/Ultrasound-Assisted Hydrolysis of Starch-Based Industrial Waste into Reducing Sugars. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1, pp. 995-1002.
19. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2012a) *Anuario Estadístico del Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos*, Importaciones, first ed. INEGI, México.
20. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2012b) *Anuario Estadístico del Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos*, Exportaciones, first ed. INEGI, México.
21. Ji W. S. Z. (2015) Hydrolysis of wheat straw by dilute sulfuric acid in a continuous mode. *Chemical Engineering Journal*, pp. 20-27.
22. Kim S., Park J. M., Kim C. H. (2013) Ethanol Production Using Whole Plant Biomass of Jerusalem Artichoke by *Kluyveromyces marxianus* CBS1555. *Appl Biochem Biotechnol*, 169, pp. 1531–1545. DOI 10.1007/s12010-013-0094-5
23. Kumari R., Pramanik K.,(2013) Bioethanol Production from *Ipomoea Carnea* Biomass Using a Potential Hybrid Yeast Strain. *Appl Biochem Biotechnol*, 171, pp. 771–785. DOI 10.1007/s12010-013-0398-5
24. Lindgren M., Siljander S., Suihkonen R., Pohjanne P., Vuorinen J. (2016) Erosion-corrosion resistance of various stainless Steel grades in high-temperature sulfuric acid solution. *Wear* 364-365, pp. 10–21.
25. Lohrasbi M., Pourbafrani M., Niklasson C., Taherzadeh M. J. (2010) Process design and economic analysis of a citrus waste biorefinery with biofuels and limonene as products. *Bioresource Technology*, 101, pp. 7382–7388.
26. López J. A. S., Li Q., Thompson I. P.(2010) Biorefinery of waste orange peel. *Critical Reviews in Biotechnology*, 30, pp. 63–69.
27. Mamma, D., Christakopoulos, P. (2014). *Biotransformation of Citrus By-Products into Value Added Products*. *Waste Biomass Valor.*, <http://dx.doi.org/10.1007/s12649-013-9250-y>
28. Martiny A., Campos A. P. C., Sader M. S., Pinto M. A. L. (2008) SEM/EDS analysis and characterization of gunshot residues from Brazilian lead-free ammunition. *Forensic Science International*, 177, pp. e9–e17.
29. Miller G. L. (1959) Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. *Analytical Chemistry*, 31, 3, pp. 426-428.
30. Minitab Inc, State College PA, USA (2016).
31. Monteiro S. C., Dewck J., Silva V. R., Rosa A. H., Cardoso M. L. (2015) Application of orange peel waste in the production of solid biofuels an Biosorbents. *Bioresour Technol*, 196, pp. 469–479.

32. Montgomery D.C. (2012) Design and Analysis of Experiments, Eight (Ed.), Wiley. 183-232 pp.
33. Murthy G. S., Johnston D. B., Rausch K. D., Tumbleson M. E., Singh V. (2012) Design and Evaluation of an Optimal Controller for Simultaneous Saccharification and Fermentation Process. Appl Biochem Biotechnol, 166, pp. 87–111. DOI 10.1007/s12010-011-9406-9
34. Oberol H. S., V. P. (2010) Ethanol production from oranges peels: two-stage hydrolysis and fermentation studies using optimized parameters through experimental design. J. Agric. Food Chem, 58, pp. 3422-3429.
35. Päivi Mäki-Arvela. (2011) Synthesis of sugars by hydrolysis of hemicelluloses a review. Chemical reviews, 111, pp. 5638-5666.
36. Pan C. (2009) Production of cellulosic ethanol and hydrogen from solid state enzymatic treated comstalk: a two-stage process. J. Agric. Food Chem., 57, pp. 2732-2738.
37. Pagán J., Ibarz A., Llorca M., Pagán A., Barbosa-Cánovas G.V. (2001) Extraction and characterization of pectin from stored peach pomace. Food Research International, 34 pp. 605-612, 2001.
38. Plessas S. (2007) Use of *saccharomyces cerevisiae* cells immobilized on orange peel as biocatalyst for alcoholic fermentation. Bioresource technology, 98, pp. 860-865.
39. Pourbafrani M., Forgács G., Horváth I. S., Niklasson C., Taherzadeh M. J. (2010) Production of biofuels, limonene and pectin from citrus wastes. Bioresource Technology, 101, pp. 4246–4250.
40. Ruiz B., Flotats X. (2014) Citrus essential oils and their influence on the anaerobic digestion process: An overview, Waste Manag, 34, pp. 2063–2079.
41. Ruiz B., Flotats X. (2016). Effect of limonene on batch anaerobic digestion of citrus peel waste, Biochem Eng J, 109: 9-18.
42. Sagaste C. A., Montero G., Gochev., Ayala J.R., León J.A., García C., Vázquez A. (2015) Evaluación de la actividad inhibitoria del aceite esencial de naranja contra *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Candida albicans*. Memorias del XXXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ. ISBN 978-607-95593-3-5.
43. Santi, G., Jasiulewicz, J., Crognale, S., Annibale, A.D., Petruccioli, M., Moresi, M. (2015) High Solid Loading in Dilute Acid Hydrolysis of Orange Peel Waste Improves Ethanol Production. Bioenerg. Res. 8, pp. 1292–1302.
44. Sarkar N., Ghosh S. K., Bannerjee S., Aikat K. (2012) Bioethanol production from agricultural wastes: An overview Renewable. Energy, 37, pp. 19-27
45. SIAP Sistema de Información Agroalimentaria y Pesquera. Cierre de la producción por estado. Fecha de consulta diciembre 2016.
46. Torrado A., Cortes S., Salgado J., Max B., Rodriguez N., Bibbins B., Converti A. (2011) “Citric and acid production from orange peel waste by solid-state fermentation”. Brazilian Journal of Microbiology, 42, pp. 394-409.
47. Turra C., Fernandes E. A. N., Bacchi M. A., Tagliaferro F. S., França E. J. (2006) Differences between elemental composition of orange juices and leaves from organic and conventional production systems. J Radioanal Nucl Ch, 270, pp. 203-208.
48. Wade L.G. Jr. (2013) Organic Chemistry. Pearson, 8th edition, ISBN 0321768418.

49. Wang L., Xu H., Yuan F., Fan R., Gao Y. (2015) Preparation and physicochemical properties of soluble dietary fiber from orange peel assisted by steam explosion and dilute acid soaking. *Food Chem*, 185, pp. 90–98.
50. Wankat P. C. (2011) *Separation Process Engineering: Includes Mass Transfer Analysis*. Prentice Hall, Third (Ed.). ISBN 0131382276.
51. Wilkins R. M., Widmer W. W., Grohmann K. (2007) Simultaneous saccharification and fermentation of citrus peel waste by *Saccharomyces cerevisiae* to produce ethanol. *Process Biochemistry*, 42, pp. 1614–1619.
52. Wilkins, R. M. (2009) Effect of orange peel oil on ethanol production by *Zymomonas mobilis*. *Biomass and Bioenergy*, 33, pp. 538-541.
53. Wood I. P., Elliston A., Ryden P., Bancroft I., Roberts I. N., Waldron K. W. (2012) Rapid quantification of reducing sugars in biomass hydrolysates: Improving the speed and precision of dinitrosalicylic acid assay. *Biomass and bioenergy*, 44, pp.117-121.
54. Wypych, G., Wypych, A. (2014) *Databook of green solvents*, First (Ed.). Chemtech publishing.
55. Yoon S. Y. H. S. (2014) The effect of hemicellulose and lignin on acid hydrolysis of cellulose. *Energy*, 77, pp. 19-24.

OTROS PRODUCTOS ACADÉMICOS

Artículos en revistas

José R. Ayala, Gisela Montero, Héctor E. Campbell, Conrado García, Marcos A. Coronado, José A. León, Carlos A. Sagaste & Laura J. Pérez. Extraction and Characterization of Orange Peel Essential Oil from Mexico and United States of America. Journal of Essential Oil Bearing Plants. doi: 10.1080/0972060X.2017.1364173

Marcos A. Coronado, Gisela Montero, Conrado García, Benjamín Valdez, Ramón Ayala and Armando Pérez. Quality Assessment of Biodiesel Blends Proposed by the New Mexican Policy Framework. Energies 2017, 10, 631; doi:10.3390/en10050631

José A. León, Gisela Montero, Marcos Coronado, José R. Ayala, Conrado García, Aníbal Luna and Ana M. Vázquez. Solar Energy for a Solvent Recovery Stage in a Biodiesel Production Process. International Journal of Photoenergy. Hindawi Publishing Corporation, vol 2016, article ID 1048095, 7 pages.

M. Coronado, G. Montero, C. García, R. Torres, A. Vázquez, R. Ayala, J. León, L. Pérez, E. Romero. Cotton stalks for power generation in Baja California, Mexico by SWOT analysis methodology. WIT Transactions on Ecology and The Environment, vol 195 2015 ISSN 1743-3541, doi: 10.2495/ESUS150071.

C. García, G. Montero, M. Coronado, R. Torres, A. M. Vázquez, J. R. Ayala, J. A. León, C. A. Sagaste. Power generation estimation from wheat straw in Mexico. WIT Transactions on Ecology and The Environment, vol 195 2015 ISSN 1743-3541, doi: 10.2495/ESUS150091.

Armando Pérez Sanchez, Gisela Montero Alpírez, José Ramón Ayala, Marcos Coronado Ortega, Conrado García González, Héctor Campbell Ramírez. Simulación de Aspen de la combustión de mezclas diésel-biodiesel. Ingeniería, investigación y tecnología, volumen XVI número 11 enero marzo 2015 83-92.

Capítulos de libro

Marcos Alberto Coronado Ortega, Gisela Montero Alpírez, Amir Eliezer, Conrado García González, Jesús Cerezo Román, Laura Janet Pérez Pelayo, José Ramón Ayala Bautista. Materials technological challenges for the biodiesel industry development in Mexico, Material and process for energy: communicating current research and technological development (A. Méndez-Villas). CFORMATEX 2013, 279-288.

Distinciones

Participación en el comité revisor de las contribuciones enviadas en el XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ 2014.

Propiedad intelectual

Ayala Bautista José Ramón, Coronado Ortega Marcos A., García González Conrado, León Valdez José Angel, Montero Alpírez Gisela, Pérez Pelayo Laura Janet, Sagaste Bernal Carlos Alfonso. Cálculo energético en la extracción de aceite esencial de eucalipto. Número de registro 03-2015-101510163600-01. Fecha de registro: 22 octubre 2015. Rama: Compilación de datos (Base de datos).

Ayala Bautista José Ramón, Coronado Ortega Marcos Alberto, García González Conrado, León Valdez José Angel, Montero Alpírez Gisela, Pérez Pelayo Laura Janet, Sagaste Bernal Carlos Alfonso, Vázquez Espinosa Ana María. Cotton stalks for power generation. Número de registro 03-2015-100110270000-01. Fecha de registro: 7 octubre 2015. Rama: Compilación de datos (Base de datos).

Ayala Bautista José Ramón, Coronado Ortega Marcos A., Flores Zamora Marco Antonio, García González Conrado, León Valdez José Angel, Montero Alpírez Gisela, Pérez Pelayo Laura Janet, Sagaste Bernal Carlos Alfonso, Vázquez Espinosa Ana María. Power generaton from wheat straw in Mexico. Número de registro 03-2015-100110292200-01. Fecha de registro: 7 octubre 2015. Rama: Compilación de datos (Base de datos).

Ayala Bautista José Ramón, Coronado Ortega Marcos A., García González Conrado, León Valdez José Angel, Montero Alpírez Gisela, Pérez Pelayo Laura Janet, Sagaste Bernal Carlos Alfonso. Simulación de un sistema de almacenamiento de energía termosolar para un proceso de producción de biodiesel. Número de registro 03-2015-101510175400-01. Fecha de registro: 22 octubre 2015. Rama: Compilación de datos (Base de datos).

Ayala Bautista José Ramón, Coronado Ortega Marcos A., García González Conrado, León Valdez José Ángel, Montero Alpírez Gisela, Pérez Pelayo Laura Janet, Sagaste Bernal Carlos Alfonso. Título de la obra: “Aspectos involucrados en la elaboración de una planeación energética”. Número de registro 03-2015-102112522000-01. Fecha de registro: 23 octubre 2015. Rama: Compilación de datos (Base de datos).

Trabajos en congresos

José Ramón Ayala Bautista, Gisela Montero Alpírez, Héctor Enrique Campbell Ramírez, Carlos Alfonso Sagaste Bernal, José Angel León Valdez, Marcos Alberto Coronado Ortega, Conrado García González y Ricardo Torres

Ramos. Aprovechamiento de los residuos de cáscara de naranja para la obtención de azúcares. XXXVII Encuentro Nacional del AMIDIQ, Puerto Vallarta México del 3 al 6 de mayo del 2016. ISBN Pendiente

José Angel León Valdez, Gisela Montero Alpírez, Marcos Alberto Coronado Ortega, Conrado García González, José Ramón Ayala Bautista, Carlos Alfonso Sagaste Bernal y Ricardo Torres Ramos. Aprovechamiento de energía solar para la producción de biodiesel en condiciones supercríticas. XXXVII Encuentro Nacional del AMIDIQ, Puerto Vallarta México del 3 al 6 de mayo del 2016. ISBN Pendiente

Carlos Alfonso Sagaste Bernal, Velizar Gochev, Marcos Alberto Coronado Ortega, Conrado García González, José Angel León Valdez, José Ramón Ayala Bautista y Ricardo Torres Ramos. Actividad antimicrobiana de extractos de plantas nativas del Valle de Mexicali, México. XXXVII Encuentro Nacional del AMIDIQ, Puerto Vallarta México del 3 al 6 de mayo del 2016. ISBN Pendiente.

