

Universidad Nacional de Misiones. Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Doctorado en Ciencias Aplicadas

Doctoranda
Mgter. Nicolás Martín CLAUSER

Estudio técnico-económico de la biorrefinería de los residuos de industrialización primaria de la madera y agroindustriales

Tesis de Doctorado presentada para obtener el título de “Doctor en Ciencias Aplicadas”

Directora
Dra. Vallejos, María Evangelina

Co-Directora
Dra. Gutiérrez, María Soledad

Posadas, 2019



Esta obra está licenciada bajo Licencia Creative Commons (CC) Atribución-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>



Universidad Nacional de Misiones
Facultad de Ciencias Exactas
Químicas y Naturales



**ESTUDIO TECNICO-ECONÓMICO DE LA BIORREFINERÍA DE
LOS RESIDUOS DE INDUSTRIALIZACIÓN PRIMARIA DE LA
MADERA Y AGROINDUSTRIALES**

Por Mgter., Nicolás Martín CLAUSER

Tesis presentada a la facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales de la
Universidad Nacional de Misiones para optar al grado académico de
DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS

Posadas, Misiones - República Argentina

2019

Directora:

Dra. Vallejos, María Evangelina

Co-Directora:

Dra. Gutiérrez, María Soledad

TRIBUNAL EXAMINADOR:

Dr. Aldo Rodomiro VECCHIETTI (INGAR-UTN, Santa Fe)

Dr. Mario Roberto ROSENBERGER (IMAM-FCEQyN-UnaM, Misiones)

Dr. Oscar Alfredo ALBANI (IMAM-FCEQyN-UnaM, Misiones)

**ESTUDIO TECNICO-ECONÓMICO DE LA BIORREFINERÍA DE LOS
RESIDUOS DE INDUSTRIALIZACIÓN PRIMARIA DE LA MADERA Y
AGROINDUSTRIALES**

Nicolás Martín CLAUSER

Lugar de desarrollo del trabajo de tesis

Instituto de Materiales de Misiones (IMAM, CONICET-UNaM)

Programa de Celulosa y Papel (PROCyP)

Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (UNaM)

Félix de azara 1552 – Posadas – Misiones - Argentina

COMISIÓN DE SUPERVISIÓN (Resolución Consejo Directivo N° 207/15)

Dr. Mario Rosenberger	Universidad Nacional de Misiones
Dr. De Luca José María	Universidad Nacional de Misiones
Dra. Gabriela Corssano	Universidad Nacional del Litoral

CARRERA DE DOCTORADO EN CIENCIAS APLICADAS

Proyecto de Carrera N° 10933/11

Con reconocimiento de la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación
Universitaria (CONEAU) N° 344/11

A mi familia...

AGRADECIMIENTOS

A Dios por la fortaleza y la voluntad para perseguir mis objetivos y a no rendirme.

A Lauri y Clarita por la paciencia, el amor y llenar mis días de alegría.

A mis padres Juan Carlos y Teresita y mis hermanos Ale, César y Fede por el apoyo incondicional.

A mis directoras María y Soledad, por su paciencia, perseverancia, predisposición, y tantas cosas más... ¡¡Gracias!!

A mis compañeros de trabajo, por la ayuda y por los buenos momentos dentro y fuera del instituto.

A Fernando y Cristina por su ayuda y darme la posibilidad de formar parte de un excelente grupo de trabajo.

A mis compañeros de Oberá. Andrea, Jorge, Mariangel, y Saul, por la comprensión y apoyo.

RESUMEN

Una biorrefinería es una estructura que integra procesos de producción de combustibles y productos químicos a partir de biomasa. Esto permite el uso eficiente de las materias primas y los procesos, integrando la generación de energía con la fabricación de una amplia gama de productos de alto valor agregado, lo que generará una nueva cadena de valor ambiental y económicamente sostenible. El concepto de biorrefinería forestal es análogo al de refinerías de petróleo, que producen múltiples combustibles y productos a partir del petróleo, pero planteando su implantación a partir de biomasa lignocelulósica mediante conversión química, termoquímica y biológica de la biomasa podrían obtenerse bioproductos, biomateriales, químicos, plásticos, energía, etanol, biogás, carbón, otros combustibles.

En el Noreste Argentino (NEA), los residuos foresto industriales y agroindustriales constituyen recursos naturales renovables disponibles en grandes cantidades y de bajo costo y no se aprovechan adecuadamente, tal es el caso del bagazo de caña de azúcar y el aserrín de pino. Por ello, la biomasa lignocelulósica se revela como una fuente importante de materias primas.

En el presente trabajo, mediante una extensa revisión bibliográfica, diseño de diagramas de flujos, balances de masa y energía, modelización y simulación, integración energética y de procesos y análisis económicos, se desarrollaron y analizaron esquemas seleccionados de biorrefinería aplicados a pequeñas escalas, considerando el contexto local (pudiendo extenderse su aplicación a otros residuos lignocelulósicos y otras regiones de Argentina y fuera del país). Como resultado de este análisis, se identificaron rutas de procesamiento promisorias, desafíos para el desarrollo de la cadena de valor, y riesgos que se deben considerar para que la inversión en biorrefinerías forestales y agroindustriales resulten atractivas.

A partir del bagazo de caña de azúcar, se desarrolló un modelo cinético del proceso de autohidrólisis el cual fue optimizado (condiciones de tiempo y temperatura) teniendo en cuenta el consumo energético del proceso y la solubilización de azúcares. En una primera parte, se analizaron esquemas de biorrefinerías para obtener diversos productos a partir de la fracción hemicelulósica (jarabe de xilosa, furfural, xilitol) y lignocelulósica (MDF y generación energética). Considerando una pequeña escala de 15.000 toneladas de bagazo al año, se determinó que la producción de xilitol junto a la generación energética o producción de MDF, podrían significar una alternativa atractiva si se optimizaran los

procesos (TIR 11,2 % para ambos casos, para una inversión aproximada de 32,6 y 47,6 millones de dólares). En una segunda parte, se propuso una reducción en la relación líquido-sólido del proceso de autohidrólisis lo que produjo una disminución del consumo energético en los procesos de autohidrólisis y evaporación (20 % comparando la segunda parte respecto de la primera). Se determinó que la alternativa de xilitol y pellets es la alternativa más rentable (TIR de 11,8 % y una inversión de 32,1 millones de dólares). Además, se determinó la mínima escala de producción para obtener una TIR considerada aceptable (15 %). Los resultados muestran que se necesitarían procesar 20.000 toneladas/año para xilitol y pellets y 50.000 toneladas/año para xilitol y etanol.

Se realizó un análisis de sensibilidad para los esquemas propuestos para el bagazo de caña de azúcar como materia prima. Se determinó que el precio del producto final y el costo del vapor son factores que tienen gran influencia en el valor de la TIR.

Al igual que para el bagazo de caña de azúcar, se desarrollaron esquemas de valorización para el aserrín de pino. Se propuso la obtención de ácidos carboxílicos a partir de la fracción hemicelulósica (ácido levulínico, ácido fórmico y furfural) y producción de vapor y pellets a partir de la fracción lignocelulósica. Se determinó que, para una pequeña escala de producción (128.800 ton/año), la producción de ácidos carboxílicos y de vapor de proceso significarían una alternativa atractiva de valorización del aserrín de pino (TIR de 16,2 %), además se lograría una mejora en la TIR si se realiza la integración energética de las corrientes (TIR de 16,6 %), implicando una inversión de capital aproximada de 72,7 millones de USD. Mediante un análisis de sensibilidad, se determinó que, entre los parámetros de costos, el precio de comercialización del ácido levulínico es el factor más importante, seguido por el costo del vapor.

Adicionalmente, como una estrategia de reducción de costos se analizó la integración en masa por la vía de la recirculación del licor en el proceso de hidrólisis ácida. Se determinó que podría significar una alternativa interesante en la reducción de consumos energéticos, insumos, materias primas y el tamaño del equipamiento requerido. Se determinó que es posible reducir casi en un 50 % del costo de operación (teniendo en cuenta los procesos de hidrólisis ácida y evaporación) del licor con azúcares concentrados (166 g de azúcares/L).

De los esquemas analizados se determinó que existen alternativas de valorización para los residuos analizados (bagazo de caña de azúcar y aserrín de pino) que podrían ser implementados en las cadenas productivas regionales. Se determinó que existen

estrategias de reducción de costos (integración energética y recirculación) que podrían mejorar los indicadores económicos de los procesos analizados.

ABSTRACT

A biorefinery is a structure that integrates the production processes of fuels and chemical products from biomass. Above mentioned allows the efficient use of raw materials and processes, integrating energy generation with the manufacture of a wide range of products with high added value that will generate a new environmental and economically sustainable value chain. The concept of forest biorefinery is analogous to that of oil refineries, which produce multiple fuels and products from oil. Considering the biorefinery implantation from lignocellulosic biomass through chemical, thermochemical and biological conversion could be obtained several bioproducts, biomaterials, chemicals, plastics, energy, ethanol, biogas, coal, and other fuels.

In the Northeast of Argentina (NEA), industrial and agroindustrial forestry residues are renewable natural resources available in large quantities and at low cost. Those residues are not adequately exploited, such as sugarcane bagasse and pine sawdust. Therefore, lignocellulosic biomass is revealed as an important source of raw materials.

In the present work, it has been made an extensive literature review, flow diagrams design, mass and energy balances, modeling and simulation, energy and process integration and economic analysis. In addition, there were developed and analyzed biorefinery schemes applied at small scales considering the local context (its application can be extended to other lignocellulosic residues, other regions of Argentina and outside the country). As a result of this analysis were identified: promising processing routes, challenges for the development of the value chain, and risks that must be considered; so that investment in forestry and agro-industrial biorefineries be attractive.

From the bagasse of sugarcane, a kinetic model of autohydrolysis process was developed and optimized (time and temperature conditions) taking under consideration the energy consumption of the process and sugars solubilization. In the first part, biorefinery schemes were analyzed to obtain several products from the hemicellulosic fraction (xylose syrup, furfural, xylitol) and lignocellulosic fraction (MDF and energy generation). A small scale of 15,000 tons of bagasse per year was considered for xylitol production together with energy generation, or MDF production could be an attractive alternative if the processes were optimized (IRR 11.2% for both cases, for an investment of approximately 32.6 and 47.6 million of USD). In a second part, a reduction in the liquid-solid ratio of the autohydrolysis process was proposed, which produced a decrease

in energy consumption in processes of autohydrolysis and evaporation (20 % less with respect to the first part of the analysis). It was determined that the alternative of xylitol and pellets is the most profitable alternative (IRR of 11.8 % and an investment of 32.1 million USD). In addition, the minimum production scale was determined to obtain an IRR considered acceptable (15 %). The results show that it would be necessary to process 20,000 tons/year for xylitol and pellets and 50,000 tons/year for xylitol and ethanol.

A sensitivity analysis was carried out for the sugarcane bagasse schemes proposed. It allowed determining that the price of the final product and the steam cost are the factors that have a great influence on the IRR value.

As for sugarcane bagasse, recovery schemes were developed for pine sawdust as well. From pine sawdust, it was proposed to obtain carboxylic acids from the hemicellulosic fraction (levulinic acid, formic acid and furfural) and to produce steam and pellets from the lignocellulosic fraction. It was determined that, for a small production scale (128,800 tons / year), the production of carboxylic acids and process steam would be an attractive alternative for the recovery of pine sawdust (TIR of 16.2%), as well as an improvement in the IRR if the energy integration of the currents is realized (IRR of 16.6%), implying a capital investment of approximately 72.7 million USD. Through a sensitivity analysis, it was determined that, among cost parameters, the selling price of levulinic acid is the most important factor, followed by the cost of steam.

Additionally, as a cost reduction strategy, mass integration was analyzed through the liquor recirculation in the acid hydrolysis process. It was determined that it could be an interesting alternative in the reduction of energy consumption, inputs, raw materials and the size of the equipment required. It was determined that it is possible to reduce almost 50 % of the operating cost (taking into account the processes of acid hydrolysis and evaporation) of the liquor with concentrated sugars (166 g /L of sugars).

From the analyzed schemes, the alternatives for the valorization of the analyzed waste (bagasse of sugarcane and pine sawdust) were determined which could be implemented in the productive regional chains. Strategies were determined for cost reduction (energy integration and recirculation) that could improve the economic indicators of the processes analyzed.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	v
RESUMEN	vi
ABSTRACT	ix
ABREVIATURAS.....	xv
SIMBOLOGÍA	xv
LISTA DE PUBLICACIONES	xviii
1. OBJETIVOS.....	0
1.1 HIPÓTESIS	1
1.2 OBJETIVO GENERAL	1
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	1
2. BIOECONOMÍA Y BIORREFINERÍA.....	3
2.1 El concepto de bioeconomía	4
2.2 La biorrefinería y su relación con la bioeconomía	5
2.2.1 El concepto de biorrefinería.....	5
2.2.2 Las materias primas lignocelulósicas	7
2.2.2.1 Estructura	8
2.2.2.1 Composición química	9
2.2.3 Materias primas lignocelulósicas en la Región NEA	10
2.2.3.1 Disponibilidad	10
2.2.3.2 Composición química	13
2.3 El fraccionamiento de las materias primas lignocelulósicas	14
2.4 Tecnologías de separación y purificación de subproductos en biorrefinerías	20
2.5 Productos obtenidos a partir de biorrefinerías de segunda generación.....	21
2.6 Biorrefinería multiproductos.....	28
2.7 Biorrefinería del bagazo de caña de azúcar	31
2.8 Biorrefinería del aserrín de pino.....	32
2.9 Recirculación como estrategia de reducción de costos.....	33
2.10 Diseño y análisis de procesos en biorrefinerías.....	35
2.10.1 Componentes de un estudio técnico	35
2.10.2 Diseño de procesos.....	36
2.10.2.1 Modelado.....	37

2.10.2.2	Balances de masa y energía.....	37
2.10.2.3	Integración energética.....	40
2.10.2.4	Escala.....	41
2.10.2.5	Tratamiento de residuos.....	43
2.11	Evaluación económica.....	44
3.	METODOLOGÍA.....	46
3.1	Diseño de los esquemas de biorrefinería.....	47
3.2	Esquemas de biorrefinería propuestos para el aprovechamiento del bagazo de caña de azúcar. Parte I.....	48
3.2.1	Selección de los productos a obtener.....	48
3.2.2	Diseño de la biorrefinería.....	49
3.2.2.1	Modelado del tratamiento de autohidrólisis.....	49
3.2.2.2	Esquema general.....	52
3.2.2.3	Escenario 1. Producción de jarabe de xilosa.....	54
3.2.2.4	Escenario 2. Producción furfural.....	54
3.2.2.5	Escenario 3. Producción de xilitol.....	55
3.2.2.6	Producción de tablero de fibra MDF y energía eléctrica.....	56
3.3.	Esquemas de biorrefinería propuestos para el aprovechamiento del bagazo de caña de azúcar. Parte II.....	56
3.3.1	Selección de los productos a obtener.....	59
3.3.2	Diseño de la biorrefinería.....	59
3.3.2.1	Esquema general.....	59
3.3.2.2	Escenario 1 - Producción de etanol.....	60
3.3.2.3	Escenario 2 – Producción de pellets.....	61
3.4.	Balance de masa y energía para los esquemas a partir del bagazo.....	62
3.5.	Análisis económico para los esquemas a partir del bagazo.....	62
3.6	Esquemas propuestos para el aprovechamiento del aserrín de pino. Parte III.....	64
3.6.1	Productos a obtener.....	66
3.6.2	Diseño de la biorrefinería.....	66
3.6.2.1	Pretratamiento de explosión de vapor.....	66
3.6.2.2	Esquema general.....	66
3.6.2.3	Producción de ácido levulínico.....	68
3.6.2.4	Sólido residual del proceso de explosión de vapor.....	69
3.6.2.5.	Alternativas para generación de vapor y ahorro de energía.....	70

3.6.3	Balances de masa y energía	71
3.6.4	Análisis económicos.....	72
3.7.	Estrategia para la reducción del consumo energético mediante el reúso del licor residual en la extracción de hemicelulosas. Parte IV	73
3.7.1	Parte experimental:.....	74
3.7.1.1.	Análisis químico del licor residual	75
3.7.1.2.	Modelo Cinético	75
3.7.2	Selección de los productos a obtener	77
3.7.3	Esquema general	77
3.7.3	Balances de masa y energía	78
3.7.4.	Análisis de costos.....	78
3.8	Análisis económicos generales.....	78
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	83
4.1	Esquema de biorrefinería de bagazo de caña de azúcar. Parte I	84
4.1.1	Modelado del tratamiento de autohidrólisis	84
4.1.2	Balace de masa y energía.....	85
4.1.3	Escenario 1. Producción de jarabe de xilosa.	85
4.1.4	Escenario 2. Producción de furfural.	86
4.1.5	Escenario 3. Producción de xilitol	87
4.1.6	Análisis económicos.....	89
	La inversión de capital (IC) se resume en la Tabla 4.2. IC es aproximadamente 3,5 veces mayor que los costos de los equipos adquiridos utilizando el método modificado de la NREL (ver Tabla 3.10). Los precios unitarios del bagazo, los productos químicos, los productos, la energía, el trabajo y el mantenimiento se muestran en la Tabla 3.6 (ver apartado 3.5).	90
4.1.6.1	Tableros MDF a partir del sólido residual de la autohidrólisis	90
4.1.6.2	Generación energética a partir del bagazo de caña de azúcar	90
4.1.7	Evaluación económica de los escenarios propuestos.....	91
4.1.7.1	Costos de producción	93
4.2	Esquema de biorrefinería de bagazo de caña de azúcar. Parte II	94
4.2.1	Producción de xilitol	94
4.2.2	Valorización del sólido residual.....	95
4.2.2.1	Escenario I. Producción de etanol	95
4.2.2.2	Escenario II. Producción de pellets	96

4.2.3 Evaluación económica.....	97
4.2.3.1 Costos de producción.....	100
4.2.3.2 Producción a diferentes escalas	101
4.3 Biorrefinería de aserrín de pino. Parte III	104
4.3.1 Balances de masa y energía	104
4.3.2 Pretratamiento del aserrín.....	104
4.3.3 Producción de pellets	106
4.3.3.1 Alternativa I.....	106
4.3.3.2 Alternativa II	109
4.3.3.3 Alternativa III.....	109
4.3.4 Evaluación económica.....	111
4.4 Estrategia de recirculación del licor para reducir el consumo energético	116
4.4.1 Resultados experimentales	116
4.4.2 Modelo cinético desarrollado.....	118
4.4.3 Balance de masa y energía.....	120
4.4.5 Análisis de costos energéticos en la recirculación	122
5. CONCLUSIONES	124
6. BIBLIOGRAFÍA	131
7. ANEXOS.....	157
Anexo A1 – Producción de Xilitol, Jarabe de Xilosa y Furfural	158
A1.1 - Producción de Xilitol	158
A1.2 - Producción de jarabe de xilosa	168
A1.3 - Producción de furfural.....	174
Anexo A2 – Producción de Etanol y Pellets (a partir del bagazo pretratado)	179
A2.1 - Producción de etanol.....	179
A2.2 - Producción de Pellets a partir de bagazo pretratado	186
Anexo A3 - Producción de Ácido levulínico y Pellets a partir de aserrín.....	190
A3.1 - Producción de pellets a partir de aserrín pretratado.....	190
A3.2 - Producción de ácido levulínico.....	193
A3.3 - Integración energética mediante el método pinch	200
Anexo A4 – Modelo cinético de la solubilización de xilosa en el bagazo	202
Anexo A5 - Modelo cinético de la solubilización de azúcares	210
Anexo A6 – Equipos seleccionados para los esquemas analizados.....	212

ABREVIATURAS

AF: ácido fórmico

AFEX: Amonia Fiber Explosion

AIE: Agencia Internacional de Energía

AL: ácido levulínico

ATP: After Tax Profit

CEPCI: Chemical Engineering Plant Cost Index

CFI: Costos fijos de inversión de capital

CTI: Costos totales de inversión

EDO: ecuaciones diferenciales ordinarias

EMSA: Electricidad de Misiones Sociedad Anónima

HA: hidrólisis ácida

HMF: hidroximetilfurfural

ICT: inversión de capital de trabajo

INTA: Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria

MDF: tableros de fibra de media densidad

NEA: Noreste Argentino

NREL: National Renewable Energy Laboratory

PBI: producto bruto interno

PCS: poder calorífico superior

PLA: ácido poliláctico

PNNL: Pacific Northwest National Laboratory

PROCyP: Programa de Celulosa y Papel

PYME: pequeña y mediana empresa

RLS: relación líquido sólido

SFS: sacarificación y fermentación simultánea

TIR: Tasa Interna de Retorno

VAN: Valor Actual Neto

SIMBOLOGÍA

$(C_6H_{10}O_6)_n$: celulosa

W_s : trabajo en el eje

\dot{Q} : velocidad de entrega de calor al sistema

ΔT_{min} : diferencia de temperatura mínima global

α : fracción de glucanos (xilanos) que se puede transformar en glucosa (pentosas)

C_0 : concentración inicial de contenido de azúcares (hexosas y/o pentosas) en el licor residual

C_1 : costo de un equipo o proceso con una capacidad M_1

C_5 : pentosas

C_6 : hexosas

$C_6H_{12}O_6$: glucosa

$Ca(OH)_2$: hidróxido de calcio

C_c : contenido de hemicelulosas en el aserrín de pino

C_D : contenido de HMF (o furfural) en el licor residual

C_e : porcentaje en peso sobre la base de biomasa seca de polisacáridos (celulosa y hemicelulosas)

c_j : concentración del componente j

C_o : costo de referencia de un equipo o proceso

CO_2 : dióxido de carbono

C_p : capacidad calorífica

C_{P_0} : contenido inicial de azúcares (hexosas o pentosas) en el aserrín

C_{pr} : costo al valor presente

C_{X_x} ; C_x y C_s : concentraciones de las especies X_x , X y S

D : depreciación anual

E_c : energía cinética

E_p : energía potencial

E : porcentaje en peso sobre la base de biomasa seca de extractos

E_a : energía de activación

f : factor de conversión de glucosa a HMF resultante de la relación del peso molecular para hexosas

H_2S : sulfuro de hidrógeno (ácido sulfhídrico)

H_2SO_4 : ácido sulfúrico

HCl : ácido clorhídrico

HNO_3 : ácido nítrico

I_0 : valor del índice al año de referencia
 I_{pr} : valor del índice presente
 j : factor combinado derivado de la resolución de la ecuación diferencial
 k : constante cinética
 k_1 : constante cinética de primer orden para la hidrólisis del polímero (celulosa o hemicelulosa)
 k_2 : constante cinética de primer orden para la reacción de degradación del azúcar (HMF para las hexosas o furfural para las pentosas)
 k_0 : factor pre-exponencial
KOH: hidróxido de potasio
 L : porcentaje en peso sobre la base de biomasa seca de lignina
 m_e : masa que entra a un proceso por unidad de tiempo
 M_f : cantidad de sólido seco obtenido luego del pretratamiento
 M_0 : masa seca inicial de aserrín
 m_s : masa que sale del proceso por unidad de tiempo
 n : exponente menor que uno para equipos que procesan biomasa
 NH_4^+ : ion amonio
 Na_2S : sulfuro de sodio
 $NaCO_3$: carbonato de calcio
NaOH: hidróxido de sodio
 NH_3 : amoníaco
 P : precio de productos vendidos
 Q : cantidad de productos vendidos en un período
 Q_0 : flujos volumétricos de entrada
 Q_1 : los flujos volumétricos de salida
 R : constante de los gases
 r_i : velocidad de reacción química de la especie j en la reacción i
 R_j es la velocidad de reacción del componente j en el volumen V
 S : furfural equivalente a xilanos en el licor residual
 SO_2 : dióxido de azufre
 T : temperatura
 V : valor de la inversión
 v_{ij} : coeficiente estequiométrico de j en la reacción i
 X : oligómeros y xilosa en el licor equivalentes a xilanos

X_x: xilanos en el bagazo

LISTA DE PUBLICACIONES

Publicaciones científicas

- Clauser, N.M., Gutiérrez, S., Area, M.C., Felissia, F.E., Vallejos, M.E. Small-sized biorefineries as strategy to add value to sugarcane bagasse. *Chemical Engineering Research and Design* 107: 137-146 (2016).
- Clauser, N., Gutiérrez, S., Area, M., Felissia, F., Vallejos, M. Alternatives of small-scale biorefineries for the integrated production of xylitol from sugarcane bagasse. *Journal of Renewable Materials* 6: 139 – 151 (2018).
- Clauser, N.M.; Area, M.C.; Felissia, F.E.; Vallejos, M.E.; Gutiérrez, S. Techno-economic assessment of carboxylic acids, furfural, and pellet production in a pine sawdust biorefinery. *Biofuels Bioproducts & Biorefining*, 12(6): 997-1012 (2018).

Presentaciones en Congresos y Jornadas Científicas

- Clauser, N.M., Area, M. C., Vallejos M. E., “Viabilidad técnico-económica de la biorrefinería de los residuos de industrialización primaria de la madera” (Póster). Jornadas AMEIQ UNaM, Posadas (2014).
- Clauser, N.M., Area, M. C., Vallejos M. E., “Viabilidad en la producción de productos a partir del bagazo de caña de azúcar” (Exposición Oral). Jornadas de Investigación, Desarrollo Tecnológico, Extensión y Vinculación 2014 UNaM, Oberá (2014).
- Clauser, N.M., Gutiérrez, S., Area, M.C., Vallejos, M.E. Viabilidad técnico-económica de dos esquemas de biorrefinería de bagazo de caña de azúcar. IX Jornadas Científico-Tecnológicas de Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (UNaM). Posadas, Misiones, Argentina (2015). ISBN 978-950-766-112-9.
- Clauser, N.M., Gutiérrez, S., Area, M.C., Felissia, F.E., Vallejos, M.E. An alternative to produce value added biobased products from sugarcane bagasse. 3rd Iberoamerican Congress on Biorefineries, 4th Latin American Congress on Biorefineries and 2nd International Symposium on Lignocellulosic Materials, Concepción, Chile (2015).

- Clauser, N.M., Gutiérrez, S., Area, M.C., Felissia, F.E., Vallejos, M.E. Alternatives to produce biorefinery products from sugarcane bagasse. IX Iberoamerican Conference on Pulp and Paper Research, CIADICYT. Espoo, Finlandia (2016).
- Clauser, N., Gutiérrez, S., Area M.C., Felissia, F.E., Vallejos M.E. Value added products from sawdust pine in a biorefinery platform. I&S Workshop. Insights and strategies towards a bio-based economy. Montevideo, Uruguay (2016).
- Clauser N. M., Gutiérrez S., Area M. C., Felissia F. E., Vallejos M. E. “Alternatives comparison to add value to sugarcane bagasse” (Poster). European cooperation in science and technology (COST), Torremolinos, España (2017).
- Clauser N. M., Vallejos M. E., Gutiérrez S. “Spent liquor reuse strategy applied to levulinic acid production” (Exposición Oral). 10th World Congress of Chemical Engineering (WCCE), Barcelona, España (2017).
- Clauser, N.M., Felissia, F.E., Area, M.C., Vallejos, M.E., Gutiérrez, S. Hemicelluloses extraction from pine sawdust: a kinetic study of spent liquor re-use. 51^o Congresso e Exposição de Celulose e Papel y X Congresso Ibero-americano de Pesquisa em Celulose e Papel. São Paulo, Brazil (2018).

1. OBJETIVOS

1.1 HIPÓTESIS

La Hipótesis de trabajo es que se pueden obtener productos de alto valor a partir de residuos forestales de la Región del Noreste Argentino (NEA), aprovechando integralmente estos materiales lignocelulósicos mediante la utilización de procesos de fraccionamientos eficientes, económicos y de baja contaminación.

1.2 OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de este trabajo es analizar la viabilidad técnico-económica de diferentes esquemas de biorrefinería de residuos de industrialización primaria de la madera y agroindustriales a partir de las propuestas tecnológicas planteadas en el Instituto de Materiales de Misiones y en base a información actualizada en diversas bases de datos especializadas, adaptando y combinando procesos de separación y purificación, para lograr su aprovechamiento integral en la producción de productos intermedios, biomateriales, productos químicos y energéticos. Estos esquemas deben cumplir la condición de ser ambientalmente amigables y aplicables a escala PYME.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Seleccionar las biomásas a estudiar, de acuerdo a la disponibilidad y oportunidad de valorización. Se seleccionarán al menos una biomasa de cada tipo.
2. Realizar una pre-selección del conjunto de productos a obtener que valoricen las fracciones de la biomasa. Los productos integrantes de cada conjunto deberán ser productos promisorios seleccionados con base en la experiencia del grupo y al análisis de la bibliografía, y adecuados para la realidad local y la escala de producción. Para cada biomasa, se seleccionarán al menos dos conjuntos de productos para su análisis.
3. Para cada conjunto de productos, proponer esquemas tecnológicos para su obtención. Se diseñarán y modelarán las operaciones unitarias, para lo cual se plantearán los balances de masa y energía.
4. Analizar alternativas para la minimización de consumos de las materias primas y energía. Haciendo uso de los modelos obtenidos, se efectuará la optimización de algunos de los parámetros de operación de los procesos involucrados.

5. Para cada uno de los conjuntos considerados, se estimarán los flujos costos-ingresos, la sensibilidad de la economía del proyecto para el desempeño técnico deseado y el rendimiento económico de los esquemas seleccionados en el marco de las consideraciones económicas y parámetros adoptados.

2. BIOECONOMÍA Y BIORREFINERÍA

2.1 El concepto de bioeconomía

El concepto de **bioeconomía** es una respuesta a la creciente demanda de la población mundial de materias primas y energía. La necesidad de disminuir la dependencia de materias primas provenientes de recursos fósiles no renovables y las consecuencias del cambio climático requiere del uso de las nuevas tecnologías en los sectores productivos tradicionales que permita sustituir el modelo de industrialización actual (parcial o totalmente) mediante el uso eficiente de los recursos naturales y el desarrollo de patrones productivos más sostenibles desde el punto de vista económico, social y ambiental.

En la bibliografía consultada, la bioeconomía ha sido definida de distintas maneras, sin embargo, todas estas definiciones tienen como idea central el aprovechamiento y la gestión sustentable de recursos renovables de base biológica para la producción de alimentos, bioproductos y energía [1], [2]. La bioeconomía puede considerarse como una transición industrial global hacia la utilización sostenible de los recursos renovables acuáticos y terrestres en energía, productos intermedios y productos finales, para obtener beneficios económicos, ambientales, sociales y nacionales [3].

Este tipo de economía comprende a varios sectores (forestal, agrícola, de alimentos, farmacéutico, producción de pulpa y papel) y parte de la industria química, biotecnológica y energética [4]. La bioeconomía también puede ser vista como una estrategia utilizada por la sociedad para luchar contra los problemas urgentes como el cambio climático, la competencia por los recursos naturales, la necesidad de la creación de nuevos puestos de trabajo y el desarrollo de las economías regionales [5].

A nivel mundial, se estima que más del 90 % de los productos derivados del petróleo podrían ser reemplazados por materias primas renovables. Las proyecciones muestran que para el año 2030 un tercio de los productos químicos y materiales y la mitad del mercado farmacéutico estará basadas en estas materias primas [6]. En los últimos años, se han dado pasos importantes en este sentido. Sin embargo, actualmente, solamente una pequeña parte de la economía de la Unión Europea (5 %) y los Estados Unidos (12 %) están basados en la bioeconomía [7], [8].

La volatilidad de los precios de las materias primas derivadas del petróleo y de la biomasa y la fluctuación de la demanda de estas materias primas requieren de sistemas capaces de ser competitivos en el largo plazo y que puedan soportar estas fluctuaciones [9].

Algunas políticas innovadoras dirigidas a la reducción de residuos, el reemplazo de bioproductos a sus homólogos fósiles, y la reducción de las emisiones de los gases de efecto invernadero están siendo desarrolladas con el apoyo de diferentes gobiernos [9].

En las economías de América Latina, la bioeconomía ha comenzado a tener un rol importante en (i) el desarrollo y consolidación del sector de las biorrefinerías basadas a la producción de biocombustibles (etanol y biodiesel, principalmente), y (ii) el incremento de la producción de distintos bioproductos mediante las biorrefinerías (fertilizantes, bioplásticos, surfactantes, colorantes, lubricantes, etc.) [10].

En Argentina, la bioeconomía representó el 15,4 % del producto bruto interno (PBI) en el año 2012 (valor agregado de 72.600 millones de dólares): sector primario (58 %) e industria manufacturera (42 %). Los biocombustibles representan solo el 3% de la bioindustria (79,5 % biodiesel, 12 % etanol de caña de azúcar y 8,5 % biogás). La mayor parte de esta actividad (97 %) se da por fuera del sector de los biocombustibles: alimentos y bebidas (36,4 %), complejo aceitero (27,1 %), otros bioproductos (16,4 %), pulpa y papel (11,9 %), cuero y sus derivados (5,4 %), y biocombustibles (3 %). Una de las ventajas de Argentina es su gran competitividad en la producción de biomasa [10].

2.2 La biorrefinería y su relación con la bioeconomía

2.2.1 El concepto de biorrefinería

El concepto de biorrefinería se basa en el uso eficiente del potencial total de la materia prima renovable para generar, además de los productos tradicionales, una gama de productos químicos de alto valor agregado y energía [11]. En la bibliografía, se han encontrado numerosas definiciones de biorrefinería, que en general señalan que la sostenibilidad, la integración de los procesos y la producción de múltiples productos con valor agregado son elementos claves de esta tecnología [12]–[16].

El término “biorrefinería” apareció en la década de los `90, como una respuesta a: (i) la necesidad de utilizar la biomasa de una manera más racional y limpia, (ii) la demanda energética, (iii) la necesidad de diversificación de productos, de manera de hacer frente al crecimiento de la competencia a nivel global [17]–[19]. De acuerdo con la Agencia Internacional de Energía (AIE) una biorrefinería es el tratamiento sostenible de la biomasa en un espectro de productos comercializables y energía.

El concepto de biorrefinería sería el análogo al concepto de una refinería de petróleo (Figura 2.1), donde se fracciona el petróleo crudo y de cada fracción se puede obtener una variedad de productos, aprovechando completamente esta materia prima [16]. De la misma manera, el objetivo de una biorrefinería es transformar los diferentes componentes de biomasa (azúcar, almidón, lípidos, celulosa, hemicelulosas y lignina) en bioproductos como combustibles, energía y productos químicos a través de una combinación de tecnologías y procesos que permitan el aprovechamiento integral de la biomasa y con la mínima producción de residuos [13]–[15], [20], [21]. La combinación procesos, operaciones y reacciones y la integración de los procesos de transformación bioquímicas, termoquímicas y mecánicas para maximizar la productividad de la biomasa favorece la simbiosis industrial [22].

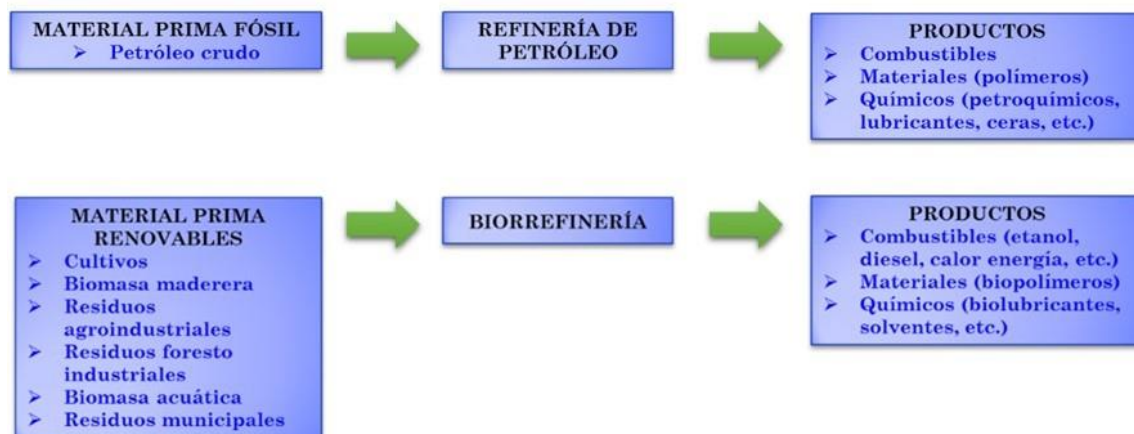


Figura 2.1. Comparación entre la refinería de petróleo y la biorrefinería.

Las biorrefinerías pueden clasificarse en función a su integración y en función a la materia prima que emplean. Según su integración, se pueden clasificar en primera, segunda y tercera fase (o *Phase I*, *II* y *III*, según la bibliografía) [17], [22]–[25]. Las biorrefinerías de primera fase son aquellas en las que el grado de integración y la flexibilidad del sistema prácticamente no existen. Como materia prima utilizan granos de maíz y cereales a través de la molienda seca para producir etanol y biodiesel. Un ejemplo de esto es la producción de biodiesel a partir de girasol. El aceite se extrae de las semillas y luego es transesterificado a ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiesel) y glicerina (como subproducto) usando un catalizador de alcohol [26], [27].

Las biorrefinerías de segunda fase también emplean granos y cereales como materia prima, sin embargo, pueden producir además, una pequeña variedad de otros productos [23], [28] como por ejemplo etanol, azúcar y electricidad.

Las biorrefinerías de tercera fase constituyen el objetivo común de todas las corrientes de pensamiento centradas en el concepto de biorrefinería. Se basan en la utilización integral de la materia prima lignocelulósica para obtener diferentes tipos de productos útiles de manera de aprovechar todos los componentes de la biomasa.