C. García, G. Montero, M. Coronado, R. Torres, A. M. Vázquez, J. R. Ayala, J. A. León, C. A. Sagaste. Power generation estimation from wheat straw in Mexico. Wessex Institute of Technology. 6th International Conference on Energy & Sustainability 2015 Medellin, Colombia.

M. Coronado, G. Montero, C. García, R. Torres, A. Vázquez, R. Ayala, J. León, L. Pérez, E. Romero. Cotton stalks for power generation in Baja California, Mexico by SWOT analysis methodology. Wessex Institute of Technology. 6th International Conference on Energy & Sustainability 2015 Medellin, Colombia.

José R. Ayala, Gisela Montero, Héctor E. Campbell, Carlos A Sagaste, José A. Valdez, Marcos A. Coronado, Conrado García, Ana Vázquez. Modelado de las extracciones de aceites esenciales, con limoneno y 1,8-cineol como productos refinados. Memorias del XXXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ 2015, Cancún Quintana Roo, México. ISBN: 978-607-95593-3-5. p. 3466-3471.

Carlos Alfonso Sagaste Bernal, Gisela Montero Alpírez, Velizar Gochev, José Ramón Ayala Bautista, José Angel León Valdez, Conrado García González, Ana María Vázquez Espinoza. Evaluación de la actividad inhibitoria del aceite esencial de naranja. Memorias del XXXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ 2015, Cancún Quintana Roo, México. ISBN: 978-607-95593-3-5. p. 1345-1349.

José Angel León Valdez, Jesús Cerezo Román, José Ramón Ayala Bautista, Carlos Alfonso Sagaste Bernal. Simulación de un proceso de producción de biodiesel en condiciones supercríticas. Memorias del XXXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ 2015, Cancún Quintana Roo, México. ISBN: 978-607-95593-3-5. p. 3440-3444.

Ricardo Torres, Gisela Montero, Beatriz Jaramillo, Mary Beleño, Laura Pérez, Erick Romero, Ramón Ayala, Marcos Coronado. Determinación del contenido energético de lignina obtenida a partir de vara de algodón del Valle de

Mexicali, México. Memorias del XXXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ 2015, Cancún Quintana Roo, México. ISBN: 978-607-95593-3-5. p. 2089-2094.

José Ramón Ayala Bautista, Gisela Montero Alpírez, Héctor Enrique Campbell Ramírez, José Angel León Valdez, Laura Janet Pérez Pelayo, Carlos Alfonso Sagaste Bernal. Comparación de diferentes arreglos para la etapa de purificación en un proceso de producción de bioetanol. Memorias del XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ 2014, Puerto Vallarta, Jalisco, México. ISBN: 978-607-95593-2-8. p. 3576-3580.

José Ángel León Valdez, Jesús Cerezo Ramón, José Ramón Ayala Bautista, Conrado García González. Simulación de un sistema de almacenamiento de energía termosolar para un proceso de producción de biodiesel utilizando TRNSYS. Memorias del XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ 2014, Puerto Vallarta, Jalisco, México. ISBN: 978-607-95593-2-8. p. 3566-3570.

Carlos Alfonso Sagaste Bernal, Gisela Montero Alpírez, José Ramón Ayala Bautista, Conrado García González. Cálculo energético en la producción de vapor para la extracción de aceite esencial de eucalipto. Memorias del XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ 2014, Puerto Vallarta, Jalisco, México. ISBN: 978-607-95593-2-8. p. 3205-3210.

José Ramón Ayala Bautista, Gisela Montero Alpírez, Laura Pérez Pelayo, Marcos Coronado Ortega, Conrado García González, Jesús Cerezo Román. Simulación en Aspen Plus de la extracción de aceite esencial de cáscara de naranja. Memorias del 6to encuentro nacional de expertos en residuos sólidos. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología Aplicada a Residuos Sólidos A.C. ISBN 978-607-96258-0-1. p. 194-199.

Conrado García González, Gisela Montero Alpírez, Marcos A. Coronado Ortega, Ana M. Vázquez Espinoza, Laura J. Pérez Pelayo, Ramón Ayala Bautista, Alejandro A. Lambert Arista, M. Marcela Acosta Gómez. Extracción de aceite esencial de hojas de eucalipto (*Eucalyptus camaldulensis*) en Baja California. Memorias del 6to encuentro nacional de expertos en residuos sólidos. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología Aplicada a Residuos Sólidos A.C. ISBN 978-607-96258-0-1. p. 206-211.

José Ramón Ayala Bautista, Gisela Montero Alpírez, Héctor Enrique Campbell Ramírez. Simulación y diseño de experimentos en la hidroddestilación de cáscara residual de naranja para obtener aceite esencial. Memorias del XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ, Mazatlán Sinaloa, México. ISBN 978-607-95593-1-1. p. 3529-3534.

ANEXOS

Extraction and Characterization of Orange Peel Essential Oil from Mexico and United States of America



ISSN Print: 0972-060X
ISSN Online: 0976-5026

Extraction and Characterization of Orange Peel Essential Oil from Mexico and United States of America

José R. Ayala, Gisela Montero^{*}, Héctor E. Campbell, Conrado García,
Marcos A. Coronado, José A. León, Carlos A. Sagaste and Laura J. Pérez
Universidad Autónoma de Baja California, Instituto de Ingeniería, Baja California, México

Received 22 December 2016; accepted in revised form 29 June 2017

Abstract: The food industry is growing significantly every year. Annually, large quantities of fruits and vegetables are grown to meet the population demand. Among them, the orange (*Citrus sinensis*) production was 70.45 Mt in 2013. After consumption, the remaining orange peel is considered as a waste. From an economic and environmental perspective, the extraction of orange essential oil is a high value-added option for the valorization and use of the orange peel. Therefore, the objective of this study was to determine the experimental conditions where the maximum yield of essential oil of orange peel is obtained by applying a factorial design. The most relevant extraction process factors studied were the grinding time and the operating time. The characterization of the essential oil included FT-IR, GC-FID, high heating value determination and TG analysis. For the processed orange peel, the high heating value was measured, and the SEM-EDS analyses were performed. The maximum experimental yield was achieved with 500 cm³ of solvent, 50 min of extraction time and 2 min of grinding time. The results obtained at these conditions were: a yield of essential oil of 5.23 % v/w, with a concentration of 74.43 % of limonene, 4.27 % of p-myrcene, 3.26 % of sabinene, 1.54 % of β -pinene, and 1.54 % of linalool. The high heating value of essential oil was 44.25 MJ/kg, and for orange peel was 15.82 MJ/kg. The orange peel elemental composition analysis showed 24.1 % oxygen and 73.51 % carbon.

Key words: *Citrus sinensis*, orange essential oil, factorial design, heating value, SEM analysis.

Introduction

Worldwide orange production

The orange (*Citrus sinensis*) is a very common and highly consumed crop. It is part of the citrus family, and it is one of the highest worldwide crops produced. According to the Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), in 2012, world production of orange, lemon and grapefruit was 95.09 Mt¹. The production of concentrate for the juice industry is one of the primary applications. The orange peel is a part of the residual generated by the processing of citrus. The number of residuals is estimated at 15.56 Mt per year².

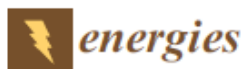
More than 50 % of the world orange produc-

tion is generated in the American continent, where Mexico makes a significant contribution¹. The Mexican orange production was 4.41 Mt in 2013, which represents 6.17 % of the worldwide orange production^{1,3}. Figure 1 displays the worldwide citrus production and the Mexican one.

Mexico accounts for 5.03 % of the world grapefruit production and 14.03 % of the lime-lemon global production^{1,3}. In Mexico, the citrus waste generation is distributed by 740,000 t of orange, 70,000 t of grapefruit, and 360,000 t of lemon and lime. These residues can be used for livestock feed and generation of value-added products^{4,5}, such as essential oils.

^{*}Corresponding author (Gisela Montero)
E-mail: <gmontero@uabc.edu.mx >

Quality assessment of biodiesel blends proposed by the new mexican policy framework



Article

Quality Assessment of Biodiesel Blends Proposed by the New Mexican Policy Framework

Marcos A. Coronado ¹, Gisele Montero ^{1,*}, Conrado García ¹, Benjamín Valdez ¹, Ramón Ayala ¹ and Armando Pérez ²

¹ Universidad Autónoma de Baja California, Instituto de Ingeniería, Blvd. Benito Juárez, Insurgentes Este, 21280 Mexicali, Mexico; marcos.coronado@uabc.edu.mx (M.A.C.); cnrdgarcia@uabc.edu.mx (C.G.); benval@uabc.edu.mx (B.V.); ramon.ayala@uabc.edu.mx (R.A.)

² Universidad Autónoma de Baja California, Escuela de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología, Unidad Valle de las Palmas, km 10.5 carretera Tijuana, 22260 Tecate, Mexico; armando.perez.sanchez@uabc.edu.mx

* Correspondence: gmontero@uabc.edu.mx; Tel.: +52-686-566-4150

Academic Editor: Enrico Pontelli

Received: 26 January 2017; Accepted: 27 April 2017; Published: 4 May 2017

Abstract: Nowadays, biodiesel is being promoted worldwide as a sustainable and alternative to diesel fuel. However, there is still a lack of a biodiesel market in Mexico. Hence, a new initiative to reform the Mexican biofuels framework by decree includes the production and use of biodiesel. This regulation can ensure and contribute to the development of the biodiesel market in Mexico. The initiative proposes to start from the B5.8 blend by the end of 2017 and reach the B10 by 2020. Therefore, the objective of the present work was the quality assessment of biodiesel blends proposed by the new Mexican policy framework. The techniques applied were Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray fluorescence analysis, scanning electron microscopy analysis, viscosity, higher heating value, thermogravimetric analysis, refractive index, acid number, specific gravity, flash point, and copper strip corrosion based on ASTM standards. The results indicate that the biodiesel and its blends B5.8 and B10 fulfilled relevant quality specifications established in the ASTM D6751 and EN14214 standards for fuels. However, the fuel blends presented a higher heating value (HHV) diminution. The experimental HHV percentages decrease for the mandatory mixtures compared to diesel were 2.29% (B10), and 0.29% (B5.8).

Keywords: new Mexican policy framework; biodiesel blends; waste vegetable oil; properties; characterization

1. Introduction

Currently, climate change, the high oil dependency, energy security issues, low air quality, and health concerns have caused the encouragement and promotion of the production and development of biofuels worldwide [1]. Biofuels are substitutes for fossil fuels obtained from biomass. They can be in the solid, liquid or gaseous state, e.g., biomass pellets and briquettes, biodiesel, bioethanol, biogas, and biohydrogen, among others. Biofuels are classified as first, second, third or fourth generation depending on the raw materials used for their production, e.g., edible raw materials, non-edible raw materials, microalgae, and genetically modified organisms. Biodiesel is one of the most produced biofuels. It is a green and renewable fuel obtained from lipids, vegetable oils and animal fats [2,3]. It is produced by the reaction of triglycerides with a short chain alcohol in the presence of an acid, alkali or enzymatic catalyst to obtain the mixture of fatty acid methyl esters known as biodiesel [4].

Currently, biodiesel is considered a real alternative to diesel fuel due to the following advantages: (a) it can reduce dependence on crude oil imports and enhance energy security; (b) it has a favorable

Research Article

Solar Energy for a Solvent Recovery Stage in a Biodiesel Production Process

José A. León,¹ Gisela Montero,¹ Marcos Coronado,¹ José R. Ayala,¹ Conrado García,¹ Anibal Luna,² and Ana M. Vázquez³

¹Engineering Institute, Universidad Autónoma de Baja California, Boulevard B. Juárez y Calle de la Normal S/N, 21280 Mexicali, BCN, Mexico

²Faculty of Architecture and Design, Universidad Autónoma de Baja California, Boulevard B. Juárez y Calle de la Normal S/N, 21280 Mexicali, BCN, Mexico

³School of Engineering and Business Guadalupe Victoria, Universidad Autónoma de Baja California, Carretera Estatal No. 3 Col. Gutiérrez, 21720 Mexicali, BCN, Mexico

Correspondence should be addressed to Gisela Montero; gmontero@uabc.edu.mx

Received 29 March 2016; Accepted 15 June 2016

Academic Editor: Juan M. Coronado

Copyright © 2016 José A. León et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Recent research and development of clean energy have become essential due to the global climate change problem, which is caused largely by fossil fuels burning. Therefore, biodiesel, a renewable and ecofriendly biofuel with less environmental impact than diesel, continues expanding worldwide. The process for biodiesel production involves a significant energy demand, specifically in the methanol recovery stage through a flash separator and a distillation column. Traditionally, the energy required for this process is supplied by fossil fuels. It represents an opportunity for the application of renewable energy. Hence, the current study presents a system of thermal energy storage modeled in TRNSYS[®] and supported by simulations performed in ASPEN PLUS[®]. The aim of this research was to supply solar energy for a methanol recovery stage in a biodiesel production process. The results highlighted that it is feasible to meet 91% of the energy demand with an array of 9 parabolic trough collectors. The array obtained from the simulation was 3 in series and 3 in parallel, with a total area of 118.8 m². It represents an energy saving of 70 MWh per year.

1. Introduction

The excessive use of fossil fuels for energy supply in the daily life of humanity has had significant environmental consequences. It coupled with an increasing shortage has caused the world to experience a transition from fossil fuels to some renewable energy source [1, 2]. Solar energy has great potential as renewable energy due to its abundance, and its use has been growing more every year, from heating water for households to power generation [3–5].

Solar energy in industry swaps the massive consumption of commercially available electricity. Some industrial processes such as drying, sterilization, cooking, cleaning or degreasing, and pasteurization require heat energy. All the processes temperature required is less than 260°C [6]. Other applications as cleaning, evaporation, distillation, and cooking, among others, as well as applications with

low-temperature heat demand and high consumption rates (domestic hot water, space heating, and swimming pool heating), and heat-driven refrigeration and cooling require temperatures between 85 and 250°C. Recently, one of the aims of solar-thermal engineering is to enhance parabolic trough concentrators for industrial processes. Some research reported in the literature is addressed to the development of new devices, new applications, control methodologies, thermodynamic and technical-economic analysis, and the development of components, support structures, reflective materials, materials for the receiver, and absorber surfaces [7]. One kind of parabolic trough concentrator (PTC) is destined to provide heat to processes that need temperatures between 100 and 250°C. The typical aperture widths are between 1 and 3 m; total lengths vary between 2 and 10 m by row, and geometrical concentrating ratios are between 15 and 20. The PTC of this group are called “medium temperature collectors”

Cotton stalks for power generation in Baja California, Mexico by SWOT analysis methodology

M. Coronado¹, G. Montero¹, C. García¹, R. Torres¹, A. Vázquez²,
R. Ayala¹, J. León¹, L. Pérez¹ & E. Romero¹

¹*Institute of Engineering, Autonomous University of Baja California,
Mexico*

²*School of Engineering and Business, Guadalupe Victoria,
Autonomous University of Baja California, Mexico*

Abstract

Baja California is a state located in the northwestern region of Mexico. From 2003 to 2013 the average cultivated area reported was 228,094 ha; 9.5% of that area was used for the cotton crop *Gossypium Hirsutum* variety. Cotton harvesting generates considerable amounts of cotton stalks as biomass residuals. Cotton stalks have a high energy potential currently unexploited productively, and whose disposition is open burning. This activity is performed because it reduces the costs of land preparation for the next agricultural cycle and also prevents the spread of pests and diseases in future crops. The use of agricultural biomass waste has acquired more international relevance as a source of renewable energy. The replacement of fossil fuels and mitigation of greenhouse gas emissions responsible for climate change are among the most important environmental benefits of bioenergy. Therefore, the aim of this work was to analyze the factors that would affect the development of a transformation industry of biomass into energy by SWOT methodology. The energy potential for heat and power generation from cotton stalks was estimated. The results highlighted that from cotton stalks it is feasible to obtain an average of 1.40 PJ annually, equivalent to 39,082.67 m³ of diesel, and thus supply a power plant with 14.78 MW of installed capacity. This energy would contribute to the



Power generation estimation from wheat straw in Mexico

C. García¹, G. Montero¹, M. Coronado¹, R. Torres¹,
A. M. Vázquez², J. R. Ayala¹, J. A. León¹ & C. A. Sagaste¹

¹*Institute of Engineering, Autonomous University of Baja California, Mexico*

²*School of Engineering and Business, Guadalupe Victoria, Autonomous University of Baja California, Mexico*

Abstract

By 2013, the wheat grain harvested area in Mexico was 683,044.42 ha, which represents 3.06% of the national area for agricultural purposes. At the end of each agricultural cycle, wheat straw is generated as biomass waste. Mexican farmers burn the wheat straw in the same place where it is generated, in order to clean and prepare the land for the next harvest. Hence, the aim of this work was to determine the amount of wheat straw generated at a national level, identify the states with high biomass potential, and estimate the energy potential. It was estimated that 4,612,950.23 t of wheat straw are generated in Mexico. Sonora and Baja California generated 61.69% of the wheat straw. The results highlighted 69.19 PJ per agricultural cycle, equivalent to 18.24% of the biomass energy share reported in Mexico's National Energy Balance, by 2013. The option to use this energy for electricity generation in a biomass power plant was assessed. It could potentially supply a national biopower industry with a total installed capacity of 728.05 MW. The waste biomass has been one of the best options to replace fossil fuel resources and is a sustainable activity that does not deplete future resources.

Keywords: wheat straw, biomass, power generation, biofuel feedstock.

1 Introduction

Wheat is one of the foods most in demand with global consumption per capita; 56.8 kg/year in 2012/13 [1]. According to FAO [2], wheat crops worldwide were



Simulación en Aspen de la combustión de mezclas diésel-biodiesel

Aspen Simulation of Diesel-Biodiesel Blends Combustion

Pérez-Sánchez Armando

Instituto de Ingeniería

Universidad Autónoma de Baja California

Correo: armand_perez@hotmail.es

Coronado-Ortega Marcos Alberto

Instituto de Ingeniería

Universidad Autónoma de Baja California

Correo: coronado.marcos@gmail.com

Montero-Alpírez Gisela

Instituto de Ingeniería

Universidad Autónoma de Baja California

Correo: gmontero@uabc.edu.mx

García-González Conrado

Academia de Química y Bioquímica

Instituto Tecnológico de Mexicali

Correo: conradgarcia@gmail.com

Ayala-Bautista Ramón

Instituto de Ingeniería

Universidad Autónoma de Baja California

Correo: iq.ramonayala@gmail.com

Campbell- Ramírez Héctor Enrique

Instituto de Ingeniería

Universidad Autónoma de Baja California

Correo: hcampbellr@gmail.com

Información del artículo: recibido: junio de 2013, aceptado: octubre de 2013

Resumen

El biodiesel es un combustible producido mediante la transesterificación de aceites vegetales o grasas animales, que en la actualidad está adquiriendo mayor atención como sustituto del diésel. Representa una oportunidad para disminuir las emisiones de CO_2 , SO_x , CO , HC , HAP y MP , además de contribuir a la diversificación de combustibles en la matriz energética de México. En el presente trabajo se muestran los resultados de la simulación de un proceso de combustión, tomando como referencia las especificaciones de un motor KUBOTA D600-B, que opera con mezclas diésel-biodiesel en diversas proporciones. Las propiedades fisicoquímicas de los compuestos y las condiciones de operación de equipos se desarrollaron utilizando el simulador Aspen® como información complementaria. Se consideraron los principales aspectos de las condiciones de operación del motor tales como: relación diésel-biodiesel, mezcla aire/combustible, temperatura de los gases de combustión y carga térmica. Las especificaciones fisicoquímicas del diésel se tomaron de los reportes de PEMEX y SENER. Los ésteres metílicos correspondientes a la transesterificación de los ácidos grasos que conforman el aceite de higuera fueron considerados como moléculas representativas del biodiesel y obtenidos a partir de un análisis cromatográfico. Los resultados obtenidos incluyen las emisiones de CO_2 , vapor de agua, eficiencia de combustión, potencia y poder calorífico inferior (PCI) de los combustibles.

Descriptor:

- Aspen
- biodiesel
- combustión
- emisiones
- energía renovable
- simulación

Materials technological challenges for the biodiesel industry development in Mexico

Marcos Alberto Coronado Ortega¹, Gisela Montero Alpírez¹, Amir Eliezer², Conrado García González³, Jesús Cerezo Román¹, Laura Janet Pérez Pelayo¹, José Ramón Ayala Bautista¹

¹ UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA, Institute of Engineering, Av. de la Normal, 21280, Mexicali, Mexico

² SAMI SHAMOON COLLEGE OF ENGINEERING, Corrosion Research Center, Bialik and Bazal Str., Beer-Sheva 84100, Israel

³ INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MEXICALI, Academy of Chemistry and Biochemistry, Av. Tecnológico, Col. Elias Calles, 21396, Mexicali, Mexico

Biodiesel as a fuel substitute of diesel has acquired great importance for its sustainable nature and contribution in reducing emissions. Its development and production at industrial level in the international context has been successful and continues to grow. Biodiesel also has a range of technological proven options for its obtaining. In Mexico, the current situation in economic, energy, environmental and social, has led a number of opportunities for biodiesel production and to increase its share in the energy matrix, in order to reduce the consumption of diesel, which in 2011 was 136.5 million barrels. Proof of this it is the following regulatory framework covered in the laws: use of renewable energy and energy transition funding, promotion and development of bioenergy. However, biodiesel is currently not exploited at industrial scale in Mexico since the development of this industry has a number of significant technological challenges. One of them is related to the interaction or contact of biofuel with a great variety of metallic and polymeric materials along the supply chain, including production, transportation and distribution, storage and consumption, operated by PEMEX (Mexican Petroleum). PEMEX infrastructure for transportation and distribution of fuels has 8,835 km of pipelines, 77 storage and distribution terminals, 15 marine terminals and fuel tankers, ship tankers and 9,232 fueling stations. Despite the existence of such infrastructure, it cannot be used as a support in the supply chain of biodiesel as its composition and characteristics differ from those of diesel. Biodiesel is more susceptible to oxidation, microbiological attack and sensitive to temperature and humidity changes, which cause variation in pH and water content. These conditions increase their corrosion and degradation effects on materials comprised in the systems implemented. Therefore, this chapter aims to provide an overview and analysis of the challenges and the materials proposed for the biodiesel supply. All of this is supported by an exhaustive review of the state of the art for an industry that shows its first developments in Mexico.

Keywords: Biodiesel; materials; technological challenges.

1. Introduction

Biodiesel is a green fuel that constitutes a sustainable option for the transportation sector internationally to replace diesel. Its contribution in reducing emissions, wide availability of raw materials for its production and energy policy have positioned it as one of the fastest growing biofuel in recent years. Biodiesel has a wide range of proven technologies to be produced it. Its production at industrial level in the global context has been successful and continues to rise. The development of the biodiesel industry in Mexico has shown its first steps.

The current situation in economic, energy, environmental and social, has led a number of opportunities for biodiesel production and to increase its share in the energy matrix, in order to reduce the consumption of diesel, which in 2011 was 136.5 million barrels [1]. Proof of this it is the following regulatory framework covered in the laws: use of renewable energy and energy transition funding, promotion and development of bioenergy. Among its purposes, is to promote the production of biofuels such as biodiesel and bioethanol, without endangering food security and assist in mitigating emissions, considering the international treaties that Mexico has signed and has pledged gradually reduce the consumption of fossil fuels. However, biodiesel production in Mexico is still incipient and not exploited on a commercial scale because there are major technological challenges. One of them is related to the interaction or contact of biofuel with a great variety of metallic and polymeric materials along the supply chain, including production, transportation and distribution, storage and consumption operated by PEMEX. Because biodiesel is similar to diesel fuel, it could be assumed that would have no problems in using the existing infrastructure. This is not recommended at all, since its composition and characteristics differ and can cause severe problems of corrosion and degradation of materials.

Therefore, it is important to provide an overview and analysis of the challenges and the materials proposed for the biodiesel supply, supported by an exhaustive review of the state of the art for an industry that shows its first developments in Mexico.

Constancia de revisor para el congreso AMIDIQ 2014

AMIDIQ

ACADEMIA MEXICANA DE INVESTIGACION Y DOCENCIA EN INGENIERIA QUIMICA, A.C.

Guanajuato, Gto. 30 de Abril de 2014

CONSEJO DIRECTIVO 2013-2015

Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández
PRESIDENTE
gsegovia@ugfo.mx

Dr. Alfonso Mauricio Salas Cruz
VICE PRESIDENTE
asalas@correo.cua.uam.mx

Dra. María del Rosario Enriquez Rosado
SECRETARIO
r.enriquez24@gmail.com

Dr. Miguel Ángel Morales Cabrera
TESORERO
migmorales@uv.mx

Dra. Nelly Ramírez Corona
VOCAL DE DOCENCIA
nelly.ramirez@udlap.mx

Dr. Jorge R. Robledo Ortiz
VOCAL DE INVESTIGACIÓN
jorge.robledo@suoi.udg.mx

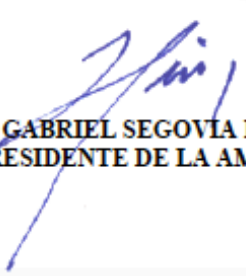
ESTIMADO (A): JOSÉ RAMÓN AYALA BAUTISTA

PRESENTE

A nombre de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ, AC), le extendemos la presente CONSTANCIA de participación en el Comité Revisor de las contribuciones enviadas para ser presentadas en el XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ 2014, a celebrarse en Puerto Vallarta, Jalisco del 6 al 9 de Mayo del presente año. Su participación fue muy valiosa para incrementar los estándares de calidad que el Comité Técnico de la AMIDIQ ha establecido.

Esperamos contar de nuevo con su entusiasmo, experiencia y calidad profesional para nuestros próximos eventos.