Las biorrefinerías pueden clasificarse además, teniendo en cuenta la materia prima que utilizan, en primera generación, segunda generación y tercera generación [29]. La primera generación utiliza cultivos destinados a la alimentación [30]; la segunda generación utiliza materiales lignocelulósicos foresto y agroindustriales, y cultivos no comestibles [30]; y la tercera generación utiliza algas y microorganismos [9]. En una biorrefinería de segunda generación, la biomasa se puede separar en tres fracciones, celulosa, hemicelulosas y lignina (por medio de digestión química o hidrólisis enzimática).

Con la celulosa y las hemicelulosas es posible producir un gran número de productos tales como combustibles y productos químicos. Actualmente, las hemicelulosas y la lignina prácticamente no son aprovechadas y/o valorizadas. En el caso de la lignina, suele emplearse como combustible para generar vapor o electricidad [22]. El aprovechamiento de esta fracción en el contexto de las biorrefinerías tiene un futuro promisorio [31]–[33].

2.2.2 Las materias primas lignocelulósicas

La biomasa lignocelulósica es la mayor fuente de material orgánico renovable en la Tierra y pueden clasificarse según su especie en: coníferas (maderas de fibra larga), latifoliadas (maderas de fibra corta) y gramíneas (plantas anuales, cereales, otros) [34]. Según su origen, puede ser agrupada en los siguientes tipos principales: especies implantadas, residuos agroindustriales, cultivos energéticos y materiales leñosos (Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Principales tipos de biomasa lignocelulósica [16].

Biomasa Lignocelulósica	
Coníferas	Pino, abeto, otros
Latifoliadas	Eucaliptus, álamo, sauce, algarrobo, roble, otros
Residuos agroindustriales	Bagazo de caña de azúcar, rastrojo y mazorca de maíz, cáscara y paja de arroz, paja de trigo, granos residuales de cervecería, otros
Recursos no madereros	<i>Miscanthus</i> , <i>Phleum pratense</i> , tabaco, distintos tipos de gramíneas, otros
Materiales leñosos	Residuos forestales: ramas, corteza, tocones y tronco de madera, residuos procedentes de aserraderos y fábricas de papel (aserrín, virutas, otros), madera de construcción/demolición, embalajes de madera y pallets, otros

2.2.2.1 Estructura

La estructura de los materiales lignocelulósicos está constituida por elementos fibrosos (fibras, orientadas longitudinalmente al tronco o tallo de la planta) y no fibrosos (canales de resina, vasos y células parenquimatosas) los cuales tienen las funciones principales de brindar resistencia mecánica, transportar líquidos y almacenar alimento [35]. Estos elementos se componen principalmente de los polímeros de celulosa, hemicelulosas y lignina, además de otros componentes que se encuentran en menor proporción (proteínas, extractivos y minerales inorgánicos). La pared de estos elementos fibrosos está formada por un esqueleto de moléculas de celulosa ordenadas en microfibrilas y fibrilas que están rodeadas por hemicelulosas (funciona como matriz) y lignina (funciona como cementante) [16], [35] (Figura 2.2).

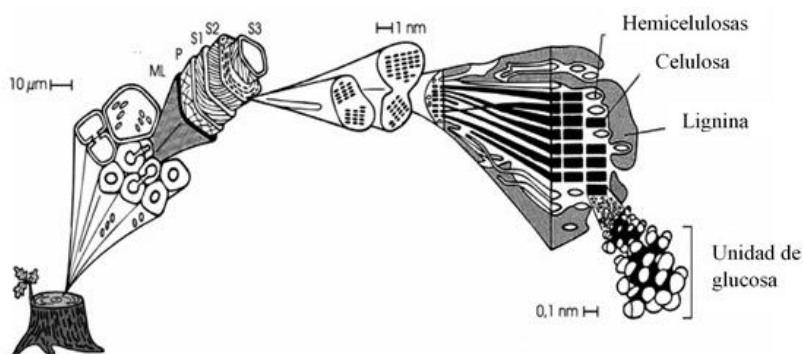


Figura 2.2. Estructura de los materiales fibrosos. Adaptado de [36].

2.2.2.1 Composición química

- La **celulosa** (C₆H₁₀O₆)_n es el principal componente de los materiales lignocelulósicos. Es un homopolímero lineal formado por unidades de **glucosa** (hexosa, C₆H₁₂O₆) unidas entre sí en la forma de D-anhidroglucopiranososa y mediante enlaces β-(1,4)-glicosídicos. La molécula de celulosa contiene entre 5000-10000 unidades de glucosa (grado de polimerización). En el material lignocelulósico, las moléculas de celulosa se encuentran formando enlaces de puente de hidrógeno intra e intermoleculares lo cual produce una estructura rígida y compacta que forman regiones cristalinas (ordenadas) y amorfas (menos ordenadas). Las regiones cristalinas son más difíciles de hidrolizar (enzimática o químicamente) a moléculas de glucosa que las regiones amorfas. La celulosa es insoluble en la mayoría de los solventes [16], [35].
- Las **hemicelulosas** son el segundo componente más abundante después de la celulosa. Son polisacáridos heterogéneos ramificados que en su estado natural tienen una estructura amorfa. Su grado de polimerización es del orden de 200-300. En su estructura química hay principalmente tres clases de moléculas: (i) azúcares simples, hexosas (C₆: glucosa, manosa, galactosa) y pentosas (C₅: xilosa, arabinosa, ramnosa y fucosa), (ii) ácidos urónicos (residuos de ácidos urónico y glucorónicos) y (iii) grupos acetilos. Las hemicelulosas son fácilmente hidrolizables a sus componentes monoméricos (azúcares C₅ y C₆, ácidos urónico, glucorónicos y acético, principalmente) [35]. Las coníferas y las latifoliadas difieren en el contenido de hemicelulosas totales y también en los porcentajes de los constituyentes individuales. Las hemicelulosas de coníferas son mayoritariamente del tipo galactoglucomanano y arabinoglucuronoxilano (mayor proporción de manosa y galactosa y menos de xilosa y grupos acetilos). Las hemicelulosas de latifoliadas y gramíneas son principalmente del tipo arabinoglucuronoxilano y glucomananos (mayor proporción de xilosa y grupos acetilos).
- La **lignina** es un polímero amorfo tridimensional con una estructura química diferente de los polisacáridos. Las unidades monómeras dominantes en los polímeros de lignina son anillos de benceno que llevan grupos metoxilo, hidroxilo y propilo que se pueden unir a otras unidades. La lignina está compuesta de tres monómeros aromáticos de unidades fenilpropano (alcoholes coniferílico, sinapílico y *p*-hidroxibencílico) unidos entre sí por enlaces éter (C-O-C) y uniones carbono-carbono (C-C). En las coníferas y latifoliadas, los enlaces β-O-4 son los más predominantes. Su aislamiento implica

transformaciones de su estructura química por modificación y/o degradación que desnaturalizan la macromolécula original formando gran cantidad de productos intermedios. La lignina de coníferas es del tipo guayacilo (G) debido a que sus elementos estructurales derivan principalmente del alcohol coniferílico (> 90 %). La lignina de latifoliadas es del tipo guayacilo-siringilo (G-S) debido a que están compuestas de alcohol coniferílico y alcohol sinapílico en proporciones variables (casi 50:50). La lignina de gramíneas también es considerada como lignina G-S aunque contienen además unidades de alcohol *p*-cumarílico y algunos ácidos aromáticos. Las ligninas con mayor proporción de siringilos son de más fácil extracción [35], [37].

- Los **extractivos** son compuestos de bajo peso molecular con una composición que varía considerablemente entre las especies. Generalmente se encuentran como monómeros, aunque puede contener dímeros y oligómeros. Pueden ser extraídos con solventes orgánicos (terpenos, grasas, ceras y fenoles) o agua caliente (taninos y sales inorgánicas). Por su pequeño tamaño son solubles en los solventes comunes y se pueden extraer. Los extractivos solubles en agua son aquellos hidrofílicos como azúcares, lignanos y otros compuestos fenólicos. Los extractivos solubles en solventes apolares (hexano, dimetil éter) están constituidos por componentes lipofílicos como grasas y ácidos grasos, ésteres y esteroides, terpenoides (incluyendo terpenos y poliisoprenos) y ceras (alcoholes grasos y sus ésteres con ácidos grasos) [35], [37].

2.2.3 Materias primas lignocelulósicas en la Región NEA

2.2.3.1 Disponibilidad

La selección de la materia prima lignocelulósica y de los productos a obtener es clave en el diseño de la biorrefinería debido a las implicaciones que tiene en el esquema de producción. En la selección de la materia prima es necesario considerar su disponibilidad, usos potenciales, características estructurales y químicas entre otros.

La Argentina posee un total de 1,2 millones de hectáreas de bosque implantado [38], donde el 80 % del total de la superficie del país se concentra en la Mesopotamia. Del total de la región, un 66 % de las forestaciones corresponde a las Provincias de Misiones y Corrientes, dividiéndose en un 58,9 % en coníferas, un 24,9 % en eucaliptus, un 9,8 % en salicáceas y 6,4 % en otras especies [39]. En Misiones, las principales especies

implantadas corresponden a pino (83 %), eucaliptus (7 %) y otras especies (10 %) (Figura 2.3).

En cuanto al procesamiento de esta materia prima, los aserraderos radicados en Misiones representan casi un 30 % del total del país, la provincia también cuenta con una fábrica de tableros de fibra de media densidad (MDF), más de 1.000 carpinterías y 7 fábricas laminadoras y de maderas contra enchapadas. Estas características, han convertido a la Provincia de Misiones en la base de localización principal de la cadena foresto industrial del país [39]. Además, están radicadas 3 de las más importantes empresas dedicadas a la fabricación de pulpa celulósica basadas principalmente en madera de pino, entre ellas ARAUCO y Papel Misionero. Las principales actividades agro-foresto industriales de Misiones se reflejan en la Figura 2.4: (a) plantación de caña de azúcar. (b) plantación de pino.

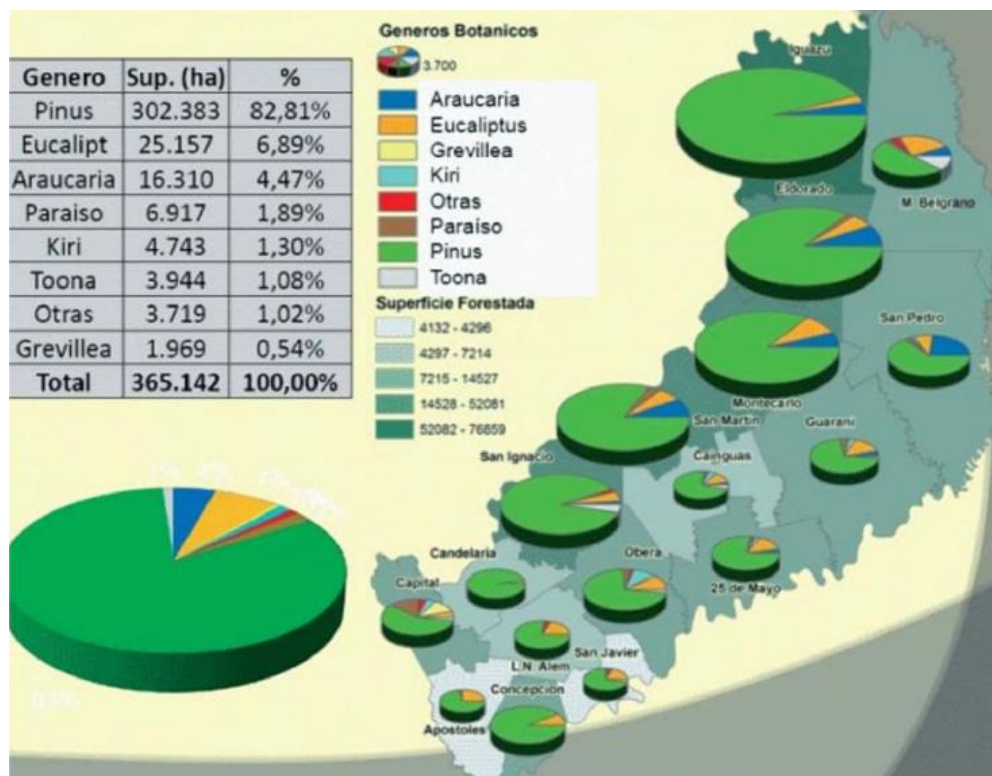


Figura 2.3. Superficie de bosques implantados por género en Misiones [41].

El aserrín y la corteza de madera, el bagazo de caña, las pajas y cáscaras de cereales, etc. son los desechos más importantes de la foresto y agroindustria en la región NEA [40]. Los residuos de la industria maderera se componen de corteza (7 %), aserrín (17%),

costaneros (21 %), virutas (8 %), despuntes (2 %) y chips/astillas (45 %) que en total representan 2.100.000 toneladas por año [40]. El 20-30 % de estos residuos es desechado o quemado y el material restante es empleado para la producción de chips, vapor, energía, entre otros.

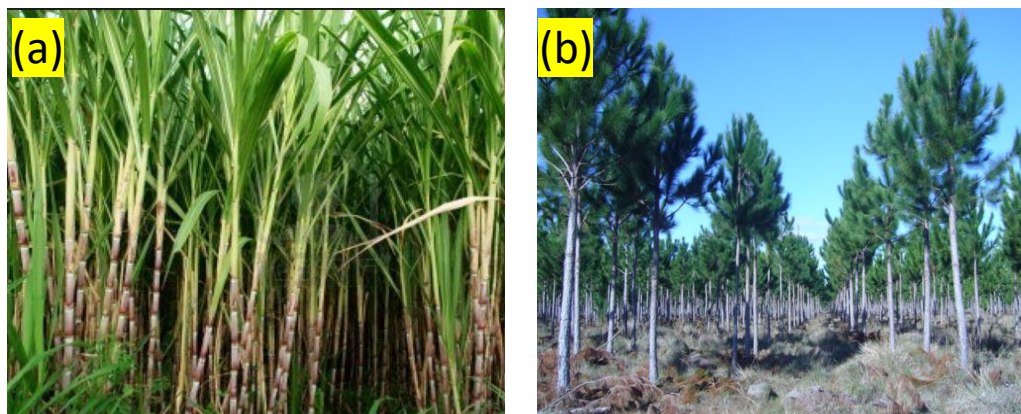


Figura 2.4. Principales actividades agro-forestal industriales de Misiones, (a) plantación de caña de azúcar. (b) plantación de pino.

Con respecto a la caña de azúcar (Figura 2.4.a), Argentina poseía en el año 2013 unas 365 mil hectáreas cultivadas y una molinera de 20 millones de toneladas de caña. El sector genera 45 mil puestos de trabajo directos e ingresos por \$8.000 millones anuales y, de acuerdo con las estimaciones del INTA, crecerá un 33 % para 2020 (respecto al año 2013) [42].

La caña de azúcar es uno de los cultivos más eficientes en términos de producción de biomasa por m^2 [43]. En Argentina, la producción de caña de azúcar es una de las actividades de mayor importancia económica y social del noroeste argentino [42]. En el NEA (2015), el volumen de caña molida fue de 100.000 toneladas [43] en Santa Fe (60 %) y Misiones (40 %)[43]. Dependiendo de las condiciones climáticas, Misiones puede llegar a procesar cantidades mayores de caña de azúcar (65.000 toneladas en 2016) [44].

Los residuos forestal industriales constituyen recursos naturales renovables disponibles en grandes cantidades y a bajo costo. El aserrín de eucalipto y pino se encuentran entre los desechos más importantes de la elaboración primaria de la madera, la cual se constituye en una de las principales industrias de Formosa, Chaco, Corrientes y Misiones. Estos

residuos no se aprovechan adecuadamente y su acumulación contribuye con la contaminación del entorno. Su uso en la región hasta el momento se basa en su valor energético [39] o como aditivo para la producción de ladrillos cerámicos. Recientemente algunas industrias han comenzado a producir pellets para la producción de energía [45], [46]. Cuando no son aprovechados, la disposición final de estos residuos demanda recursos en gestión, y tratamiento y eliminación, siendo un problema imperativo buscar una solución al permanente peligro de incendios por su acumulación. Actualmente existe la Ley Provincial N°106-Marco Regulatorio de los Recursos Dendroenergéticos Renovables, que prohíbe la quema de estos residuos. Sin embargo, esta ley no resuelve completamente el problema de las acumulaciones en los aserraderos debido a que los precios de venta del aserrín son muy bajos y la alternativa de su uso como combustible en calderas de biomasa requiere infraestructura adaptada a la característica del material: i) baja densidad volumétrica; ii) elevados costos de transporte; iii) elevados costos de almacenamiento iv) mayor riesgo de incendio (en comparación con los chips de madera). [47].

La capacidad de producción de los aserraderos de especies implantadas y nativas de Misiones ha sido estimada en casi 6 millones de m³ por año. La cantidad de residuos generados podría alcanzar 61 % de su capacidad de producción (3.400.000 y 250.000 m³ para las especies implantadas y nativas, respectivamente). Se estima que por cada metro cúbico de madera verde procesada se generan 14,2 % de corteza, 9,4 % de aserrín y 37,3 % de costanero, despunte y chip. Mediante un estudio de localización, aplicando el método del centro de gravedad y considerando todos los residuos generados, se determinó que la localización de una planta de acopio de biomasa para el desarrollo de una biorrefinería sería la zona centro de la provincia (entre Montecarlo y Eldorado) [48]. Actualmente los aserraderos venden sus residuos a la industria papelera y a los aserraderos para generación energética (en el caso de chips), y para el caso del aserrín a las olerías y agricultores. En el caso de desarrollar un proyecto en esta zona, estas industrias y consumidores serían competidores en el consumo de dichos residuos.

2.2.3.2 Composición química

La estructura y composición química de estos residuos lignocelulósicos son diferentes, como puede observarse en la Tabla 2.2. La fracción de hemicelulosas a su vez se encuentra compuesta por diferentes azúcares, cada uno de ellos puede ser utilizado para

obtener diversos productos. La composición de estos azúcares varía dependiendo del tipo de material lignocelulósico.

Tabla 2.2. Composición química de residuos agroforestales de la región del NEA de Argentina (% , g/100 de materia prima en base seca). Adaptado de [39].

	Residuos Forestales				Residuos agroindustriales	
	Pino Ellioti	Pino taeda	Eucaliptus	Algarrobo negro	Bagazo	Cáscara de arroz
Celulosa	43,2	40,6	41,8	34,1	43,1	34,1
Hemicelulosas	24,7	20,2	12,1	15,2	27,2	15,8
Lignina	27,7	29,2	31,3	33,2	21,3	19
Extractivos	4,7	2,2	7,9	14,6	4,6	8,2
Cenizas	0,3	0,5	0,7	0,5	1,5	15

Se puede consultar en la referencia citada para más información sobre estos resultados [39].

A continuación, se presenta la Tabla 2.3 con la composición química de las hemicelulosas de diferentes residuos forestales y agroindustriales de la región NEA.

2.3 El fraccionamiento de las materias primas lignocelulósicas

Uno de los principales inconvenientes para el uso de la biomasa como materia prima es su alto grado de recalcitrancia. El fraccionamiento de la biomasa consiste en aplicar tratamientos distintos para separar cada uno de los componentes de los materiales lignocelulósicos para que puedan ser más fácilmente procesados y/o funcionalizados. [49]. Este procesamiento integral (*upstream* y/o *downstream*) de la materia prima (biomasa en productos intermedios y/o productos intermedios en productos finales) incluye: procesos mecánicos (por ejemplo: prensado, molienda, reducción de tamaño, extracción), termoquímicos (por ejemplo: combustión, pirólisis, licuefacción), bioquímicos (por ejemplo: fermentación, procesos enzimáticos) y químicos (por ejemplo: electrólisis del agua, hidrogenación, esterificación, oxidación) [50].

El tipo de pretratamiento a aplicar depende del componente que se quiera extraer (hemicelulosas, lignina y extractivos) [51]. En la Tabla 2.4 se puede observar algunas características de los pretratamientos más comunes.

Tabla 2.3. Composición química de las hemicelulosas de residuos forestales y agroindustriales de la región NEA (% , g/100 de materia prima en base seca). Adaptado de [39].

	Residuos Forestales				Residuos agroindustriales	
	Pino elliotti	Pino taeda	Eucaliptus	Algarrobo negro	Bagazo	Cáscara de arroz
Glucanos	2,4	1,9	-	-	-	-
Xilanos	7,5	7,2	10,7	12,6	23,8	13,1
Arabinanos	1,1	1,2	n.d.	0,7	1,7	1,5
Mananos	10,1	7,7	-	-	-	-
Galactanos	2,5	2,3	-	-	-	-
Acetilos	1,1	1,8	1,4	1,9	1,7	1,2

Se puede consultar en la referencia citada para más información sobre estos resultados [39]. n.d.: no detectado

A continuación, en la Figura 2.5, se muestran los principales efectos de los pretratamientos más utilizados sobre la estructura de los materiales lignocelulósicos. Como se mencionó anteriormente (ver además la Tabla 2.4), la reactividad de las hemicelulosas es mayor que la de la celulosa. Por lo tanto, las hemicelulosas se pueden eliminar primero de la estructura de los materiales lignocelulósicos usando procesos como la autohidrólisis, explosión de vapor y pretratamiento ácido. La lignina en cambio se elimina especialmente en condiciones alcalinas. Cada tecnología de tratamiento mostrada cambia la estructura de la lignina en un grado y forma diferentes [52].

A continuación, se presenta un resumen de los diferentes pretratamientos que se pueden emplear para fraccionar las materias primas lignocelulósicas disponibles en la Región NEA (Tabla 2.5).

El mayor impedimento a superar, en términos tecnológicos y económicos, para la implementación del concepto de biorrefinería es la aplicación de métodos rentables para liberar los azúcares a escala industrial. El método fraccionamiento ideal debería alterar la estructura de la biomasa lignocelulósica empleando equipos simples y reactivos químicos de bajo costo, y que además sea efectivo con una amplia gama de materias primas [53].

En los procesos de bioconversión, el pretratamiento seleccionado es importante en la economía del proceso porque todos los procesos subsiguientes se adaptan a los resultados obtenidos [54].

Tipo de pretratamiento aplicado	Principales efectos				
	Incremento en la accesibilidad del área superficial	Disminución de la cristalinidad de la celulosa	Solubilización de las hemicelulosas	Solubilización de la lignina	Alteración de la estructura de la lignina
Mecánico	+				
Explosión de vapor	+	+	+	-	+
Autohidrólisis	+	+	+	+/-	-
Acido	+	+	+	-	+
Alcalino	+	-	-	+/-	+
Oxidativo	+			+/-	+
Térmico + ácido	+	+	+	+/-	+
Térmico + alcalino (cal)	+	-	-	+	+
Térmico + oxidativo	+	-	-	+/-	+
Térmico + alcalino + oxidativo	+	-	-	+/-	+
AFEX	+	-	-	+	+
Explosión de CO ₂	+	+	+		+

Figura 2.5. Efectos de los pretratamientos más empleados sobre los materiales. Adaptado de [50], [52], [55].

Tabla 2.1. Tipos de pretratamientos aplicados a la biomasa lignocelulósica para su fraccionamiento.

Proceso	Características/Ventajas	Desventajas	Compuestos Extraídos	Condiciones	Ref.
Autohidrólisis	Tratamiento en un medio acuoso a elevadas temperaturas en un reactor presurizado. No utiliza reactivos químicos. Normalmente se trabaja a temperaturas elevadas y tiempos elevados. Se genera ácido acético que actúa como catalizador de la hidrólisis. Menores problemas de corrosión en los equipos.	Elevados tiempos y temperatura de operación. Formación de productos de degradación. No es recomendado para materias primas con alto contenido de lignina.	Hemicelulosas	Temperaturas entre 100 °C y superiores a 200 °C	[56], [57]
Hidrólisis ácida	Se pueden utilizar diferentes ácidos, como catalizadores. La velocidad de la hidrólisis ácida es más rápida que la autohidrólisis y la hidrólisis enzimática, pero los azúcares también se degradan rápidamente en estas condiciones. Disminución de tiempos y temperatura respecto de la autohidrólisis.	Alta inversión de capital debido el carácter corrosivo del ácido mineral (si se lo utiliza concentrado), altos costos de recuperación de ácido, y grandes cantidades de ácido requerido, que son parcialmente consumidos. Materiales especiales para la construcción de los equipos (resistentes a la corrosión). Utilización de reactivos químicos. Formación de productos de degradación	Hemicelulosas	H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃ , etc. Temperaturas entre 100-240 °C.	[52], [58], [59]

Tratamiento alcalino	<p>Produce la ruptura de las uniones lignina-carbohidratos.</p> <p>Aumenta la porosidad y el área de la superficie, mejorando así la hidrólisis enzimática de la celulosa.</p> <p>Baja inversión de capital. Baja formación de inhibidores.</p>	<p>Se realizan a bajas temperaturas y presiones. Las hemicelulosas son solubilizadas. La solubilización de la lignina depende de la alcalinidad y temperatura. Menos degradación del azúcar en comparación con los tratamientos ácidos. Es necesario recuperar los reactivos. Se necesita complementar con otro pretratamiento.</p>	<p>Extractivos, Hemicelulosas, Lignina</p>	<p>NH₃, NaCO₃, NaOH, Na₂S, KOH, Ca(OH)₂. [54], [58]</p> <p>100-160 °C</p>
Explosión de vapor	<p>Consiste en el tratamiento del material con vapor, a altas temperaturas y presiones, seguido por la desestructuración mecánica del material pretratado por descarga y despresurización en un colector (explosión). Baja relación líquido-sólido. Buena relación costo-eficacia</p>	<p>Formación de productos de degradación. El material resultante es altamente heterogéneo, con cantidades notables de material "sin explotar".</p>	<p>Hemicelulosas</p>	<p>170-230 °C, H₂SO₄, SO₂, [16], [60], NH₄, etc., como [61] catalizadores</p>
Organosolv	<p>Emplea solventes orgánicos o sus soluciones acuosas.</p> <p>Los solventes utilizados son fáciles de recuperar por destilación y reciclados puede aislar la lignina como material</p>	<p>Se necesita recuperar los solventes. Temperaturas de operación elevadas. Son procesos costosos por el uso de solventes orgánicos.</p>	<p>Hemicelulosas- Lignina</p>	<p>Temperaturas entre 100 y 250 °C; solventes [16], [62] orgánicos como etanol, metanol,</p>

	<p>sólido y los carbohidratos como jarabe. Suele ser autocatalizado por el ácido acético u otros ácidos para romper los enlaces de la lignina y hemicelulosas. Permite la remoción de lignina y hemicelulosas con elevada pureza.</p>	<p>Los sólidos pretratados siempre necesitan ser lavados con los solventes orgánico antes que con agua para evitar la reprecipitación de la lignina disuelta, lo que conduce a complicados arreglos de lavado.</p>	<p>acetona, fenoles, etc.</p>
<p>AFEX <i>(Amonia Fiber Explosion)</i></p>	<p>Mejora sustancialmente la digestibilidad de la celulosa. Combina la explosión de vapor con pretratamiento alcalino. Casi todo el amoníaco se puede recuperar y reutilizar, mientras que el resto sirve como fuente de nitrógeno para microorganismos, en procesos posteriores. No hay flujo de lavado en el proceso, el proceso es prácticamente en seco. La celulosa y las hemicelulosas están bien conservadas, con poca o sin degradación</p>	<p>Su eficiencia disminuye cuando el material tiene altos contenido de lignina</p>	<p>Celulosa Hemicelulosas Lignina</p> <p>Temperaturas entre 40 y 140 °C; altas presiones (250-300 psi), el catalizador es amoniaco.</p> <p>[16], [39], [63]</p>

Tabla 2.5. Pretratamientos que se pueden emplear para fraccionar los materiales lignocelulósicos de la Región NEA.

Tipo	Materia prima	Fracción a solubilizar	Ref.
Alcalino	Pino	Resinas, ácidos grasos Lignina	[16], [64], [65]
	Bagazo de caña de azúcar	Lignina	[65], [66]
	Eucaliptus	Lignina	[67]
Autohidrólisis	Bagazo de caña de azúcar	Hemicelulosas	[65], [68], [69]
	Eucaliptus	Hemicelulosas	[16], [65]
Hidrólisis ácida	Pino	Hemicelulosas	[9], [16], [64], [65]
	Bagazo de caña de azúcar	Hemicelulosas	[65], [70]
	Eucaliptus	Hemicelulosas	[16], [65], [71]
Explosión de vapor	Pino	Hemicelulosas	[9], [16], [65]
	Bagazo de caña de azúcar	Hemicelulosas	[65], [69], [72]
	Eucaliptus	Hemicelulosas	[16], [65]
Organosolv	Eucaliptus	Lignina	[65], [73]

Por ello se requiere del desarrollo y optimización de procesos de fraccionamiento de baja contaminación, así como técnicas de separación de los componentes orgánicos disueltos en los licores residuales del fraccionamiento. Los esquemas tecnológicos propuestos deben ser viables desde el punto de vista técnico y económico [15], [23], [33], [74]–[76].

2.4 Tecnologías de separación y purificación de subproductos en biorrefinerías

Además de los procesos de fraccionamiento y conversión de la materia prima lignocelulósica, son importantes los procesos de separación y purificación de los componentes de la biomasa y/o de los productos obtenidos y su total integración con el proceso general. En la Figura 2.6 se muestran las tecnologías mayormente empleadas, y en la Tabla 2.6 se las describe brevemente.

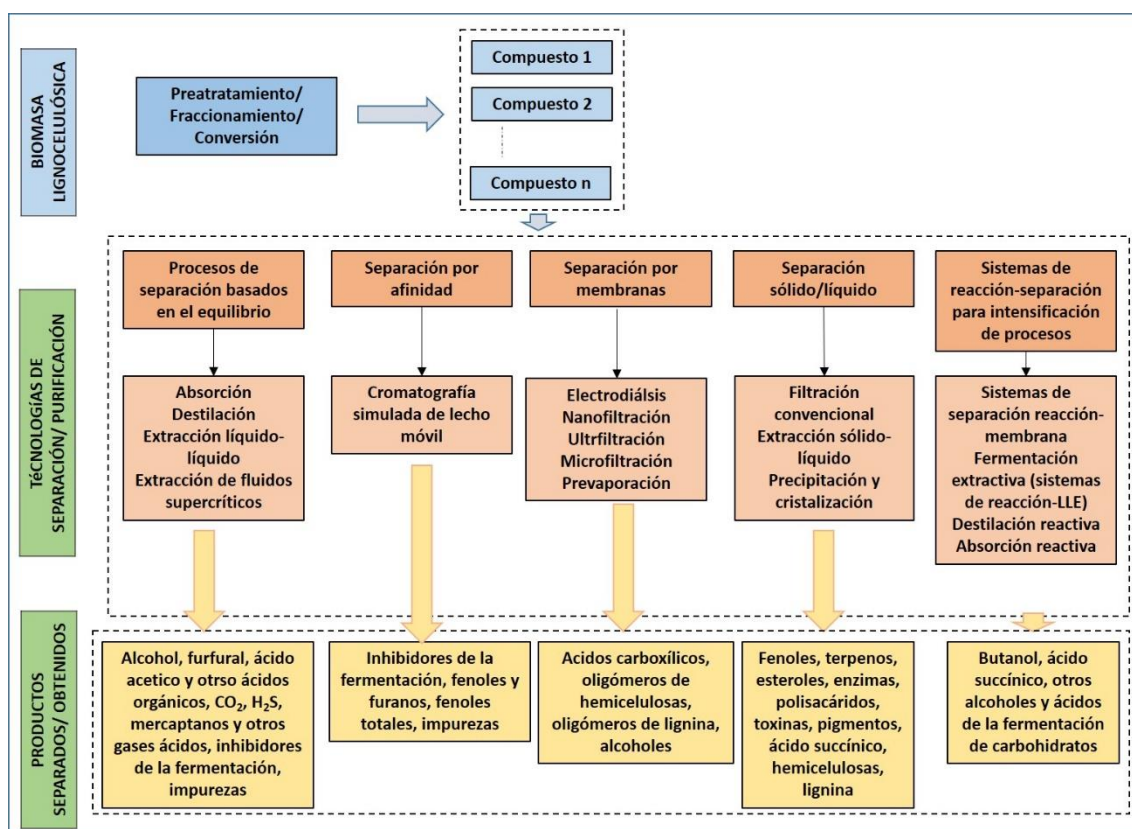


Figura 2.6. Tecnologías empleadas en procesos de separación y purificación. Adaptado de [77], [78].

2.5 Productos obtenidos a partir de biorrefinerías de segunda generación

En la última década se han elaborado numerosos estudios con el fin de evaluar las posibles combinaciones de materias primas, pretratamiento, tecnologías de conversión y procesos de recuperación y purificación de los productos (*downstream*) que pueden ser usados para producir biocombustibles y bioproductos [65], [79], [80]. Estos estudios intentaban establecer un mapa de las potenciales cadenas de valor basadas a partir de los carbohidratos (celulosa y hemicelulosas) y la estructura fenólica de la lignina teniendo en cuenta el desarrollo tecnológico, la competitividad económica, la sostenibilidad ambiental y el potencial de mercado [81].

Tabla 2.6. Descripción de los principales procesos de separación y purificación.

Proceso de separación		Descripción	Compuestos separados	Ref.
Procesos de separación basados en el equilibrio	Absorción	Separación de uno de los componentes de una mezcla de gases en un solvente líquido. El solvente es reciclado y recirculado. Se busca el íntimo contacto entre de las fases, líquido y gas. Los mecanismos más utilizados son: (1) dividir el gas en pequeñas burbujas en una superficie líquida continua (torres de burbujeo), (2) separar el líquido en películas que fluyan a través de una fase gaseosa continua (torre de relleno), (3) convertir el líquido en gotas de pequeño tamaño que caigan a través de una fase gaseosa continua (torre de pulverización). Cada uno de estos mecanismos favorece un tipo de transferencia, y se eligen según los niveles de remoción requeridos.	Alcohol, furfural, ácido acético y otros ácidos orgánicos, CO ₂ , H ₂ S, mercaptanos y otros gases ácidos, inhibidores de la fermentación, impurezas	[78], [82], [83]
	Destilación	Se basa en la diferencia entre los puntos de ebullición de las sustancias que constituyen una mezcla. Primero se produce la vaporización o transformación del líquido en vapor y luego la condensación o transformación del vapor en líquido.		[84]–[86]
	Extracción líquido-líquido	Se basa en la diferencia de solubilidad de los componentes de una mezcla en un solvente adecuado. La forma más simple de realizar una extracción consiste en tratar la mezcla de compuestos con un solvente de manera que uno de los componentes se disuelva y los demás no. A continuación, se procede a la adición de un segundo solvente, no miscible con el primero, de manera que los componentes de la mezcla se distribuyan entre los dos solventes según su coeficiente de repartición, que está directamente relacionado con la solubilidad de cada compuesto. Después de la separación y evaporación de los dos solventes se obtienen los compuestos deseados. Para elegir el solvente se prefiere aquellos		[11], [87]–[89]

		que tengan las siguientes características: alto coeficiente de partición, alta estabilidad, baja solubilidad en fase acuosa, baja viscosidad, alta selectividad hacia el producto deseado, no tóxico para microorganismos, bajo costo.		
	Extracción de fluidos supercríticos	Es similar a la extracción clásica, pero utiliza como agente extractor un fluido supercrítico. Permite una fácil automatización del proceso, mediante el acoplamiento online con equipos para determinaciones cromatografías. Lo que es una ventaja frente a las extracciones convencionales.		[90], [91]
Separación por afinidad	Adsorción Intercambio iónico Cromatografía simulada de lecho móvil	Adsorción: se basa en la transferencia selectiva de adsorbatos de una fase fluida a la superficie de partículas insolubles, rígidas, suspendidas en líquido en una columna empacada. En el proceso de intercambio iónico ocurre una reacción química en la que los iones móviles hidratados de un sólido son intercambiados por iones de igual carga de un fluido. La técnica cromatográfica consiste en separar mezclas de compuestos mediante el contacto entre la mezcla a un sistema bifásico equilibrado. Todas las técnicas cromatográficas dependen de la distribución de los componentes de la mezcla entre dos fases inmiscibles: una fase móvil, llamada también activa, que transporta las sustancias que se separan y que progresa en relación con la otra, denominada fase estacionaria. La fase móvil puede ser un líquido o un gas y la estacionaria puede ser un sólido o un líquido.	Inhibidores de la fermentación, fenoles y furanos, fenoles totales, impurezas	[11], [92], [93]
Separación por membranas	Electrodialisis Nanofiltración Ultrafiltración Microfiltración	Electrodialisis: Consiste en la extracción selectiva de iones de una solución a otra, a través de membranas de intercambio iónico basadas en la diferencia de potencial eléctrico. Nanofiltración: Proceso de filtración en el cual el tamaño del poro es de 1 nm. En contacto con la solución acuosa, las membranas están ligeramente cargadas (disociación de grupos funcionales de superficie o adsorción de soluto de carga). Micro y ultrafiltración: Tamaño	Ácidos carboxílicos, oligómeros de hemicelulosas, oligómeros de lignina, alcoholes	[11], [77], [94]–[96]

	Pervaporación	de poro de 0.08-2 mm y 0.002-0.1 mm respectivamente. Pervaporación: Se basa en el mecanismo de difusión-solución. El principio es el gradiente del potencial químico entre la alimentación y los lados permeados de la membrana. En general, existen dos procesos de pervaporación diferentes: pervaporación de gas de barrido y vacío.		
Separación sólido/líquido	Filtración convencional	Consiste en retener partículas sólidas suspendidas de un líquido o un gas forzando la mezcla a través de una barrera porosa que puede ser mallas, fibras, material poroso o un relleno sólido. La filtración bajo vacío o por succión se utiliza para mezclas como barros y pastas. El agua al pasar a través del filtro, en el estrechamiento interior, aumenta su velocidad originando una disminución de presión. Esto origina una succión del aire a través de la conexión con el matraz, originando un pequeño vacío en éste.		[97]
	Extracción sólido / líquido	En la extracción sólido-líquido se separa un componente de una mezcla líquida, con ayuda de un solvente. La extracción puede ser realizada con solventes fríos o calientes. La materia prima sólida es introducida en un recipiente dotado de un dispositivo de retención en su parte inferior y es extraída en régimen discontinuo. El solvente es conducido a través del extractor de diversos modos. Extracción <u>continúa</u> de lecho de goteo, Extracción continua de sobreflujo y Extracción Soxhlet (recipiente llenado y vaciado periódicamente). Se recomienda la utilización de solventes de menor densidad que la materia prima para evitar la flotación de esta y facilita el proceso.	Fenoles, terpenos, esteroides, enzimas, polisacáridos, toxinas, pigmentos, ácido succínico, hemicelulosas, lignina	[98]–[100]
	Precipitación y cristalización	Consiste en separar componentes que contienen diferentes fases siempre que exista una diferencia significativa entre las densidades de cada una de ellas (dos líquidos no miscibles, un sólido de un líquido. etc.). Es la técnica más simple y eficaz para purificar compuestos orgánicos sólidos. Consiste en la disolución de un sólido impuro en la menor cantidad		[101], [102]

		<p>posible del solvente adecuado en caliente. En estas condiciones se genera una disolución saturada que al enfriar se sobresatura produciéndose la cristalización. El proceso de cristalización es un proceso dinámico, de manera que las moléculas que están en la disolución están en equilibrio con las que forman parte de la red cristalina. El elevado grado de ordenación de una red cristalina excluye la participación de impurezas en la misma. Para ello, es conveniente que el proceso de enfriamiento se produzca lentamente de forma que los cristales se formen poco a poco y el lento crecimiento de la red cristalina excluya las impurezas. Si el enfriamiento de la disolución es muy rápido las impurezas pueden quedar atrapadas en la red cristalina.</p>		
Sistemas separación por reacción	Destilación reactiva	<p>Proceso en el cual ocurre, en una misma unidad, la reacción química y la separación de productos. Por medio de esta técnica se eliminan los equipos para la recuperación de productos y para la recirculación de los reactivos no convertidos.</p>	<p>Butanol, ácido succínico, otros alcoholes y ácidos de la fermentación de carbohidratos</p>	[103]–[106]
	Fermentación extractiva	<p>Separación de productos in situ (dentro del biorreactor) o ex situ (circulación del caldo a través de una unidad de separación externa). Dado que el producto de fermentación inhibitoria se elimina cuando se produce, esto evita su acumulación a un nivel tóxico para el microorganismo.</p>		[11], [77]
	Absorción reactiva	<p>Es la combinación de una reacción y un proceso de absorción.</p>		[106], [107]

En la Figura 2.7 se presenta un mapa de la cadena de valorización para los carbohidratos propuesto por un consorcio de empresas para la Comisión Europea de Energía [65].