ATENTAMENTE


DR. JUAN GABRIEL SEGOVIA HERNÁNDEZ
PRESIDENTE DE LA AMIDIQ

Cálculo energético en la extracción de aceite esencial de eucalipto

CERTIFICADO

Registro Público del Derecho de Autor

Para los efectos de los artículos 13, 162, 163 fracción I, 164 fracción I, 168, 169, 209 fracción III y demás relativos de la Ley Federal del Derecho de Autor, se hace constar que la **OBRA** cuyas especificaciones aparecen a continuación, ha quedado inscrita en el Registro Público del Derecho de Autor, con los siguientes datos:

AUTORES: AYALA BAUTISTA JOSE RAMON
CORONADO ORTEGA MARCOS A.
GARCIA GONZALEZ CONRADO
LEON VALDEZ JOSE ANGEL
MONTERO ALPIREZ GISELA
PEREZ PELAYO LAURA JANET
SAGASTE BERNAL CARLOS ALFONSO

TITULO: CALCULO ENERGETICO EN LA EXTRACCION DE ACEITE ESENCIAL DE EUCALIPTO

RAMA: COMPILACION DE DATOS (BASE DE DATOS)

TITULARES: AYALA BAUTISTA JOSE RAMON
CORONADO ORTEGA MARCOS A.
GARCIA GONZALEZ CONRADO
LEON VALDEZ JOSE ANGEL
MONTERO ALPIREZ GISELA
PEREZ PELAYO LAURA JANET
SAGASTE BERNAL CARLOS ALFONSO

Con fundamento en lo establecido por el artículo 14 fracciones I, II y III de la Ley Federal del Derecho de Autor, el presente certificado no ampara: las ideas en sí mismas, las fórmulas, soluciones, conceptos, métodos, sistemas, principios, descubrimientos, procesos e invenciones de cualquier tipo; el aprovechamiento industrial o comercial de las ideas contenidas en las obras; los esquemas, planes o reglas para realizar actos mentales, juegos o negocios.

Con fundamento en el artículo 13 último párrafo de la Ley Federal del Derecho de Autor, las obras que por analogía puedan considerarse obras literarias o artísticas se incluirán en la rama que les sea más afín a su naturaleza.

Con fundamento en el artículo 237 de la Ley Federal del Derecho de Autor, los afectados por los actos y resoluciones emitidos por el Instituto que pongan fin a un procedimiento administrativo, a una instancia o resuelvan un expediente, podrán interponer recurso de revisión en los términos de la Ley Federal del Procedimiento Administrativo.

Con fundamento en el artículo 9 fracción I del Reglamento Interior del Instituto Nacional del Derecho de Autor, corresponde al Director del Registro del Derecho de Autor expedir los certificados de registro de las obras que establece la Ley y su Reglamento, así como determinar la rama en que deberán registrarse las obras que por su analogía puedan considerarse literarias o artísticas.

Con fundamento en lo establecido por el artículo 107 del Reglamento de la Ley Federal del Derecho de Autor, las bases de datos o de otros materiales legibles por medio de máquinas o en otra forma, que por razones de selección y disposición de su contenido constituyan creaciones intelectuales, quedarán protegidas como compilaciones. Dicha protección no se extenderá a los datos y materiales en sí mismos.

03-2015-101510163600-01 Página 1 de 2





SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA





INDAUTOR
Instituto Nacional del Derecho de Autor

Cotton stalks for power generation

CERTIFICADO	
Registro Público del Derecho de Autor	
Para los efectos de los artículos 13, 162, 163 fracción I, 164 fracción I, 168, 169, 209 fracción III y demás relativos de la Ley Federal del Derecho de Autor, se hace constar que la OBRA cuyas especificaciones aparecen a continuación, ha quedado inscrita en el Registro Público del Derecho de Autor, con los siguientes datos:	
AUTORES:	AYALA BAUTISTA JOSE RAMON CORONADO ORTEGA MARCOS ALBERTO GARCIA GONZALEZ CONRADO LEON VALDEZ JOSE ANGEL MONTERO ALPIREZ GISELA PEREZ PELAYO LAURA JANET SAGASTE BERNAL CARLOS ALFONSO VAZQUEZ ESPINOZA ANA MARIA
TITULO:	COTTON STALKS FOR POWER GENERATION
RAMA:	COMPILACION DE DATOS (BASE DE DATOS)
TITULARES:	AYALA BAUTISTA JOSE RAMON CORONADO ORTEGA MARCOS ALBERTO GARCIA GONZALEZ CONRADO LEON VALDEZ JOSE ANGEL MONTERO ALPIREZ GISELA PEREZ PELAYO LAURA JANET SAGASTE BERNAL CARLOS ALFONSO VAZQUEZ ESPINOZA ANA MARIA
Con fundamento en lo establecido por el artículo 107 del Reglamento de la Ley Federal del Derecho de Autor, las bases de datos o de otros materiales legibles por medio de máquinas o en otra forma, que por razones de selección y disposición de su contenido constituyan creaciones intelectuales, quedarán protegidas como compilaciones. Dicha protección no se extenderá a los datos y materiales en sí mismos.	
Con fundamento en lo establecido por el artículo 14 fracciones I, II y III de la Ley Federal del Derecho de Autor, el presente certificado no ampara: las ideas en sí mismas, las fórmulas, soluciones, conceptos, métodos, sistemas, principios, descubrimientos, procesos e invenciones de cualquier tipo; el aprovechamiento industrial o comercial de las ideas contenidas en las obras; los esquemas, planes o reglas para realizar actos mentales, juegos o negocios.	
Con fundamento en el artículo 13 último párrafo de la Ley Federal del Derecho de Autor, las obras que por analogía puedan considerarse obras literarias o artísticas se incluirán en la rama que les sea más afín a su naturaleza.	
Con fundamento en el artículo 237 de la Ley Federal del Derecho de Autor, los afectados por los actos y resoluciones emitidos por el Instituto que pongan fin a un procedimiento administrativo, a una instancia o resuelvan un expediente, podrán interponer recurso de revisión en los términos de la Ley Federal del Procedimiento Administrativo.	
Con fundamento en el artículo 9 fracción I del Reglamento Interior del Instituto Nacional del Derecho de Autor, corresponde al Director del Registro del Derecho de Autor expedir los certificados de registro de las obras que establece la Ley y su Reglamento, así como determinar la rama en que deberán registrarse las obras que por su analogía puedan considerarse literarias o artísticas.	
03-2015-100110270000-01	Página 1 de 2
 SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA	 INDAUTOR Instituto Nacional del Derecho de Autor

Power generation estimation from wheat straw in Mexico

CERTIFICADO

Registro Público del Derecho de Autor

Para los efectos de los artículos 13, 162, 163 fracción I, 164 fracción I, 168, 169, 209 fracción III y demás relativos de la Ley Federal del Derecho de Autor, se hace constar que la **OBRA** cuyas especificaciones aparecen a continuación, ha quedado inscrita en el Registro Público del Derecho de Autor, con los siguientes datos:

AUTORES: AYALA BAUTISTA JOSE RAMON
CORONADO ORTEGA MARCOS A.
FLORES ZAMORA MARCO ANTONIO
GARCIA GONZALEZ CONRADO
LEON VALDEZ JOSE ANGEL
MONTERO ALPIREZ GISELA
PEREZ PELAYO LAURA JANET
SAGASTE BERNAL CARLOS ALFONSO
VAZQUEZ ESPINOZA ANA MARIA

TITULO: POWER GENERATION ESTIMATION FROM WHEAT STRAW IN MEXICO

RAMA: COMPILACION DE DATOS (BASE DE DATOS)

TITULARES: AYALA BAUTISTA JOSE RAMON
CORONADO ORTEGA MARCOS A.
FLORES ZAMORA MARCO ANTONIO
GARCIA GONZALEZ CONRADO
LEON VALDEZ JOSE ANGEL
MONTERO ALPIREZ GISELA
PEREZ PELAYO LAURA JANET
SAGASTE BERNAL CARLOS ALFONSO
VAZQUEZ ESPINOZA ANA MARIA

Con fundamento en lo establecido por el artículo 14 fracciones I, II y III de la Ley Federal del Derecho de Autor, el presente certificado no ampara las ideas en sí mismas, las fórmulas, soluciones, conceptos, métodos, sistemas, principios, descubrimientos, procesos e invenciones de cualquier tipo; el aprovechamiento industrial o comercial de las ideas contenidas en las obras; los esquemas, planes o reglas para realizar actos mentales, juegos o negocios.

Con fundamento en el artículo 13 último párrafo de la Ley Federal del Derecho de Autor, las obras que por analogía puedan considerarse obras literarias o artísticas se incluirán en la rama que les sea más afín a su naturaleza.

Con fundamento en el artículo 237 de la Ley Federal del Derecho de Autor, los afectados por los actos y resoluciones emitidos por el Instituto que pongan fin a un procedimiento administrativo, a una instancia o resuelvan un expediente, podrán interponer recurso de revisión en los términos de la Ley Federal del Procedimiento Administrativo.

Con fundamento en el artículo 9 fracción I del Reglamento Interior del Instituto Nacional del Derecho de Autor, corresponde al Director del Registro del Derecho de Autor expedir los certificados de registro de las obras que establece la Ley y su Reglamento, así como determinar la rama en que deberán registrarse las obras que por su analogía puedan considerarse literarias o artísticas.

Con fundamento en lo establecido por el artículo 107 del Reglamento de la Ley Federal del Derecho de Autor, las bases de datos o de otros materiales legibles por medio de máquinas o en otra forma, que por razones de selección y disposición de su contenido constituyan creaciones intelectuales, quedarán protegidas como compilaciones. Dicha protección no se extenderá a los datos y materiales en sí mismos.

03-2015-100110292200-01

Página 1 de 2



Simulación de un sistema de almacenamiento de energía termosolar para un proceso de producción de biodiesel

CERTIFICADO

Registro Público del Derecho de Autor

Para los efectos de los artículos 13, 162, 163 fracción I, 164 fracción I, 168, 169, 209 fracción III y demás relativos de la Ley Federal del Derecho de Autor, se hace constar que la **OBRA** cuyas especificaciones aparecen a continuación, ha quedado inscrita en el Registro Público del Derecho de Autor, con los siguientes datos:

AUTORES: AYALA BAUTISTA JOSE RAMON
CORONADO ORTEGA MARCOS A.
GARCIA GONZALEZ CONRADO
LEON VALDEZ JOSE ANGEL
MONTERO ALPIREZ GISELA
PEREZ PELAYO LAURA JANET
SAGASTE BERNAL CARLOS ALFONSO

TITULO: SIMULACION DE UN SISTEMA DE ALMACENAMIENTO DE ENERGIA
TERMOSOLAR PARA UN PROCESO DE PRODUCCION DE BIODIESEL

RAMA: COMPILACION DE DATOS (BASE DE DATOS)

TITULARES: AYALA BAUTISTA JOSE RAMON
CORONADO ORTEGA MARCOS A.
GARCIA GONZALEZ CONRADO
LEON VALDEZ JOSE ANGEL
MONTERO ALPIREZ GISELA
PEREZ PELAYO LAURA JANET
SAGASTE BERNAL CARLOS ALFONSO

Con fundamento en lo establecido por el artículo 107 del Reglamento de la Ley Federal del Derecho de Autor, las bases de datos o de otros materiales legibles por medio de máquinas o en otra forma, que por razones de selección y disposición de su contenido constituyan creaciones intelectuales, quedarán protegidas como compilaciones. Dicha protección no se extenderá a los datos y materiales en sí mismos.

Con fundamento en el artículo 13 último párrafo de la Ley Federal del Derecho de Autor, las obras que por analogía puedan considerarse obras literarias o artísticas se incluirán en la rama que les sea más afín a su naturaleza.

Con fundamento en el artículo 237 de la Ley Federal del Derecho de Autor, los afectados por los actos y resoluciones emitidos por el Instituto que pongan fin a un procedimiento administrativo, a una instancia o resuelvan un expediente, podrán interponer recurso de revisión en los términos de la Ley Federal del Procedimiento Administrativo.

Con fundamento en el artículo 9 fracción I del Reglamento Interior del Instituto Nacional del Derecho de Autor, corresponde al Director del Registro del Derecho de Autor expedir los certificados de registro de las obras que establece la Ley y su Reglamento, así como determinar la rama en que deberán registrarse las obras que por su analogía puedan considerarse literarias o artísticas.

Con fundamento en lo establecido por el artículo 14 fracciones I, II y III de la Ley Federal del Derecho de Autor, el presente certificado no ampara: las ideas en sí mismas, las fórmulas, soluciones, conceptos, métodos, sistemas, principios, descubrimientos, procesos e invenciones de cualquier tipo; el aprovechamiento industrial o comercial de las ideas contenidas en las obras; los esquemas, planes o reglas para realizar actos mentales, juegos o negocios.