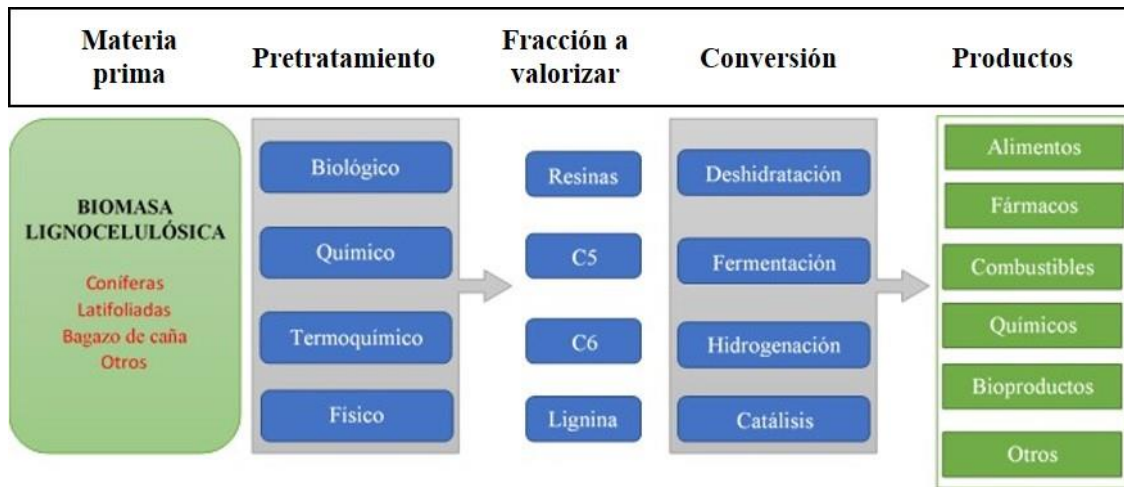


Figura 2.7. Esquema simplificado para obtención de productos a partir de biomasa. Adaptado de [65].

La identificación de los productos más promisorios y las estrategias de mercado relacionadas no es sencilla, debido al poco desarrollo a escala industrial de las biorrefinerías. Los investigadores y desarrolladores de productos se ven obligados a hacer suposiciones basados en heurística para disminuir la incertidumbre que implica la elaboración de un proyecto debido a los datos escasos (lo que inevitablemente acarrea incertidumbre en la solución). Las principales fuentes de incertidumbre son los precios futuros de la energía, los precios de los productos y materias primas, las políticas cambiantes, etc. [108].

En Estados Unidos, el NREL (*National Renewable Energy Laboratory*) y el PNNL (*Pacific Northwest National Laboratory*) han llevado a cabo un extenso estudio para identificar las plataformas químicas o “*building blocks*” de alto valor a partir de materiales lignocelulósicos [81]. La metodología consistió en seleccionar inicialmente una plataforma de 300 bioproductos potenciales. Cada plataforma fue evaluada en base al tipo de materia prima, costos de producción, precios de venta, viabilidad y disponibilidad de procesos y tecnologías. En base a esta evaluación se redujo el número de plataformas, y se determinó una lista de 12 “*building blocks*” promisorios. Entre estos productos se encuentran, furanos, ácidos carboxílicos (ácido levulínico, succínico, glutámico, entre

otros), glicerol, sorbitol, xilitol, entre otros. En el año 2010, la mayoría de estos productos fueron reafirmados como promisorios según Bozell et al. [109].

Dependiendo de los productos que se deseen obtener, se definirán los procesos de producción, los cuales involucran costos de operación, rendimientos, insumos (químicos, nutrientes, levaduras, etc.). El volumen y los costos de producción por tonelada de biomasa dependerán del producto que se desea obtener.

En la Figura 2.8 se puede observar las diferentes categorías de productos respecto a su precio de mercado y volumen de producción. En la base de la pirámide se encuentran los *commodities* (grandes volúmenes producción, precio de mercado bajo) y en la parte superior productos de alto valor agregado (nicho de mercado, precio de mercado alto).

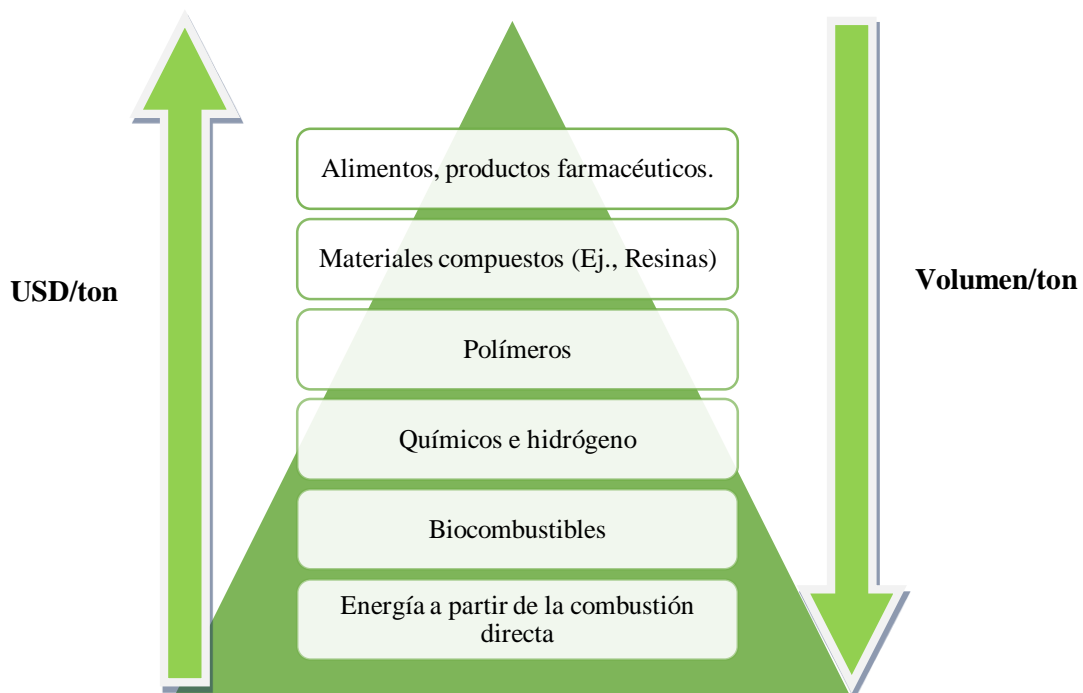


Figura 2.8. Productos de biorrefinería y sus valores de mercado. Adaptado de [14].

Los productos que pueden obtenerse a partir de la biomasa lignocelulósica se pueden clasificar según su aplicación en dos grandes grupos: productos energéticos y bioproductos (Tabla 2.7). Esto evidencia una gran versatilidad, tanto en el uso de la materia prima, como de los procesos tecnológicos empleados en los procesos de producción.

Tabla 2.7. Productos energéticos y de base biológica. Adaptado de [110].

Productos energéticos	Productos de base biológica
Biocombustibles gaseosos: biogás, gas de síntesis, hidrógeno y biometano.	Productos químicos: como productos de la industria química fina, productos aromáticos, aminoácidos, xilitol, polialcoholes, ácidos (succínico, láctico, levulínico, itacónico, furandicarboxílico, furfural), fenoles, etc., de gran importancia para la industria química y farmacéutica.
Biocombustibles sólidos: pellets, lignina, carbón vegetal.	Polímeros y resinas: producidos por la conversión bioquímica de monómeros de biomasa como ácido poliláctico (PLA), resinas fenólicas y furánicas.
Biocombustibles líquidos: bioetanol, biodiesel, biocombustibles Fischer- Tropsch y bio-aceites.	Biomateriales: fibras de celulosa y papel; fibras de madera. Productos para alimentación animal y humana. Fertilizantes.

2.6 Biorrefinería multiproductos

En los últimos diez años, el número de publicaciones científicas y patentes relacionados con la biorrefinería se ha incrementado drásticamente [111]. El escenario típico de biorrefinería se basa en la extracción de azúcares y subproductos para producir etanol celulósico y combustibles para generar vapor y electricidad [33]. El objetivo generalmente es valorizar la fracción celulósica para producir productos de precios relativamente bajos y sin oportunidad de obtener otros subproductos [112].

Por ello, es necesario producir diversos productos y subproductos para mejorar los costos de producción y su competitividad respecto a los procesos convencionales (comúnmente derivados del petróleo) [33], [113]. En los últimos años, el concepto de biorrefinería multiproducto ha ganado interés debido a que, dependiendo de la materia prima, existen numerosas combinaciones de productos que podrían obtenerse de las diferentes fracciones de biomasa (celulosa, hemicelulosas y lignina) [114]–[120]. En este escenario intervienen procesos de conversión, purificación, recuperación entre otros, con la finalidad de valorizar todas las fracciones de biomasa [112]. Sin embargo es necesario

optimizar procesos de fraccionamiento, conversión, recuperación, entre otros, además del apoyo normativo, esfuerzos en la comercialización y diversificación [113].

A continuación, se presenta a modo ilustrativo posibles combinaciones que podrían obtenerse en un esquema de biorrefinería con la finalidad de valorizar las diferentes fracciones de biomasa (Figura 2.9). Estos productos han sido extensamente analizados teniendo en cuenta sus posibles aplicaciones, valor de mercado, tendencias futuras, entre otras [65], [81], [109].

Teniendo en cuenta los residuos de biomasa disponibles en la región (bagazo de caña de azúcar, aserrín de pino, etc.). Existen diversos productos que podrían obtenerse a partir de las diferentes fracciones de biomasa (hemicelulosas, celulosa y lignina), en la Tabla 2.8 se muestran algunos de ellos.

Además, existen otras alternativas, con procesos de producción a escala comercial, como producción de pellets (de gran interés por su potencial energético), tableros MDF y energía, entre otros, los cuales podrían combinarse con la obtención de productos químicos, combustibles, fármacos con la finalidad de obtener productos de alto valor, *commodities*, entre otros. Generando nuevas cadenas de valor en las industrias regionales.

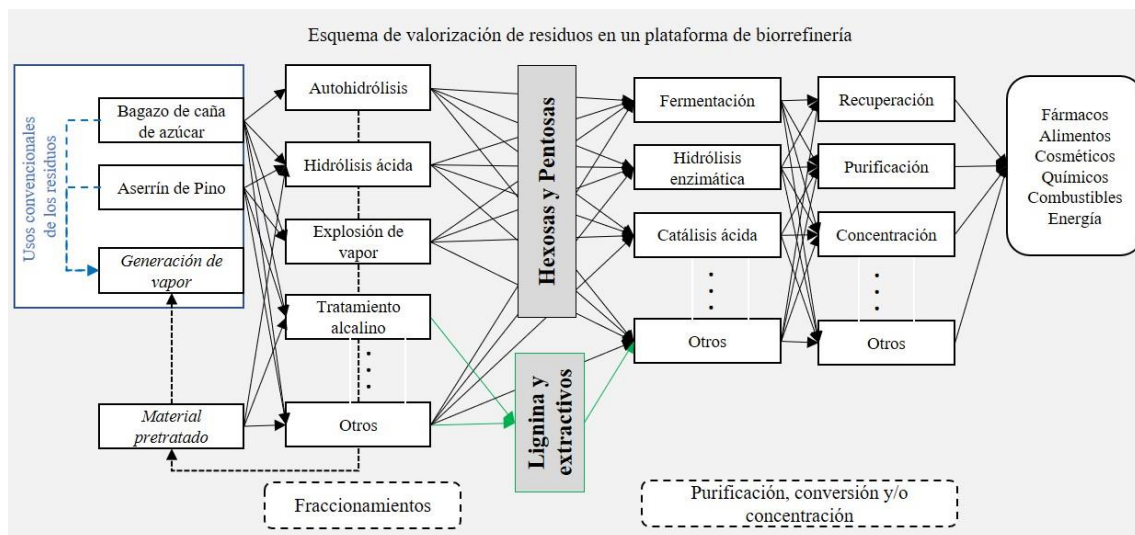


Figura 2.9. Múltiples productos que pueden obtenerse a partir de la valorización integral de las distintas fracciones de la biomasa.

Tabla 2.8. Ejemplos de productos que podrían obtenerse en una plataforma de biorrefinería y sus aplicaciones.

Productos	Derivados	Tecnologías de producción.	Referencia
Hemicelulosas			
Xilitol	Fármacos, productos alimenticios, entre otros.	Fermentación (xilosa)	[65], [121]
Furfural	Lubricantes, productos químicos, aditivos de combustibles, entre otros.	Catálisis ácida (xilosa)	[65], [114], [122]
Jarabe de Xilosa	Productos alimenticios, fármacos, entre otros.	Hidrólisis (xilanos)	[65], [123]
Ácido levulínico	Aditivos de combustibles, polímeros, entre otros.	Catálisis ácida (glucosa)	[65], [124]
Ácido fórmico	Textiles, productos alimenticios, fármacos, entre otros.	Catálisis ácida (glucosa y xilosa)	[125]–[127]
Celulosa			
Etanol	Principalmente biocombustibles.	Fermentación (glucosa)	[65], [114]
Ácido Láctico	Fármacos, productos alimenticios, entre otros.	Fermentación (glucosa)	[65], [128], [129]
Sorbitol	Productos alimenticios, fármacos, entre otros.	Fermentación (glucosa)	[65], [81], [109]
Nanocelulosa	Aditivo de polímeros, papeles, pinturas, entre otros.	Oxidación y Microfibrilación.	[130], [131]
Lignina			
Vainillina	Productos alimenticios, químicos, entre otros.	Oxidación	[39], [132]
Lignosulfonatos	Químicos, aditivos, entre otros.	Hidrólisis y sulfonación	[39], [132]

2.7 Biorrefinería del bagazo de caña de azúcar

En 2015, se generaron aproximadamente 16.000 toneladas de residuos de la actividad azucarera en Misiones [43] (en base húmeda). Debido a que la producción de caña de azúcar sufre de constantes variaciones estacionales influenciadas por las condiciones climáticas, la cantidad de residuos generados por zafra es muy variable. Estos residuos (25 % residuos de cosecha y 75 % bagazo de caña) son los residuos agroindustriales más importantes de la región los cuales podrían aprovecharse para mejorar la economía de esta industria.

Numerosos estudios se han realizado para la valorización del bagazo de caña de azúcar, la mayoría de ellos se enfocan en la producción de etanol [133]–[135]. El Programa de Celulosa y Papel (PROCyP) del Instituto de Materiales de Misiones viene trabajando en el tema de fraccionamiento de la biomasa y aprovechamiento de subproductos desde 1998 relacionados con los diferentes componentes extraídos del bagazo. Hasta el momento se ha avanzado en la separación y utilización de lignina [136], [137], y en la obtención xilitol [138], bioetanol [139], materiales compuestos [140] y nanocelulosa [131], [141]. Las investigaciones incipientes del grupo están centradas en encontrar esquemas tecnológicos competitivos para que puedan ser utilizados por los pequeños y medianos productores regionales.

La producción de productos de alto valor como xilitol [142], jarabe de xilosa [123], furfural [122] solamente han sido analizados a escalas medianas o grandes. Sin embargo, la producción a pequeña escala posee ventajas respecto a las grandes escalas como ser: menores costos de transporte (debido a que se aprovechan los residuos locales), menores riesgos de inversión, mayores oportunidades de investigación y desarrollo, entre otras [143]. En este sentido, el esquema tecnológico de un ingenio azucarero de pequeña escala podría ser una oportunidad para desarrollar una plataforma de biorrefinería, debido a que la materia prima se genera el mismo lugar donde va a ser procesada (bagazo de caña), sin necesidad de transporte, o transporte a pequeñas distancias. Además, parte del equipamiento empleado para la producción de azúcar podría ser empleado en la biorrefinería (por ejemplo, evaporadores y cristalizadores en la producción de xilitol o jarabe de xilosa) ya que actualmente estas industrias operan por períodos zafrales. Cada 6 meses se realiza la cosecha y producción de azúcar, y en el período restante se realiza mantenimiento de equipos, infraestructura, entre otros. Esto significaría que la planta

estaría disponible durante este período en que se encuentra fuera de operación y podría ser empleado para procesos de biorrefinería. Sin embargo, esto puede demandar una inversión para la reingeniería de los procesos, la compra de nuevos equipamientos, entre otros.

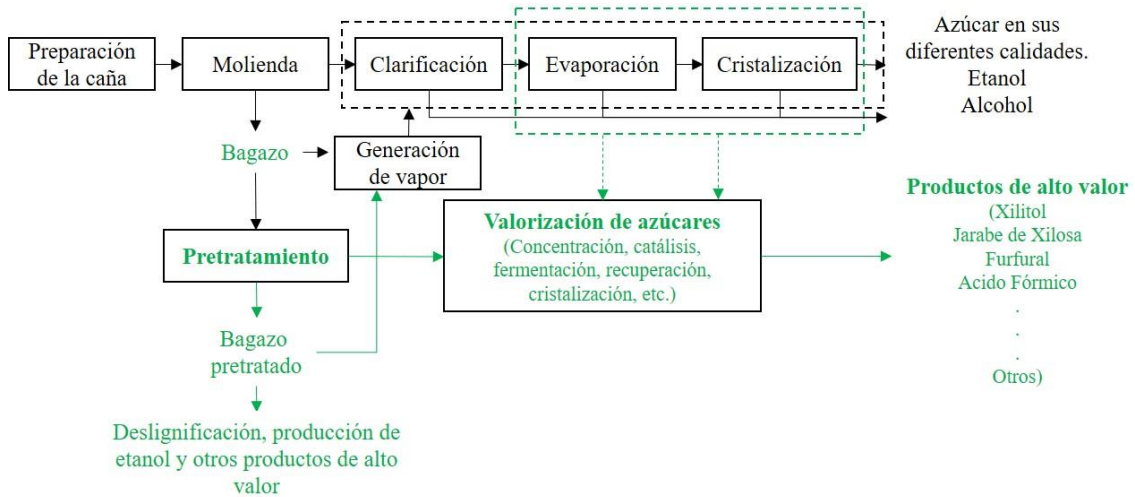


Figura 2.10. Biorrefinería en la industria sucro-alcoholera.

El esquema convencional del proceso de producción de la industria sucro-acoholera modificado en un esquema de biorrefinería se muestra en la Figura 2.10.

2.8 Biorrefinería del aserrín de pino

En Misiones, se producen alrededor de 2.100.000 millones de toneladas de residuos forestales por año, principalmente a partir de pino [41], actualmente no existen referencias sobre tendencias históricas. Sin embargo, se estima que se incrementaría la actividad forestal y con ello el volumen de residuos. El uso de estos residuos dependerá principalmente del incentivo para el desarrollo de proyectos de bioenergía. El pino y eucaliptus son las materias primas más importante en su industria forestal. Existen alrededor de 1.000 aserraderos y carpinterías que genera aserrín como residuo. Este residuo podría ser valorizado mediante la implementación de un esquema de biorrefinería en el esquema de proceso de estos aserraderos y/o clúster forestal. Otra alternativa, sería que varios aserraderos que formen asociaciones y/o cooperativas de manera de aumentar los volúmenes de residuos disponibles.

En Argentina, la valorización del aserrín ha sido poco estudiada, se han realizado trabajos sobre fraccionamiento [64], [144], producción de etanol [145], [146] y estudios económicos sobre la producción de pellets [147]. Sin embargo, al igual que en el caso del bagazo de caña de azúcar, es posible valorizar el aserrín y obtener productos de alto valor a partir de las hexosas como ácido levulínico [148], ácido fórmico [149], furfural a partir de las pentosas [150], entre otros.

El PROCyP se encuentra trabajando en la obtención de vainillina a partir de la lignina [137], [151], nanocelulosa a partir de celulosa [131], xilitol a partir de pentosas [138] y diferentes métodos de fraccionamiento para pino [64], [144], bagazo de caña de azúcar [68], [152], entre otros. El esquema de una biorrefinería en el marco de un aserradero convencional se muestra en la Figura 2.11.

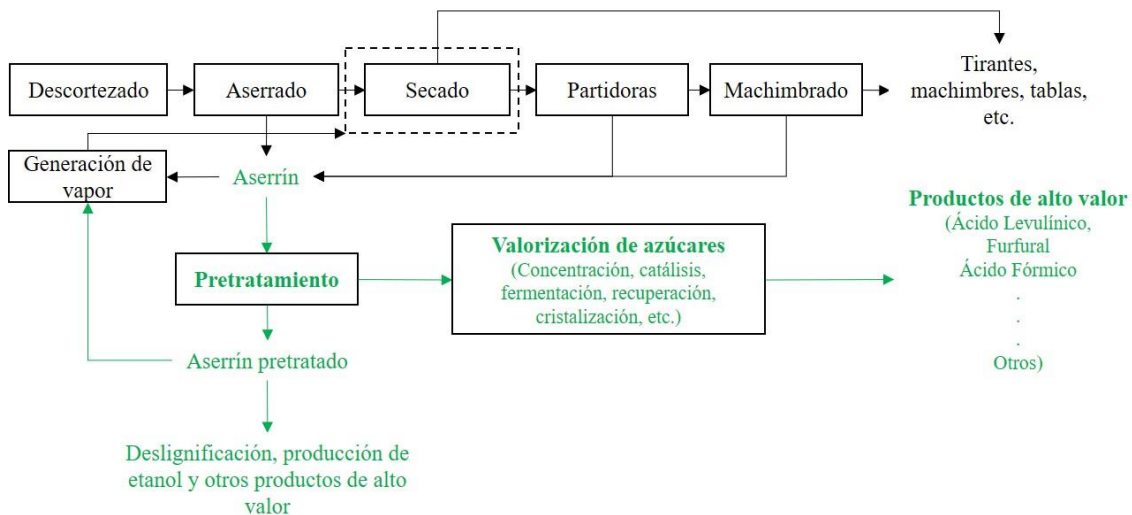


Figura 2.11 Biorrefinería en la industria forestal.

2.9 Recirculación como estrategia de reducción de costos

El desafío al que se enfrentan las biorrefinerías es cómo producir productos básicos y productos químicos valiosos utilizando procesos rentables. Se han realizado muchos esfuerzos en este sentido, uno especial ha sido la integración de masa y energía [14], que consiste en considerar las interacciones de cada operación unitaria y buscar las configuraciones de corrientes que minimicen tanto el consumo de materiales como de energía y, por lo tanto, reducir los costos y el impacto en el medio ambiente.

La integración de procesos se ha aplicado originalmente a procesos en continuo. Más recientemente, se ha procurado con la misma filosofía aplicarla a procesos en batch [153].

Una estrategia posible de esta integración es la reutilización de licor de una sola unidad para reducir los costos energéticos [154] e insumos [155]. En base a una extensa revisión bibliográfica, se puede indicar que pocos estudios se han realizado sobre esta estrategia en el contexto de biorrefinería, la cual podría reducir los costos de producción, obteniendo un licor con azúcares más concentrados, logrando una disminución de insumos y materias primas a emplear. Además, se aprovecharía el calor disponible en el licor obtenido en el proceso de pretratamiento (hidrólisis ácida) para los siguientes reciclados. La reutilización puede aplicarse al tratamiento previo, siempre que el producto generado por la hidrólisis ácida no se degrade a otro tipo de producto no deseado, ya que se disminuiría la cantidad producto generado por la hidrólisis y en su posterior conversión.

En el caso de un proceso de hidrólisis, a medida que aumenta el número de reutilizaciones, el licor se concentrará cada vez más en azúcares hidrolizados, en sus productos de degradación y también en otros compuestos (por ejemplo, compuestos orgánicos solubles, sales).

Este reciclaje en una sola unidad representa un desafío para ser incluido en un problema de integración. A continuación, se presenta de manera esquemática la estrategia de recirculación (Figura 2.12).

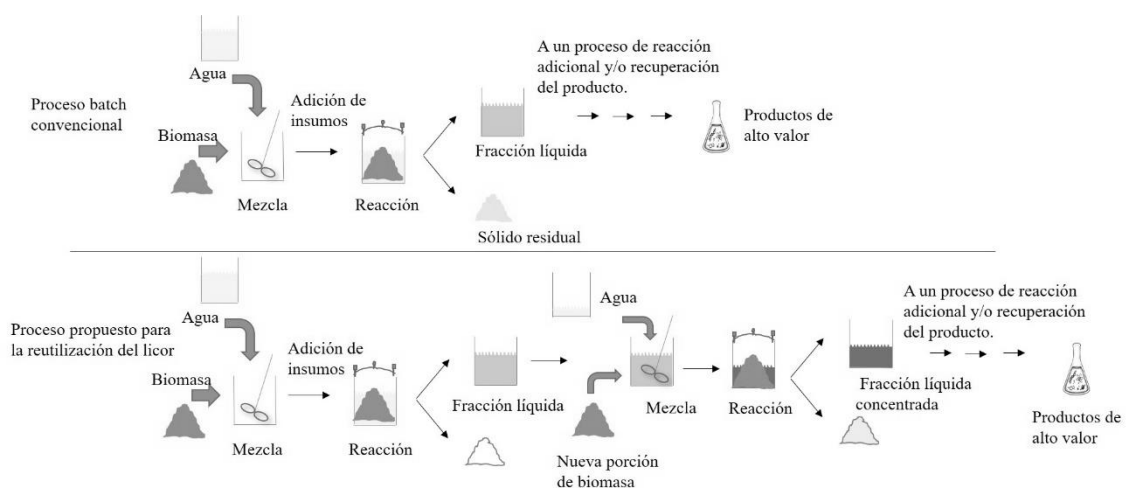


Figura 2.12. Esquema propuesto en el presente trabajo de reúso de licor aplicado al pretratamiento de biomasa.

2.10 Diseño y análisis de procesos en biorrefinerías

2.10.1 Componentes de un estudio técnico

Al igual que para el estudio técnico que se realiza para el diseño de plantas industriales, en este trabajo se consideró, dependiendo de la materia prima que se desea utilizar, que fracción se podría aprovechar, que potenciales productos se podrían obtener los procesos necesarios para su producción, realizar el estudio técnico (balances de masa y energía) y finalmente el estudio económico y los indicadores, Tasa Interna de Retorno (TIR), Valor Actual Neto (VAN), entre otros (los indicadores se detallan en el apartado 2.11).

En el Programa de Celulosa y Papel (PROCyP) se han realizado numerosos trabajos sobre el fraccionamiento y aprovechamiento de materias primas como bagazo [152], [156], [157] y aserrín de pino [64], [144], empleando pretratamientos como autohidrólisis, explosión de vapor, a diferentes condiciones de tiempo y temperatura, etc. Actualmente no existen estudios sobre la valorización de estos residuos en la región aplicando el concepto de biorrefinería. Se busca que los resultados de este estudio de prefactibilidad sirvan como punto de partida para futuros proyectos de inversión. Por este motivo, se han propuesto potenciales esquemas de biorrefinería con sus correspondiente estudios técnicos y económicos.

Desde el punto de vista técnico, es necesario determinar las operaciones, las reacciones químicas y procesos físicos involucrados, y las actividades que conformarán el proceso por el cual se obtendrán los distintos productos. En forma general, el diseño del proceso de producción suele realizarse definiendo ciertos criterios empleados en cada una de las etapas de producción [108]. Desde el punto de vista económico, el diseño de procesos proporciona una estimación rápida de la inversión necesaria, los costos de producción, el tiempo necesario para recuperar la inversión, entre otros [108].

La mayoría de las tecnologías para llevar adelante los procesos involucrados en los esquemas de biorrefinerías se encuentran todavía en etapa de desarrollo y aún no han alcanzado madurez [108], lo que representa un desafío importante. Además, muchas de las empresas que se encuentran trabajando en el desarrollo de nuevas tecnologías no divulgan sus resultados, lo que representa un inconveniente adicional. Por este motivo es necesario realizar una exhaustiva revisión bibliográfica y seleccionar las tecnologías que

se consideren más promisorias, desde el punto de vista técnico y económico en perfecta simbiosis, para el desarrollo de los posibles procesos de producción.

A continuación, se describen una serie de herramientas que intervienen en un estudio técnico y económico de los esquemas de biorrefinería.

2.10.2 Diseño de procesos

Existen varios modelos de cálculos, aproximaciones y enfoques para el diseño y evaluación de biorrefinerías. Sin embargo, los métodos principales se resumen en diseño conceptual, superestructura y optimización [158].

El diseño conceptual se basa en un enfoque de los elementos básicos que definen un proceso: diagramas de flujo, balance de materiales y energía, especificaciones y desempeño del equipo, consumo de servicios, seguridad y medio ambiente, el desarrollo local y regional, así como eficiencia económica [159]. Esta metodología se ha aplicado en ingeniería para el diseño de plantas químicas [160]. Para el diseño de biorrefinerías existen además otras condiciones como, la de priorizar la obtención de productos de valor agregado (antioxidantes, edulcorantes, solventes y otros productos de química fina) sobre los productos de consumo masivo y de bajo precio (biocombustibles).

El diseño conceptual de procesos fue estudiado especialmente por James Douglas [161] y es cada vez más empleado [14], [159], [162], [163], su utilización lleva a una solución que depende de las consideraciones realizadas para una situación puntual. Es importante señalar que esta es una etapa clave en la cual se pueden reducir en mayor medida los costos finales de inversión. Por lo tanto, el diseño conceptual hace hincapié en el comportamiento de cada uno de los elementos del proceso como un sistema integral e interconectado. El proceso básicamente consiste en el diseño de un complejo sistema de interconexión de muchos elementos para maximizar una medida acordada con respecto al desempeño de dicho sistema. Para esto, se toman en consideración todos los elementos relacionados de alguna manera con el sistema. El diseño de procesos químicos aplicado a las actividades científicas y de ingeniería se denomina “Ingeniería de Sistemas de Procesos” [159]. Este concepto se enfoca en los procesos a través de dos pasos [159]: el modelado y la optimización. El modelado describe cada elemento (parámetros y variables) de los sistemas y se asignan criterios para medir el rendimiento. La optimización permite que los parámetros ajustables se establezcan de una manera de

alcanzar el mejor rendimiento de todo el sistema. El modelado matemático hace uso de la simulación por computadora como la principal herramienta de investigación.

En la presente tesis se han considerado algunos aspectos de la propuesta de Douglas. Para la evaluación de alternativas que fueron pre-seleccionadas, se proponen aquellos modelos matemáticos que describen las operaciones unitarias críticas y se ajustan los parámetros de modelos, si no se cuenta con información bibliográfica. Para las operaciones unitarias seleccionadas como críticas, se emplean las herramientas de optimización que buscan encontrar las mejores condiciones operativas.

2.10.2.1 Modelado

Los procesos y sus condiciones pueden ser matemáticamente formulados y modelados, utilizando una serie de restricciones debido a la dificultad que existe en controlar todas las variables que intervienen. Además, con la ayuda de un software específico (por ejemplo GAMS, ASPEN Plus, Superpro, Excel, entre otros), es posible comparar alternativas y optimizar las condiciones de operación.

Dependiendo de la información disponible se puede realizar el modelado de cada etapa que interviene en un proceso de producción, lo que permite determinar las condiciones óptimas de cada etapa, y en los casos donde no se disponga información suficiente, se pueden adoptar condiciones y factores de conversión de referencias bibliográficas, patentes, otros.

El modelo matemático permite realizar la simulación de experimentos. El modelado es la característica clave en cada simulación. Es importante tener en cuenta que la simulación es sólo una representación aproximada del proceso real, con un cierto grado de incertidumbre [159].

2.10.2.2 Balances de masa y energía

Con las operaciones y actividades que intervienen en un proceso de producción, es posible realizar los balances de masa y energía con la finalidad de modelar el proceso para, posteriormente, determinar las condiciones óptimas. Los balances de masa y energía son herramientas fundamentales de la Ingeniería de Procesos [164] y con ellos es posible realizar la evaluación económica en el diseño de proyectos, obtener datos de los procesos

y la optimizar los mismos. Los balances de energía determinan las demandas de energía de los procesos (calentamiento, enfriamiento, potencia requerida, otros). En la industria, el balance de energía realizado en la planta determina el consumo energético, fundamental para el diseño de proyectos.

Para realizar los balances de masa y energía es necesario estimar todas las variables que intervienen en las diferentes etapas; materia prima, agua, subproductos, insumos como (levaduras, microorganismos, nutrientes, ácido, etc.), además de los consumos energéticos (energía eléctrica, vapor, etc.).

Los balances de masa aplicables a un volumen de control pueden realizarse sobre la masa total o por componente. La Ecuación 2.1 describe el balance de masa para un componente j en un sistema en flujo:

$$\frac{d}{dt} \int_V c_j dV = Q_0 c_{j0} - Q_1 c_{j1} + \int_V R_j dV \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde c_j es la concentración del componente j , V es el volumen de control, Q_0 y Q_1 los flujos volumétricos de entrada y salida a V y R_j es la velocidad de reacción del componente j en el volumen V (se considera solo flujos convectivos).

R_j se escribe como:

$$R_j = \sum_i v_{ij} r_i \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde v_{ij} es el coeficiente estequiométrico de j en la reacción i , y r_i es la velocidad de reacción química de la especie j en la reacción i .

Para el caso de un sistema u operación unitaria discontinua, como un reactor batch, que esté perfectamente agitado, $Q_0=Q_1=0$ y el balance queda

$$\frac{d(c_j V_R)}{dt} = R_j V_R \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Si el volumen es constante

$$\frac{dc_j}{dt} = R_j \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Los balances de masa y energía en escenarios de estado estable se suelen emplear para simplificar el análisis. Las plantas reales son dinámicas, es decir, que no existe el estado estable debido a que las condiciones de los procesos son variables (flujos, composiciones, temperaturas, presiones, etc.). Sin embargo, se pueden elaborar una serie de modelos de estado estable que nos permitan obtener los rendimientos y realizar un análisis de sensibilidad que mejoren la confianza del modelo diseñado. El estado estable o “estacionario” implica que la materia y/o energía que ingresa es igual a la materia y/o energía que sale y no hay acumulación en cada uno de los procesos y la velocidad de los fenómenos de transporte es constante [165].

Para el caso de estado estacionario,

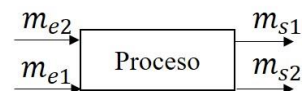
$$0 = Q_0 c_{j_0} - Q_1 c_{j_1} + \int_V R_j dV \quad \text{Ecuación 2.5}$$

De manera similar se puede plantear el balance de masa global que incluye todas las especies presentes, por lo que la ecuación del balance global, en estado estacionario queda:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V C_j dV = 0 \quad \text{Ecuación 2.6}$$

$$0 = Q_0 \sum_j c_{j_0} - Q_1 \sum_j c_{j_1} = m_e - m_s = \sum m_{e_j} - \sum m_{s_j} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Donde m_e es la masa que entra a un proceso por unidad de tiempo, m_s es la masa que sale del proceso por unidad de tiempo



A los efectos del análisis tecno-económico, algunos procesos se analizan en condiciones estacionarias, pues en general operan en continuo (evaporación, destilación, adsorción, entre otros) y otros procesos que suelen operar en discontinuo se consideran en operación en batch para la elaboración de balances (hidrólisis, poshidrólisis, entre otros).