03-2015-101510175400-01 Página 1 de 2

Aspectos involucrados en la elaboración de una planeación energética

CERTIFICADO

Registro Público del Derecho de Autor

Para los efectos de los artículos 13, 162, 163 fracción I, 164 fracción I, 168, 169, 209 fracción III y demás relativos de la Ley Federal del Derecho de Autor, se hace constar que la **OBRA** cuyas especificaciones aparecen a continuación, ha quedado inscrita en el Registro Público del Derecho de Autor, con los siguientes datos:

AUTORES: AYALA BAUTISTA JOSE RAMON
CORONADO ORTEGA MARCOS A.
GARCIA GONZALEZ CONRADO
LEON VALDEZ JOSE ANGEL
MONTERO ALPIREZ GISELA
PEREZ PELAYO LAURA JANET
SAGASTE BERNAL CARLOS ALFONSO

TITULO: ASPECTOS INVOLUCRADOS EN LA ELABORACION DE UNA PLANEACION ENERGETICA

RAMA: COMPILACION DE DATOS (BASE DE DATOS)

TITULARES: AYALA BAUTISTA JOSE RAMON
CORONADO ORTEGA MARCOS A.
GARCIA GONZALEZ CONRADO
LEON VALDEZ JOSE ANGEL
MONTERO ALPIREZ GISELA
PEREZ PELAYO LAURA JANET
SAGASTE BERNAL CARLOS ALFONSO

Con fundamento en lo establecido por el artículo 14 fracción I de la Ley Federal del Derecho de Autor, el presente certificado no ampara: las ideas en sí mismas, las fórmulas, soluciones, conceptos, métodos, sistemas, principios, descubrimientos, procesos e invenciones de cualquier tipo.

Con fundamento en lo establecido por el artículo 107 de la Ley Federal del Derecho de Autor, las bases de datos o de otros materiales legibles por medio de máquinas o en otra forma, que por razones de selección y disposición de su contenido constituyan creaciones intelectuales, quedarán protegidas como compilaciones. Dicha protección no se extenderá a los datos y materiales en sí mismos.

Con fundamento en el artículo 13 último párrafo de la Ley Federal del Derecho de Autor, las obras que por analogía puedan considerarse obras literarias o artísticas se incluirán en la rama que les sea más afín a su naturaleza.

Con fundamento en el artículo 237 de la Ley Federal del Derecho de Autor, los afectados por los actos y resoluciones emitidos por el Instituto que pongan fin a un procedimiento administrativo, a una instancia o resuelvan un expediente, podrán interponer recurso de revisión en los términos de la Ley Federal del Procedimiento Administrativo.

Con fundamento en el artículo 9 fracción I del Reglamento Interior del Instituto Nacional del Derecho de Autor, corresponde al Director del Registro del Derecho de Autor expedir los certificados de registro de las obras que establece la Ley y su Reglamento, así como determinar la rama en que deberán registrarse las obras que por su analogía puedan considerarse literarias o artísticas.

03-2015-102112522000-01 Página 1 de 2



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA





INDAUTOR
Instituto Nacional del Derecho de Autor

Power generation from wheat straw in Mexico



WESSEX INSTITUTE OF TECHNOLOGY

Ashurst Lodge, Ashurst, Southampton, SO40 7AA, UK

Tel: 44 (0) 238 029 5225 Fax: 44 (0) 238 029 2853 EMail: wit@wessex.ac.uk Web: www.wessex.ac.uk

Director: Professor C.A. Brebbia

6th International Conference on **ENERGY & SUSTAINABILITY 2015**

2 – 4 September 2015

I confirm that Dr. Conrado Garcia Gonzalez
has attended and presented "Power generation estimation from wheat straw in Mexico" by
C. García, G. Montero, M. Coronado, R. Torres, A. M. Vázquez, J. R. Ayala, J. A. León, C. A.
Sagaste in the above conference,
in Medellin, Colombia

Rachel Van Loock
Conference Coordinator
September 2015



Cotton stalks for power generation in Baja California Mexico by SWOT analysis methodology



WESSEX INSTITUTE OF TECHNOLOGY

Ashurst Lodge, Ashurst, Southampton, SO40 7AA, UK
Tel: 44 (0) 238 029 3223 Fax: 44 (0) 238 029 2853 Email: wit@wessex.ac.uk Web: www.wessex.ac.uk

Director: Professor C.A. Brebbia

6th International Conference on
ENERGY & SUSTAINABILITY 2015

2 – 4 September 2015

I confirm that Dr. Marcos A. Coronado Ortega
has attended and presented "Cotton stalks for power generation in Baja California, Mexico
by SWOT analysis methodology" by M. Coronado, G. Montero, C. García, R. Torres, A.
Vázquez, R. Ayala, J. León, L. Pérez, E. Romero in the above conference,
in Medellin, Colombia

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Rachel Van Loock'.

Rachel Van Loock
Conference Coordinator
September 2015



Aprovechamiento de los residuos de cáscara de naranja para la obtención de azúcares

Memorias del XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ
3 al 6 de Mayo de 2016, Puerto Vallarta, Jalisco, México

APROVECHAMIENTO DE LOS RESIDUOS DE CÁSCARA DE NARANJA PARA LA OBTENCIÓN DE AZÚCARES

José R. Ayala^{a,b}, Gisela Montero^a, Héctor E. Campbell^a, Carlos A. Sagaste^{a,b}, José A. León^{a,b}, Marcos A. Coronado^{a,b},
Conrado García^a, Ricardo Torres Ramos^a.

^a Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y calle de la Normal s/n Colonia Insurgente Este, Mexicali, Baja California, CP. 21280, MÉXICO ramon.ayala@uabc.edu.mx

^b Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y calle de la Normal s/n Colonia Insurgentes Este, Mexicali, Baja California, CP. 21280, MÉXICO

Resumen

La industria alimenticia es una de las más importantes a nivel internacional, donde los productos generados son para el consumo humano. Este tipo de actividades en todos sus niveles generan residuos, los cuales se busca sean aprovechados, reutilizados o revalorizados. Una parte de la industria alimenticia son las materias primas tales como las frutas, donde un grupo importante está conformado por los cítricos. El procesamiento de estos puede generar residuos de hasta un 15% w/w con respecto a la entrada al proceso, por lo que su aprovechamiento resulta importante. Una alternativa es revalorizar y utilizar los residuos de cáscara de naranja para obtener productos de valor agregado, como lo son azúcares que pueden ser utilizados en la producción de bioetanol. Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo fue la obtención de azúcares de residuos de cáscara de naranja, mediante la hidrólisis con ácido diluido, utilizando H₂SO₄ en concentraciones de 0.5% - 1.5% w/w. Las concentraciones de azúcares fueron cuantificadas por medio de espectroscopia ultravioleta-visible (UV/Vis), alcanzando una concentración de glucosa de hasta 18.9 g/L. La morfología de la cáscara de naranja antes de la hidrólisis se analizó a través microscopía electrónica de barrido. Por último, se proponen condiciones de hidrólisis para aumentar la obtención de azúcares de los residuos trabajados.

Introducción

Más del 50% de la producción mundial de naranja se genera en el continente Americano [1], donde México tiene una importante contribución que representó tan sólo en 2013, el 6.17%. Además, contribuyó con el 5.03% de la producción mundial de toronja y el 14.03% de la producción mundial de limón, ambas en 2013. Por su contenido lignocelulósico [2], el residuo de cáscara de naranja puede tratarse para la obtención de azúcares, a partir de los cuales, por procesos fermentativos, se puede producir bioetanol, reactivo de alta importancia en distintas industrias. La hidrólisis que se trabaja en componentes biomásicos incluyen: hidrólisis ácida diluida, ácida concentrada, enzimática, por mencionar algunas. La hidrólisis con ácido diluido ha probado ser un método con buenos resultados y relativamente económico comparado con una del tipo enzimático. Aplicada a los materiales de la cáscara de naranja, se pueden obtener azúcares sencillas como la glucosa de los polímeros hemicelulósicos que constituyen la cáscara de naranja. En general, la composición de la cáscara de naranja es: 16.90% de azúcar, 3.75% almidón, 9.21% celulosa, 10.50% hemicelulosa, 0.85% lignina, 42.50% pectinas, 3.50% cenizas, 6.50% de proteína y 4.80% de aceite esencial [3].

Sin embargo, antes de iniciar una fermentación de la cáscara de naranja, es necesario remover ciertos compuestos que actúan como inhibidores de la actividad microbiológica. Dentro de la cáscara de naranja se encuentran terpenos, que en conjunto, conforman el aceite esencial. El componente más representativo del aceite esencial de cáscara de naranja es el limoneno, que puede ser removido por

Aprovechamiento de energía solar para la producción de biodiesel en condiciones supercríticas

Memorias del XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ
3 al 6 de Mayo de 2016, Puerto Vallarta, Jalisco, México

APROVECHAMIENTO DE ENERGÍA SOLAR PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS

José Angel León Valdez^{a,b}, Gisela Montero Alpírez^a, Marcos Alberto Coronado Ortega^{a,b}, Conrado García González^{a,b}, José Ramón Ayala Bautista^{a,b}, Carlos Alfonso Sagaste Bernal^{a,b}.

^aInstituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y Calle de la Normal S/N, Col. Insurgentes Este, Mexicali, Baja California, 21280, MEXICO.

^bFacultad de Ingeniería, campus Mexicali, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y Calle de la Normal S/N, Col. Insurgentes Este, Mexicali, Baja California, 21280, MEXICO. jleon10@uabc.edu.mx

Resumen

En los últimos años han aumentado las investigaciones en métodos no catalíticos para la producción de biodiesel, principalmente los procesos en condiciones supercríticas ya que ofrecen la ventaja del procesamiento de aceites vegetales residuales (AVRs) y donde la ausencia de catalizador simplifica los procesos de purificación del biodiesel. El alto consumo de alcohol y energía, para mantener las condiciones adecuadas de presión y temperatura, han convertido al proceso en condiciones supercríticas en un método poco viable. Sin embargo, las etapas de purificación del biodiesel y recuperación de metanol son más simples, permitiendo disminuir el consumo total de energía aproximadamente en un 25% en comparación con métodos por vía alcalina. Es por ello que en el presente trabajo se estudió el proceso de producción de biodiesel bajo condiciones supercríticas con AVRs como materia prima a través de ASPEN PLUS[®]. Asimismo, se desarrolló un arreglo de colectores solares por medio del simulador TRNSYS[®], para suministrar energía al proceso. El sistema planteado permite abastecer, a partir de energía solar, el 68.9% de la energía anual requerida por el proceso, reduciendo de esta manera la quema de combustibles fósiles. La integración e implementación de diversas tecnologías limpias es de vital importancia en el desarrollo de los biocombustibles.

Introducción

El biodiesel es un biocombustible que presenta una alternativa sustentable al uso combustibles fósiles para satisfacer las necesidades de transporte de la humanidad, debido que puede ser producido a partir de recursos renovables y que su implementación en motores diesel no requiere de grandes modificaciones. Sin embargo, los costos de producción y el consumo de energía del biocombustible han sido los principales obstáculos en su industrialización y comercialización. Esto ha desembocado en la investigación de diversas materias primas, medios de reacción y diseños en los procesos de producción de biodiesel, buscando aumentar los rendimientos y hacer más eficiente el consumo de energía. Todo ello contribuye al logro de costos de producción competitivos y elevar la inclusión del biodiesel en el mercado. En los estudios realizados se ha encontrado que es clave la selección del medio de reacción y la implementación de nuevas tecnologías en la etapa de purificación del biocombustible.

Los aceites vegetales residuales (AVRs) son considerados como la fuente más prometedora para la producción de biodiesel a pesar de algunas desventajas, como su alto contenido de ácidos grasos libres (AGL), los cuales requieren de pretratamiento para ser utilizados en la producción de biodiesel por vía alcalina [1]. Uno de los métodos de interés especial para la producción de biodiesel, es el proceso en condiciones supercríticas o cercanas al punto crítico, ya que facilita el procesamiento de los AVRs y donde la ausencia de catalizador simplifica los procesos de purificación del biodiesel. El proceso supercrítico más común consiste en la transesterificación de triglicéridos contenidos en aceites vegetales

Actividad antimicrobiana de extractos de plantas nativas del Valle de Mexicali, México

Memorias del XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ
3 al 6 de Mayo de 2016, Puerto Vallarta, Jalisco, México

ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA DE EXTRACTOS DE PLANTAS NATIVAS DEL VALLE DE MEXICALI, MÉXICO

Carlos Alfonso Sagaste Bernal ^a, Gisela Montero Alpírez ^a, Velizar Gochev ^b, Marcos Alberto Coronado Ortega ^a, Conrado García González ^a, José Ángel León Valdez ^a, José Ramón Ayala Bautista ^a, Ricardo Torres Ramos ^a.

^a Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y Calle de la Normal s/n, Mexicali, Baja California, CP 21280, MÉXICO. gmontero@uabc.edu.mx

^b Department of Biochemistry and Microbiology, University of Plovdiv "Paisii Hilendarski", Tsar Asen Street 24, Plovdiv, Plovdiv, CP 4000, BULGARIA.

Resumen

En este trabajo se presentan y analizan los resultados de la evaluación de inhibición del crecimiento microbiológico a las que fueron sometidos extractos de dos plantas nativas del Valle de Mexicali, México, contra cepas de interés biomédico. Mediante una maceración en frío se obtuvieron extractos metanólicos y etanólicos de cachanilla (*Pluchea sericea*) y un extracto metanólico de gobernadora (*Larrea tridentata*). La actividad inhibitoria fue evaluada contra tres cepas: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Candida albicans*. Las pruebas se efectuaron mediante el método de difusión de disco. Todos los extractos presentaron una apariencia resinosa, densa y poco fluida, con el olor característico de los vegetales de los que fueron extraídos. Para los ensayos microbiológicos los extractos fueron diluidos en dimetilsulfóxido (DMSO), solvente que fue utilizado como blanco positivo. Los platos de Petri inoculados con las cepas y adicionados en los extractos fueron incubados durante 48 h a 37°C. El extracto de gobernadora presentó una fuerte actividad inhibitoria contra *C. albicans* y *S. aureus*, mientras que los extractos de cachanilla fueron menos efectivos. Ningún extracto tuvo actividad inhibitoria en el crecimiento de *E. coli*.