Para el caso de la energía, el balance general quedaría de la siguiente forma:

$$\frac{dE_c}{dt} + \frac{dE_p}{dt} + \frac{dU}{dt} = \sum_{entradas} \dot{m}_j \left(\widehat{H}_j + \frac{u_j^2}{2} + gz_j \right) - \sum_{salidas} \dot{m}_j \left(\widehat{H}_j + \frac{u_j^2}{2} + gz_j \right) + \dot{Q} + \dot{W}_s \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Los términos $\frac{dE_p}{dt}$ y $\frac{dE_c}{dt}$ son la energía potencial y cinética respectivamente y para el caso de un proceso cerrado no existe aceleración y tampoco variación de energía potencial, por lo tanto, se desprecian. \dot{Q} es la velocidad de entrega de calor al sistema y \dot{W}_s es el trabajo en el eje igual a cero.

Teniendo en cuenta la definición de entalpía, se puede escribir que $H = U + Vp$

De lo anterior se deduce que:

$$dU = dH + VdP + PdV \quad \text{Ecuación 2.10}$$

Como se considera que el volumen es constante, $dV = 0$, la ecuación queda

$$\frac{dU}{dt} = V_R \frac{dP}{dt} + \dot{Q} \quad \text{Ecuación 2.11}$$

Para casos en que la reacción ocurre a P constante, y la entalpía de reacción es despreciable frente al intercambio térmico queda:

$$mC_p \frac{dH}{dt} = \dot{Q} \quad \text{Ecuación 2.12}$$

Al integrarla quedaría con esas simplificaciones:

$$\sum_i m_i C_{pi} \Delta T = \int \dot{Q} dt = Q_{entregado} - Q_{pérdidas} \quad \text{Ecuación 2.13}$$

Donde \dot{Q} es la velocidad de intercambio de Q con el entorno. La ecuación determinada es la expresión empleada para el cálculo de los consumos energéticos.

2.10.2.3 Integración energética

Las plantas industriales abarcan una gran cantidad de equipos de intercambiadores de calor e implican numerosas tareas de calefacción y refrigeración. Los servicios de agua y energía, tales como vapor, combustible, agua de refrigeración, etc., son los componentes esenciales dentro de estas industrias. Dependiendo del tipo de planta y su escala, los costos de energía asociados pueden ser muy altos. Por lo tanto, se necesitan estrategias para la reducción de los requerimientos energéticos y la recuperación de la energía de manera de reducir la demanda y el costo de la energía. La biorrefinería utiliza materias primas con un menor contenido de energía en comparación con una refinería basada en fósiles. La recuperación de energía es un aspecto muy crítico dentro de la planta para mejorar la eficiencia energética de los recursos. La integración del calor mediante análisis pinch es una metodología bien establecida y se ha demostrado en muchos proyectos en la industria del petróleo y el gas en todo el mundo. El ahorro de energía mediante la aplicación de análisis pinch es notable y se ha convertido en una práctica importante dentro de la industria de procesos [14]. El análisis pinch busca maximizar la recuperación energética de una planta industrial, cuantificando el contenido energético de los servicios (vapor, agua de enfriamiento, calentamiento) y los analiza frente a las necesidades de intercambio de calor de la planta [159]. El análisis pinch indica de qué modo se pueden aprovechar aquellas corrientes calientes y frías de una planta, para intercambiar calor entre ellas, minimizando así el uso de servicios de calentamiento o enfriamiento [166].

2.10.2.4 Escala

La conversión de la materia prima lignocelulósica en productos es compleja y depende de varios factores, incluyendo el tipo de materia prima, el precio de la energía y los productos, y las tecnologías de conversión requeridas, como se explicó hasta ahora. Un criterio adicional, pero no menos importante corresponde a la determinación de la escala de producción.

Los procesos de producción se pueden diseñar en diferentes escalas (micro, pequeña, mediana y grande), y para cada proceso es posible determinar la escala óptima para aumentar su rentabilidad, utilizando un procedimiento de optimización e integración. Las escalas industriales pueden clasificarse de diferentes maneras teniendo en cuenta factores como el número de trabajadores (menos de 50 para la pequeña escala), las ventas anuales,

los volúmenes de producción, necesidades de logística, la relación entre estos factores y otros [167].

En este contexto, resulta oportuno el concepto de “economía de escala”, que representa las diferentes ventajas y/o desventajas que perciben las industrias como resultado de una expansión en su capacidad de producción. En el caso de las biorrefinerías, la economía de escala favorece a la mayor capacidad de producción (ver ecuación 2.14) [160], [168] y la reducción de los costos de operación. Mediante la ecuación 2.14 es posible estimar a partir de un equipo, procesos y/o industria de una capacidad inicial (M_o) y un costo inicial, el costo necesario para una capacidad diferente (M_I).

$$\frac{C_I}{C_o} = \left(\frac{M_I}{M_o}\right)^n \quad \text{Ecuación 2.14}$$

Donde C_I es el costo de un equipo o proceso con una capacidad M_I , C_o es el costo de referencia de un equipo o proceso con una capacidad M_o , y n es un exponente menor que uno para equipos que procesan biomasa [14]. Los valores de los equipos de referencia y el exponente n pueden obtenerse de diversas fuentes bibliográficas [14], [108], [167]. Esta ecuación supone que los equipos empleados pueden ser escalados. Los valores de n varían entre 0,48 y 0,87 para equipos y entre 0,38 y 0,90 para plantas [167].

El concepto de pequeña escala es relativo y debe definirse en cualquier caso de estudio. En los casos en que hay disponibilidad o restricciones logísticas sobre la materia prima, una estrategia potencial es que pueda ser tratada localmente para producir productos de alto valor agregado. Esta estrategia se refuerza si el producto obtenido puede ser consumido localmente, con el fin de reducir su coste de transporte, lo que lo hace más valioso y más atractivo. De esta manera, la biorrefinería a pequeña escala se considera aquella en la que es factible producir productos de alto valor agregado con una capacidad de producción relativamente baja [169].

En el caso de las biorrefinerías en pequeña escala los costos de capital y logística son menores y el riesgo de inversión más bajo que aquellas de gran escala. Además existe la posibilidad de ocupación laboral en áreas rurales [143], lo que significa un beneficio adicional [169].

Aplicar el concepto de biorrefinería a los recursos regionales podría significar una estrategia para mejorar la rentabilidad de estos sectores y atenuar su impacto ambiental mediante el aprovechamiento de los residuos generados por las actividades agro y foresto industriales. Es importante resaltar además que, la tendencia en el comercio internacional de productos forestales es hacia el incremento de los productos con mayor valor agregado, es así que el comercio de madera en rollo y aserrada muestra una tendencia a la baja, aumentando en cambio la de tableros, papel, cartón y otros subproductos de alto valor [170], [171].

2.10.2.5 Tratamiento de residuos

Los residuos generados por los diferentes procesos industriales pueden ser líquidos, sólidos y/o gaseosos y en las últimas décadas diversos organismos (EPA, OSHA, entre otras) se han encargado de establecer leyes y normativas con la finalidad de gestionar estos residuos de manera de controlar el impacto de los mismos al medio ambiente [160].

Las biorrefinerías emplean materias primas y procesos similares a las industrias de pulpa y papel, sucro-alcoholera, entre otras. Los efluentes generados en estos procesos son compuestos volátiles, líquidos y sólidos y pueden ser asimilados a residuos industriales [172], [173].

El conocimiento y la tecnología para este tipo de efluentes están desarrolladas e implementadas dentro de la industria papelera.

Los pretratamientos ácidos y alcalinos generan corrientes ácidas y alcalinas, este tipo de corrientes se pueden tratar de manera similar al tratamiento de las industrias papeleras.

Otros compuestos que se generan son subproductos como furfural, ácido acético, ácido fórmico, hidroximetilfurfural (HMF), entre otros, los cuales pueden ser recuperados, o quemados en las calderas para generación energética.

En el caso de efluentes orgánicos generados en el lavado de materiales pretratados y/o pulpas, se requieren tratamientos biológicos antes de ser liberados al ambiente, y/o pueden ser quemados para la producción de energía. Además, estos residuos pueden ser empleados para generar biogás y el lodo de las piletas de tratamiento pueden quemarse para generar energía [21], [36]. En el caso de la producción de etanol, pueden ser tratados de igual manera con la tecnología habitual de la industria alcoholera, el material orgánico

proveniente de la fermentación puede ser empleado como combustible en la caldera y/o regenerado en el caso de la masa celular filtrada luego de la fermentación [21].

Las emisiones de los compuestos volátiles pueden ser generadas en los pulpados con altas temperaturas, durante el lavado, evaporación y combustión. El tratamiento de compuestos volátiles comprende su colección, combustión y depuración.

El empleo de las diferentes corrientes de residuos de los procesos (líquidos, sólidos y volátiles) para la generación energética permiten a las plantas de pulpa y etanol de segunda generación ser autosuficientes energéticamente, disminuyendo la disposición de residuos y disminuyendo los costos [21], [36].

La producción de ácido levulínico, furfural, ácido fórmico, jarabe de xilosa y xilitol, generan efluentes similares a los mencionados anteriormente [174]–[176], por lo tanto podrían ser tratados de igual manera.

La gestión y tratamiento de los diferentes residuos generados representan un costo tanto de inversión de capital como operacionales. Se estima que la inversión de capital necesaria para el tratamiento de residuos en la industria química es entre 0,6 y 2,4 % respecto a la inversión de capital total de la planta [160]. Aden et al., [177] determinó que para una biorrefinería de etanol 2G, biogás y energía a partir del rastrojo de maíz la inversión de capital para el tratamiento de residuos es de 1,6 % respecto de la inversión de capital. Además del costo de inversión, es necesario determinar el costo operacional para tratar estos residuos. Ozudogru [175], menciona que para la producción de xilitol, ácido cítrico y ácido glutámico el costo de recuperación del yeso proveniente de la neutralización del ácido sulfúrico es de 76,5 UDS/ton. Otros autores establecieron que el costo de tratamiento de efluentes de proceso representa alrededor de 1- 2,5 centavos de dólar por cada kg de producto obtenido [21], [108] (considerando residuos de evaporación, destilación, fermentación, catálisis, entre otros).

2.11 Evaluación económica

Los estudios económicos son fundamentales en el análisis de una biorrefinería para permitir la implementación comercial de productos derivados de la biomasa, su viabilidad financiera y brindar argumentos para solicitar apoyo financiero durante su desarrollo.

El análisis comparativo de la economía de proceso es uno de los aspectos cruciales para la evaluación de diferentes diseños de procesos. A menudo es el criterio principal para justificar la viabilidad de un nuevo diseño o modificación de una planta existente. Muchas tecnologías planteadas para el aprovechamiento de la biomasa no están todavía ampliamente empleadas. Esto se atribuye principalmente a la alta inversión de capital y los costos de operación asociados con estas tecnologías, por lo que resultan menos competitivas en comparación con las tecnologías basadas en combustibles fósiles. Por lo tanto, es muy importante realizar una evaluación económica adecuada de un diseño de planta de biorrefinería con el fin de obtener conocimientos más profundos y lograr un mejor resultado tanto en términos económicos como técnicos para obtener los diseños óptimos [178].

Además de los costos de equipamiento, instalaciones, entre otros, es necesario determinar todos los factores que intervienen en un estudio económico tales como: ingresos totales, materia prima, servicios, costos de mano de obra (operacionales, directivos, mantenimiento, administrativos), impuestos, tipo de depreciación (línea recta, saldo creciente, saldo decreciente). Luego de la determinación de los factores, se determinan los flujos de cajas correspondientes.

Una vez analizados los diferentes factores de costos, de haber determinado los flujos de caja y con ayuda de herramientas de ingeniería económica se determinan los indicadores económicos como la tasa interna de retorno (TIR) (que representa la tasa de interés o rentabilidad que ofrece una inversión) [168], el valor actual neto (VAN) (que permite conocer cuánto se va a ganar o perder con una inversión) [168], entre otros [179].

Finalmente, en un análisis económico más profundo, la implementación de nuevas tecnologías requiere, además, del análisis de sensibilidad de los parámetros técnicos sobre los costos e inversiones, y el análisis de riesgo relacionado. Los análisis de sensibilidad y riesgos iniciales de un proyecto normalmente se realizan teniendo en cuenta la variación de costos de materia prima, producto final y consumos energéticos [180].

3. METODOLOGÍA

3.1 Diseño de los esquemas de biorrefinería

Los esquemas de biorrefinería estudiados se basaron en el uso de dos materias primas provenientes de residuos lignocelulósicos característicos de la Provincia de Misiones y la región NEA: (i) aserrín de pino proveniente de la industrialización primaria de la madera en aserraderos, debido al gran volumen disponible distribuido en la provincia, además de la posibilidad de integración hacia adelante en las cadenas de valores actuales de los aserraderos, y (ii) bagazo de caña de azúcar generado por la industria azucarera debido a la concentración de todo el residuo generado en la provincia en un solo ingenio sucro-alcoholero y la posibilidad de compartir equipamiento con los procesos actuales (evaporación, fermentación y cristalización).

Tabla 3.1. Productos que podrían obtenerse en una plataforma de biorrefinería y sus precios.

Fracción	Productos	~Precios (USD/Kg)	Referencia
Hemicelulosas	Hemicelulosas	0,5	[181]*
	Xilitol	4,5 – 20	[121]
	Furfural	1,0 - 1,7	[65], [182]
	Jarabe de xilosa	0,2 - 0,6	[183], [184]
	Ácido levulínico	5 – 8	[124]
	Ácido fórmico	0,6 - 0,7	[125]
Celulosa	Celulosa	0,5	[181]
	Etanol	0,6 - 0,8**	[65]
	Ácido Láctico	1,4 – 7	[65]
	HMF	-	
	Sorbitol	0,65 – 1,8	[65], [185]
	Nanocelulosa	-	
Lignina	Lignina	0,8	[181]
	Vainillina	15	[186]
	Adhesivos	-	
	Aditivos	-	

*Se adopta el mismo precio para celulosa y hemicelulosas. ** Valor promedio en Argentina.

A partir de la materia prima considerada para el estudio, y teniendo en cuenta sus composiciones químicas determinadas en trabajos previos realizados por el grupo de investigación del PROCyP [39], [64], [144], [156], se seleccionaron los potenciales productos que podrían obtenerse usando el concepto de biorrefinería (ver Tabla 3.1).

3.2 Esquemas de biorrefinería propuestos para el aprovechamiento del bagazo de caña de azúcar. Parte I

El bagazo de caña de azúcar considerado en este estudio es generado por un ingenio local (Ingenio azucarero San Javier, Misiones, Argentina). El desmedulado y la determinación de la composición química del bagazo desmedulado fueron realizados en un trabajo previo realizado por Vallejos et al., de nuestro grupo de investigación [156]. El desmedulado se realizó en dos etapas para obtener la fracción fibrosa y remover la médula. La composición química del bagazo expresado como porcentaje en peso sobre bagazo seco (% odb) fue: 43,1 % de glucanos, 23,8 % de xilanos, 1,7 % de arabinanos, 1,7 % de grupos acetilos, 21,3 % de lignina, 2,1 % de extractivos en alcohol benceno, 2,7 % de extractivos en agua caliente y 1,5 % de cenizas [156].

El pretratamiento seleccionado para extraer las hemicelulosas del bagazo de caña de azúcar fue el proceso de autohidrólisis. Es un tratamiento que se realiza en condiciones menos severas que la hidrólisis ácida, se emplea principalmente en residuos agroindustriales como bagazo de caña de azúcar, paja de cereales, residuos de maíz, cascarilla de arroz, entre otros (bajos contenidos de ligninas respecto a especies madereras). Las ventajas de este pretratamiento se mencionan en la tabla 2.4.

Además de lo mencionado anteriormente, es un proceso ampliamente estudiado por el grupo de trabajo, se dispone de información de rendimientos y diferentes condiciones de operación, no requiere insumos químicos y elevados rendimientos en la solubilización de hemicelulosas [156].

3.2.1 Selección de los productos a obtener

La selección de los productos se realizó considerando: (i) la composición de las hemicelulosas del bagazo, compuestas principalmente por pentosas (xilosa y arabinosa), (ii) los requerimientos energéticos de los procesos que podrían ser cubiertos total o

parcialmente por el sólido residual de la autohidrólisis, (iii) la necesidad de evaluar diferentes niveles de complejidad tecnológica de los esquemas, (iv) valor comercial de los productos, (v) aprovechamiento de todo el material lignocelulósico y la posibilidad de su implementación a pequeñas escalas de producción. Los productos seleccionados para obtener a partir de cada fracción de los componentes del bagazo se detallan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Productos seleccionados a partir del bagazo de caña de azúcar.

Fracción	Producto
	Jarabe de xilosa
Hemicelulosas	Xilitol
	Furfural
Sólido residual del pretratamiento de autohidrólisis	MDF
	Energía

Los productos se seleccionaron teniendo en cuenta que, luego de los pretratamientos empleados en el presente estudio (desarrollado previamente por Vallejos et al [156]), la fracción solubilizada es la fracción hemicelulósica, por ello se propone valorizar inicialmente dicha fracción.

3.2.2 *Diseño de la biorrefinería*

3.2.2.1 *Modelado del tratamiento de autohidrólisis*

La extracción selectiva de las hemicelulosas presentes en el bagazo (principalmente xilanos) consiste en un proceso de autohidrólisis. Los datos experimentales fueron obtenidos de un trabajo previo realizado en nuestro grupo de investigación, en el cual se realizó un estudio cinético de la autohidrólisis del bagazo de caña de azúcar para explicar la variación de los carbohidratos hemicelulósicos liberados durante el tratamiento [156]. En este trabajo propone un modelo cinético simplificado basado en una adaptación del modelo de primer orden irreversible desarrollado por Saeman [187], diseñado para la hidrólisis de la celulosa de abeto, que predice la formación de glucosa a partir de la celulosa y su degradación. El modelo general de Saeman puede aplicarse a otros homopolímeros donde el monómero se libera y degrada secuencialmente [188]. Este

modelo cinético se usó para predecir la autohidrólisis de xilanos a xilosa (oligómero de xilanos + monómero) y la degradación de la xilosa a furfural y a otros productos de degradación (Ecuación 3.1 a 3.4).



La ecuación 3.1 puede escribirse como una ecuación diferencial de la siguiente forma (considerando la ecuación 3.1 como reacciones monomoleculares consecutivas de primer orden, para más detalles ver Levenspiel [189]):

$$\frac{dCx}{dt} = k_1 Cx_x - k_2 Cs \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Dónde Cx_x ; Cx y Cs son las concentraciones de Xx , X y S respectivamente que dependen del tiempo y la temperatura.

$$k = k_o \cdot e^{-E_a/RT} \quad (\text{ecuación de Arrhenius}) \quad \text{Ecuación 3.3}$$

$$\ln(k) = \ln(k_o) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Donde:

Xx : Xilanos en el bagazo (% , sobre peso seco de bagazo)

X : Oligómeros y xilosa en el licor equivalentes a xilanos (% , sobre peso seco de bagazo)

S : Furfural equivalente a xilanos en el licor residual (% , sobre peso seco de bagazo)

E_a : Energía de activación (kJ/mol)

R : Constante de los gases, 8,31 (kJ/(mol.°K))

T : Temperatura (°K).

k : Constante cinética (1/h)

k_o : Es el factor pre-exponencial (1/h)

La ecuación diferencial del modelo de autohidrólisis (Ecuación 3.2) fue integrada para expresar analíticamente el contenido de xilanos en el licor residual (Ecuación 3.5).

$$X = X_0 e^{-k_2 t} + X_{X_0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Dónde, X es el porcentaje de xilanos sobre peso seco de bagazo en el licor residual para un tiempo t (h) a una temperatura $T(^{\circ}C)$, X_0 el contenido en peso de xilanos en el licor, y X_{X_0} es el contenido inicial de xilanos en el bagazo. En el presente trabajo se realizó a partir de los datos experimentales un ajuste de los parámetros k_1 y k_2 , la energía de activación E_a y $\ln(k_0)$.

Se empleó el modelo cinético (desarrollado en el presente trabajo) para encontrar las condiciones de tiempo, temperatura y concentración de ácido óptimas considerando la economía del proceso. La Ecuación 3.5 fue empleada para optimizar los procesos de conversión de xilanos a xilosa teniendo en cuenta los cambios en la composición del xilano en el bagazo durante la autohidrólisis.

La relación líquido-sólido empleada en el estudio realizado previamente fue de 14:1 de manera de asegurar una mejor difusión de los componentes en el estudio cinético [156]. Para el modelo desarrollado se adoptó una relación líquido sólido de 7:1, este valor es razonable en términos técnicos y económicos (en la industria papelera las relaciones líquido-sólido son alrededor de 4-5,5), asumiendo que la difusión de los componentes no se ve afectada.

A continuación, se muestran los datos empleados para el desarrollo del modelo (Figura 3.1). Los ensayos se realizaron a diferentes condiciones de tiempo y temperatura.

El software GAMS (CONOPT solver) fue empleado para la implementación (Para detalles del modelo ver Anexo A4).

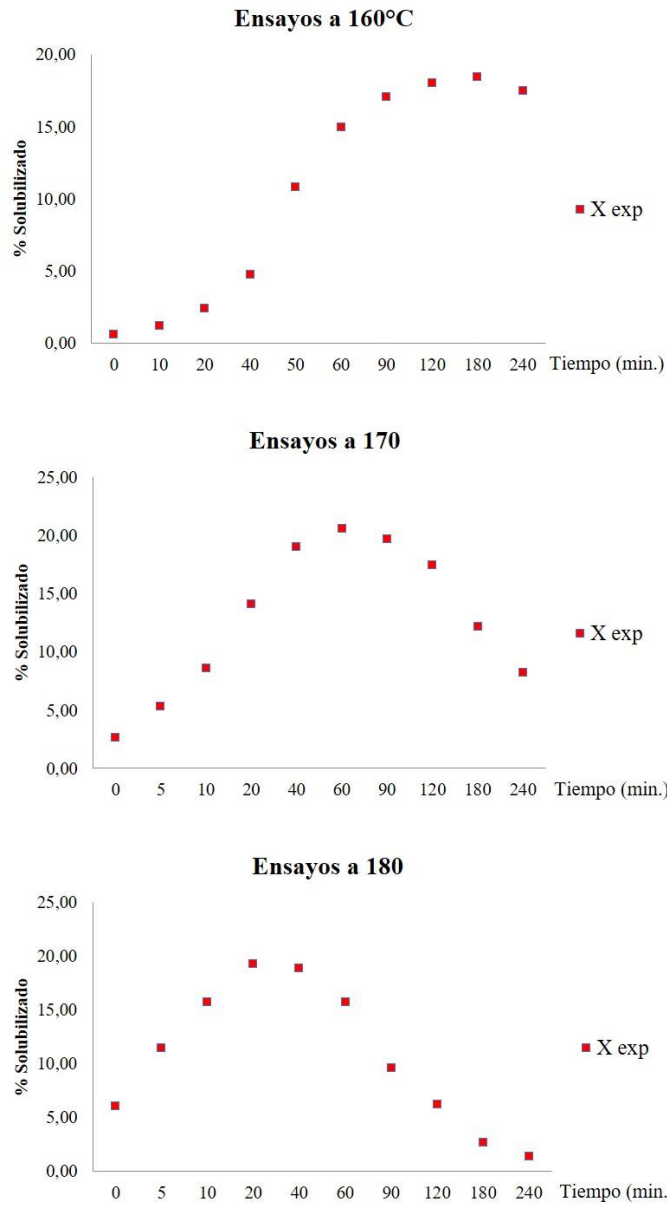


Figura 3.1. Datos experimentales empleados para el desarrollo del modelo cinético [156]. “X exp” es la concentración de xilosa a un tiempo determinado.

3.2.2.2 Esquema general

La primera parte del diseño de la biorrefinería consistió en elaborar un esquema para el aprovechamiento licor residual de la autohidrólisis, rico en xilosa, para la producción de tres tipos de productos con diferentes grados de complejidad tecnológica para su producción: jarabe de xilosa, furfural y xilitol (Figura 3.2). Para ello se proponen 3 escenarios de comparación.

Las siguientes aplicaciones fueron propuestas para el sólido residual de la autohidrólisis: producir energía para satisfacer las demandas energéticas de la planta y/o red eléctrica local y producir tableros MDF (apartado 3.2.2.6).

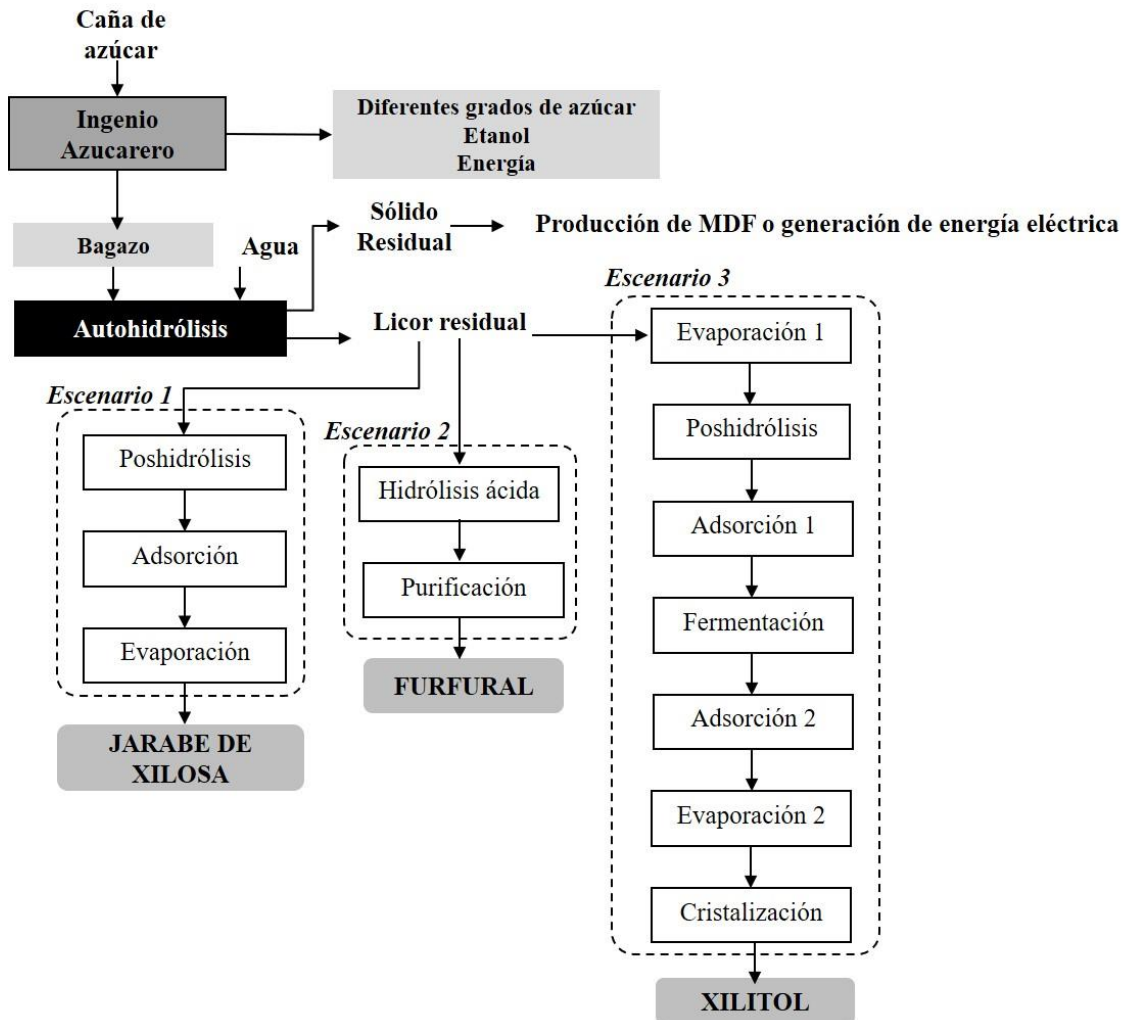


Figura 3.2. Esquema general propuesto de la biorrefinería para la valorización del bagazo de caña de azúcar.

El bagazo de caña de azúcar se emplea íntegramente, es decir, que contiene la médula. Se considera que la médula tiene una composición de lignina y carbohidratos estructurales similar a la composición de las fibras [190] (se asume que los rendimientos de operación no se ven afectados por el empleo del bagazo incluyendo su médula). La autohidrólisis fue realizada en las condiciones de tiempo y temperatura determinada en la optimización descrita en el apartado 3.2.2.1, usando reactores encamisados con capacidad de operar hasta 150 psi, construidos con acero al carbono.

3.2.2.3 Escenario 1. Producción de jarabe de xilosa.

De los 3 escenarios que se describen en el apartado 3.2.2.2 el primero es la producción de Jarabe de Xilosa.

Después del tratamiento de autohidrólisis, se descarga el reactor, y la fracción sólida se filtra mediante un sistema de filtros prensa para separar el licor residual que contiene mayoritariamente xilo-oligómeros y xilosa. El licor recuperado se bombea a un reactor presurizado donde se realiza la poshidrólisis para convertir los xilo-oligómeros en xilosa (120 °C durante 60 minutos y con 3 % de H₂SO₄). Después de la poshidrólisis, el licor se neutraliza en un tanque agitado agregando Ca(OH)₂, formando yeso (CaSO₄·2H₂O). La baja solubilidad del yeso en agua facilita su separación casi completa por filtración (> 90 %). La desintoxicación del licor se realiza en dos etapas de adsorción. En la primera etapa, las columnas de carbón activado (concentración de 34 g/L, densidad aparente de 380 kg/m³ y número de yodo mínimo de 1000 mg/g) para eliminar HMF, furfural y 90 % de los compuestos fenólicos como lo indica Fatehi. et al. [79] y Vallejos et al. [138]. En la segunda etapa, se emplea un conjunto secuencial de tres columnas: (I) resina de adsorción, (II) resina de intercambio de aniones de base fuerte y (III) resina de intercambio catiónico de ácido débil. Esta última etapa elimina el ácido acético, ácido fórmico y otros ácidos que se hayan formado, debido a que estos ácidos y otros inhibidores (compuestos aniónicos y catiónicos) permanecen en el licor después del tratamiento con carbón activo [191]. Finalmente, el licor detoxificado se concentró en un evaporador de película descendente de triple efecto, ampliamente empleado en la industria azucarera para concentrar soluciones de azúcar [79], [165]. Se consideró que por cada tonelada de vapor se evaporan tres toneladas de agua [79], [165].

3.2.2.4 Escenario 2. Producción furfural.

La producción de furfural incluye tres etapas: autohidrólisis de bagazo, deshidratación de xilosa y destilación de furfural. La autohidrólisis se describió en el ítem 3.2.2.1. La conversión de xilosa a furfural se realiza mediante hidrólisis ácida con H₂SO₄. Las condiciones de conversión se establecieron sobre la base de un estudio realizado por Montastruc et al. [192] en el cual se obtuvieron rendimientos más altos que los procesos comerciales.

La mezcla agua-furfural se separa por destilación azeotrópica [193]. Se considera que en el destilado de la primera columna de destilación se obtiene una mezcla de aproximadamente 30% de furfural. Este destilado se enfría y se envía a los decantadores, donde el furfural se separa espontáneamente dando una fase acuosa con una baja concentración en furfural y una fase orgánica altamente concentrada en furfural. La extracción líquido-líquido es posible debido a la limitada solubilidad del furfural en agua (8,3 % en peso a 20 °C). El punto de ebullición del furfural es de 161,7 °C a 1 atm., mientras que su azeótropo es de 97,9 °C, por lo que ambas columnas operan a 98 °C [192]. El H₂SO₄ se recupera usando una columna de intercambio iónico con las condiciones establecidas por Kumar et al. [194] para ser reutilizado nuevamente en la hidrólisis (no incluido en este estudio).

3.2.2.5 Escenario 3. Producción de xilitol.

La producción de xilitol consta de las siguientes etapas: autohidrólisis del bagazo, concentración de licor residual, poshidrólisis ácida, eliminación de inhibidores por adsorción, fermentación de xilosa a xilitol y recuperación de xilitol por cristalización. La autohidrólisis, la poshidrólisis y la detoxificación del licor residual para la producción de jarabe de xilosa se describieron en el apartado 3.2.2.1 y 3.2.2.3, respectivamente.

El licor se concentra en un sistema de evaporador de película descendente hasta una concentración de 100 g/L de xilanos antes de la poshidrólisis [79], [165]. Las condiciones de poshidrólisis fueron las mismas que se indicaron en el apartado 3.2.2.3 (94% conversión de xilanos en xilosa) obteniendo un licor con una concentración de xilosa de 110g/L que ingresaría a fermentación [79]. Las condiciones de fermentación (temperatura, concentraciones de nutrientes, aireación y pH) se seleccionaron de Ping et al. [195].

La levadura *Candida tropicalis* es el inóculo usado para fermentar la xilosa al xilitol. El inóculo se prepara en un fermentador discontinuo agitado y después se transfiere a un fermentador más grande empleando 5 g/L de células de levadura. La fermentación de la xilosa se lleva a cabo a 35 °C, pH 5-7 durante 40 h [195]. Después de la fermentación, es necesario eliminar las células de levadura, los nutrientes y otras impurezas del caldo de fermentación.

En este estudio, la separación y recuperación de la levadura celular para reciclarla al proceso de fermentación se realiza mediante filtración con membrana [196] debido a la elevada pureza que debe tener el producto final. Los nutrientes y otras impurezas del licor de fermentación se eliminan mediante columnas de carbón activado (20 g/L) [197]–[199]. Esta etapa de purificación es necesaria para eliminar el color y el olor [79].

Luego de la detoxificación se realiza la concentración del licor (utilizando evaporadores de película descendente) y la cristalización del xilitol. La cristalización ocurre a temperaturas menores que $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$; por encima de esta temperatura no se produce cristalización [197]. Las condiciones de cristalización seleccionadas variaron de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $8\text{ }^{\circ}\text{C}$ en 4 ciclos [197].

3.2.2.6 Producción de tablero de fibra MDF y energía eléctrica.

Los procesos de producción de tableros MDF se adaptaron de Taupier y Bugallo [200]. El sólido residual de la autohidrólisis se trata con vapor saturado ($160\text{--}180\text{ }^{\circ}\text{C}$) y se refina a presión para obtener un material fibroso de tamaño homogéneo. Este material se mezcla con resina de urea formaldehído (8-10 %) y parafina fundida. La mezcla se seca mediante secado instantáneo hasta 8-12 % de humedad. Los tableros son formados por prensado en caliente, aplicando presión y temperatura durante un corto período [200]–[202].

En el caso de la producción de energía, el sólido residual de la autohidrólisis se quema para producir vapor a alta presión que es usado para la generación de electricidad, mediante un sistema de turbinas [21]. En la Tabla 3.3 se presentan las condiciones de operación para los diferentes procesos y los factores de escala de los mismos. En el anexo A6 se detallan las consideraciones para estimar los costos de inversión para la producción de MDF y generación energética.

3.3. Esquemas de biorrefinería propuestos para el aprovechamiento del bagazo de caña de azúcar. Parte II

En base a los resultados obtenidos de la Parte I, se seleccionó el esquema para producir xilitol debido a la potencialidad su mercado y su alto valor agregado (su valor comercial es el más elevado de los productos seleccionados a partir de xilosa). Los resultados

obtenidos a partir de los esquemas propuestos en el apartado 3.2 se muestran en el apartado 4.1.

Tabla 3.3. Condiciones operacionales de los diferentes escenarios y los factores de escala de los mismos.

Etapa	Condiciones de proceso	Factor de escala
Producción de xilitol		
Autohidrólisis	162 °C; 2 h; RLS: 7:1 [179], [203]	0,6-0,78 [108], [167]
Evaporación	Hasta alcanzar 100 g/L de xilanos [179]	0,5-0,7 [108], [204]
Poshidrólisis	120 °C; 1 h; 3 % H ₂ SO ₄ [68]	0,6-0,78 [108], [167]
Adsorción	Carbón activado (34 g/L) y resinas de intercambio [179]	0,7 [14]
Fermentación	35 °C; pH 5–7; 40 h [195]	0,6-0,8 [108], [167]
Adsorción	Carbón activado (20 g/L) [197]	0,7 [14]
Evaporación	Hasta alcanzar 400 g/L de xilitol [179]	0,5-0,7 [108], [204]
Cristalización	Desde –20 °C a 8 °C en 4 ciclos [197]	0,37 [108]
Jarabe de xilosa		
Autohidrólisis	162 °C; 2 h; RLS: 7:1 [179], [203]	0,6-0,78 [108], [167]
Poshidrólisis	120 °C; 1 h; 3 % H ₂ SO ₄ [68]	0,6-0,78 [108], [167]
Adsorción	Carbón activado (34 g/L) y resinas de intercambio [179]	0,7 [14]
Evaporación	Hasta alcanzar 381 g/L de jarabe de xilosa.	0,5-0,7 [108], [204]
Furfural		
Autohidrólisis	162 °C; 2 h; RLS: 7:1 [179], [203]	0,6-0,78 [108], [167]
Deshidratación	170 °C, 4 % de H ₂ SO ₄ y rendimiento de 75 % [192]	0,6-0,78 [108], [167]
Destilación	98 °C; furfural con un 99 % de pureza.[192]	0,6-0,7 [108], [167]
Valorización del sólido residual		
MDF	Tratado con vapor (170 °C), refinado, mezclado con urea (9 %) y prensado. [200].	0,38-0,9[167]
Energía eléctrica	Se quema para producir vapor a alta presión y enviado a turbinas para generación de corriente alterna. [21].	0,38-0,9[167]

En esta segunda parte del análisis, se propone valorizar la fracción líquida concentrada en xilosa mediante la producción de xilitol y aprovechar la fracción sólida mediante la producción de etanol y pellets con el objetivo de analizar la viabilidad técnica y económica de estos esquemas de biorrefinería a pequeña escala, como se mencionó en el apartado 2.10.2.4, la biorrefinería de pequeña escala se considera aquella en la que es factible producir productos de alto valor agregado con una capacidad de producción relativamente baja.