Introducción

El Valle de Mexicali, Baja California, presenta flora característica de zonas áridas. De acuerdo con las clasificaciones florísticas, las especies vegetales están relacionadas íntimamente con el desierto de Sonora [1]. Fuera del norte del Valle, modificado por acción del hombre, principalmente por la agricultura, la flora nativa del Valle de Mexicali es de acuerdo con su condición desértica: arbustos xerófilos y siempre verdes, perennifolios con una casi total inexistencia de especies leñosas. Entre las especies características de la región, sobresalen por su abundancia *Larrea tridentata* y *Pluchea sericea*, conocidas como gobernadora y cachanilla, respectivamente. Ambas son arbustos de talla mediana y gran resistencia a la desecación.

La gobernadora es un arbusto perenne, siempre verde y de amplia distribución que sobrevive en los ambientes más hostiles debido a su notable capacidad de absorber humedad. Sus tallos son leñosos y sus hojas pequeñas y gomosas, rematadas por pequeñas flores amarillas. Otras de sus características notables son su olor penetrante y su gran resistencia a las plagas e infecciones, además de casi estar libre de depredadores. Esta especie gobernadora estuvo presente en la medicina tradicional indígena del sur de Estados Unidos y norte de México desde tiempos remotos. [2].

La cachanilla es un arbusto de color gris plateado, con tallos no-leñosos, hojas perennes y floración color morado. Aunque es una especie bien adaptada a la vida de zonas áridas, es más común verla crecer en la cercanía de cuerpos de agua. Tal es su importancia histórica en la región, que el gentilicio informal para los mexicalenses es *cachanilla*, ya que sirvió para la construcción de chozas de los primeros

Actividad antimicrobiana de extractos de plantas nativas del Valle de Mexicali, México

Memorias del XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ
3 al 6 de Mayo de 2016, Puerto Vallarta, Jalisco, México

ESTUDIOS FÍSICOQUÍMICOS Y APLICACIONES ENERGÉTICAS DE LIGNINA AGRÍCOLA RESIDUAL

Ricardo Torres ^a, Gisela Montero ^a, Margarita Stoytcheva ^a, Mary Beleño ^a, Ramón Ayala ^a, Carlos Sagaste ^a, Ángel León ^a

^aInstituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y Calle de la Normal S/N, Col. Insurgentes Este, Mexicali, Baja California, CP 21280, México.
ricardo_torres89@hotmail.com

Resumen

La lignina es uno de los componentes de mayor abundancia en la biomasa vegetal y se genera como subproducto durante la producción de bioetanol lignocelulósico. Sin embargo, presenta importantes propiedades energéticas que pueden ser aprovechadas en la producción de energía térmica y/o eléctrica. En el estado de Baja California se disponen de grandes cantidades de lignina, procedentes de la paja de trigo residual generada por la intensa actividad agrícola desarrollada en el Valle de Mexicali. En 2014, se cultivaron 81,924 ha de trigo lo cual dio origen a la generación de 491,544 t de paja. En esta investigación se aisló y cuantificó el contenido de lignina Klason en paja de trigo del género *Triticum aestivum* L, cultivada en el Valle de Mexicali, mediante la metodología propuesta en la norma ASTM D1106. Con el fin de estudiar las propiedades fisicoquímicas de la lignina, se determinó el poder calorífico superior según la norma ASTM E711; el contenido ceniza, material volátil y carbono fijo, de acuerdo con el análisis próximo de la ASTM E 870. Finalmente, se estimó el potencial energético de la lignina como biocombustible de la región. Los resultados experimentales muestran que la paja de trigo presenta entre sus componentes estructurales 20.81% de lignina. Esta lignina tiene un poder calorífico igual a 22.91 MJ/kg, por lo tanto, al final del ciclo agrícola 2014 se disponían de 1,583 TJ de energía. Este potencial es equivalente a la cantidad de energía que se obtendría de 48,567 t de carbón antracita o de 63,332 t de carbón lignito. El análisis próximo reveló que la lignina contiene: 69.15% de materia volátil, 27.54% de carbono fijo y 2.29% de ceniza.

Palabras clave: biomasa lignocelulósica, lignina residual, poder calorífico, potencial energético.

Introducción

La lignina es uno de los componentes mayoritarios que conforman la pared celular de las plantas. Es un polímero aromático de estructura tridimensional compleja, ramificada y amorfa. Está formada principalmente por tres unidades de fenilpropano: siringil-propano (3,5-dimetoxi-4-hidroxifenilpropano), guaiaquil-propano (4-hidroxi-3-metoxifenilpropano) y 4-hidroxifenilpropano, resultantes de la polimerización enzimática de los alcoholes sinapílico, coniferílico, y p-cumárico, respectivamente [1]. Las unidades monoméricas que conforman la lignina se encuentran unidas generalmente por enlaces carbonocarbono y enlaces tipo éter, en proporciones que varían entre especies vegetales. La lignina tiene como función principal mantener unidas las fibras celulósicas, proteger a la celulosa de ataques microbianos y proporcionar resistencia e impermeabilidad al material vegetal [2].

Debido a las funciones que desempeña la lignina, su presencia en el material lignocelulósico puede afectar el proceso de transformación de la biomasa en azúcares fermentables de dos maneras: puede absorber de forma irreversible las enzimas hidrolíticas mediante el bloqueo de su acción sobre la celulosa, y debido a

SIMULACIÓN DE UN PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS

José Angel León Valdez^{a,b}, Jesús Cerezo Román^a, José Ramón Ayala Bautista^{a,b}, Carlos Alfonso Sagaste Bernal^b.

^aInstituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y Calle de la Normal S/N, Col. Insurgentes Este, Mexicali, Baja California, 21280, MEXICO.

^bFacultad de Ingeniería, campus Mexicali, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y Calle de la Normal S/N, Col. Insurgentes Este, Mexicali, Baja California, 21280, MEXICO. jleon10@uabc.edu.mx

Resumen

El biodiésel es uno de los combustibles renovables de mayor interés en años recientes, debido a que puede producirse a partir de aceites vegetales y grasas animales. Sin embargo, los altos costos en la producción, principalmente por los precios en las materias primas, han dificultado su expansión en países como México. Los aceites vegetales residuales (AVR) se han convertido en una de las materias primas más viables para la producción de biodiesel, aún cuando el alto nivel de ácidos grasos libres (AGL) en estos, son un obstáculo para las vías de producción convencionales. La aplicación de procesos en condiciones supercríticas ofrece una gran ventaja, al poder utilizar AVR sin la necesidad de catalizadores. Por lo que en el presente trabajo se estudió el impacto del nivel de AGL sobre el consumo de energía y de metanol, para un proceso de producción de biodiesel en condiciones supercríticas a partir de aceite de canola residual. Los resultados mostraron que si bien el consumo de energía aumenta con el nivel de AGL en el aceite, el aumento en la energía total requerida por el proceso solo se incrementa un 6.8% cuando el porcentaje en peso de AGL aumenta del 1% al 80%. Los costos de producción de biodiesel para los procesos en condiciones supercríticas puede ser beneficiados con el uso de AVR, para lo cual se requiere del avance en la investigación y análisis de este tipo de procesos.

Introducción

La creciente demanda de energía de la humanidad, principalmente producida por combustibles fósiles, ha generado grandes consecuencias ambientales en el mundo. En varios países se han implementado programas de mezclado de biocombustibles para reducir la dependencia de combustibles fósiles y obtener beneficios ambientales, incluyendo la mitigación del cambio climático. Uno de los combustibles renovables más prometedores como alternativa al diesel es el biodiesel, al ser una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas de animales. El potencial competitivo del biodiesel está limitado por el precio de los aceites vegetales, que influye fuertemente en el precio final del biocombustible. Al utilizar AVR para la elaboración del biodiesel se puede reducir el costo de producción de un 60% a un 90% [1].

Los AVR son considerados como la fuente más prometedora para la producción de biodiésel a pesar de algunas desventajas, como su alto contenido de ácidos grasos libres (AGL), lo cual requiere pretratamiento para la producción de biodiesel por la vía alcalina. Recientemente han aumentado las investigaciones en métodos no catalíticos para la producción de biodiesel, principalmente los procesos en condiciones supercríticas, donde la ausencia de catalizador simplifica los procesos de purificación del biodiesel [2]. El alto consumo de alcohol y energía, para mantener las condiciones adecuadas de presión y temperatura, han convertido al proceso en condiciones supercríticas en un método poco viable. Sin embargo, las etapas de purificación del biodiesel y recuperación de metanol son más simples,

Evaluación de la actividad inhibitoria del aceite esencial de naranja contra *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Candida albicans*

Memorias del XXXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ
5 al 8 de Mayo de 2015, Cancún, Quintana Roo, México

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD INHIBITORIA DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA CONTRA *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Candida albicans*

Carlos Alfonso Sagaste Bernal^a, Gisele Montero Alprez^a, Velizar Gochev^b, José Ramon Ayala Bautista^a, José Ángel León Valdés^a, Conrado García González^c, Ana María Vázquez Espinoza^d

^a Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blv. Benito Juárez y Calle de la Normal s/n, Mexicali, Baja California, CP 21280, MÉXICO. Carlos.sagaste@uabc.edu.mx

^b Department of Biochemistry and Microbiology, University of Plovdiv "Paisii Hilendarski", Tsar Asen Street 24, Plovdiv, Plovdiv, CP 4000, BULGARIA.

^c Academia de Ingeniería química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Mexicali, Av. Tecnológico S/N, Colonia Elías Calles, Mexicali, Baja California, CP. 21396, MÉXICO

^d Escuela de Ingeniería y negocios, Universidad Autónoma de Baja California, Carretera estatal 3, Colonia Gutiérrez, Guadalupe Victoria, Baja California, CP. 21720, MÉXICO

Resumen

Se presentan los resultados de pruebas de inhibición del crecimiento microbiológico, a las que fueron sometidos dos aceites esenciales de naranja valencia (*Citrus sinensis*) cultivados en Caborca, Sonora, México, y en Redlands, California, EE.UU. Ambos aceites fueron extraídos por el método de hidrodestilación a las mismas condiciones de operación. El aceite de naranja mexicana presentó un rendimiento en la extracción casi dos veces mayor en volumen con respecto al aceite de naranja estadounidense. La actividad inhibitoria fue evaluada contra tres cepas, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Candida albicans*. Para estas pruebas fue empleado el método de difusión de disco. Mientras que el aceite de naranja mexicana presentó actividad apreciable contra las tres cepas, el aceite estadounidense no fue capaz de inhibir el crecimiento de la cepa *E. coli*. Ambos aceites presentaron un diámetro de inhibición similar contra *S. aureus*, sin embargo contra la *C. albicans* la zona de inhibición fue casi 50% mayor usando el aceite mexicano.

Palabras clave: aceite esencial, limoneno, difusión de disco, hidrodestilación.

Introducción

Los aceites esenciales son mezclas de compuestos de composición variada, extraído principalmente de vegetales. Aunque son llamados aceites, este nombre responde más a su naturaleza física (oleosos, más ligeros que el agua, inflamables, etc.) que a ser propiamente ácidos grasos.

La mayoría de los compuestos que constituyen los aceites esenciales son llamados terpenos, que pertenecen a la familia química de los alquenos. Los terpenos se caracterizan por tener un esqueleto hidrocarburo constituido por "bloques" de cinco átomos de carbono. Esta unidad hidrocarbonada es el isopreno. Sin embargo cuando al esqueleto hidrocarburo se le agrega un grupo funcional, que puede ser alcohólico, cetónico u otro, recibe el nombre de terpenoide.

De igual manera, los aceites esenciales son referidos desde el punto de vista biológico como metabolitos secundarios debido a que no son necesarios en ningún proceso vital. Esta consideración dista mucho de mostrar la carencia de importancia de los aceites esenciales en la vida del vegetal productor. El organismo del vegetal los emplea con diversos fines, desde la atracción de polinizadores, repelencia de depredadores, señal química, combate a infecciones, etc., por lo que es preciso decir que los aceites son producidos por una exigencia del medio, dando como resultado que la composición nunca sea uniforme aun entre individuos de la misma especie; incluso es posible encontrar diferencias en función de cuál

Modelado para la extracción de aceites esenciales, con limoneno y 1,8-cineol como productos refinados

5 al 8 de Mayo de 2015, Cancún, Quintana Roo, México

MODELADO PARA LA EXTRACCIÓN DE ACEITES ESENCIALES, CON LIMONENO Y 1,8-CINEOL COMO PRODUCTOS REFINADOS

José R. Ayala^{a,b}, Gisela Montero^a, Hector E. Campbell^a, Carlos A. Sagaste^a, José A. León^{a,b}, Marcos A. Coronado^a, Conrado García^{a,c}, Ana Vasquez^d.