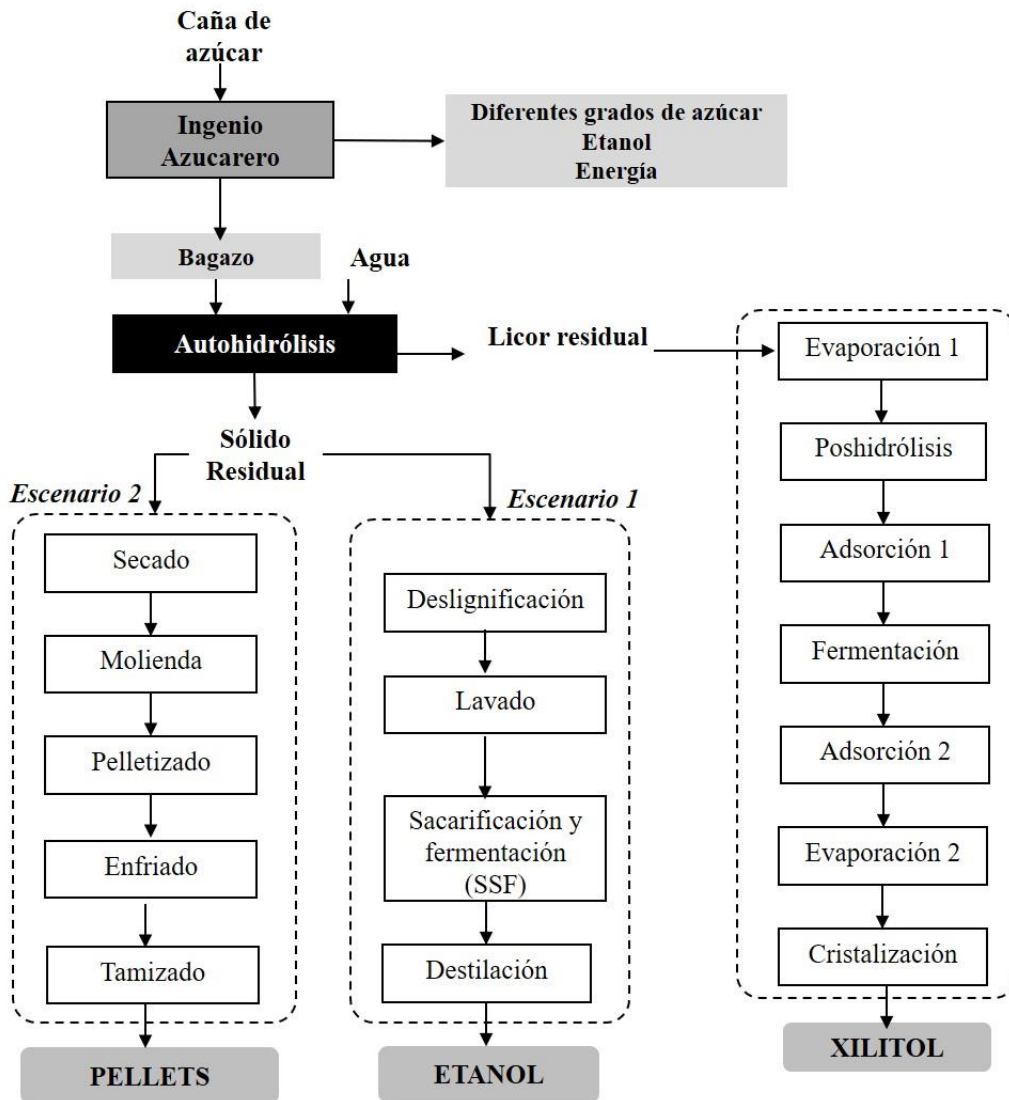


Figura 3.3. Diagrama de bloques simplificado para los procesos involucrados en los tres escenarios estudiados.

Como una estrategia para reducir el consumo energético en la autohidrólisis y evaporación en la producción de xilitol del esquema propuesto en la Parte I se propuso

emplear una relación líquido sólido de 5,5:1. Esta consideración se adoptó teniendo en cuenta un estudio previo realizado por el grupo en el cual se muestra, que el proceso de autohidrólisis de bagazo realizados en las mismas condiciones de tiempo y temperatura pero con una reducción en la relación líquido-sólido de 9 y 6, la pérdida de peso debido a la solubilización de los componentes es similar [152]. En la industria de pulpa celulósica, el pulpado químico se suele realizar a relaciones líquido-sólido aún menores a 5,5 alcanzando los rendimientos requeridos.

3.3.1 Selección de los productos a obtener

La selección de productos para la Parte II se realizó analizando los resultados obtenidos en la Parte I. Además de la producción de xilitol (analizada en la Parte I), se seleccionaron dos alternativas de valorización del sólido residual del proceso de autohidrólisis, los cuales se detallan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Productos seleccionados a partir del bagazo de caña de azúcar. Parte II.

Fracción	Producto
Hemicelulosas	Xilitol
Celulosa	Etanol
Sólido residual del pretratamiento de autohidrólisis	Pellets

3.3.2 Diseño de la biorrefinería

3.3.2.1 Esquema general

Al igual que en el apartado 3.2.2.2, se elaboró un esquema para el aprovechamiento licor residual de la autohidrólisis, rico en xilosa, para la producción de xilitol, empleando una relación líquido-sólido de 5,5:1 con la finalidad de reducir el consumo energético. La temperatura y el tiempo óptimos para maximizar la extracción de xilanos, minimizando los requerimientos de energía, se estimaron a partir del modelo desarrollado previamente (apartado 3.2.2.1).

Para el sólido residual de la autohidrólisis se propusieron los siguientes productos: producir pellets o etanol con la finalidad de comercializarlos en el mercado local.

3.3.2.2 Escenario 1 - Producción de etanol

La hidrólisis enzimática del material lignocelulósico generalmente depende de la composición inicial del material, los métodos de pretratamiento empleados y las enzimas utilizadas para la sacarificación de celulosa a glucosa. La deslignificación alcalina aumenta la superficie interna de la celulosa, disminuye el grado de polimerización y la cristalinidad y rompe la estructura de lignina [205]. La deslignificación organosol (alcalina o ácida) se lleva a cabo a temperaturas más altas que el proceso a la soda [68]. Esto significa un aumento importante del consumo de energía y la necesidad de contar con condiciones de seguridad estrictas. El tratamiento de autohidrólisis seguido de la deslignificación alcalina ha mostrado una conversión de celulosa a etanol (alrededor del 90 %) similar al tratamiento de explosión de vapor seguido de la deslignificación alcalina [206]. La deslignificación alcalina fue seleccionada para eliminar la lignina después de la autohidrólisis, con el fin de aumentar el rendimiento de la hidrólisis enzimática debido a su eficiencia y bajo costo [72], [135]. La deslignificación alcalina se basa en tres grupos de reacciones: fragmentación, degradación y disolución, y condensación de la lignina [36].

El sólido residual de la autohidrólisis es deslignificado con un proceso a la soda (NaOH) para obtener una pulpa no blanqueada. Posteriormente, la pulpa se lava en contracorriente en filtros de vacío que se utilizan generalmente en la industria de la pulpa y el papel. El agua de lavado que contiene lignina, otros sólidos orgánicos disueltos y NaOH se concentra en evaporadores junto con el licor negro.

En el caso de las biorrefinerías integradas en el ingenio azucarero o en la industria del papel, esta corriente concentrada se puede quemar en una caldera de recuperación para producir energía o vapor de proceso. Un ejemplo de esta alternativa es Ledesma S.A.A.I. (Argentina), que procesa más de 3,5 millones de toneladas de caña de azúcar al año (2014) para producir azúcar, etanol y celulosa y papel celulósico. Otra alternativa es la recuperación de lignina por precipitación a $\text{pH} < 3$, que es la opción menos atractiva porque el mercado la lignina y su precio son difíciles de predecir. En el presente estudio, para el proceso de deslignificación se seleccionaron las condiciones de tiempo, temperatura y carga alcalina (10 % sobre bagazo seco) propuestas por Soares y Gouveia

[135]. Para este tratamiento se adoptó una relación de líquido-sólido de 4:1, que es habitual en la industria de la pulpa [207].

Posteriormente, la fracción celulósica del sólido deslignificado se hidroliza enzimáticamente a glucosa y se fermenta a etanol mediante una sacarificación y fermentación simultáneas (SFS) [205]. Las condiciones del proceso de SFS se seleccionaron de Soares et al., [135] con una relación sólido-líquido de 9:1 durante 48 horas. Las enzimas y los nutrientes se agregan primero a 50 °C para hidrolizar la celulosa durante 6 horas, y luego la temperatura se baja a 37 °C y se agregan la levadura y los nutrientes para convertir la glucosa a etanol. El etanol se recupera mediante una secuencia de separación convencional, que consta de dos columnas de destilación. Finalmente, se emplean columnas de tamiz molecular corriente abajo para obtener etanol anhidro.

3.3.2.3 Escenario 2 – Producción de pellets

El proceso para la producción de pellets a partir del sólido residual del tratamiento de autohidrólisis del bagazo de caña fue seleccionado de referencias literarias actualizadas [208], [209]. Este proceso comprende el secado del sólido residual, la molienda para reducir el tamaño de partícula, el pelletizado, el enfriamiento (solidificación y el fortalecimiento de los pellets) para proporcionar resistencia y durabilidad a los gránulos, y finalmente, se tamiza a través de un tamiz vibrante para eliminar material fino. El material fino se recupera introduciéndolo nuevamente en el proceso de pelletizado. Después del tamizado, los pellets están listos para ser envasados.

El poder calorífico de los pellets se determinó a partir del poder calorífico superior (PCS) del sólido residual después del tratamiento de autohidrólisis usando la siguiente Ecuación [210]:

$$\text{PCS (MJ/kg)} = 0,1736 \times Ce + 0,2663 \times L + 0,3219 \times E \quad \text{Ecuación 3.6}$$

Donde Ce , L y E son el porcentaje en peso sobre la base de biomasa seca de polisacáridos (celulosa y hemicelulosas), lignina y extractos, respectivamente.

Los principales parámetros de operación de los procesos de conversión utilizados para evaluar la viabilidad de una biorrefinería a pequeña escala para la producción de xilitol combinado con la producción alternativa de etanol o pellets se muestran en la Tabla 3.5.

3.4. Balance de masa y energía para los esquemas a partir del bagazo

Los balances de masa y energía se realizaron teniendo en cuenta los principales flujos involucrados en cada etapa de los procesos descritos anteriormente. Los rendimientos de las diferentes operaciones y reacciones, y el consumo de nutrientes, microorganismos, reactivos químicos, suministros, entre otros., se establecieron en la base de referencias bibliográficas actualizada.

El consumo de energía se calculó considerando la energía para calentar y para mantener la temperatura de los diferentes procesos. Los servicios, el consumo de electricidad de equipos adicionales, el agua de calentamiento y enfriamiento fueron estimados según Stuart y El-Halwagi [108] (los servicios representan aproximadamente el 31% del costo del vapor de calentamiento) que estimó los servicios para la valorización de carbohidratos en una plataforma de biorrefinería.

Los balances de masa y energía detallados se presentan en el Anexo A1 y A2, así como también los rendimientos de los procesos, consideraciones asumidas, entre otras. En todos los procesos se asumen condiciones constantes a la entrada y salida (no hay acumulación de masa ni energía en el sistema).

3.5. Análisis económico para los esquemas a partir del bagazo

El análisis económico se realizó siguiendo los métodos de ingeniería química para el diseño de plantas y el análisis económico [14], [108], [160], [212], [213]. El costo de equipamiento, costos de instalación y los precios de los equipos y productos se recolectaron de diferentes fuentes (revistas, libros, sitios web como matche.com, alibaba.com, mercadolibre.com), se estimaron los costos fijos y variables (consumos energéticos, materias primas, insumos, mano de obra, mantenimiento, entre otros) y se desarrollaron los flujos de cajas para finalmente determinar los indicadores económicos (TIR). Los escenarios propuestos se compararon con Apache OpenOffice Calc 4.1.1.

Tabla 3.5. Condiciones operacionales para la producción de xilitol, etanol y pellets.

Etapa	Condiciones de proceso	Factor de escala
Producción de xilitol		
Autohidrólisis	162 °C; 2 h; RLS: 5,5:1 [179], [203]	0,6-0,78[108], [167]
Evaporación	Hasta alcanzar 100 g/L de xilanos [179]	0,5-0,7 [108], [204]
Poshidrólisis	120 °C; 1 h; 3 % H ₂ SO ₄ [68]	0,6-0,78[108], [167]
Adsorción	Carbón activado (34 g/L) y resinas de intercambio [179]	0,7 [14]
Fermentación	35 °C; pH 5–7; 40 h [195]	0,6-0,8 [108], [167]
Adsorción	Carbón activado (20 g/L) [197]	0,7 [14]
Evaporación	Hasta alcanzar 400 g/L de xilitol [179]	0,5-0,7 [108], [204]
Cristalización	Desde –20 °C a 8 °C en 4 ciclos [197]	0,37 [108]
Valorización del sólido residual		
<i>Escenario I: Producción de etanol</i>		
Deslignificación	100 °C; 30 min; 10 % NaOH (sobre bagazo); RLS: 4 [135], [207]	0,6-0,78[108], [167]
SFS	Desde 50 °C a 37 °C, durante 48 h. [135] Dos columnas a 2 bar hasta alcanzar 91~92 %	0,6-0,8 [108], [167]
Recuperación	p/p de etanol. Columnas de tamiz molecular hasta alcanzar 99,8 % p/p de etanol. [80]	0,6-0,7 [108], [167]
<i>Escenario II: Producción de pellets</i>		
Secado	Secador rotatorio con aire caliente hasta alcanzar 12-17 % de humedad [208]	0,6-0,8 [167], [211]
Molienda	Molino de martillo, hasta reducir el tamaño de partículas < 6mm [208]	0,6-0,7 [167], [211]
Pelletizado	Pelletizado a alta presión (~1 t/h), 8-5 % contenido final de humedad [208]	0,85 [211]
Enfriado	Aire a contracorriente (~20 min.) [208]	0,58-0,8 [204], [211]
Tamizado	Para remover y recuperar el material fino [208]	0,6 [211]

Para el análisis económico de los escenarios propuestos se utilizaron los siguientes parámetros económicos (Tabla 3.6). Para el caso del bagazo de caña de azúcar se adoptó un valor similar al aserrín de pino porque no se encontraron valores de comercialización del bagazo en la región NEA. El único uso del bagazo en esta región es como combustible en los ingenios. Bajo este criterio se considera que el precio es similar al del aserrín de pino. Este precio podría ser diferente en la región NOA debido a que se utiliza como materia prima en la industria papelera, aunque no se encontraron datos sobre precios de esa región. En el anexo A6 se detallan los costos de los equipos empleados.

En el presente trabajo no se realizó el diseño de los procesos de tratamiento y gestión de residuos, sin embargo, para cuantificar los costos de los mismos se realizaron las siguientes consideraciones: i) para el tratamiento de los efluentes líquidos se incurre en un costo de 0,025 USD por kilogramo de producto obtenido [21] (este costo incluye procesos efluentes de destilación, evaporación, y otros efluentes líquidos). ii) de los residuos sólidos, se consideró el yeso que es el de mayor volumen, y teniendo en cuenta que es un subproducto que podría venderse, se asumió un costo de recuperación de 68,5 USD/ton (descontando el valor de comercialización) [175]. Este costo de tratamiento de residuos se encuentra dentro de los servicios auxiliares (electricidad, agua de enfriamiento, entre otros).

3.6 Esquemas propuestos para el aprovechamiento del aserrín de pino. Parte III

El aserrín de pino considerado en este estudio fue provisto por aserraderos locales (Forestal AM y Forestal Eldorado, Misiones). La preparación y la determinación de la composición química del aserrín fueron realizados en un trabajo previo realizado por Stoffel et al., de nuestro grupo de investigación [145]. La composición química del aserrín de pino fue: 39,4 % de glucanos, 6,42 % de xilanos, 1,97 % de galactanos, 1,32 % de arabinanos, 10,6 % de mananos, 1,79 % de grupos acetilos, 2,28 % extractivos y 30,1 % de lignina (porcentaje peso seco del aserrín) [145].

Tabla 3.6. Precios unitarios del bagazo, químicos, productos, energía, mano de obra y mantenimiento.

Precios unitarios puestos en planta	
Bagazo (USD/ton)	7,018 ^a
Agua (USD/m ³)	0,585 ^b
Electricidad (USD/MW)	51,5 ^c
Mano de obra (USD/h)	7,4 – 13,0*(adoptado)
Mantenimiento	8% (de los ingresos)
Impuestos	35%
Tratamiento de efluentes (USD/kg)	0,025 ^d
Recuperación de yeso (USD/ton)	68,5 ^e
Productos químicos para producción [214]	
H ₂ SO ₄ (USD/kg)	0,039
Ca(OH) ₂ (USD/kg)	0,134
NaOH (USD/kg)	0,53
Fermentación (USD/kg)	0,112**
Enzimas (USD/L)	0,05 ^f
Productos (valores asumidos)	
Xilitol (USD/kg)	8,5 ^g
Jarabe de xilosa (USD/kg)	0,6 (adoptado)
Furfural (USD/kg)	1,5 (adoptado)
Etanol (USD/L)	1,31 ^h
MDF (USD/m ³)	320 ⁱ
Pellets (USD/ton)	128,7 ^j
Electricidad (USD/MW)	51,5 ^c

* Valor que depende del cargo del personal (auxiliar, oficial, entre otros);** Nutrientes, levaduras, otros; ^a Precio estimado del Instituto Nacional de Tecnología Agroindustrial (INTA) [215] (valor estimado para el aserrín de pino); ^b Precio promedio en Argentina [216]; ^c Costo de la energía en Misiones, Argentina (EMSA) [217]. ^d Valor adoptado para los efluentes líquidos de los procesos (USD/kg de productos obtenidos) [21]. ^e Valor estimado a partir del costo de recuperación de yeso, obtenido por Özüdoğru [175] (76,5 USD/ton) menos el valor de comercialización (8 USD/ton). ^f Costo promedio por litro de etanol producido [133]. ^g Valor adoptado de Kelloway y Daoutidis [218]. ^h Precio aproximado de la gasolina en Misiones a comienzos del año 2018. ⁱ Adoptado de Taupier y Bugallo [200]. ^j Valor asumido teniendo en cuenta el precio en Misiones [46].

3.6.1 Productos a obtener

Para el aserrín de pino se seleccionaron los siguientes productos a partir de la fracción líquida y la fracción sólida (ver Tabla 3.7).

Tabla 3.7. Productos seleccionados a partir del aserrín de pino.

Fracción	Producto
Hemicelulosas	Ácido Levulínico
	Ácido Fórmico
	Ácido acético*
	Furfural
Sólido residual de la Explosión de vapor	Pellets
	Energía

*El ácido acético es un subproducto que podría recuperarse luego de la catálisis ácida, en este esquema no se considera su recuperación.

3.6.2 Diseño de la biorrefinería

3.6.2.1 Pretratamiento de explosión de vapor

La explosión de vapor ha demostrado ser uno de los pretratamientos más exitosos para la extracción de hemicelulosas a partir de materiales lignocelulósicos, incluido el pino [219], y en condiciones optimizadas, la explosión de vapor permite extraer la fracción hemicelulósica del aserrín de pino con baja degradación [144], además, el pretratamiento de aserrín de pino empleado explosión de vapor ha sido ampliamente estudiado por el grupo de trabajo [145], por este motivo ha sido seleccionado como pretratamiento para dicha materia prima.

La temperatura y el tiempo seleccionados que maximizan la extracción de hexosas en el proceso de explosión de vapor fueron seleccionadas de trabajos previos realizados por el grupo de trabajo [144], [145]. El sólido residual a la salida del proceso de explosión de vapor es lavado, empleando 3,5 m³ de agua por tonelada de pulpa obtenida [220].

3.6.2.2 Esquema general

Inicialmente se elaboró un esquema para el aprovechamiento del aserrín de pino. La fracción líquida proveniente de la explosión de vapor podría valorizarse mediante la

producción de ácidos carboxílicos como el ácido levulínico y ácido fórmico, además de furfural y ácido acético como subproducto. El sólido residual del proceso de extracción de hemicelulosas por explosión de vapor puede usarse en la producción de energía para satisfacer las demandas energéticas de la planta y la producción de pellets como una alternativa para valorizar el sólido residual. La producción de pellets de biomasa pretratada (usando procesos como autohidrólisis o vapor) permite extracción de uno o más componentes de material lignocelulósico (extractivos, hemicelulosas o lignina) que pueden convertirse en productos diversos. Esta alternativa es una ventaja potencial sobre la producción convencional de pellets. En el presente estudio, se propuso, además de la valorización de la fracción líquida, producir pellets a partir del aserrín pretratado con explosión de vapor, una de las ventajas de usar aserrín es que no es necesario utilizar el proceso de molienda (que es necesario para el caso del bagazo y otros residuos). En la Figura 3.4 se presentan los esquemas analizados.

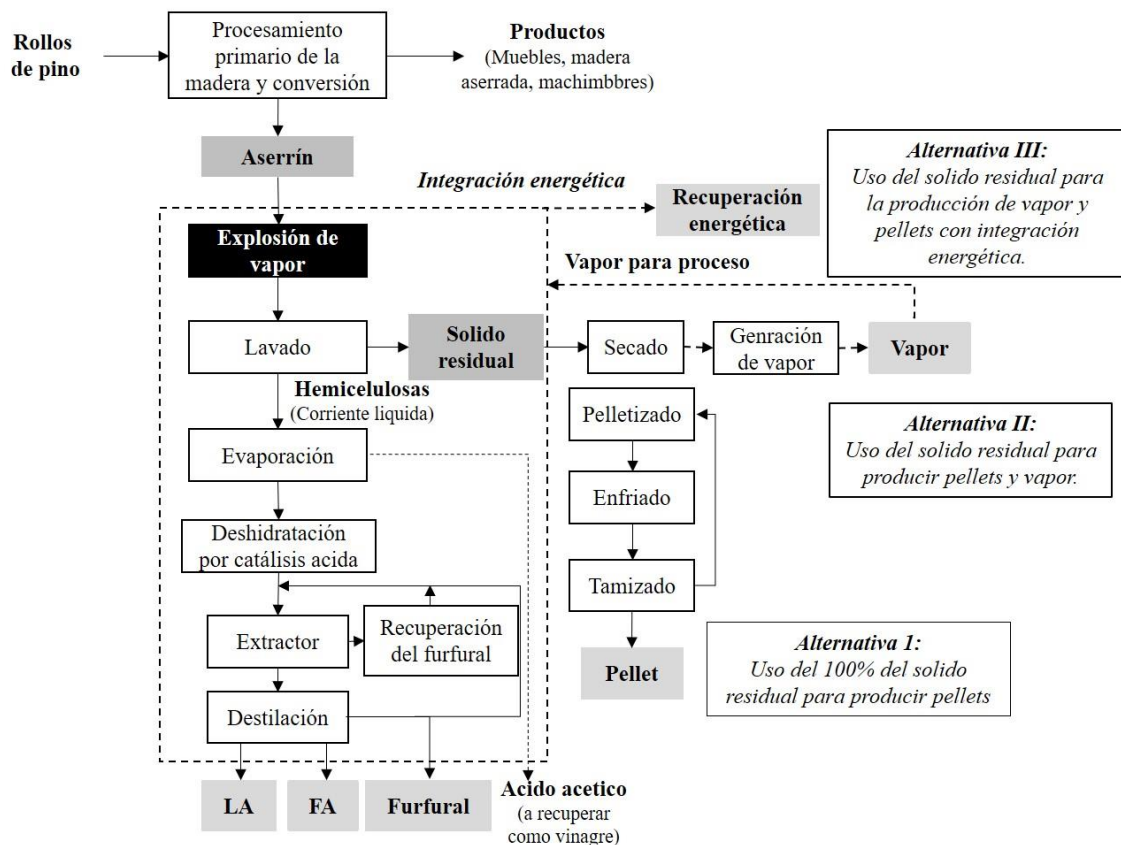


Figura 3.4. Esquema propuesto en el presente trabajo para el aprovechamiento del aserrín de pino

3.6.2.3 Producción de ácido levulínico.

Los procesos seleccionados incluyeron la extracción de hemicelulosas por explosión de vapor, la conversión de las hexosas del licor residual en ácido levulínico y la producción de pellets a partir del sólido residual, como se muestra en la Figura 3.4. La temperatura y el tiempo para maximizar la extracción de hexosas por explosión de vapor se seleccionaron de estudios previos realizados por nuestro grupo de investigación [144], [145] (ver Tabla 3.8). Las condiciones de la explosión de vapor y la composición del licor residual fueron definidas por Stoffel [145]. En la etapa de explosión de vapor, los reactivos alimentan un reactor tipo batch con un rendimiento del 69 % [145]. El sólido residual se lava después de la explosión de vapor para extraer las hemicelulosas usando 3,5 m³ de agua por tonelada de pulpa obtenida después del pretratamiento [220]. El lavado se desarrolla en el mismo recipiente utilizado para la explosión de vapor. La corriente de lavado rica en hexosas se concentra en un evaporador de película descendente para alcanzar 166 g/L de azúcares. El ácido acético presente en esta corriente se elimina en la etapa de evaporación [148] y se puede recuperar como vinagre para uso no alimentario (no considerado en este estudio). En los evaporadores, se asumió que se evaporan tres toneladas de agua por cada tonelada de vapor consumido [165]. Las hexosas se deshidratan a Hidroximetilfurfural (HMF) mediante un proceso catalizado por ácido y luego se rehidratan a AL y ácido fórmico. El rendimiento de la conversión de glucosa a AL es del 60 % (mol/mol) [221]. Se supone que otras hexosas (manosa y galactosa) se convierten a AL a la misma velocidad [222]. Este proceso genera ácido fórmico (AF), furfural, y ácido acético como subproductos [174], [223]. Para simplificar el análisis, las concentraciones de ácido fórmico y furfural se consideraron similares y la concentración de ácido acético se consideró despreciable [174], [223]. Otro subproducto que podría formarse son las huminas que se forman a partir de las hexosas e HMF [148], [221]. La formación de huminas y su tratamiento no fueron considerados en este trabajo.

El AL, AF y furfural (5,2, 2,1 y 2,1 %, respectivamente) se recuperan de la corriente líquida que sale de la catálisis ácida por extracción líquido-líquido utilizando furfural como solvente [224]. Esta corriente líquida junto con furfural en el extractor generan una fase acuosa (corriente superior) y una fase de solvente que contiene principalmente AL, AF y furfural (corriente inferior). Se supone que AL y AF se extraen completamente en la fase solvente [174], [223]. La corriente de disolvente se alimenta a la primera columna de destilación para recuperar AF en la parte superior (99,9%), mientras que la corriente

de fondo se introduce en la segunda columna de destilación para recuperar AL y furfural (ambos con un rendimiento del 99 %) [224]. La fase de solvente se simuló con ASPEN Plus utilizando el esquema propuesto por Nhien et al. [224] y se determinaron los parámetros operativos. En la Figura 3.5 se presentan los parámetros empleados para la simulación, los números dentro de las columnas son el número de platos de cada columna y el plato donde ingresa la corriente.

La fase acuosa que sale del extractor, que contiene agua, furfural (7 %) y H₂SO₄ [174] se envía a una columna de destilación para recuperar el furfural. La corriente de líquido en la parte superior de la columna se envía a una columna para recuperar el furfural de la fase acuosa. La corriente acuosa en la parte inferior de la columna que contiene principalmente agua y H₂SO₄ se reutiliza en el proceso de catálisis ácida [225].

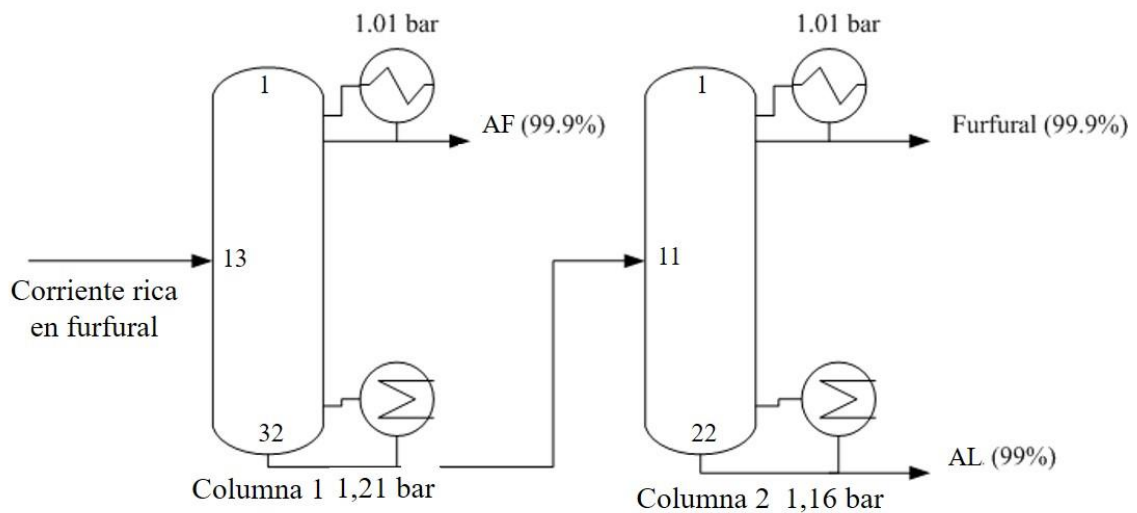


Figura 3.5. Parámetros adoptados para la simulación de la recuperación. Adaptado de Nhien et al., [224]

3.6.2.4 Sólido residual del proceso de explosión de vapor

La composición química del aserrín pretratado es de 49,1 % de glucanos, 1,3 % de xilanos, 1,28 % de mananos y 43,3 % de lignina (porcentaje sobre peso seco al horno,%) [145]. Se evaluaron tres alternativas para utilizar el sólido residual de la explosión de vapor.

3.6.2.5. Alternativas para generación de vapor y ahorro de energía.

Alternativa I

La alternativa I consiste en la producción de ácidos carboxílicos a partir de la fracción líquida proveniente del proceso de explosión de vapor y la producción de pellets a partir del sólido residual que se genera en la explosión de vapor.

El proceso de producción de pellets seleccionado fue descrito en el apartado 3.3.2.3, con la diferencia de que en los procesos de producción convencionales, la molienda de pellets es usual después del secado [208], pero la molienda no es necesaria en este caso porque el tamaño de partícula del aserrín está dentro de los valores especificados (< 6 mm) [226].

Alternativa II

La alternativa II consiste en la producción de ácidos carboxílicos a partir de la fracción líquida proveniente del proceso de explosión de vapor, la producción vapor de proceso y pellets a partir del sólido residual que se genera en la explosión de vapor.

Para la aplicación de esta alternativa, se debe determinar la cantidad de sólido residual necesaria para satisfacer el vapor de proceso para la producción de AL y el sólido restante disponible para la producción de pellets. El poder calorífico del aserrín de pino después del tratamiento de explosión de vapor se estima determinando el poder calorífico superior (PCS), como se muestra en la Ecuación 3.6 [210].

Alternativa III

A diferencia de la alternativa II, en esta alternativa se propone además la integración energética de corrientes seleccionadas.

Se usó el análisis pinch para identificar las oportunidades de integración de calor [166]. Para determinar el potencial de recuperación de calor, la integración de calor se realizó sintetizando de la red de intercambiador de calor (HEN), utilizando una diferencia de temperatura mínima global (ΔT_{\min}) de 10 °C [166].

Para este propósito las corrientes con valores de $m \times C_p > 17$ kJ/s °C fueron consideradas, donde m es el flujo (kg/s) y C_p es la capacidad calorífica de la corriente (kJ/kg°C) (Para

detalles del modelo ver Anexo A3). Los parámetros de operación seleccionados para los procesos analizados a partir del aserrín de pino se resumen en la Tabla 3.8.

3.6.3 Balances de masa y energía

Los balances de masa globales se realizaron en todas las operaciones unitarias, los cálculos se realizaron como se describió en el apartado 3.4. Los balances de masa y energía se expresaron por tonelada de aserrín seco. Para el calentamiento se usó vapor saturado a 8 bar (evaporación, catálisis ácida, destilaciones) y 13 bar (explosión de vapor). La pérdida de energía en cada equipo se asumió en el 10 % de la energía total para calefacción. En el anexo A3 se presentan los balances de masa y energía con las consideraciones adoptadas. En el anexo A6 se detallan los costos de los equipos empleados.

Tabla 3.8. Principales parámetros de operación y procesos de conversión.

Etapas	Condiciones de proceso	Factores de escala
Producción de ácido levulínico		
Explosión de vapor	190 °C; 7,5 min; 3% de H ₂ SO ₄ p/p y una relación líquido-sólido (RLS) de 1:1. [145]	0,78 [167]
Evaporación	Hasta alcanzar 200 g/L de azúcares. [148]	0,5-0,7 [108], [204]
Deshidratación por catálisis ácida	140 °C; 2 h; 98 g/L H ₂ SO ₄ (catalizador) [221]	0,6-0,78 [108], [167]
Extracción líquido-líquido	25 °C; 1 atm; relación solvente-fase acuosa 1,2:1 [224]	0,78 [167]
Destilación de productos	Dos columnas a 169 °C (1,21 atm) y 260 °C (1,16 atm), respectivamente, para separar LA, FA, y furfural. [224]	0,6-0,7 [108], [167]
Destilación del furfural	Una columna a 90 °C (1 atm) y un filtro. [225]	0,6-0,7 [108], [167]
Producción de pellets (Descrito en la tabla 3.5)		

3.6.4 Análisis económicos

Al igual que para el bagazo de caña de azúcar, una vez realizados los correspondientes balances de masa y energía, se realiza el análisis económico de los esquemas propuestos utilizando los siguientes parámetros económicos (Tabla 3.9). La metodología que se sigue es la descrita en el apartado 3.5.

Tabla 3.9. Precios unitarios del aserrín de pino, químicos, productos, energía, mano de obra y mantenimiento.

Precios unitarios puestos en planta	
Aserrín de pino (USD/ton)	7,02 ^a
Agua (USD/m ³)	0,585 ^b
Electricidad (USD/MWh)	85 ^c
Mano de obra (USD/h)	7,4 – 13,0*
Vapor (USD/ton)	25 ^d
Mantenimiento	8% (de los ingresos)
Impuestos	35%
Días de trabajo (días/año)	261
Horas de operación (horas/día)	16
Tratamiento de efluentes (USD/kg)	0,025 ^e
Productos químicos para procesos de producción	
H ₂ SO ₄ (USD/kg)	0,04 ^f
Productos (valores asumidos)	
Ácido fórmico (USD/kg)	0,7 ^g
Ácido luvulínico (USD/kg)	3,8 (adoptado)
Pellets (USD/ton)	125,7 ^h
Furfural (USD/L)	1 ⁱ

*Valor que depende de la posición del operario. ^a Precio estimado del Instituto Nacional de Tecnología Agroindustrial (INTA) [215]. ^b Precio promedio en Argentina. ^c Costo de la energía en Misiones, Argentina (mediados 2017). ^d Precio internacional adoptado [80], [227]. ^e Valor adoptado para los efluentes líquidos de los procesos (USD/kg de productos obtenidos) [21]. ^f Precio promedio internacional [214]. ^g Precio promedio internacional [184]. ^h Precio en Misiones (2017) (LIPSIA SA). ⁱ Precio internacional [65].

Se asume una disponibilidad de materia prima de 128.800 toneladas de aserrín seco por año. La disponibilidad de materia prima se determinó, con las siguientes consideraciones: i) que el volumen total de residuos forestales implantados en Misiones; ii) que del total de residuos, aproximadamente un 16 % corresponde a aserrín; iii) que el aserrín contiene un 30 % de humedad; y iv) que se dispondría de alrededor del 55 % del volumen total disponible.

Para considerar el costo de gestión y tratamiento de residuos se procedió de igual manera como se describe en el apartado 3.5

3.7. Estrategia para la reducción del consumo energético mediante el reúso del licor residual en la extracción de hemicelulosas. Parte IV

Como se mencionó en el apartado 2.9, esta estrategia permitiría obtener un licor residual más concentrado en azúcares hemicelulósicos que implicaría una reducción en el consumo de energía en la etapa concentración por evaporación.

Además, se aprovecharía el calor disponible en el licor obtenido en el proceso de pretratamiento (hidrólisis ácida) para disminuir la diferencia de temperatura en la nueva etapa de hidrólisis en la que reusa este licor.

El reúso del licor se puede aplicar al pretratamiento, siempre que los azúcares hemicelulósicos no se degraden significativamente. Este estudio comprende las siguientes etapas:

- *Experimental:* En esta etapa se realizó la hidrólisis en medio ácido diluido del aserrín de pino para determinar cómo la reutilización del licor afecta a la remoción de hemicelulosas del aserrín, determinar si se producen reacciones no deseadas (polimerización, precipitación, formación de humina) y analizar cómo afecta a las reacciones de hidrólisis y descomposición.
- *Análisis técnico y económico:* Esta etapa se realizó en base a los resultados experimentales y consistió en realizar los balances de masa y energía de cada ciclo y su comparación con un pretratamiento sin reutilización del licor. Además, se realizó un análisis para determinar el efecto de esta estrategia sobre los requerimientos energéticos y costos energéticos de producción para el licor con azúcares concentrados reutilizando el licor.

3.7.1 Parte experimental:

El aserrín de pino pretratado se empleó como materia prima. El pretratamiento alcalino del aserrín se realizó en un estudio previo usando las siguientes condiciones: 5% de NaOH sobre aserrín seco a 90 °C durante 60 minutos [64]. Este tratamiento se empleó para remover el 90,7 % de los extractivos con un rendimiento del 92 %. La composición química del aserrín pretratado con álcali es la siguiente: 41,2 % de glucanos, 9 % de mananos, 6,4 % de xilanos, 1,7 % de galactanos, 1 % de arabinanos, 0,4 % de extractivos y 26,3 % de lignina [64], [145].

Para extraer las hemicelulosas, el aserrín de pino pretratado fue tratado con ácido diluido empleando las condiciones óptimas de operación para la máxima extracción de hemicelulosas determinada por Stoffel et al., [64]: 7,5 g/L H₂SO₄ a 150 °C y una relación líquido-sólido de 10:1 [64]. Con la finalidad de desarrollar el modelo cinético, en el presente trabajo se realizó la hidrólisis ácida durante 90 minutos, con el fin de obtener los datos adecuados para la solubilización de azúcares y los productos de degradación. Se tomaron muestras del licor residual cada 30 minutos para determinar la composición de los azúcares hemicelulósicos disueltos.

Para los ensayos de recirculación, cada pretratamiento se llevó a cabo durante 30 minutos. Después del pretratamiento, el licor usado se separó del sólido residual por filtración al vacío. El sólido residual se lavó, secó y pesó para determinar el rendimiento del tratamiento (Ecuación 3.7). El volumen líquido total de los experimentos fue de 120 ml. Después del pretratamiento, se recuperó y reutilizó una cantidad medida de licor (75-80 ml). Con el fin de compensar la cantidad de licor que se eliminó con el sólido residual, se agregaron 40-45 ml de agua y ácido diluidos nuevos hasta alcanzar las condiciones del pretratamiento. El licor residual se reutilizó cinco veces para determinar la variación en las concentraciones de azúcar y sus compuestos de degradación.

El rendimiento del pretratamiento fue calculado como:

$$Y = \frac{M_f}{M_o} \quad \text{Ecuación 3.7}$$

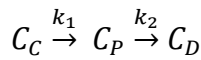
Dónde M_f es la cantidad de sólido seco obtenido luego del pretratamiento y M_o es la masa seca inicial de aserrín.

3.7.1.1. Análisis químico del licor residual

Después del tratamiento con ácido diluido, la fracción sólida (principalmente celulosa y lignina) se filtró para separar el licor residual concentrado en hexosas (manosa, glucosa y galactosa) y pentosas (xilosa y arabinosa) derivadas de hemicelulosas. La composición del licor residual del tratamiento con ácido diluido se determinó de acuerdo con el Procedimiento Analítico de Laboratorio (LAP) e Informes Técnicos del Laboratorio NREL/TP-510-42623 "Determinación de azúcares, subproductos y productos de degradación en muestras de proceso de fracciones líquidas" del Nacional de Energía Renovable (NREL, Estados Unidos). Las muestras se neutralizaron con $\text{Ba}(\text{OH})_2$. La manosa y la galactosa se cuantificaron por medio de HPLC con una columna SHODEX SP810 usando agua como eluyente, 0,6 ml/min, 85 °C, y detector de índice de refracción. La xilosa, la arabinosa, el ácido acético y los productos de degradación (furfural y HMF) se cuantificaron por HPLC con una columna Aminex-HPX87H en las siguientes condiciones operativas: 4 mM de H_2SO_4 como eluyente, 0,6 ml/min, 35 °C, con una matriz de diodos detector.

3.7.1.2. Modelo Cinético

La cinética de la reacción de hidrólisis en medio ácido diluido para la extracción de hemicelulosas del aserrín de pino con ácido diluido ha sido poco estudiada [228], [229]. Los modelos cinéticos aplicados para describir el proceso de hidrólisis ácida para diferentes condiciones de tratamiento se adaptaron a partir del modelo cinético de primer orden irreversible desarrollado por Saeman [187] para la hidrólisis ácida de la celulosa de Abeto Douglas, que predice la formación de glucosa a partir de la celulosa y su degradación [70], [188], [230]. Los cambios en la composición del licor residual durante el tratamiento se tuvieron en cuenta para diseñar y optimizar los procesos de conversión de hemicelulosas a azúcares hemicelulósicos. Este modelo cinético se usó para predecir la solubilización de las hexosas (y pentosas) presentes en el aserrín en el licor que se degrada a hidroximetilfurfural (HMF) (y furfural para las pentosas) y otros productos de degradación (Ecuación 2.8).



Ecuación 3.8

Dónde:

C_C es el contenido de hemicelulosas en el aserrín de pino

C_P es el contenido de hexosas (o pentosas) en el licor residual

C_D es contenido de HMF (o furfural) en el licor residual

k_1 es la constante cinética de primer orden para la hidrólisis del polímero (celulosa o hemicelulosa), y k_2 es la constante cinética de primer orden para la reacción de degradación del azúcar (HMF para las hexosas o furfural para las pentosas).

Esta reacción discontinua en serie conduce a un conjunto de dos ecuaciones diferenciales ordinarias (de igual forma que la Ecuación 3.2) (EDO), para la evolución de C_P y C_D a lo largo del tiempo. La solución de este sistema EDO tiene una solución analítica descrita en las ecuaciones 3.9 a 3.11 considerando una condición inicial de C_0 (g/L), la concentración inicial de contenido de azúcares (hexosas o pentosas) en el licor residual; y C_{P_0} (g/L) es el contenido inicial de azúcares en el aserrín, expresado como gramos de monómero equivalente por litro de licor residual.

$$C_P(t) = C_0 e^{-k_2 t} + C_{P_0} \alpha \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Ecuación 3.9

$$C_D(t) = j/k_1 (1 - e^{-k_1 t}) - j/k_2 (1 - e^{-k_2 t})$$

Ecuación 3.10

$$j = \frac{k_1 k_2 f \alpha C_{P_0}}{k_2 - k_1}$$

Ecuación 3.11

Donde: (i) j es un factor combinado derivado de la resolución de la ecuación diferencial, (ii) α es la fracción de glucanos (xilanos) que se puede transformar en glucosa (pentosas), según Aguilar et al., [70], y (iii) f es un factor de conversión de glucosa a HMF resultante de la relación del peso molecular para hexosas (1,42) y de xilosa a furfural resultante de la relación del peso molecular para pentosas (1,136).

Las constantes cinéticas k_1 , k_2 y α se determinaron mediante estimación de máxima verosimilitud (para detalles del cálculo ver Anexo A5).

3.7.2 Selección de los productos a obtener

En base a los resultados presentados en el apartado 4.3, se propuso analizar si la recirculación del licor obtenido del proceso de hidrólisis ácida sería efectiva para reducir el consumo energético en la obtención de azúcares concentrados (166 g/L) para la producción de productos de alto valor (como ácido levulínico, jarabes, entre otros). La estrategia de recirculación del licor en un proceso de hidrólisis ácida es una estrategia novedosa propuesta en el presente trabajo.

3.7.3 Esquema general

El aserrín de pino es tratado mediante una hidrólisis ácida en las condiciones seleccionadas en el apartado 3.7.1. Se analizaron dos estrategias:

- (i) la fracción líquida proveniente de la hidrólisis ácida se concentra mediante un evaporador de caída de película hasta obtener una concentración de 166 g/L.
- (ii) la fracción líquida proveniente de la hidrólisis ácida es reusada durante un determinado número de ciclos de manera que la concentración de azúcares se incremente con el número de reúsos.

Se determinaron los cambios en la composición del licor con cada uno de los ciclos de la estrategia (ii) y la concentración máxima que se puede alcanzar. Se compararon los costos energéticos de ambas estrategias, que comprenden las etapas de hidrólisis y concentración del licor. Las alternativas de valorización del sólido residual no serán analizadas en la presente tesis. En la Figura 3.6 se presenta el esquema analizado.

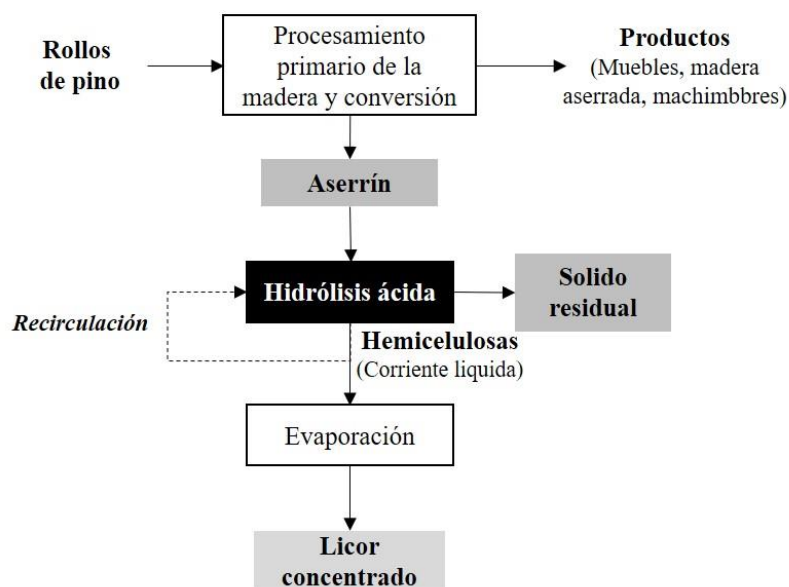


Figura 3.6. Esquema analizado con recirculación.

3.7.3 Balances de masa y energía

Para las operaciones de hidrólisis ácida y evaporación el consumo de energía se calculó considerando la energía para calentar y para mantener la temperatura de los diferentes procesos. Los balances de masa y energía se expresaron por tonelada de aserrín seco pretratado con álcali. Para el cálculo del proceso de evaporación se asume que por cada tonelada de vapor se evaporan tres toneladas de licor (empleando un evaporado de triple efecto) [79], [165].

3.7.4. Análisis de costos

Para comparar los costos energéticos por kg de licor se determinaron los consumos energéticos de los procesos de hidrólisis ácida para cada reciclo y el consumo energético del proceso de evaporación para cada caso. El costo del vapor se asumió de 25 USD/tonelada de vapor, debido a que no existen datos en la región NEA, se estimó teniendo en cuenta precios históricos internacionales y su valor promedio en los últimos 5 años [80], [227]. Se asume además una disponibilidad anual de 128.800 toneladas de aserrín seco por año. La disponibilidad se determinó de igual manera como se describe en el apartado 3.6.4.

3.8 Análisis económicos generales

El análisis económico comienza con la estimación del costo del equipamiento necesario para los procesos. Para determinar el costo de los equipos necesarios se realizó una extensa revisión bibliográfica [108], [167], [184], [213], [231]–[233]. Además, para determinar los equipos a diferentes escalas se empleó la ecuación 2.14 (apartado 2).

Se estimaron otros costos relevantes para construcción de la planta como los factores de costo del equipamiento, instalación, movimiento de suelos, construcciones, entre otros, aplicando el método empleado por la NREL (adecuado para procesos de base acuosa) [177]. Estos factores fueron propuestos para la producción de etanol en una plataforma de biorrefinería (para más detalles ver Aden et al., [177]). Este método establece factores para determinar la inversión total de una planta industrial, teniendo en cuenta factores de costos directos totales (como instalación, movimiento de suelo, entre otros) y factores de

costos indirectos totales (expensas, oficinas, entre otros). En base a este método se adoptó que la inversión total de capital es aproximadamente 3,5 veces el costo de equipamiento. La tabla 3.10 presenta los factores de costo empleadas por este método. La principal diferencia del método modificado de la NREL con otros métodos de estimación de inversión de capital se encuentra en los factores de instalación [212].

Se consideró que el factor de costo para el tratamiento de residuos representa el 1,5 % sobre el costo total de inversión (CTI) [160].

Tabla 3.10. Factores de costos para la estimación de la inversión de capital para los esquemas propuestos [160], [177], [212].

Ítem	Factor
Factores de costos totales directos	
Compra del equipamiento	1,000
Instalación*	~0,700
Depósito provisorio	0,025
Movimiento de suelo	0,153
Costos indirectos totales	
Costos prorrateables	0,188
Expensas fijas	0,188
Construcción de oficinas	0,470
Contingencia	0,282
Otros	0,188
Costos fijos de inversión de capital (CFI)	3,194
Inversión de capital de trabajo (ICT =10 % sobre CFI)	0,320
Costos totales de inversión (CTI)	~3,520
Inversión en gestión de residuos (1,5 % sobre CTI)	0,015

Los valores de un equipo de referencia (costo y capacidad) se suelen determinar para un año particular. La estimación del costo de un equipo a partir de un equipo de referencia (ecuación 2.14) pero en un año diferente se realiza mediante el método del índice de costo, que tiene la finalidad de corregir el costo dado para un año determinado (dependiendo la información disponible) proyectando ese valor hasta el presente [233]. De este modo se

tiene en cuenta la variación de los precios de los equipos con el tiempo. Para detalles de la estimación de los equipos ver Anexo A6.

$$C_{pr} = C_o \left(\frac{I_{pr}}{I_o} \right) \quad \text{Ecuación 3.12}$$

Donde: C_{pr} es el costo al valor presente, C_o es el costo al año de referencia, I_{pr} es el valor del índice presente e I_o es el valor del índice al año de referencia.

Para la estimación del índice de costo existen numerosos métodos (Marshall and Swift, Nelson-Farrar, entre otros) [14]. En el presente trabajo caso se empleó el Índice de Costo de Planta (*Chemical Engineering Plant Cost Index, CEPCI*) (Figura 3.7).

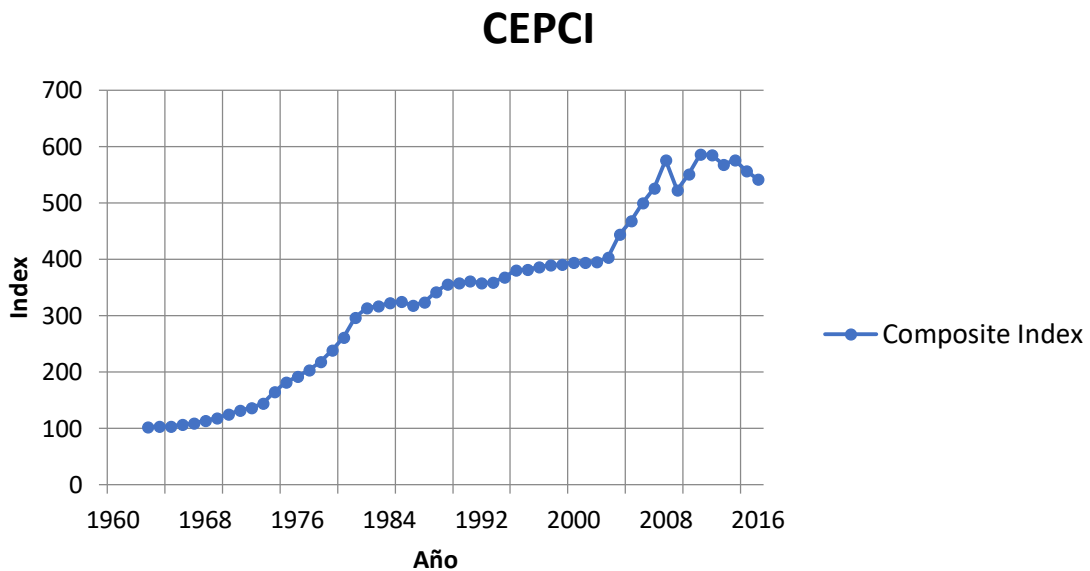


Figura 3.7. Índice de costo en función de los años. Fuente [234].

Costos operacionales

Los costos operacionales pueden clasificarse como costos fijos y variables. Los costos fijos son los que se tienen que pagar sin importar si la empresa produce mayor o menor cantidad de productos, aunque la empresa este activa o no hay que pagarlos, sin importar el volumen producido. Para el presente trabajo se tomaron como fijos los siguientes costos operacionales: Personal de planta (Mano de obra, administrativos y directivos), Mantenimiento y Depreciación.

Los costos variables son los que varían con el volumen de producción. Los costos de materias primas, químicos, insumos son altamente volátiles y su impacto en los indicadores económicos es significativo. A continuación, se mencionan algunos costos variables empleados en el presente trabajo: Materia prima, Energía, Vapor, Insumos (Químicos, enzimas, levaduras) y Agua.

Depreciación e Impuestos

El concepto de depreciación se basa en que todas las instalaciones se deterioran con el tiempo. Los costos de depreciación pueden ser determinados por los siguientes métodos como: de línea recta, saldo decreciente, entre otros [160].

Para el presente trabajo se empleó el método de línea recta que puede calcularse con la siguiente ecuación [235]:

$$D = \frac{V}{n}$$

Ecuación 3.13

Dónde: D depreciación anual \$/año, V es el valor de la inversión (\$) y n los años de vida de la planta.

Los gastos por impuestos y seguros juegan un papel importante en la determinación de la situación económica de cualquier proceso industrial. Debido a que los impuestos estatales y locales pueden representar una parte importante de los ingresos de una empresa, es esencial su consideración en los estudios económicos. Para el presente trabajo se considera el valor de los impuestos de 35%. Su estimación es de la siguiente manera:

$$\text{Lucro} = \text{Ingresos} (Q \times P) - \text{Costos} (\text{Fijos y Variables}) - \text{Depreciación} \quad \text{Ecuación 3.14}$$

Donde, Q es la cantidad de productos vendidos en un período a un precio P . Los impuestos se calculan con la siguiente ecuación:

$$\text{Impuestos} = (\text{Lucro}) \times 35\%$$

Ecuación 3.15

Luego una vez determinados los impuestos se puede determinar los ingresos después de impuestos o por sus siglas en inglés ATP (*After Tax Profit*).

$$ATP = Lucro - Impuestos$$

Ecuación 3.16

Flujo de caja

A continuación, se muestra un esquema de la estructura utilizada para realizar los flujos de caja de los esquemas analizados (ver Figura 3.8).

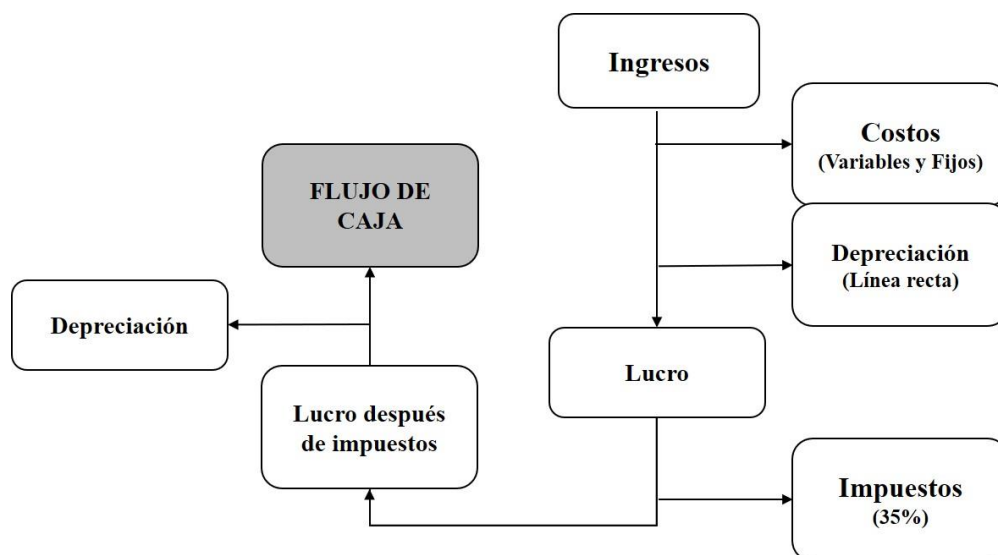


Figura 3.8. Esquema de flujo de caja aplicado al estudio.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente apartado se presentan los resultados obtenidos y la discusión para los esquemas de biorrefinería propuestos para cada la materia prima. La Parte I y II corresponden al análisis realizado para el bagazo de caña de azúcar y la Parte III y IV trata sobre el análisis para el aserrín de pino.

Los resultados de los escenarios analizados presentan el balance de masa y energía correspondiente, seguido del análisis económico y finalmente las conclusiones principales para los esquemas de biorrefinería propuestos de cada materia prima.

4.1 Esquema de biorrefinería de bagazo de caña de azúcar. Parte I

El esquema de biorrefinería propuesto para el bagazo de caña de azúcar generado por la industria azucarera local de pequeña escala usado para el análisis se muestra en la Figura 3.1 del apartado 3.2.2 de la Metodología.

4.1.1 Modelado del tratamiento de autohidrólisis

Se realizó la integración de las ecuaciones diferenciales del modelo cinético de autohidrólisis (Ecuación 3.1) para analizar el contenido de xilanos en el licor residual de la autohidrólisis (oligómeros + equivalentes de xilosa) en función del tiempo. Los valores de las constantes cinéticas k_1 , k_2 , E_a y $\ln(k_{0i})$ se muestran en la Tabla 4.1. Estos parámetros se usaron para determinar la temperatura y tiempo óptimo para una máxima extracción de xilanos con una demanda de energía mínima durante el pretratamiento. La temperatura y el tiempo óptimos fueron de 162 °C y 119 min (1,99 h), respectivamente. Para estas condiciones, los xilanos (oligómeros + xilosa) en el licor son 18,3 % en peso, 77 % en peso del contenido inicial de xilanos en el bagazo. Mayores detalles sobre el modelo se presentan en el Anexo A4.

Tabla 4.1. Parámetros de Arrhenius y constantes cinéticas determinadas para el proceso de autohidrólisis.

	E_a	$E_a/R(^{\circ}K)$	$\ln(k_0)$
k_1	142,7	17.177	39,7
k_2	158,1	19.028	41,7

k_{0i} : Factor preexponencial; E_{ai} : Energía de activación (KJ/mol); R: $8,31 \cdot 10^{-3}$ KJ/(mol· °K)

4.1.2 Balance de masa y energía

Los procesos considerados en la producción de los productos propuestos para el análisis de cada escenario se describen a continuación (Figuras 4.1, 4.3 y 4.5). En las figuras se presentan además los balances de masa y consumos energéticos principales (en el Anexo A1 se presenta la información detallada).

En los procesos de poshidrólisis de los escenarios 1 y 3, se emplea 3 % p/v de H_2SO_4 , mientras que en el escenario 2, la hidrólisis ácida se lleva a cabo empleado 4 % p/v de H_2SO_4 . En todos los escenarios, el sólido residual generado por la autohidrólisis sale del proceso con 100 % de humedad, y se envía para producir tableros MDF o energía. La cantidad de agua consumida es la misma en los tres escenarios hipotéticos.

4.1.3 Escenario 1. Producción de jarabe de xilosa.

El yeso recuperado en un conjunto de filtros prensa es un subproducto de bajo valor (8 USD por tonelada), suele usarse como fertilizante y acondicionador del suelo [79]. Para el presente estudio se lo consideró como un residuo, por lo tanto, su tratamiento y disposición están incluidos en los costos correspondientes de tratamiento de residuos. Se adoptó un rendimiento del 94 % para el proceso de poshidrólisis (conversión de xiloligómeros a xilosa) [156] (teniendo en cuenta los datos experimentales y los factores de conversión). La producción de jarabe de xilosa grado comercial consiste una etapa de detoxificación del licor de la poshidrólisis con un rendimiento de 100 %, seguido de la concentración del licor detoxificado (evaporación) hasta alcanzar 381 g/L de xilosa. Por tonelada de bagazo seco se producen 514 kg de jarabe de xilosa y 265 de kg de sulfato de calcio (yeso). El agua total eliminada por evaporación es 5.297 kg (ver Figura 4.1).

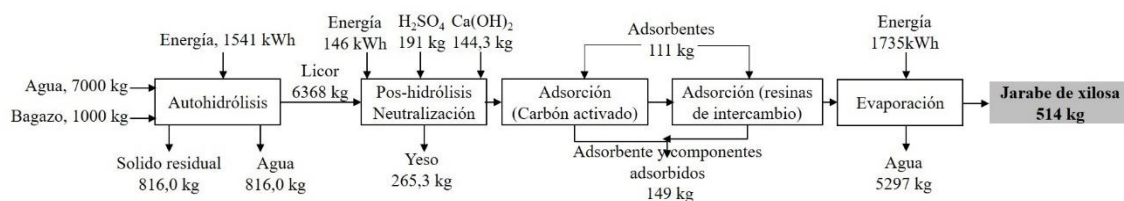


Figura 4.1. Balance de masa y energía de los principales procesos de la producción del jarabe de xilosa.

Los procesos de autohidrólisis y evaporación demandan el 95 % de la energía consumida. En la Figura 4.2 se pueden observar los consumos totales para la producción de jarabe de xilosa, energía y MDF y los consumos energéticos de las diferentes etapas del proceso en la producción de jarabe de xilosa.

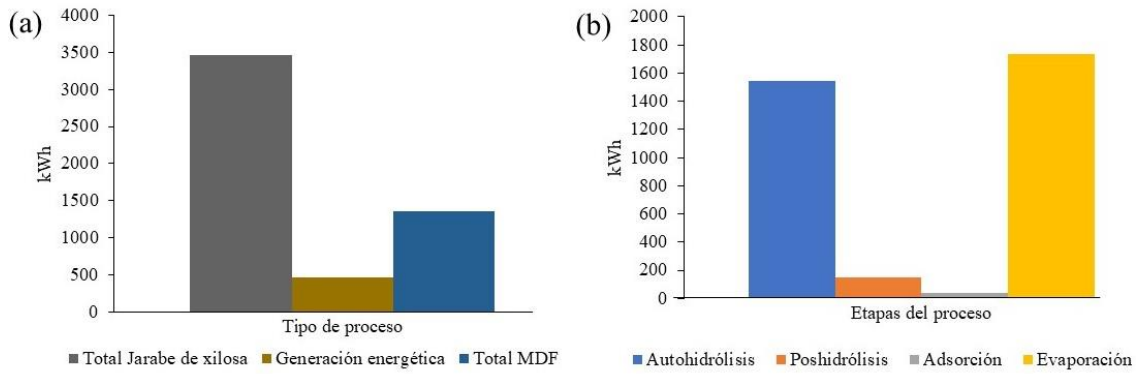


Figura 4.2. Consumo energético de los procesos de producción de (a) jarabe de xilosa, generación energética y tableros MDF y (b) del proceso de producción de jarabe de xilosa. Por tonelada de bagazo seco pretratado.

4.1.4 Escenario 2. Producción de furfural.

Se producen 139 kg de furfural con un 99 % de pureza por tonelada de bagazo seco. Luego de la conversión, el furfural se recupera por destilación de la mezcla rica en furfural [192], [193] (Figura 4.3).

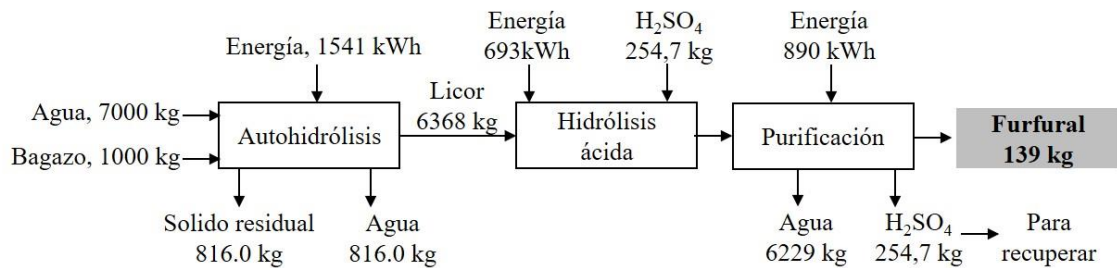


Figura 4.3. Balance de masa y energía de los principales procesos de la producción del furfural.

La demanda de energía es menor a la energía consumida para la producción de jarabe de xilosa (Figura 4.4).

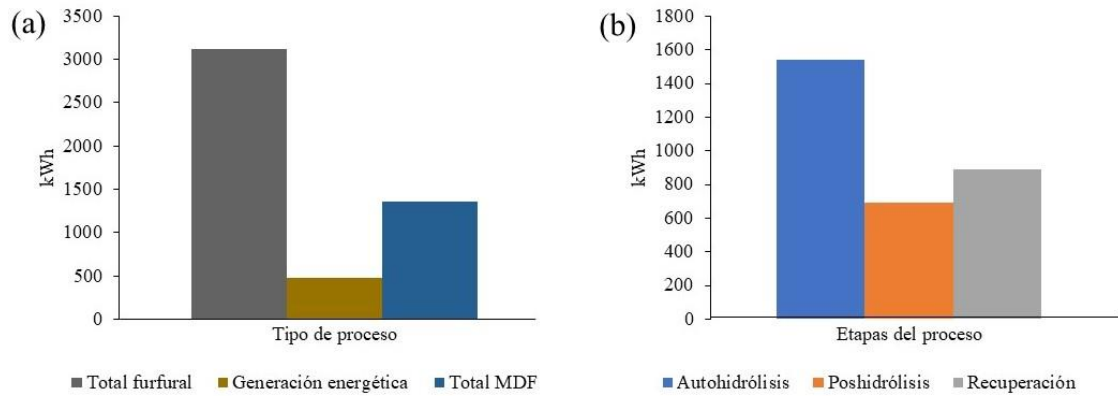


Figura 4.4. Consumo energético de los procesos de producción de (a) furfural, generación energética y tableros MDF y (b) del proceso de producción de furfural. Por tonelada de bagazo seco.

4.1.5 Escenario 3. Producción de xilitol

El rendimiento del xilitol alcanza un máximo de 0.7 g de xilosa/g de xilitol [79]. El caldo fermentado conteniendo el xilitol es purificado y concentrado a 400 g/L de xilitol, alcanzando 68 % de rendimiento y 99 % de pureza luego de la cristalización [197]. Por una tonelada de bagazo seco se obtienen como productos 94 kg de xilitol y 74 kg de yeso (subproducto). El agua total eliminada por evaporación es 5.729 kg.

Los procesos de evaporación y adsorción eliminan compuestos inhibidores para la fermentación. Se utilizan aproximadamente 111 kg de carbón activado y resinas de intercambio. Después de la etapa de fermentación, se remueven por adsorción 5 kg de nutrientes residuales del licor de fermentación.

El agua condensada de los procesos de evaporación se envía a una planta de tratamiento de aguas residuales. En el presente estudio se consideró el costo de tratamiento de efluentes como un valor monetario por kg de producto. Para los procesos de evaporación, se consideró que por cada tonelada de vapor se evaporan tres toneladas de agua [165]. Se consideró que, de la masa celular y nutrientes empleados en la fermentación, un 80 % de dicha masa se elimina por filtración luego de la fermentación, y el 20 % restante en la adsorción por carbón activado (Figura 4.5).

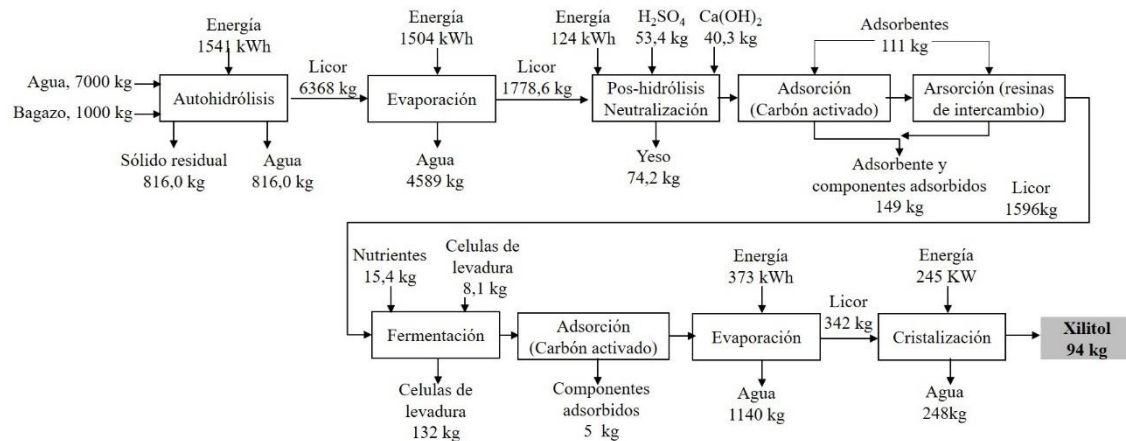


Figura 4.5. Balance de masa y energía de los principales procesos de la producción del xilitol.

La Figura 4.6 muestra las demandas energéticas para los procesos principales. El proceso de autohidrólisis y las operaciones de evaporación demandan mucha energía debido a las condiciones de alta temperatura y el volumen de agua involucrada.

Los procesos de autohidrólisis y evaporación demandan el 87 % del consumo de energía. La energía consumida para la producción de xilitol es 12 y 20 % mayor que para jarabe de xilosa y furfural, respectivamente.

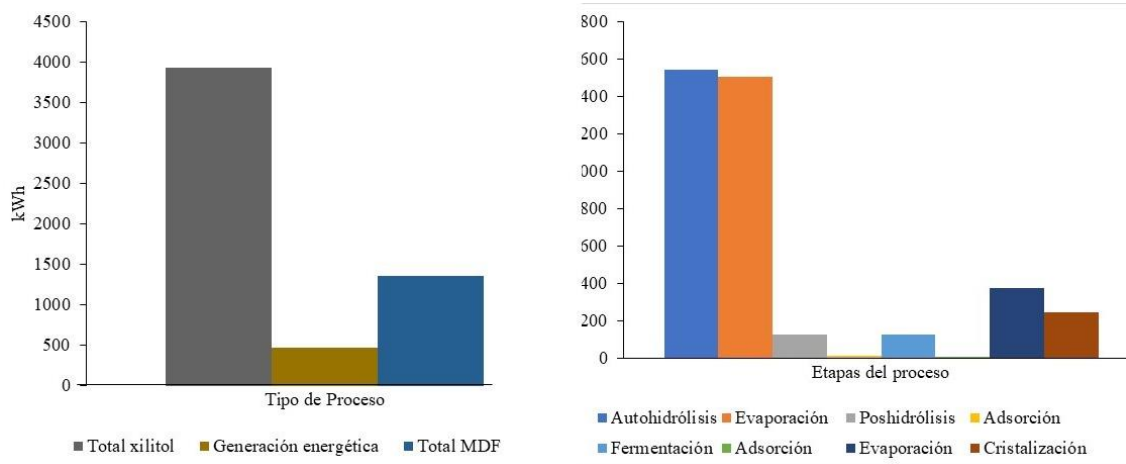


Figura 4.6. Consumo energético de los procesos de producción de (a) xilitol, generación energética y tableros MDF y (b) del proceso de producción de xilitol. Por tonelada de bagazo seco.

4.1.6 Análisis económicos

Se realizó la evaluación económica de los tres escenarios analizados. La primer etapa del análisis económico consistió en determinar la inversión necesaria para cada uno de los escenarios, los costos de los equipos se estimaron considerando factores de instalación y escala [21], [184], [204], [213], [231], [232], [235]–[238]. Estos costos se estimaron para una capacidad de 15.000 toneladas anuales de bagazo seco. Se asume un período de construcción de 1,5 años para la biorrefinería. Suponiendo que la planta comienza a operar al 50 % de su capacidad en el segundo año y que el resto de su vida útil opera a plena capacidad (10 años).

Tabla 4.2. Costos de inversión para el jarabe de xilosa, furfural y xilitol. Para una capacidad de 15.000 toneladas de bagazo seco.

Ítem	Factor	Jarabe de xilosa	Furfural	Xilitol
Costos totales directos		Valores en Millones de USD		
Compra del equipamiento	1,00	1,04	1,64	8,28
Instalación*	0,70	0,73	1,15	5,79
Depósito provisorio	0,025	0,03	0,04	0,21
Movimiento de suelo	0,153	0,16	0,25	1,27
Costos indirectos totales				
Costos prorrateables	0,188	0,20	0,31	1,56
Expensas fijas	0,188	0,20	0,31	1,56
Construcción de oficinas	0,47	0,49	0,77	3,89
Contingencia	0,282	0,29	0,46	2,33
Otros	0,188	0,20	0,31	1,56
Costos fijos de inversión de capital (CFI)	3,194	3,32	5,25	26,44
Inversión de capital de trabajo (ICT =10 % sobre CFI)	0,32	0,33	0,53	2,65
Costos totales de inversión (IC)	3,52	3,66	5,79	29,14
Inversión en gestión de residuos (1,5 % sobre IC)	0,015	0,04	0,09	0,44

La inversión de capital (IC) se resume en la Tabla 4.2. IC es aproximadamente 3,5 veces mayor que los costos de los equipos adquiridos utilizando el método modificado de la NREL (ver Tabla 3.10). Los precios unitarios del bagazo, los productos químicos, los productos, la energía, el trabajo y el mantenimiento se muestran en la Tabla 3.6 (ver apartado 3.5).

4.1.6.1 Tableros MDF a partir del sólido residual de la autohidrólisis

La Ecuación 2.14 (ver apartado 2.10) se utiliza para estimar el capital requerido. La Tabla 4.3 muestra la inversión, la capacidad y el consumo de energía para la producción de tableros MDF (precios de tableros MDF: 300-400 USD/m³) [184], [200].

Tabla 4.3. Inversión, capacidad, consumo energético y capacidad para la producción de tableros MDF y generación eléctrica. Para más detalles ver anexo A6.