^a Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Bv. Benito Juárez y calle de la Normal s/n Colonia Insurgente Este, Mexicali, Baja California, CP. 21280, MÉXICO

^b Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y calle de la Normal s/n Colonia Insurgente Este, Mexicali, Baja California, CP. 21280, MÉXICO

^c Instituto Tecnológico de Mexicali, Academia de Química y Bioquímica, Av. Tecnológico S/N, Col. Elias Calles, Mexicali, Baja California. CP. 21396, MÉXICO

^d Escuela de Ingeniería y Negocios, Universidad Autónoma de Baja California, Guadalupe Victoria, Carretera Estatal No. 3 Col. Gutiérrez, Mexicali, Baja California, CP. 21720, MÉXICO

Resumen

En los últimos años el aprovechamiento de los residuos ha sido un tema de gran importancia. Las propuestas para utilizarlos en procesos han sido numerosas, desde aplicaciones energéticas hasta material de composta, o bien procesos donde sean reutilizados como materias primas. México es un productor importante de naranja y aporta poco más del 5% de este cítrico a nivel mundial. Esto conlleva a proponer el aprovechamiento del residuo que este cultivo genera. En la región de estudio, Mexicali, Baja California, se tiene otra especie vegetal, el eucalipto, árbol que en muchas regiones del país es considerado como perjudicial. En esta región se ha adaptado a las condiciones climáticas y requiere de pocos cuidados. Asimismo, el eucalipto genera residuo que no son aprovechados. Es por ello que el objetivo del presente trabajo consistió en modelar un proceso simultáneo para extraer aceites esenciales de los residuos de cáscara de naranja así como de las hojas de eucalipto en la región de estudio. Se simuló un proceso de hidrodestilación y arrastre de vapor, con el fin de obtener limoneno y 1,8-cineol de alta pureza que puedan competir en el mercado de aceites esenciales de México, debido a que se importan. El proceso simula una producción diaria de 35.63 kg de aceite esencial de naranja y 14.11 kg de aceite esencial de eucalipto. Los índices de producción por hora fueron: 266.96 kW/kg para el proceso de AEN y 2,352.83 kW/kg para el proceso de AEE.

Palabras clave: 1,8-cineol, limoneno, simulación.

Introducción

Los aceites esenciales son metabolitos secundarios elaborados por distintas especies vegetales. No representan una función vital para la planta, pero muchos olores característicos de las mismas se presentan gracias a su existencia. Están conformados por grupos como terpenos, alcaloides e inclusive fenoles en algunos casos, estas mezclas de compuestos volátiles han encontrado aplicaciones en distintas facetas de las actividades humanas. Algunas aplicaciones conocidas y explotadas de los aceites esenciales son: capacidad para actuar como repelentes naturales, ingredientes para cosméticos así como desengrasante y soborizantes en alimentos. Otros usos aun en prueba radican en el área de la medicina, pues se han explorado ciertos aceites contra enfermedades como la diabetes e hipertensión.

En el caso específico del aceite esencial de cáscara de naranja, el terpeno de mayor contribución es el limoneno, cuya concentración puede alcanzar hasta 90% en peso. Para el aceite esencial de hoja de eucalipto, el terpeno de interés es el 1,8-cineol, cuya concentración puede oscilar entre 35% - 45% en

Determinación del contenido energético de lignina obtenida a partir de vara de algodón del Valle de Mexicali, México

Memorias del XXXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ
5 al 8 de Mayo de 2015, Cancún, Quintana Roo, México

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO ENERGÉTICO DE LIGNINA OBTENIDA A PARTIR DE VARA DE ALGODÓN DEL VALLE DE MEXICALI, MÉXICO

Ricardo Torres ^a, Gisela Montero ^a, Beatriz Jaramillo ^b, Mary Beileño ^a, Laura Pérez ^a, Erick Romero ^a,
Ramón Ayala ^a, Marcos Coronado ^a

^a Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y Calle de la Normal S/N, Col. Insurgentes Este, Mexicali, Baja California, CP 21280, México.

ricardo_torres89@hotmail.com

^b Grupo de Investigaciones Agroquímicas, Programa de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Cartagena, Sede San Pablo, Cartagena, Colombia.

Resumen

La fermentación de biomasa lignocelulósica para la producción de bioetanol genera grandes cantidades de lignina como subproducto. Esta lignina posee un alto poder calorífico, el cual puede ser aprovechado para la producción de energía térmica y/o eléctrica. De esta forma se promueve un uso integral de los residuos agrícolas lignocelulósicos y se disminuyen los costos de operación que implica el abastecimiento energético a partir de biomasa, haciendo más competitiva esta fuente de energía renovable. El Valle de Mexicali constituye un escenario propicio para el desarrollo de las energías renovables en el estado de Baja California, en cuanto a la producción de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos como la vara de algodón. En 2013, se generaron alrededor de 98,004 t de este residuo. El objetivo de esta investigación fue aislar y cuantificar el contenido de lignina Klason en vara de algodón del género *Gossypium Hirsutum L.* cultivado en el Valle de Mexicali, mediante la metodología propuesta en la norma ASTM D1106. Posteriormente se determinó el poder calorífico de la lignina aislada según la norma ASTM E711 y se evaluó su potencial energético como biocombustible de la región. Los resultados experimentales muestran que la vara de algodón presenta entre sus componentes estructurales 22.33% de lignina. Esta lignina tiene un poder calorífico igual a 24.99 MJ/kg, por tanto al final del ciclo agrícola se disponen de 547 TJ de energía. Este potencial es equivalente a la cantidad de energía que se obtendría de 16,776 t de carbón antracita o de 21,876 t de carbón lignito.

Palabras clave: Poder calorífico, residuos lignocelulósicos, potencial energético.

Introducción

La biomasa lignocelulósica es un tipo de biomasa vegetal, considerada uno de los recursos renovables más abundantes del planeta. Las investigaciones enfocadas a encontrar aplicaciones a este tipo de biomasa están relacionadas con: conversión energética y producción de biocombustibles, obtención de productos químicos y biomateriales [1]. Una fuente importante de biomasa lignocelulósica son los residuos vegetales que genera la agricultura herbácea e.g. trigo, algodón, entre otras [2]. Desde el punto de vista del análisis de composición química, los biopolímeros más abundantes en las plantas son aquellos que conforman la pared celular como la celulosa, hemicelulosa y lignina. En el caso de los residuos agrícolas lignocelulósicos, las proporciones de los constituyentes celulares puede

Comparación de diferentes arreglos para la etapa de purificación en un proceso de producción de bioetanol

Memorias del XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ
6 al 9 de Mayo de 2014, PuertoVallarta, Jalisco, México

COMPARACIÓN DE DIFERENTES ARREGLOS PARA LA ETAPA DE PURIFICACIÓN EN UN PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIOETANOL

José Ramon Ayala Bautista^a, Gisele Montero Alptre^a, Hector Enrique Campbell Ramirez^a, José Ángel Leon Valdez^a, Laura Janet Pérez Pelayo^a, Carlos Alfonso Sagaste Bernal^a.

^aInstituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y calle de la normal S/N, Colonia insurgentes Este, Mexicali Baja California CP 21280, MÉXICO. ramon.ayala@uabc.edu.mx

Resumen

En los últimos años se ha prestado atención a las materias primas utilizadas en los procesos de producción de biocombustibles. Cada vez, resultan más claras las desventajas de utilizar cultivos destinados a la alimentación para su producción. Lo anterior deja a los residuos como una alternativa a los dilemas presentados. Utilizar residuos de cítricos es una opción que se ha estudiado en los últimos años como materia prima. Un proceso para la producción de bioetanol a partir de cítricos residuales involucra por lo menos 4 etapas: pretratamiento, hidrólisis, fermentación y purificación. Las mejoras en el proceso ocurren en la etapa de fermentación modificando las técnicas para aumentar la producción, y en la etapa de purificación, donde la mejora se logra al aumentar la eficiencia energética. El objetivo del presente trabajo es comparar la relación: recuperación de etanol/unidad de energía utilizada en el proceso. Para ello se presentan 3 arreglos para una etapa de purificación. Se construyeron modelos de equivalencia para simular la biomasa que entra a la purificación en conjunto con el bioetanol producido. La alimentación se obtiene a partir del recurso disponible de residuos de cítricos, presentando un valor de 1562.5 kg/h. Los arreglos requieren una potencia que oscila entre los 318 kW hasta los 2640 kW para obtener corrientes másicas de 33.84 kg/h a 46.789 kg/h. Las composiciones másicas de estas corrientes varían de 6.1% a 91% w/w. Las etapas posteriores en los arreglos se discuten en el trabajo.

Introducción

Gran cantidad de alimentos se cultivan para satisfacer las necesidades humanas, siendo los cítricos uno los cultivos más abundantes en el planeta [1]. México, tan solo en 2011, produjo 6.62 millones de toneladas de cítricos [2], aportando el 5.86% de naranja, 15.5% de limón, 5.13% de toronja de la producción mundial de estos cultivos [2]. Se estima que el 18% de estos cultivos es cáscara, la cual siendo bien aprovechada puede ser utilizada para la producción de bioetanol. El estado de Baja California generó 5717 toneladas de cítricos tan solo en 2011, el cálculo de la alimentación se realiza con base en el recurso disponible para este estado. En los últimos años, la producción de biocombustibles se ha enfocado en las materias primas utilizadas durante la conversión, pasando de cultivos dedicados a alimentos, a los llamados cultivos energéticos y finalmente los residuos. Debido a la abundancia de cítricos en el planeta, el utilizar las cáscaras de los mismos después de ser procesados resulta una propuesta atractiva.

Metodología

Antes de iniciar cualquier proceso, se debe conocer la cantidad de materia prima disponible y el suministro de la misma. Para el presente caso, la región de estudio es Baja California, la materia prima serán los residuos de cítricos consumidos, dichos residuos están conformados por cáscaras de: naranja, limón, toronja y mandarina. Según los datos

Simulación de un sistema de almacenamiento de energía termosolar para un proceso de producción de biodiesel utilizando TRNSYS

Memorias del XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ
6 al 9 de Mayo de 2014, PuertoVallarta, Jalisco, México

SIMULACIÓN DE UN SISTEMA DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA TERMOSOLAR PARA UN PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL UTILIZANDO TRNSYS

José Angel Leon Valdez^a, Jesús Cerezo Román^a, José Ramón Ayala Bautista^a, Conrado García González^a
^aInstituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y Calle de la Normal
S/N, Col. Insurgentes Este, Mexicali, Baja California, 21280, MEXICO. jose.leon30@uabc.edu.mx

Resumen

Un sistema de almacenamiento de energía termosolar es modelado para el suministro de energía en un proceso de producción de biodiesel en Mexicali, Baja California México. Los parámetros del diseño fueron analizados mediante el software de simulación TRNSYS[®]. El estudio muestra una comparativa entre la tecnología de colectores de tubo evacuado y colectores parabólicos. También son presentados tanto los volúmenes de los tanques de almacenamiento como el tipo de fluido de termico, la temperatura deseada y flujos masicos requeridos para el proceso de biodiesel. Los resultados muestran que es necesario elevar el fluido a una temperatura mayor a los 120°C para mantener un suministro de energía constante a la producción de biodiesel y se requiere almacenar toda la energía requerida en un lapso breve de tiempo, debido a la intermitencia del recurso solar. El análisis mostró que los colectores de tubo evacuado no pueden elevar el fluido a la temperatura deseada sin la ayuda de un medio de calentamiento auxiliar, sin embargo, con colectores parabólicos es posible lograr el calentamiento y almacenamiento del fluido en el periodo indicado y mantener una temperatura constante sin la necesidad de utilizar medios de calentamiento auxiliares. El avance en la investigación de este tipo de aplicaciones para la energía solar llevará a un mejor aprovechamiento y eficiencia de las energías renovables.

Introducción

El uso desmedido de combustibles fósiles para el suministro de energía en la vida diaria de la humanidad ha tenido grandes consecuencias ambientales, aunado a una escasez cada vez más notoria, ha ocasionado que tarde o temprano enfrentaremos una transición de combustibles fósiles hacia alguna clase de fuente de energía renovable [1]. La energía solar presenta un enorme potencial debido a su abundancia y su aprovechamiento ha ido aumentando cada vez más, que va desde el calentamiento de agua para uso doméstico hasta la generación de energía eléctrica [2].

El biodiesel se ha vuelto más atractivo recientemente debido a sus beneficios ambientales y el hecho de que se forma a partir de recursos renovables. Sin embargo, el costo de producción del biodiesel es el principal obstáculo para la comercialización del producto [3]. En el presente trabajo se plantea la aplicación de colectores solares para el suministro de energía a un proceso de producción de biodiesel por medio de un simulador dinámico como es TRNSYS[®]. Este software ha sido utilizado en la evaluación de tecnologías solares así como sus diferentes parámetros de diseño y condiciones de operación para una locación en específico [4,5].