Producción de tableros MDF	
Inversión USD	18.052.996
Capacidad por año (m ³)	13.249
Capacidad por hora (m ³)	1,9
Precio adoptado (USD/m ³)	320 ^a
Consumo energético (MWh)	2,6
Generación energética	
Inversión (USD)	3.068.699
Capacidad por año (MW)	18.360
Rendimiento	0,72
Capacidad por hora (MWh)	2,70

4.1.6.2 Generación energética a partir del bagazo de caña de azúcar

Como otro uso alternativo del sólido residual seco, se estimó el costo de inversión para una planta de generación eléctrica (Tabla 4.3). El sólido residual producido por año es de aproximadamente 12.200 toneladas, por lo que este valor se utilizó para estimar la energía total que podría producirse. Los costos totales de inversión fueron estimados por Nussbaumer [239] y Humbird et al., [21].

4.1.7 Evaluación económica de los escenarios propuestos

La tasa interna de rendimiento (TIR) es una herramienta para evaluar y calificar proyectos ampliamente utilizados en la práctica [240]. Un valor de TIR elevado generalmente indica que el proyecto es económicamente atractivo. Para este estudio, se considera que un proyecto es económicamente viable cuando la TIR (por un período de 10 años) es mayor al 15 %. Los resultados se muestran en la Tabla 4.4. A pesar de los montos de inversión más elevados del xilitol respecto al furfural y el jarabe de xilosa, los valores de la TIR mostraron que las mejores opciones de inversión son la producción de xilitol combinado con la producción de tableros de fibra de MDF y generación energética. En los demás escenarios los bajos precios de los productos junto con el elevado costo de producción podrían ser los factores principales por la TIR más baja (cabe resaltar que en ningún escenario se planteó la integración energética). El xilitol es un producto de alto valor agregado en el mercado y junto con la producción de MDF y generación energética resultan los escenarios más atractivos (para el período considerado y el volumen de producción). Existe la posibilidad de optimizar diversos procesos (cristalización, Fermentación, etc.) que podrían incrementar la producción, reducir el consumo energético, etc. Sería interesante analizar la viabilidad de integrar su producción a una cadena de producción establecida (por ejemplo, un ingenio azucarero), que podría reducir significativamente los costos de inversión.

Tabla 4.4. Comparación de resultados económicos de los tres escenarios de biorrefinería propuestos en base a una capacidad de 15.000 toneladas de bagazo seco.

Productos	Inversión total de capital (USD)	TIR (% , 10 años)*
Escenario I. Jarabe de xilosa		
Generación energética	6.782.625	V.N
MDF	21.766.892	5,9
Escenario II. Furfural		
Generación energética	8.943.551	V.N.
MDF	23.927.818	4,8
Escenario III. Xilitol		
Generación energética	32.643.615	11,2
MDF	47.627.882	11,2

*Desde que la planta comienza a producir. La TIR de cada escenario se calculó teniendo en cuenta las alternativas de valorización del sólido residual. V.N. Valor negativo.

Luego de la determinación de la TIR, se llevó a cabo un análisis de sensibilidad analizando la TIR de los esquemas propuestos a partir de variables seleccionadas (precio del producto, precio del bagazo y precio del vapor), variando cada una de ellas $\pm 10\%$. De las variables seleccionadas, se determinó que las variables que más influyen son el precio del producto y el costo del vapor. Siendo el costo del bagazo la variable de menor influencia (ver Figura 4.7).

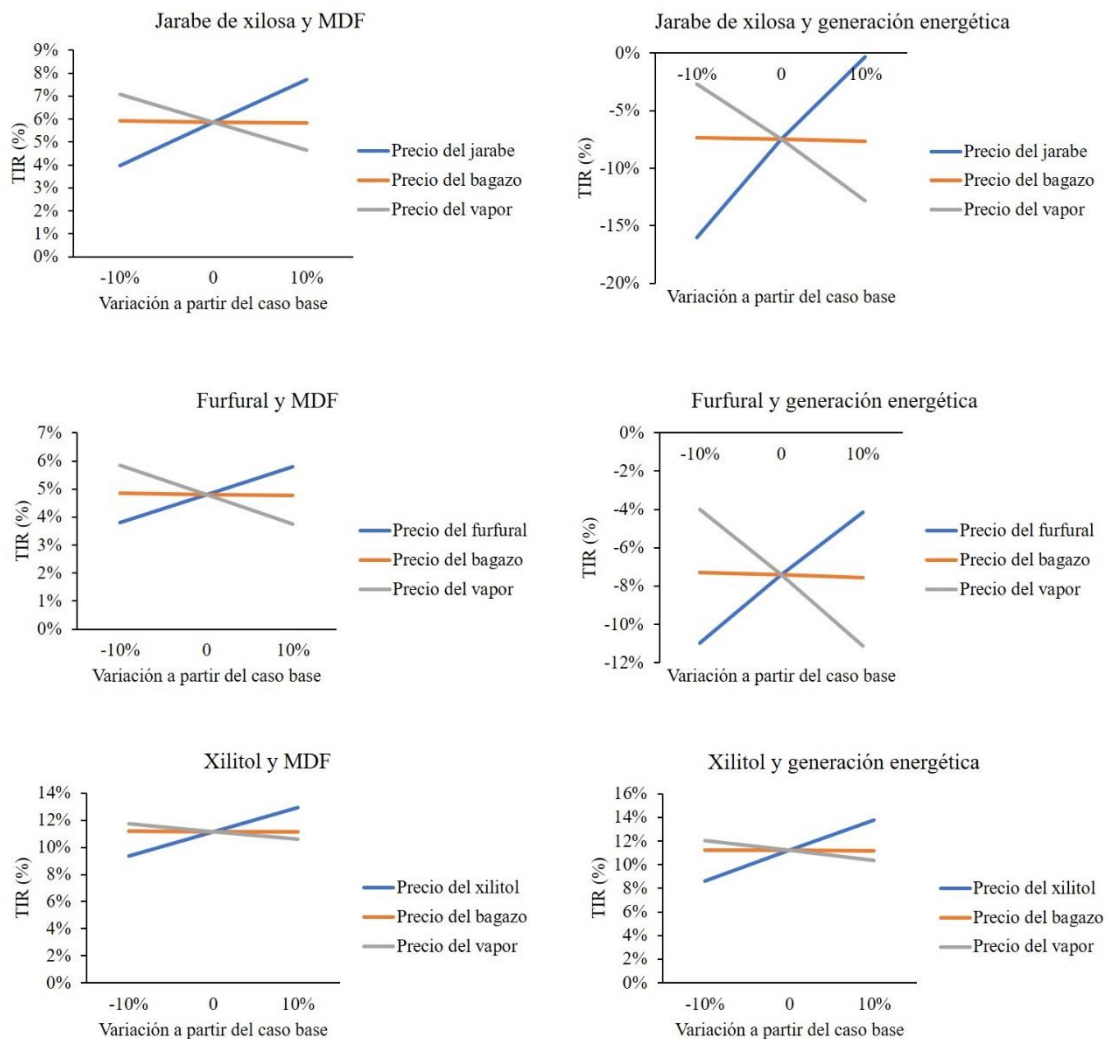


Figura 4.7. Sensibilidad de los esquemas analizados.

En todos los escenarios los factores que más influyen en el valor de la TIR son el precio del producto seguido del costo del vapor. En el caso de un aumento del precio del

producto de un 10 % se obtiene una TIR de 14 % aproximadamente para las alternativas de xilitol. El factor que menos influye es la materia prima, debido a su bajo costo.

4.1.7.1 Costos de producción

Los costos de producción se muestran en la Tabla 4.5. Estos costos incluyen materia prima, productos químicos, servicios (electricidad y vapor), mano de obra y mantenimiento.

Tabla 4.5. Costos de producción para el xilitol, jarabe de xilosa y furfural.

Productos	Valor de Comercialización (seleccionado)	Costos de producción
Furfural (USD/kg)	1,5	1,82
Xilitol (USD/kg)	8,5	4,61
Jarabe de xilosa (USD/kg)	0,7	0,78

En los escenarios de producción de xilitol, jarabe de xilosa y furfural se involucran numerosas entradas, operaciones, reacciones y grandes cantidades de energía, lo que demuestra la necesidad de integración de procesos, integración energética y la valorización de todas las fracciones de la materia prima (hemicelulosas, celulosa y lignina) para obtener esquemas de biorrefinería atractivos, logrando productos de alto valor a un costo comercial.

Los costos de producción del furfural y jarabe de xilosa son igual o más elevados que el costo de comercialización. Sin embargo, en el presente esquema no se propone la recuperación de los insumos químicos empleados, integración energética, etc. En el caso del xilitol, los costos de producción son más bajos que los costos de comercialización y al igual que en el caso del etanol, no se propuso integración energética ni recuperación de insumos (el hecho de obtener una TIR por debajo del 15 % en los escenarios de xilitol se debe a la elevada inversión de capital).

4.2 Esquema de biorrefinería de bagazo de caña de azúcar. Parte II

4.2.1 Producción de xilitol

Las condiciones empleadas para la producción de xilitol en el presente esquema fueron descritas en el apartado 3.3.2. Además, como se mencionó en el apartado 3.3 se seleccionó la producción de xilitol debido a la potencialidad su mercado y su alto valor agregado.

El balance de masa y el consumo de energía para todo el esquema se resumen en la Figura 4.8 (valores expresados por tonelada de bagazo). El agua total eliminada por evaporación es de 4.229 kg. El agua condensada podría reciclarse a diferentes etapas de lavado.

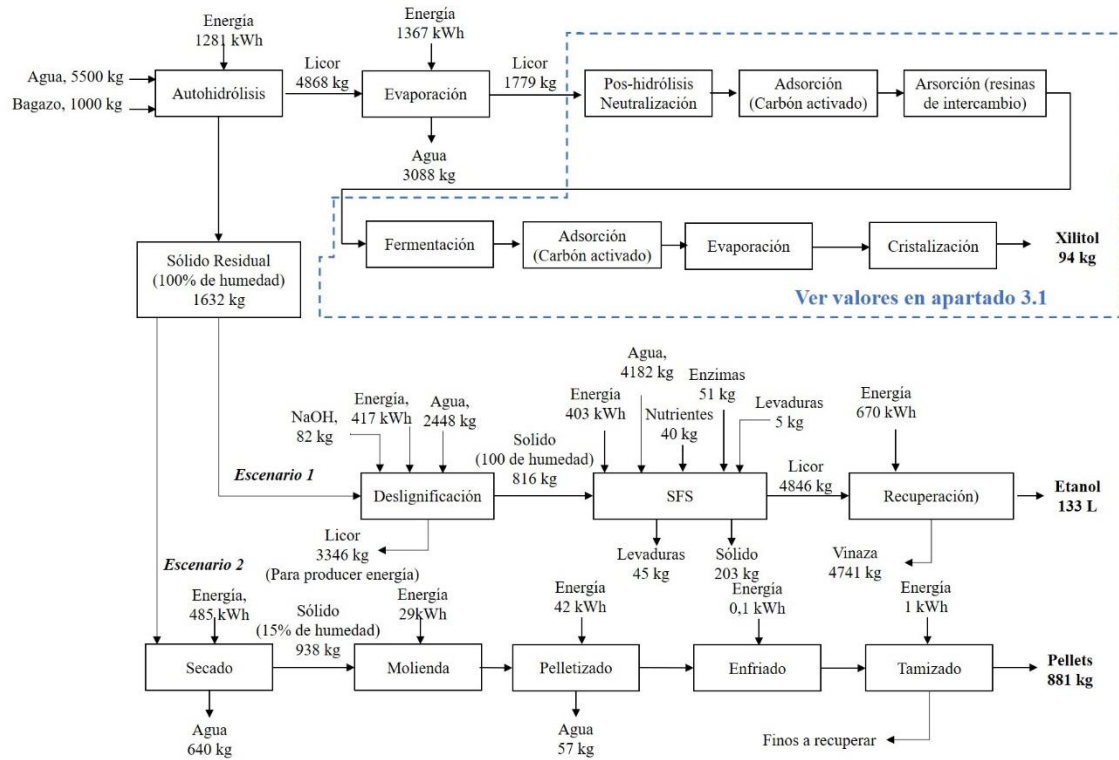


Figura 4.8. Principales entradas y salidas de las diferentes alternativas analizadas (Por tonelada de bagazo seco).

Los resultados obtenidos del balance de masa y consumos energéticos en la producción de xilitol a partir del proceso de adsorción son los mismos que los obtenidos en el apartado 4.1.5.

El consumo de energía en el proceso de autohidrólisis y en la concentración de licor por evaporación fue de 1.256 y 1.012 kWh, respectivamente. Esto significa una reducción de

18 y 33 % en el consumo de energía en cada proceso, respectivamente, con respecto al consumo de energía en el mismo proceso, pero utilizando una relación líquido-sólido de 7:1 [179]. Además, trabajar con una relación líquido-sólido de 5,5:1 significaría una reducción en el consumo total de energía del 20 % en el proceso de xilitol (en comparación con el consumo de energía cuando se usa una relación líquido-sólido de 7:1) [179], otra ventaja es que se pueden usar equipos pequeños y se puede obtener una mayor concentración de productos.

La energía consumida para la producción de xilitol es de 3.151 kWh. Representa el 68 % y el 85 % de la energía total consumida para la producción de xilitol + etanol y xilitol + pellets, respectivamente.

4.2.2 Valorización del sólido residual

4.2.2.1 Escenario I. Producción de etanol

Los tratamientos de deslignificación y SFS del sólido residual de la autohidrólisis demandan un alto consumo de agua (deslignificación, lavado de fibras de celulosa y SFS). Otras corrientes de entrada son productos químicos (NaOH), enzimas, levadura y nutrientes. En la deslignificación, se usa una relación líquido-sólido de 4:1; NaOH al 2,5 % (p/v) para obtener 50 % (p/p) de rendimiento, que representa 81,6 kg de NaOH por 816 kg de bagazo de caña de azúcar pretratado. Suponiendo un 90 % de rendimiento de deslignificación (bajo las condiciones seleccionadas en la Tabla 3.5), se obtienen 408 kg de fibras celulósicas. La corriente líquida, de 3346 kg, contiene alrededor de 217 kg de lignina, que podría quemarse para generar 2.108 kWh (en el presente estudio este efluente es considerado un residuo y cuantificado en los costos como un efluente líquido).

Las condiciones de la sacarificación y fermentación simultánea (SFS) se describieron en el apartado 3.3.2.2, la fermentación se realizó con una concentración inicial de levadura de 1 g/L. La conversión de fibras celulósicas a etanol por SFS es de alrededor del 72% del etanol potencial que podría obtenerse de la celulosa (rendimiento teórico de 0,568 g de etanol por g de celulosa). La producción de etanol es de alrededor de 133 L (o 105 kg) por tonelada de bagazo seco después de la purificación. Considerando un rendimiento de purificación de aproximadamente 91 %, se eliminan 4.741 L de vinaza.

En la conversión de sólido residual a etanol, la deslignificación, SFS y la recuperación / purificación de etanol consumen 1.490 kWh por tonelada de bagazo pretratado seco. La

delignificación y la recuperación son las etapas de mayor consumo de energía, ya que aproximadamente el 73 % de la energía utilizada en la producción de etanol se consume en estas etapas. En el escenario "xilitol + etanol", la energía consumida por deslignificación, SFS y recuperación representa el 32 % de la energía total en este escenario (Figura 4.9).

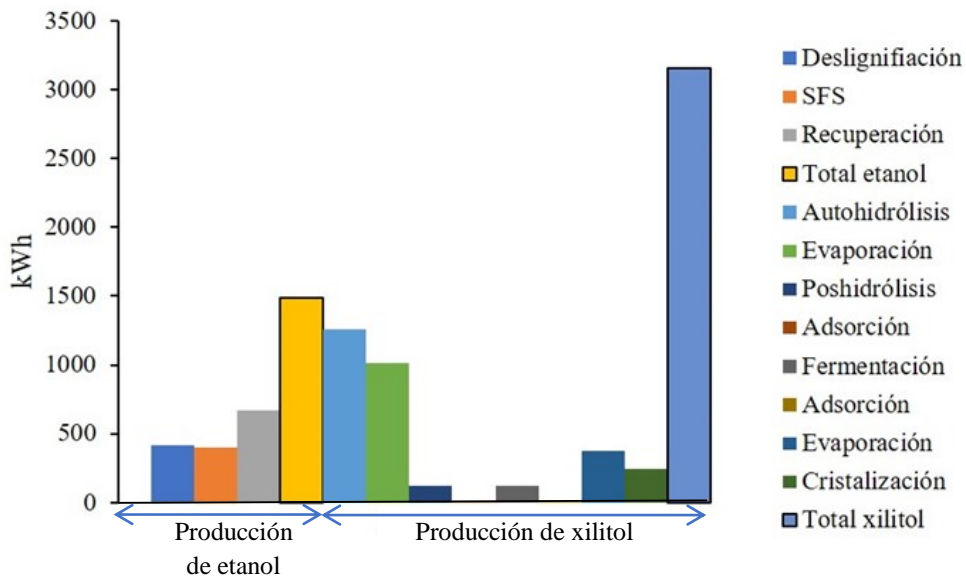


Figura 4.9. Consumo energético de la producción de etanol y xilitol. Por tonelada de bagazo seco.

4.2.2.2 Escenario II. Producción de pellets

La producción de pellets es tecnológicamente más simple que los otros dos procesos (producción de xilitol y etanol). Las condiciones para la producción de pellets se seleccionaron a partir de las referencias [208], [209], [241]. La producción de pellets es de 0,73 m³ por tonelada de bagazo seco (881 kg por tonelada de bagazo seco considerando una densidad de 1200 kg/m³). En el proceso de secado, el contenido de humedad final debe ser de aproximadamente 15 %, por lo que 694 kg de agua por tonelada de sólido residual deben eliminarse en este paso. Luego del secado es necesario la molienda de la materia prima para obtener un alto grado de compactación de pellets y reducción de finos [209]. En el pelletizado, se eliminan 57 kg de agua del material porque el tratamiento mecánico puede aumentar la temperatura a 100 °C debido a la fricción, lo que permite un

5-8 % del contenido de humedad en los pellets. Posteriormente, los pellets se enfrían con aire para solidificar la lignina y fortalecer los pellets. A diferencia del proceso de secado, el enfriamiento no implica energía adicional [208]. Finalmente, en el proceso de tamizado, los "finos" son recuperados en su totalidad y se devuelven al proceso de pelletización para garantizar que no se desperdicie materia prima. El proceso de secado consume 485,4 kWh, lo que representa aproximadamente el 88 % de la energía total utilizada para la producción de pellets (sin autohidrólisis). La producción de pellets representa el 10 % de la energía total consumida en el Escenario 2.

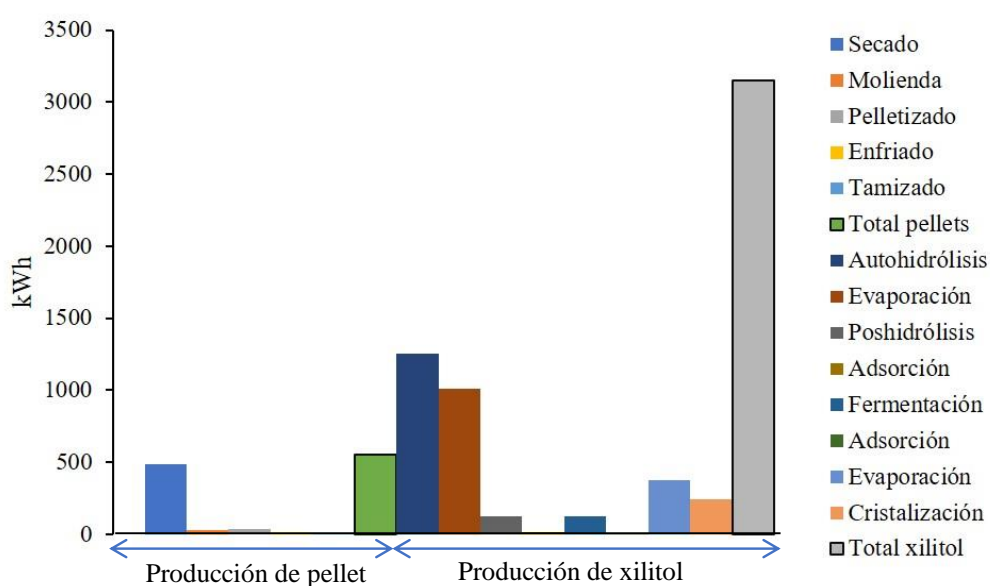


Figura 4.10. Consumo energético de la producción de pellets y xilitol. Por tonelada de bagazo seco.

4.2.3 Evaluación económica

El proyecto se considera económicamente viable cuando la TIR es superior al 15 % durante un período de 10 años (valor en el rango de los requisitos estándar del mercado financiero [80]). Los parámetros considerados para el análisis se muestran en la Tabla 3.6 (ver apartado 3.5). Se consideró que la planta funcionaría al 50 % de su capacidad en el primer año y a plena capacidad durante el resto de su vida útil (10 años). Los costos de inversión para las alternativas propuestas se encuentran en la Tabla 4.6.

La TIR de cada escenario se calculó teniendo en cuenta la conversión de xilanos del licor residual en xilitol y dos alternativas de conversión para el sólido residual de la autohidrólisis (etanol o pellets).

La alternativa de producir xilitol y pellets podría significar una opción atractiva para un proyecto de biorrefinería de pequeña escala. El xilitol es uno de los productos más interesantes derivados de hemicelulosas (por fermentación de xilosa) [242].

Los pellets son un combustible importante en los mercados emergentes (Asia y América Latina) con un interés mundial desde una perspectiva energética.

Tabla 4.6. Costos de inversión para el xilitol, etanol y pellets.

Ítem	Factor	Pellets	Etanol	Xilitol
Valores en millones de USD				
Costos totales directos				
Compra del equipamiento	1	0,81	3,01	8,20
Instalación	0,7	0,57	2,11	5,74
Depósito provisorio	0,025	0,02	0,08	0,20
Movimiento de suelo	0,153	0,12	0,46	1,25
Costos indirectos totales				
Costos prorrateables	0,188	0,15	0,57	1,54
Expensas fijas	0,188	0,15	0,57	1,54
Construcción de oficinas	0,47	0,38	1,42	3,85
Contingencia	0,282	0,23	0,85	2,31
Otros	0,188	0,15	0,57	1,54
Costos fijos de inversión de capital (CFI)	3,194	2,58	9,62	26,17
Inversión de capital de trabajo (ICT =10 % sobre CFI)	0,32	0,26	0,96	2,62
Costos totales de inversión (CTI)	3,52	2,85	10,60	28,85
Inversión en gestión de residuos (1,5 % sobre IC)	0,015	-	0,16	0,43

La combinación de xilitol y etanol aparece como una alternativa menos atractiva, que necesita optimizar sus etapas para reducir el costo de producción. Los resultados de la TIR para las diferentes opciones se presentan en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Resultados económicos para los escenarios planteados en base a una capacidad de 15.000 toneladas de bagazo seco por año.

Conversión del sólido residual	Inversión de capital total (USD)	TIR (% 10 años)*	TIR (% 10 años)**
Xilitol y Pellets	32.126.786	11,8	11,8
Xilitol y Etanol	40.039.887	7,1	5,7

*Desde que la planta comienza a producir. **Con un precio del etanol equivalente a 0,7 del precio del combustible convencional (nafta grado 2).

El análisis supone que la materia prima está disponible en el lugar donde se realizan los procesos y los costos de la cadena de suministro se incluyen en el costo de la materia prima. Los altos costos de inversión y el bajo precio de mercado del etanol hacen que esta alternativa sea menos atractiva para la pequeña escala. La producción de xilitol junto con pellets puede considerarse atractiva debido al menor costo de inversión requerido para esta alternativa.

Para la producción rentable de etanol de segunda generación a pequeña escala, es necesario optimizar los procesos de producción, por ejemplo, autohidrólisis, evaporación, deslignificación y purificación, que presentan un alto consumo de energía. Otra alternativa podría ser el uso de lignina como productos de alto valor agregado, por ejemplo, para antioxidantes, resinas y adhesivos.

En el apartado 4.1 se analizaron esquemas para la producción de xilitol con MFD o generación energética, obteniendo una TIR de 11,2 para ambos esquemas. La alternativa de la producción de xilitol y pellet estudiada en el presente trabajo muestra una mayor TIR para la misma escala (15.000 toneladas de bagazo).

Finalmente, se llevó a cabo un análisis de sensibilidad analizando la TIR de los esquemas propuestos a partir de variables seleccionadas (precio de productos, precio de bagazo y precio de vapor), con una variación de ± 10 %. De las variables seleccionadas, se

determinó que las variables que más influyen son el precio del producto y el costo del vapor. Siendo el costo del bagazo la variable de menor influencia (ver Figura 4.11).

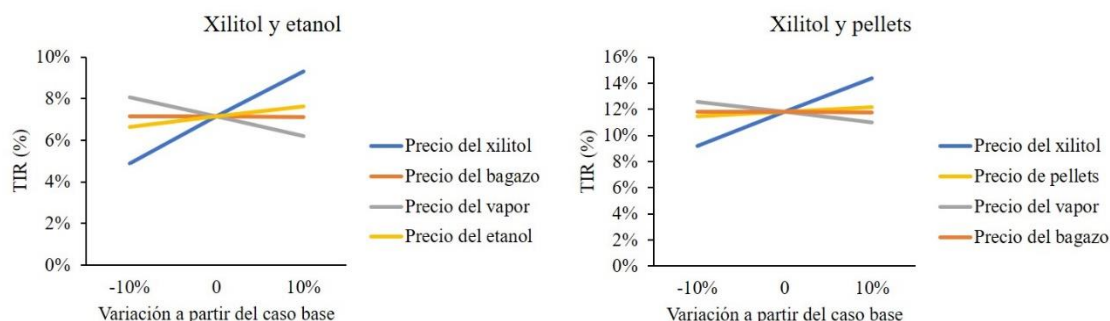


Figura 4.11. Sensibilidad de los esquemas analizados.

Al igual que en la Parte I, los factores que más influyen en el valor de la TIR son el precio del producto seguido del costo del vapor. En el caso de un aumento del precio del xilitol un 10% se obtiene una TIR superior a 14% para la alternativa de xilitol y pellets. El factor que menos influye es la materia prima, debido a su bajo costo.

4.2.3.1 Costos de producción

Los costos de producción para el procesamiento de 15.000 toneladas por año de bagazo seco se muestran en la Tabla 4.8. Estos costos incluyen materia prima, productos químicos, servicios (electricidad y vapor), mano de obra y mantenimiento.

Tabla 4.8. Costos de producción para capacidades de 15.000 toneladas de bagazo seco por año.

Productos	Valor de Comercialización	Costos de Producción
Bagazo procesado (ton/año)	15.000	
Etanol (USD/L)	1,31	1,54
Xilitol (USD/kg)	8,5	4,18
Pellets (USD/ton)	128	99,4

En el escenario de producción de xilitol y etanol, se involucran numerosas entradas, operaciones, reacciones y grandes cantidades de energía, lo que demuestra nuevamente

la necesidad de integración de procesos, integración energética y la valorización de todas las fracciones de la biomasa logrando productos de alto valor a un costo comercial.

El costo de producción del etanol es más elevado que el costo de comercialización. Sin embargo, en el presente esquema no se propone la recuperación de los insumos químicos empleados, integración energética, etc.

En el caso de los pellets, los costos de producción son más bajos que los costos de comercialización (mayores a 100 USD/ton) [243], y superiores a los obtenidos por otros autores (40-50 USD/ton) [147], ello se debe a que las posibilidades de optimización que se tienen en la producción de pellets son mucho más limitadas que los procesos de etanol y xilitol, debido a que estamos frente a un proceso de producción empleado a escala comercial en la actualidad.

En el caso del xilitol, los costos de producción son más bajos que los costos de comercialización y al igual que en el caso del etanol, no se propuso integración energética ni recuperación de insumos (al igual que en el análisis 4.1.1 el hecho de obtener una TIR relativamente baja en los escenarios de xilitol se debe a la elevada inversión de capital). Sin embargo, si comparamos el costo de producción del xilitol propuesto en el escenario 4.1.2 con respecto al escenario 4.1.1 se observa una disminución de aproximadamente un 10 %. Ello se debe a la disminución de la relación líquido-sólido en la autohidrólisis, lo cual significó un menor consumo energético en dicho proceso y en la evaporación.

4.2.3.2 Producción a diferentes escalas

Hay muchas materias primas que se pueden procesar en una biorrefinería. Cada una de estas materias primas tiene características y propiedades distintivas. El volumen obtenido en el presente trabajo se encuentra entre los valores obtenidos por otros autores (20-178 L/ton, dependiendo de factores tales como el contenido de lignina del material pretratado y el rendimiento del proceso) como Soares et al. [135] utilizando bagazo y por Franceschin et al. [80] trabajando con paja de trigo. Cuando se usa la fracción de pentosas y hexosas, el volumen total producido podría aumentar a 181-270 L/ton [133], [244].

Para estimar una escala de producción rentable, los costos de inversión de capital, costos operativos y costos de materiales se evaluaron a diferentes escalas. Los costos de equipos e instalaciones se estimaron utilizando la Ecuación 2.14 (ver apartado 2). Además, los costos de operación se calcularon en función de la capacidad de producción [167]

(teniendo en cuenta los consumos energéticos e insumos para una tonelada de bagazo de caña de azúcar).

Los costos de inversión para las diferentes alternativas junto con la TIR correspondiente se presentan en la Figura 4.12, que muestra que la alternativa más atractiva es la producción de xilitol y pellets, debido a una baja inversión de capital y al buen precio de mercado. La producción de etanol de segunda generación es menos atractiva a estas escalas.

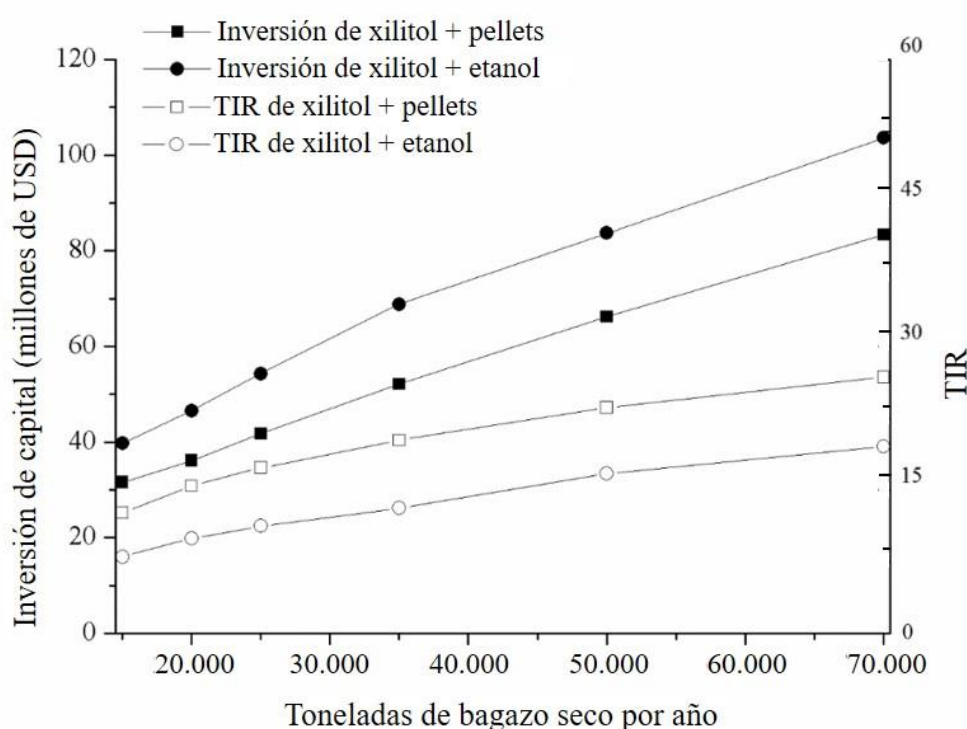


Figura 4.12. Costos de inversión y variación de la TIR variando la escala de los diferentes escenarios estudiados.

Las evaluaciones tecno-económicas basadas en el concepto de biorrefinería han aumentado en los últimos años. La mayoría de los estudios incluyeron grandes cantidades de materia prima (procesamiento de materia prima mayores de 500 ton/h, y montos de inversión superiores a 170 millones de USD) para la producción de etanol [133], [245]–[247], xilitol [79], [80], jarabes [183], pellets [147], y otros productos [80], [179], [218], [246]. Los proyectos a gran escala requieren grandes cantidades de materias primas e importantes inversiones de capital. La inversión de capital para la producción de etanol a

escala comercial normalmente supera los USD 200 millones [245]. Morales-Rodriguez et al. [246] determinaron costos de producción entre 0.41 y 0.65 USD/L de etanol y 0.82 y 39.4 USD/kg de xilitol, a una escala de 51-57 ton por hora, integrando la energía generada con los sólidos residuales no convertidos en el proceso. Kelloway and Daoutidis, [218] han evaluado la producción de xilitol, ácido fórmico, ácido levulínico y otros basados en una capacidad de 1000 toneladas por día con un VAN de USD 247 millones. Otros autores emplearon entre 125 y 1.341 toneladas por día de materia prima y obtuvieron costos de producción entre USD 0,36 y 0,68 por kg [133], [247]. Para el etanol de segunda generación, Macrelli et al., [248] analizaron la producción en diferentes esquemas, a partir de una capacidad de 74 toneladas por hora de bagazo de caña de azúcar. Se determinó que, en ese momento, el precio mínimo de venta para el etanol de segunda generación variaba entre 1,55 y 0,78 USD/L, dependiendo de la integración de los procesos y el uso del sólido residual.

El costo de producción de pellets a una capacidad de 22.000 y 44.000 toneladas por año oscila entre USD 40 y 103 por tonelada, dependiendo de factores como precio de la materia prima, precio de la energía, etc. [147], otros autores informan costos de producción más altos que USD 150 por tonelada [211].

La mejora en la TIR a diferentes escalas es habitual en las plantas de capital intensivo para el procesamiento de biomasa (el costo de capital por unidad de producción disminuye a medida que aumenta la capacidad de la planta) [211].

Además, el análisis para cada escenario muestra que los costos de producción son más altos que los obtenidos por otros autores para biorrefinerías a mayores escalas. Sin embargo, se podría lograr una disminución significativa en los costos de producción a través de una mayor integración de los procesos y el uso de todas las corrientes y subproductos (por ejemplo, lignina para la generación de energía, recuperación de energía en las diferentes etapas, otros). Esto permitiría la producción rentable de productos de valor agregado con menores cantidades de materia prima, lo que podría ser rentable para llevar el progreso a las áreas rurales.

4.3 Biorrefinería de aserrín de pino. Parte III

4.3.1 Balances de masa y energía

En esta sección, se presenta el balance de masa y energía para el modelo de biorrefinería de aserrín de pino propuesto para las diferentes alternativas estudiadas. Los parámetros de procesos fueron adoptados de trabajos del grupo y de trabajos de bibliografía. Tanto metodología como las consideraciones empleadas para desarrollar el análisis se encuentra en el apartado 3.6. El proceso comienza con el pretratamiento de explosión de vapor del aserrín de pino para extraer la fracción de hemicelulosas y el finaliza con la destilación para la recuperación de los productos. Los resultados fueron calculados por tonelada de aserrín seco.

4.3.2 Pretratamiento del aserrín

La explosión de vapor extrae 309 kg de sólidos solubilizados por tonelada de aserrín seco. El consumo de energía del proceso es 354,7 kWh por tonelada de aserrín seco.

Los compuestos solubilizados se recuperan del sólido residual mediante lavado con agua. El lavado se realizó usando una relación en peso agua/aserrín seco de 2.422. La composición de la corriente líquida después del lavado es 45 g/L de azúcares (19,9 g/L de manosa, 10,5 g/L de xilosa, 9,2 g/L de glucosa, 5,4 g/L de galactosa), 2,7 g/L de HMF, 2,7 g/L de furfural y 4,8 g/L de ácido acético.

Antes de la catálisis ácida, el licor se concentra hasta 166 g/L de hexosas en un evaporador de película descendente de triple efecto (debido a que es un equipo empleado para concentrar azúcares en la industria) [213], [249]. La cantidad de agua eliminada por evaporación es 2.712 kg y la energía requerida es 1.898 kWh. En base al trabajo de Converti et al., quienes lograron remover casi el 100% del ácido acético de hidrolizados de latifoliadas, en este trabajo se asume que todo el ácido acético formado en el proceso de explosión de vapor (aproximadamente de 18 kg) se elimina por evaporación [250], [251].

La corriente concentrada rica en hexosas (1.002 kg) se convierte en AL en un reactor encamisado mediante deshidratación usando H_2SO_4 como catalizador (159 kWh de requerimiento de energía). La corriente de salida del reactor contiene aproximadamente 57 kg de AL y 23 kg de AF, 22 kg de furfural, agua y H_2SO_4 . Esta corriente se envía a un

extractor líquido-líquido a temperatura ambiente usando furfural como solvente. En el extractor, se separa la fase acuosa de la fase rica en furfural. La fase acuosa contiene 7 % de furfural y 9 % de H₂SO₄, La técnica patentada por Reunanen [174], para la recuperación del ácido fórmico de un hidrolizado, muestra que la fase orgánica se compone principalmente por AL, AF y furfural, mientras que la fase acuosa está formada principalmente por agua y el ácido inorgánico. En este trabajo se considera que todo el AL y AF se encuentran en el la fase rica en furfural (sin agua) [174].

Para que el proceso sea económicamente viable, la fase acuosa se envía a una columna de destilación para recuperar furfural con un rendimiento del 99,5 %, para lo cual se requieren 165 kWh. En la parte superior de esta columna, se recuperan 75 kg de furfural. La corriente en la parte inferior de la columna contiene el H₂SO₄ que podría reutilizarse en la catálisis ácida, aunque su reutilización no se considera en este trabajo. La fase rica en furfural que sale del extractor se recupera mediante dos columnas de destilación. Los balances de masa y energía se realizaron con el software ASPEN Plus y estos resultados se presentan en la Figura 4.13.