El proceso de producción de biodiesel a partir de aceite de higuera es descrito en la figura 1. La planta esta diseñada para mantener una producción de 83.3 kg/h de biodiesel por lo que es necesario suministrar al proceso 8.78 kW de calor, donde el flash de separación del

Cálculo energético en la producción de vapor para la extracción de aceite esencial de eucalipto

Memorias del XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ
6 al 9 de Mayo de 2014, PuertoVallarta, Jalisco, México

CÁLCULO ENERGÉTICO EN LA PRODUCCIÓN DE VAPOR PARA LA EXTRACCIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE EUCALIPTO

Carlos Alfonso Sagaste Bernal^a, Gisela Montero Alpírez^a, José Ramón Ayala Bautista^a, Conrado García González^b

^a Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blv. Benito Juárez y calle de la Normal s/n Colonia Insurgente Este, Mexicali, Baja California, CP. 21280, MÉXICO. carlos.sagaste@uabc.edu.mx

^b Instituto Tecnológico de Mexicali, Academia de Química y Bioquímica, Av. Tecnológico S/N, Col. Elias Calles, Mexicali, Baja California, CP. 21396, MÉXICO

Resumen

El género vegetal de origen australiano *Eucalyptus* ha sido introducido con éxito en climas diversos, entre los que se encuentran templados-frío de Sudamérica, California y Europa, así como zonas áridas de África, Asia y México. Uno de dichos sitios de éxito es el valle de Mexicali, Baja California, que cuenta con un clima con veranos secos e inviernos templados. La tendencia, donde el género *Eucalyptus* fue introducido, ha sido el buscarle modelos de utilidad, ya sea de su madera, contención de vientos, obtención de postes, esencias entre otros. El presente documento está orientado a la obtención de datos sobre rendimientos energéticos (unidad de energía/unidad de producto), de un diseño experimental aplicado a un sistema para la obtención de aceite esencial a partir de hojas frescas de *E. camaldulensis*, por el método de arrastre con vapor. Los factores tomados fueron el tamaño de partícula, la presión de vapor saturado y el tiempo de operación y como variables de respuesta se determinaron la cantidad de aceite recuperado y los flujos de vapor. Los niveles utilizados fueron: presión de 10 y 30 psi; tiempo de operación de 40, 60 y 80 min y las condiciones de tamaño de partícula fueron hojas enteras o cortadas de forma manual. El mayor rendimiento fue de 5.6 ml/kg de aceite producido y se obtuvo a 30 psi, 80 min y usando hojas enteras, mientras que el mejor índice energético se presentó a 30 psi de presión, usando hojas enteras durante 40 min siendo de 0.69 kWh/ml.

Introducción

Los aceites esenciales son mezclas de compuestos orgánicos que cumplen funciones secundarias de algunas especies vegetales, es decir no son vitales. Aun cuando son llamados aceites, este nombre se origina a sus propiedades físicas (consistencia, densidad, insolubilidad en agua, etc.) y no a su naturaleza química. Los compuestos orgánicos que constituyen los aceites esenciales son llamados terpenos, pertenecientes a la familia de los alquenos.

Los terpenos tienen estructuras básicas constituidas por un esqueleto hidrocarburo formado por "bloques" de cinco átomos de carbono. Dicho bloque es llamado isopreno, o sistemáticamente metilbutadieno. En función del número de "bloques" isopreno con el que constituyan el terpeno será clasificado en monoterpeneo, sesquiterpeneo o diterpeneo, si cuenta con 2, 3 o 4 "bloques", respectivamente [1]. De igual manera, si el esqueleto es solo hidrocarburo se le considera terpeno mientras que si está oxigenado o cuenta con algún grupo funcional (cetónico, adélico, etc.) se le considera terpenoide.

Un aceite esencial, como se ha mencionado, es un metabolito secundario, lo que significa que no forma parte de ningún proceso vital del vegetal. Sin embargo, cumple funciones como la repelencia de depredadores, atracción de polinizadores y señal química entre poblaciones.

3205

© 2014 Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química
ISBN 978-607-95593-2-8

Simulación en Aspen Plus de la extracción de aceite esencial de cáscara de naranja residual

¹José Ramón Ayala Bautista, ¹Gisela Montero Alpírez, ¹Laura Pérez Pelayo, ¹Marcos Coronado Ortega, ^{1,2}Conrado García González, ¹Jesús Cerezo Román

¹Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Instituto de Ingeniería, Blvd. Benito Juárez y Calle de la Normal S/N, Col. Insurgentes Este C.P. 21280, Mexicali, B.C., México, gmontero@uabc.edu.mx

²Instituto Tecnológico de Mexicali, Academia de Química y Bioquímica, av. Tecnológico S/N, Col. Elias Calles, C.P. 21396, Mexicali, B.C.

Resumen

Uno de los cultivos más importantes a nivel mundial son los cítricos. México aportó en 2011 el 5.86% de la producción mundial de naranja, generando aproximadamente un millón de toneladas de residuales de naranja. Este residuo puede ser utilizado como materia prima para la generación de bioetanol de tercera generación. Sin embargo, antes de realizar una fermentación, es necesario retirar el limoneno de las cáscaras, pues es inhibidor de la actividad microbiológica. Por ello, se desarrolló una simulación en Aspen Plus®, utilizando cáscara de naranja residual como materia prima. Posteriormente, se efectuó una serie de experimentos a nivel laboratorio, de este proceso de extracción. La extracción ocurre mediante una hidrodestilación, técnica que requiere de servicios auxiliares como calentamiento de agua, un condensador del producto aceite esencial-solvente, y finalmente, un decantador a condiciones ambientales para separar el producto deseado. Se describen el diagrama del proceso, y las características de cada uno de los módulos de trabajo. Debido a la naturaleza del proceso de extracción, se realizaron dos modelos de equivalencia, uno para la cáscara de naranja y el segundo para el aceite esencial. Se presentan también, las bases de la simulación en relación con los compuestos representativos del material procesado, teniendo una producción de 72.134 g de aceite esencial equivalente a un rendimiento del 4.5% w/w. Se discuten los resultados obtenidos tanto en la simulación, como en la experimentación a nivel laboratorio, de la extracción y caracterización del aceite esencial de naranja. El índice energético se estimó en 70.5 W/g de aceite esencial producido, cuyo valor en el mercado es de 70 dólares/kg.

Palabras Clave: *Citrus Sinensis, Hidrodestilación, Limoneno, Terpenos*

1. Introducción

La naranja (*Citrus sinensis*) es un cultivo esférico con un sabor ligeramente ácido. Los cítricos forman parte de los cultivos más abundantes del mundo, con una producción cercana a los 91 millones de toneladas en 2011 [1]. Una parte de los cultivos se procesa para la elaboración de jugos envasados así como otros alimentos, en ellos se incluyen naranja, limón, y toronja. Al final del proceso, las semillas y cáscaras terminan como residuos [2]. A estos residuos de cítricos se les atribuye una producción anual de 15.5 millones de toneladas en 2011 [1].

En el 2011, México generó 4.079 millones de toneladas de naranja, esto representa el 5.86% de la producción mundial [1], de donde el residuo puede utilizarse para la producción de aceite esencial y bioetanol [2]. En ese mismo año, México importó mensualmente el orden de 7 millones de dólares destinados a la obtención de aceite esencial de cítricos [3]. Los aceites esenciales son una

Extracción de aceite esencial de hojas de eucalipto (*Eucalyptus camaldulensis*) en Baja California

Extracción de aceite esencial de hojas de eucalipto (*Eucalyptus camaldulensis*) en Baja California

^{1,4}Conrado García González, ²Gisela Montero Alpírez, ³Marcos A. Coronado Ortega, ³Ana M. Vázquez Espinoza, ²Laura J. Pérez Pelayo, ²Ramón Ayala Bautista, ⁴Alejandro A. Lambert Arista, ¹M. Marcela Acosta Gómez

¹Instituto Tecnológico de Mexicali, Academia de Química y Bioquímica, Av. Tecnológico S/N, Col. Elias Calles, CP. 21396, Mexicali, B.C. curdgarcia@gmail.com

²Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y calle de la Normal S/N, Col. Insurgentes Este, CP. 21280, Mexicali, B.C.

³Escuela de Ingeniería y Negocios, Universidad Autónoma de Baja California, Guadalupe Victoria, Carretera Estatal No. 3 Col. Gutiérrez, CP. 21720, Mexicali, B. C.

⁴Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez S/N, Col. Insurgentes Este, CP. 21280, Mexicali, B.C.

Resumen

El aceite esencial es una mezcla de terpenos con olor característico de la especie vegetal de donde se extrae. Las hojas de eucalipto generadas por la actividad forestal, representan un recurso biomásico residual adecuado para la extracción de aceite esencial. Dicho recurso está disponible en Baja California, sin embargo, no es aprovechado. Su revalorización como materia prima para obtener aceite esencial, constituye un método sustentable para su disposición y permite reducir las emisiones de gases contaminantes asociadas a su combustión. Además, contribuye a la reducción de importaciones de aceite esencial a nivel nacional, que en el periodo 2003-2010, fueron de 369 toneladas anuales en promedio, con un precio a la alza de 7.69 dólares/kg en 2006 hasta alcanzar casi el doble en 2010. Este trabajo presenta los resultados de la operación de un extractor de aceite esencial con la técnica de arrastre de vapor, con el objetivo de determinar las condiciones en las cuales se obtiene mayor rendimiento. Para ello, se desarrolló un diseño de experimentos en el cual se estudió la influencia de los factores: presión de vapor, tiempo de operación y tamaño de partícula, sobre el rendimiento de aceite esencial extraído. El mayor rendimiento fue de 0.52% m/m, obtenido con un tiempo de operación de 80 min, vapor saturado a 30 psi y hoja de eucalipto entera. El aceite esencial obtenido fue analizado mediante un espectrómetro FT-IR Perkin Elmer para identificar sus compuestos principales, destacando el 1,8 cineol como el compuesto con mayor proporción en la mezcla.

Palabras Clave: Biomasa residual, cineol, destilación por arrastre de vapor, diseño de experimentos, terpenos.

1. Introducción

Los remanentes de las actividades agrícolas, industriales, ganaderas, forestales y en general de cualquier tipo que se desarrollen para satisfacer las necesidades humanas, son considerados sin valor ni utilidad, y por ello, comúnmente son clasificados como residuos.

Actualmente, el destino de la biomasa agrícola y forestal residual, como materia prima para su posterior transformación, se encuentra restringido a unas cuantas opciones tales como alimento para el ganado e incorporación como mejorador de suelo, pero no siempre son económicamente viables, por lo que los agricultores optan por las quemadas *in situ* a cielo abierto. Este hábito puede

Simulación y diseño de experimentos en la hidrodestilación de cáscara residual de naranja para obtener aceite esencial

Memorias del XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ
7 al 10 de mayo de 2013, Mazatlán, Sinaloa, México

SIMULACIÓN Y DISEÑO DE EXPERIMENTOS EN LA HIDRODESTILACIÓN DE CÁSCARA RESIDUAL DE NARANJA PARA OBTENER ACEITE ESENCIAL.

José Ramón Ayala Bautista^a, Gisela Montero Alpírez^a, Héctor Enrique Campbell Ramírez^a
^aInstituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y calle de la Normal S/N, Colonia insurgentes Este, Mexicali Baja California CP 21280, México.

Resumen

El Valle de Mexicali, Baja California es un productor modesto de naranja, con 3100 toneladas en el 2011. La demanda en la ciudad sobrepasa la disponibilidad del recurso, siendo ésta del orden de 36,000 toneladas de naranja. Extraído el jugo, la cáscara es desechada, generando residuos orgánicos que, acopiados correctamente, pueden ser reutilizados para obtener productos de alto valor agregado, como son los aceites esenciales. Con este objetivo, se simuló un proceso de hidrodestilación de aceite esencial de cáscara de naranja, con el software Aspen Plus[®]. El proceso consiste en un mezclador, evaporador, intercambiador de calor y un separador de fases. El rendimiento de operación fue del 4.7% en base a la masa inicial de cáscara de naranja. Los resultados de la simulación se utilizaron para realizar una serie de experimentos de hidrodestilación con cáscara de naranja y obtener aceite esencial. Los parámetros más significativos del proceso, se determinaron por medio de un diseño factorial, resultando ser: tiempo de operación, tamaño de partícula y cantidad de solvente. Estos parámetros se usaron para evaluar el comportamiento de residuos de naranja de las regiones de Caborca Sonora, México y Redlands California, Estados Unidos. Los rendimientos experimentales de la extracción de aceite esencial, varían del 1.1% hasta el 4.3% en base a la masa inicial, siendo la cáscara de naranja de Caborca la de mayor producción de aceite esencial y el tamaño de partícula el factor más significativo. Asimismo, un análisis FT-IR mostró que el limoneno constituye más del 90% del aceite obtenido.

Palabras clave: aceite esencial, hidrodestilación, diseño factorial

Introducción

Los aceites esenciales son mezclas de terpenos, fenoles y alcaloides generados por las plantas como metabolitos secundarios [1]. Dependiendo de la especie vegetal, pueden localizarse en diversas partes de la planta, en las hojas, tallos, raíces y en la cáscara. Entre las aplicaciones de estos productos se encuentran las industrias de los cosméticos, farmacéutica, de alimentos y limpieza [2]. Estos aceites se extraen por medio de destilación y algunas otras variantes del proceso, ya que algunos terpenos pueden degradarse dependiendo de la temperatura a la que ocurre la destilación [3]. La proporción de los componentes de la mezcla no se mantiene constante, cambia de acuerdo a las condiciones climáticas, tipo de suelo y época del año [3]. El compuesto más representativo del aceite esencial de cáscara de naranja es el limoneno, el cual puede llegar a constituir hasta el 90% en peso de la mezcla [4].