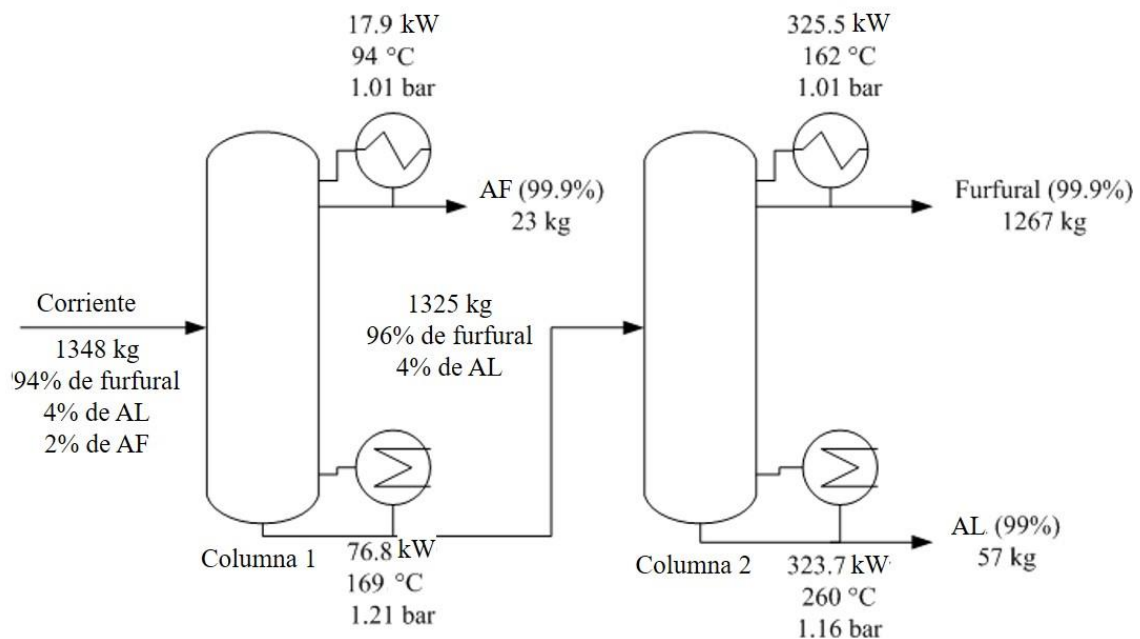


Figura 4.13. Esquema de recuperación del AL en base a una tonelada seca de aserrín procesado (AL: Ácido Levulínico; AF: Ácido Fórmico).

En la primera columna, 23 kg de AF se recuperan en la parte superior y la corriente de la parte inferior se envía a una segunda columna donde se obtienen 57 kg de AL y 1.267 kg

de furfural con una demanda de energía de 744 kWh. El balance de masa para una tonelada de aserrín pretratado seco se muestra en la Figura 4.14. Las cantidades totales de productos que se venden son 57 kg de AL (99 % en peso), 23 kg de FA (99 % en peso) y 22 kg de furfural (99,9 % en peso).

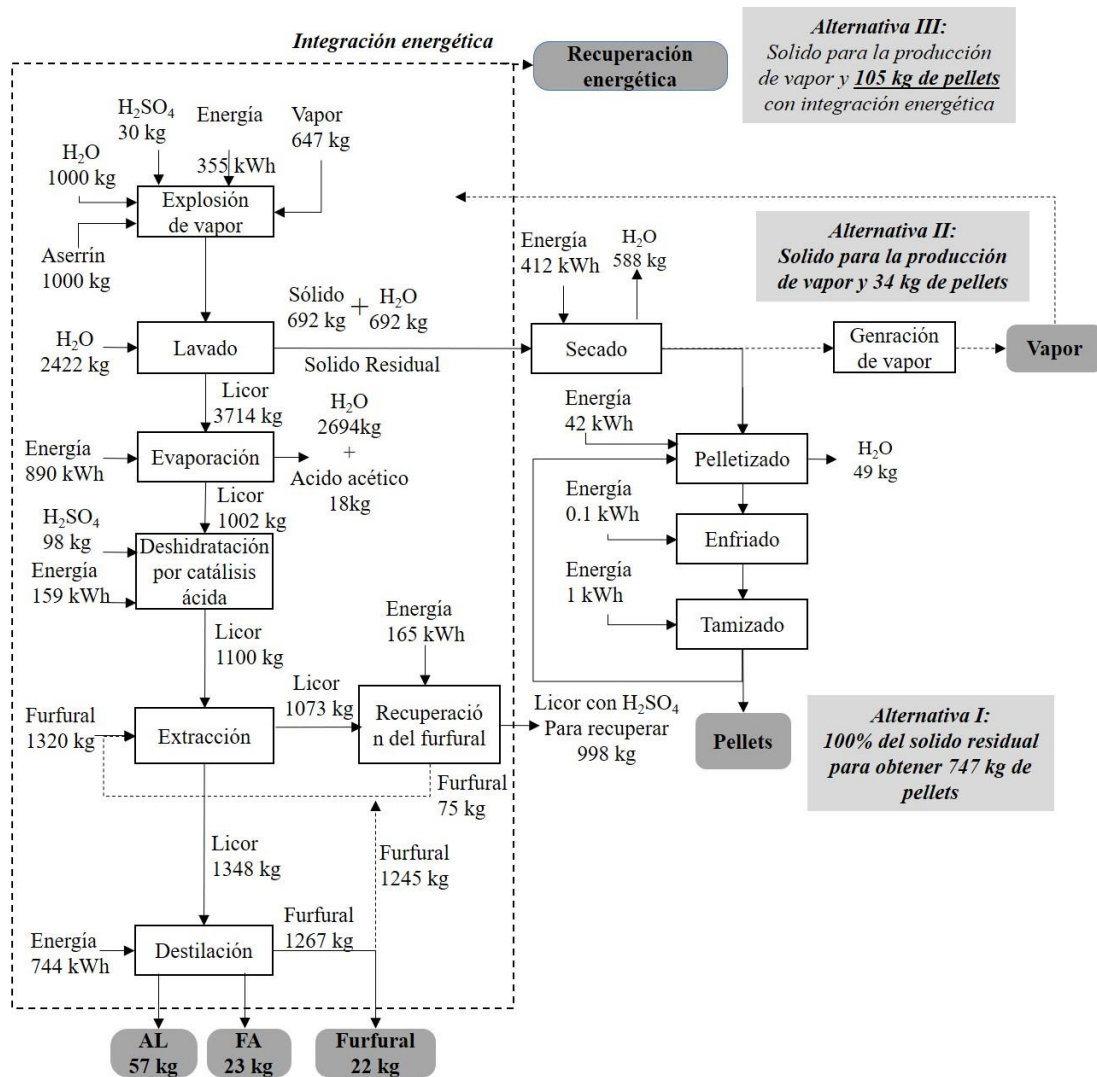


Figura 4.14. Balance de masa y energía para los esquemas tecnológicos de las diferentes alternativas (AL: Ácido levulínico; AF: Ácido fórmico).

4.3.3 Producción de pellets

4.3.3.1 Alternativa I

Las condiciones para la producción de pellets se eligieron a partir de las referencias seleccionadas [208], [209], [241]. La producción de pellets es de 0,62 m³ por tonelada de

aserrín seco (o 747 kg por tonelada de aserrín seco considerando una densidad de pellets de 1200 kg/m³). En el proceso de secado, el contenido de humedad final debe ser de aproximadamente 15 % (valor recomendado para la producción de pellets [252]), por lo que se deben eliminar 588 kg de agua por tonelada de sólidos en este paso. El secado consume una gran cantidad de energía y es un punto importante de investigación ya que la industria intenta minimizar los costos y mejorar la calidad energética en los pellets de madera [208]. Los secadores de tambor rotativo son comúnmente usado en las plantas de producción de pellets [253]. En el pelletizado, se eliminan 49 kg de agua del material debido a que el tratamiento mecánico aumenta la temperatura a 100 °C debido a la fricción, reduciendo el contenido de humedad en los pellets a 5-8 %. Posteriormente, los pellets se enfrían con aire para solidificar la lignina. Esto fortalece la estructura de los pellets. A diferencia del proceso de secado, el enfriamiento no implica energía adicional [208]. Finalmente, los pellets se tamizan y el material fino recuperado se devuelve al proceso de granulación para evitar la pérdida de la materia prima.

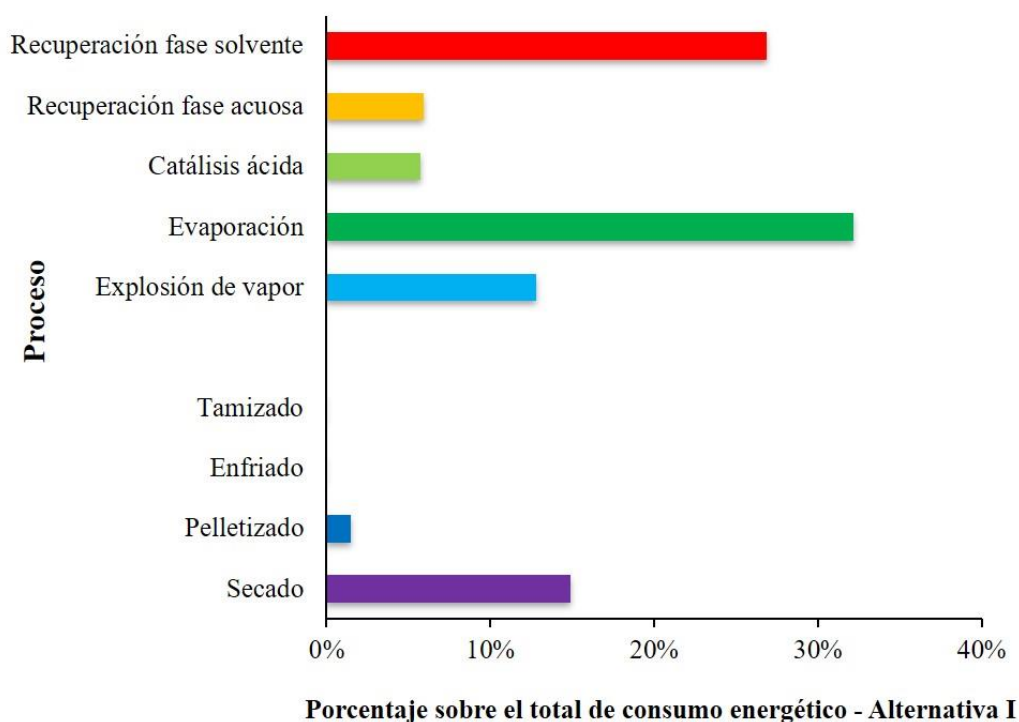


Figura 4.15. Principales consumos energéticos en la producción de ácido levulínico y pellets (Alternativa I).

El proceso de secado consume 411 kWh por tonelada de aserrín pretratado, que representa aproximadamente el 90 % de la energía total utilizada para la producción de pellets

(aproximadamente el 11 % de la energía total utilizada para la producción de AL y Pellets).

La etapa de evaporación para concentrar los azúcares representa casi el 35% de la energía total consumida (Figura 4.15).

Los costos de producción se detallan en la Figura 4.16. Los mismos se determinaron teniendo en cuenta los costos energéticos, insumos, materias primas, mantenimientos, servicios (agua de enfriamientos, electricidad, tratamiento de residuos, etc.) y manos de obra. El costo de producción más alto de la planta corresponde al costo de la energía de proceso, incluida la energía para la producción de AL (45 %) y la energía para la producción de pellets (11 %). Este costo involucra todas las actividades directas de producción (ver Figura 3.3 del apartado 3).

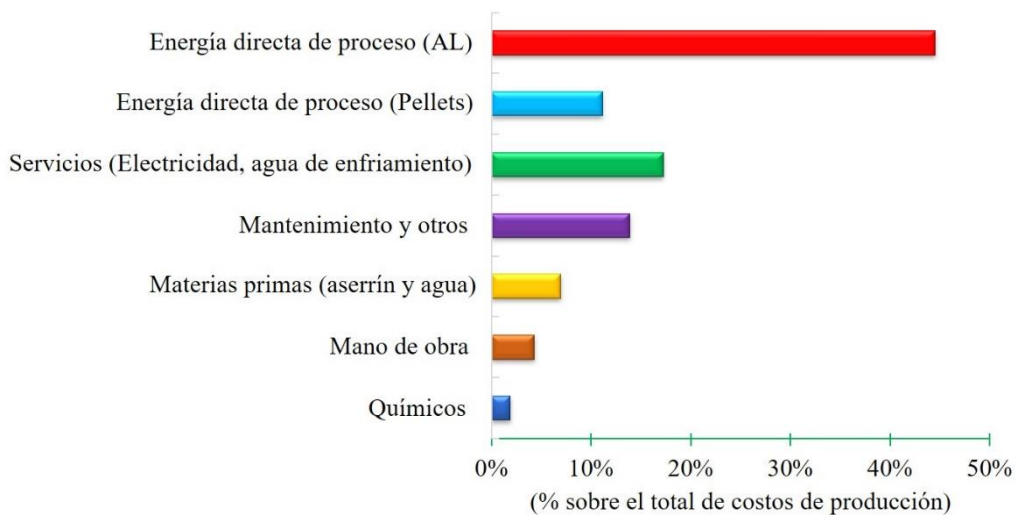


Figura 4.16. Costos de producción en la producción del ácido levulínico y pellets (Alternativa I).

En el caso de AL, los costos de energía se refieren al vapor necesario para todas las actividades directas, mientras que, en el caso de los pellets, los costos se refieren a la energía eléctrica necesaria para las actividades directas. Los costos de actividades complementarias (cintas transportadoras, sistemas de succión, etc.) están incluidos en los servicios.

En base a estos resultados se estudiaron otras alternativas para mejorando la rentabilidad del proceso (Alternativa II y III).

4.3.3.2 Alternativa II

Para reducir los costos de energía de la Alternativa I, se analizó el uso del sólido residual de la explosión de vapor para generar vapor para la producción de AL. Se determinó (teniendo en cuenta el sólido residual y el poder calorífico) que la fracción sólida necesaria para suministrar la demanda energética para producir vapor de proceso sería el 95 % del sólido total disponible después de la explosión del vapor y el 5 % restante podría usarse para producir pellets comerciales. Considerando esta alternativa, toda la energía requerida para la producción de AL es suministrada por el vapor producido a partir del sólido residual (vapor para la explosión de vapor, evaporación, catálisis ácida y columnas de destilación). Esta opción permite una reducción del 80 % en los costos totales de energía. En este escenario, se producen 34 kg de pellets por tonelada de aserrín pretratado. La producción y los otros costos de AL, AF y furfural son similares a los de la primera alternativa.

Debido a la baja cantidad de sólido residual disponibles para la producción de pellets, se analizaron dos opciones (ver resultados en Figura 4.14): (a) su uso como combustible de biomasa para satisfacer el requerimiento energético de producción de LA, utilizando el sólido remanente para la producción de pellets (como se estudió previamente) y (b) su uso como combustible para generar vapor, sin producción de pellets (en este caso, solo se consideró el proceso de secado).

4.3.3.3 Alternativa III

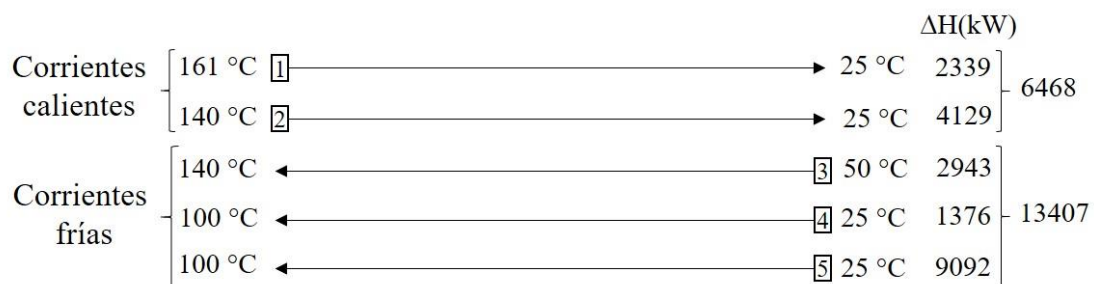


Figura 4.17. Red de intercambiadores de las corrientes seleccionadas en la alternativa III.

Se realizó un análisis pinch para reducir el consumo de energía. Los siguientes flujos se tuvieron en cuenta en el análisis: 1) la recuperación de furfural; 2) el licor que ingresa al

extractor; 3) el licor que ingresa a la hidrólisis; 4) el licor que ingresa a la destilación, y 5) el licor que ingresa a la evaporación (los detalles del flujo se presentan en la Figura 4.17).

El análisis determinó que el requerimiento mínimo para el enfriamiento es de 750 kW y el requerimiento mínimo para el calentamiento es de 7.688 kW (Ver anexo A3). La recuperación potencial de calor es de 5.718 kW, lo que significa que el uso del sólido residual para generar vapor para la producción de AL podría reducirse del 95 % al 86 %, aumentando la capacidad de producción de pellets (105 kg de pellets por tonelada de aserrín seco en esta alternativa).

Los costos de producción anuales de AL (incluyendo energía, servicios, materias primas, productos químicos y mantenimiento) en las diferentes alternativas se resumen en la Figura 4.18.

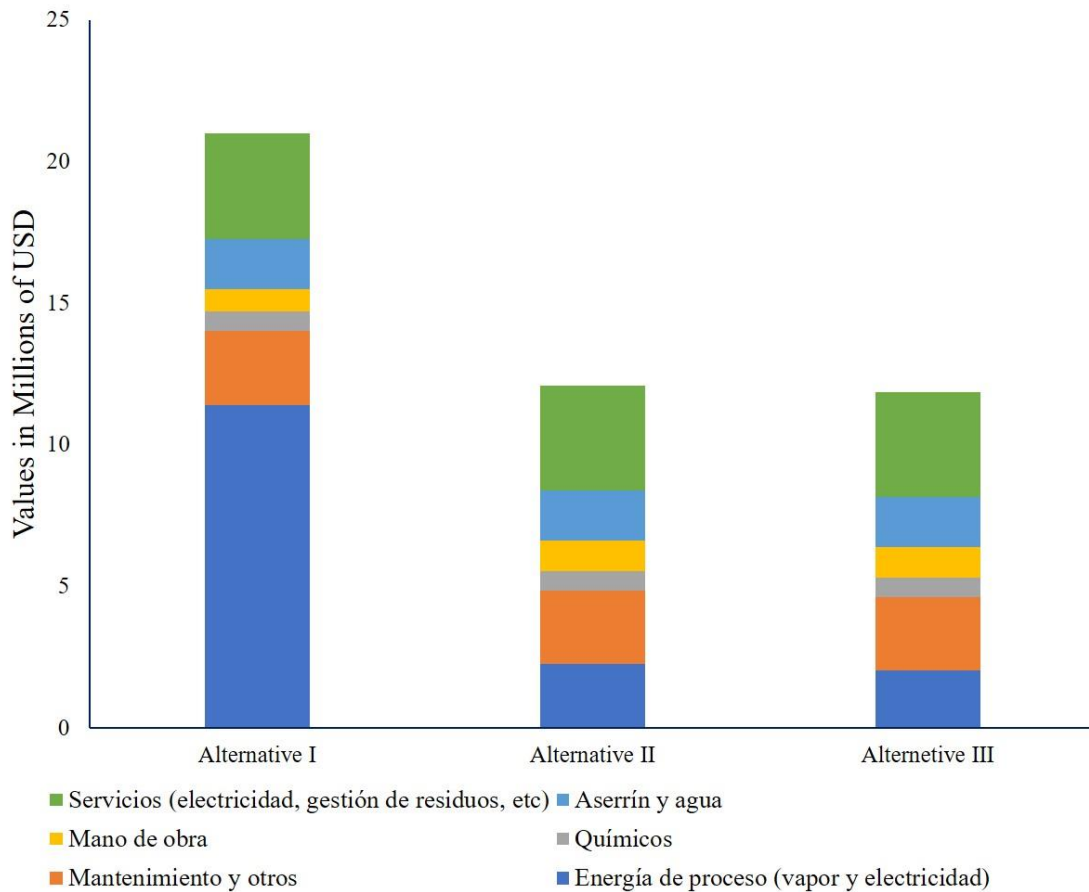


Figura 4.18. Costos anuales de producción del ácido levulínico en las alternativas propuestas.

Los costos de producción de AL se redujeron en 42.4 % en la alternativa II respecto a la alternativa I, y al integrar las corrientes seleccionadas (alternativa III), los costos de producción anuales de AL se redujeron en un 43.5 % con respecto a la alternativa I.

La alternativa III permite una reducción del 10 % en el consumo de vapor para la producción de AL respecto a la alternativa II, aumentando la capacidad de producción de pellets.

4.3.4 Evaluación económica

En este estudio se supone un ciclo de vida de la instalación de 10 años y se considera que el proyecto es económicamente viable cuando la TIR supera el 15%. Los parámetros que se tienen en cuenta para el análisis se muestran en la Tabla 3.9 (ver apartado 3). Se consideró que la planta funcionaría al 50% de su capacidad nominal en el primer año y a plena capacidad en el resto de su vida útil (10 años).

Los métodos para estimar los costos totales de inversión de capital (CTI) se resumen en la Tabla 4.9. CTI es 3,5 veces mayor que los costos de los equipos adquiridos utilizando el método modificado de la NREL.

La TIR de cada escenario se calculó teniendo en cuenta la conversión de las hexosas disponibles en el licor residual del proceso de explosión de vapor a AL, AF, y furfural, y las alternativas de valorización del sólido residual. Los costos de producción en las diferentes alternativas incluyen materias primas, productos químicos, energía directa, servicios (electricidad, instalaciones auxiliares, tratamiento de residuos, etc.), depreciación, mano de obra y mantenimiento. Se supone que los costos de materias primas (aserrín y agua) e insumos (ácido sulfúrico) de cada alternativa se tienen en cuenta en los costos de producción de AL y se excluyen de los costos de producción de los pellets. Las TIR para estas alternativas se resumen en la Tabla 4.10.

La primera alternativa (empleando todo el sólido residual para producir pellets comerciales) presenta la TIR más baja, debido a los altos costos energéticos en la producción de AL. Para reducir los costos de producción de AL, la alternativa II-a (se usó de una fracción del aserrín pretratado para la producción de vapor) presenta una mejora económica con un menor costo de inversión debido a una disminución en la escala de producción de pellets. Esta alternativa presenta un costo de producción de pellets mayor que las otras alternativas debido a la pequeña fracción de aserrín. La alternativa II-b

presenta resultados similares a la alternativa II-a (ver Tabla 4.10), esto se debe a la poca influencia de los pellets en el esquema global y los mayores costos de producción de pellets. Debido a que el costo de producción de pellets en la alternativa II-a es mayor al costo de comercialización, sería necesario aumentar el precio de venta de los pellets sobre el costo de producción, para que la influencia de los pellets en esta alternativa sea positiva sobre la TIR.

Tabla 4.9. Costos totales de inversión (CTI) para todos los escenarios.

Ítems	Factor	Costos de las alternativas (MUSD ^a) para 128.800 toneladas de aserrín por año		
		Alternativa I	Alternativa II	Alternativa III
Costos directos				
Costo del equipamiento	1,000	21,3	20,0	20,4
Instalación ^b	0,700	14,9	14,0	14,3
Depósito provisorio	0,025	0,53	0,50	0,51
Movimiento de suelo	0,153	3,26	3,07	3,12
Costos indirectos				
Costos prorrateables	0,188	4,01	3,77	3,83
Expensas fijas	0,188	4,01	3,77	3,83
Construcción de oficinas	0,470	10,0	9,42	9,57
Contingencia	0,282	6,01	5,65	5,74
Otros	0,188	4,01	3,77	3,83
Costos Fijos de Inversión de capital (CFI)	3,194	68,0	64,0	65,1
Inversión de capital de trabajo (CIT =10 % de CFI)	0,319	6,80	6,40	6,50
Costos totales de inversión (CTI)	~3,520	75,0	70,5	71,7
Inversión en gestión de residuos (1,5 % sobre IC)	0,015	1,0	1,0	1,0

^aMillones de USD. ^bEste factor varía dependiendo el equipamiento. El cálculo de CTI se basa en un factor de instalación promedio de 0,7.

Por último, la integración energética de algunas corrientes que intervienen en el proceso de producción de la alternativa II genera una mejora económica (esto puede verse en el análisis de la alternativa III, Apartado 4.3.3.3), debido a la mayor disponibilidad del sólido residual para producir pellets.

Tabla 4.10. Comparación de resultados económicos obtenidos del análisis de las diferentes alternativas.

Alternativa	Opción	TIR (%)	VAN (MUSD) ^a	Inversión (MUSD) ^a	Costos de Producción	
					Pellets (USD/ton)	AL (USD/kg) ^b
I		12,9	-	76,0	62,42	3,75
II	(a)	16,0	3,0	71,5	132,07	2,61
	(b)	16,2	3,4	71,0	--	2,61
III		16,6	4,7	72,7	76,08	2,58

^a Millones de USD. ^b Los costos de producción del ácido levulínico incluyen los costos de producción del ácido fórmico y furfural.

Se llevó a cabo un análisis de sensibilidad analizando la TIR de la Alternativa III. Se seleccionaron para este análisis los siguientes parámetros de entrada (estos parámetros se seleccionaron teniendo en cuenta análisis convencionales de sensibilidad [180] que incluyen costos de productos, materias primas y costos energéticos): precio del aserrín, precio del ácido levulínico, coste de vapor, precio del furfural, precio del ácido fórmico, y precio de pellets. Estos parámetros se variaron ± 10 %. Los resultados se muestran en la Figura 4.19.

El precio del AL es el factor que más afectó a la TIR (debido a su alto valor de mercado), seguido del costo de vapor y el precio de furfural. El factor que menos afecta la TIR es el precio del aserrín y los pellets. El precio de AL adoptado en el presente trabajo (3,8 USD/ton) es menor que el precio de mercado actual (5 y 8 USD/ton), porque se espera que el precio de mercado de AL disminuya a corto o mediano plazo debido a las mejoras que se están realizando en las condiciones del proceso y la tecnología empleada [254], obteniendo así un resultado más conservador del análisis económico. El rango de los valores de TIR obtenidos, basado en la alternativa III para los precios de mercado

actuales, es de aproximadamente 24 a 40 %. Estos valores de TIR son muy atractivos cuando se adopta el precio de mercado actual de AL.

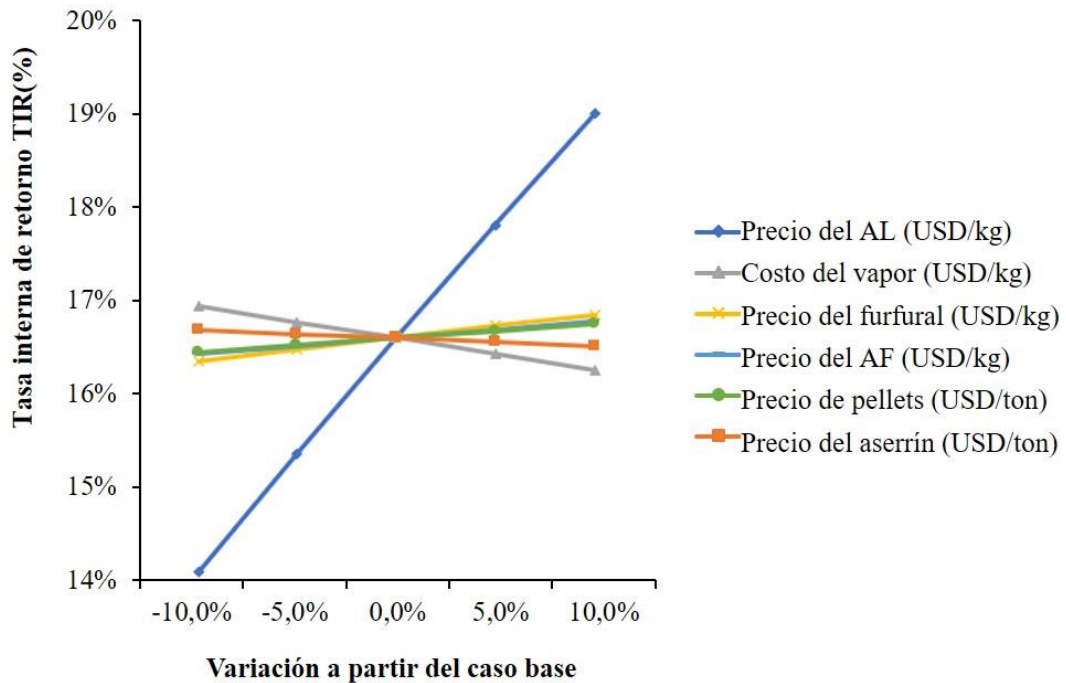


Figura 4.19. Resultados del análisis de sensibilidad (uno a la vez) de los valores de TIR de la alternativa III.

La mayoría de los estudios técnico-económicos de la producción de pellets se han basado en el uso completo de materia prima para obtener un solo producto (pellets), Tabla 4.11.

El pelletizado del material pretratado da como resultado pellets más densos y una mayor resistencia mecánica [255]. Además, las características técnicas del proceso de producción también podría mejorarse, tales como la minimización de la energía requerida para la compresión respecto a los pellets convencionales [255], y el costo de producción de electricidad a partir de estos pellets es menor que el de los pellets convencionales [256]. Otro punto fuerte del esquema propuesto es que es posible obtener un producto con un costo de producción dentro de los valores obtenidos por otros autores a pequeña escala (< 4,500 ton/año), lo que significa una alternativa real para la recuperación de residuos para pequeñas industrias forestales.

Tabla 4.11. Estudios económicos recientes sobre la producción de ácido levulínico y pellets.

Producto	Materia prima	Capacidad (ton/año) x1000	Costo de producción (USD/ton)	País	Referencia	
Pellets	Residuos agrícolas	70	170	Canadá	[211]	
		150	122			
	Aserrín de pino		22	56	Argentina	[147]
			44	42 ^a		
	Madera tratada con vapor	150	215	Canadá	[256]	
	Madera		64	114	Finlandia	[257]
			80	106 ^a		
	Bagazo de caña de azúcar pretratado ^b		13,2	88	Argentina	[169]
			44	67		
	Aserrín de pino pretratado ^b		61	64	Argentina	Presente estudio
		4,4	132			
		13,5	76			
		96	62			
AL	Bagazo de caña de azúcar (Fracción celulósica)	200	2000	Australia	[176]	
	Eucaliptus y poda de aceitunas (Fracción celulósica)	395	N.d.	Sureste de Europa	[115]	
	Aserrín de pino (Fracción hemicelulósica)	128,8	3.75 – 2.58	Argentina	Presente estudio	

^a Valor estimado usando un factor de 1,2 para convertir euros a dólares. ^b Biomasa pretratada con autohidrólisis o explosión de vapor antes del pelletizado.

N.d.: No determinado.

Los precios internacionales dependen de cada país, los precios de los pellets convencionales en Estados Unidos oscilan entre 140 y 210 USD/ton [243], [256], en Canadá unos 137 USD/ton [243], en Argentina, y en Argentina el precio de mercado está en el rango de 200 y 300 USD/ton [232].

En el caso de AL, pocos estudios técnico-económicos se basan en el uso de la fracción de celulosa como materia prima a gran escala con altos rendimientos de producción. Los costos de producción de AL reportados en la Tabla 4.11 son menores que el costo obtenido en el presente trabajo, quizás debido a la diferencia de escala y la fracción utilizada para la producción de AL (fracción de hemicelulosas en este estudio). En el presente trabajo, se analizó un esquema innovador para la producción de AL, con el objetivo de valorizar la fracción hemicelulósica del aserrín de pino (rico en hexosas). Los costos de producción obtenidos están por debajo de los precios de mercado (el valor de mercado de AL oscila entre 5-8 USD/kg) [124].

Los resultados obtenidos muestran que son factibles las biorrefinerías de aserrín de pino a pequeña escala y que pueden integrarse a una planta de bioenergía, planta de producción agrícola, planta de calor y energía, planta generadora de electricidad mediante el uso de residuos sólidos como materia prima.

4.4 Estrategia de recirculación del licor para reducir el consumo energético

4.4.1 Resultados experimentales

En la Tabla 4.12 se muestran el rendimiento del pretratamiento y las concentraciones de hexosas, pentosas, azúcares hemicelulósicos totales y productos de degradación en el licor residual. Los resultados de la columna 0 corresponden al primer ciclo realizado (con ácido diluido).

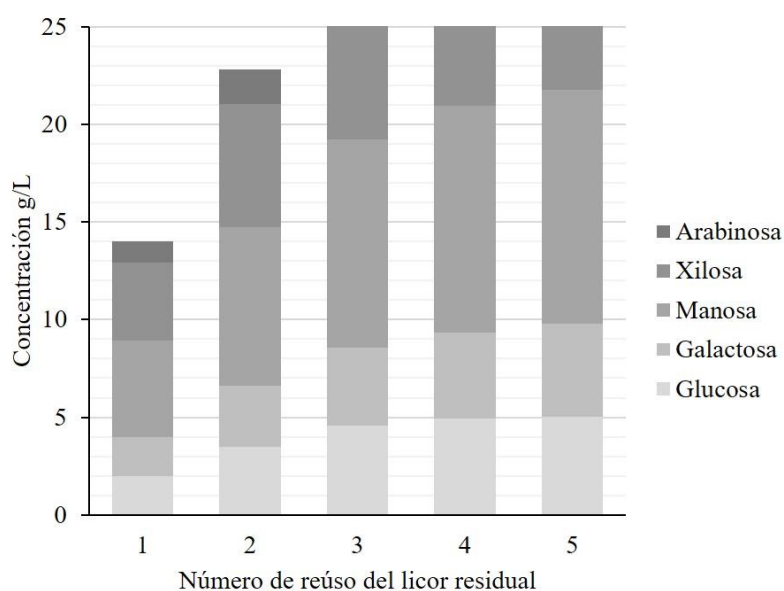
El rendimiento de los tratamientos con ácido diluido aumentó ligeramente con el número de ciclos. El rendimiento de la primera y segunda reutilización fue similar, sin embargo, se observó un ligero aumento después de la segunda reutilización. Este aumento del rendimiento podría deberse a la deposición de huminas en el sólido residual (la formación de huminas no fueron cuantificadas en el estudio). La reutilización del licor aumentó significativamente la concentración total de azúcar con la primera y la segunda reciclo.

Tabla 4.12. Resultados experimentales de los ensayos de recirculación

Reciclos	Concentraciones (g/L)				
	0	1	2	3	4
Rendimiento (g/g)	0,80	0,81	0,83	0,84	0,85
HMF	0,04	0,25	0,38	0,51	0,57
Furfural	0,5	2,6	3,8	4,8	5,2
Hexosas	8,9	14,8	19,2	20,9	21,8
Pentosas	5,1	8,1	10,4	11,4	11,7
Azúcares totales	14,0	22,8	29,6	32,3	33,4

Después del tercer reciclo, no se observaron cambios significativos en la concentración de azúcares. El aumento en la concentración de azúcares se debió principalmente al aumento en la concentración de hexosas. En el caso de los productos de degradación, se observa que la formación fue más importante para el caso del furfural, la formación de HMF fue relativamente baja.

En la Figura 4.20 se muestra la concentración de hexosas y pentosas en el licor residual para los reciclos 0 a 4.

**Figura 4.20.** Concentración de hexosas en función de los reciclos realizados.

4.4.2 Modelo cinético desarrollado

Con los datos experimentales obtenidos de la solubilización de azúcares y formación de productos de degradación se determinaron las constantes (k_1 y k_2) para el modelo cinético propuesto. Estas constantes se presentan en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13. Valores de las constantes k_1 y k_2 .

Fracción	C_{po} (g/L)	k_1 (1/min)	k_2 (1/min)	α
Hexosas	66,8	0,0405	9E-4	0,19
Pentosas	9,4	0,0448	1.4E-2	1,00

El modelo cinético y los datos experimentales para las hexosas y pentosas se muestran en la Figura 4.21. Los modelos propuestos para HMF y furfural se muestran en la Figura 4.22. Los puntos representan los valores experimentales y las líneas representan el modelo desarrollado para las fracciones de azúcar y productos de degradación.

La solubilización de azúcares ocurre a velocidades similares (hexosas y pentosas), por ello los valores de k_1 son similares. Sin embargo, para los productos de degradación, la degradación de las pentosas (a furfural) ocurre a una velocidad mucho mayor que la degradación de las hexosas (valores de k_2).

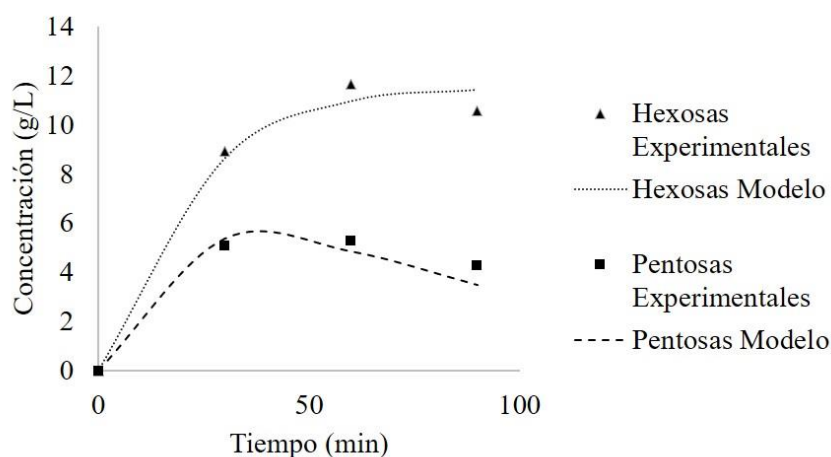


Figura 4.21. Modelo cinético desarrollado para hexosas y pentosas.

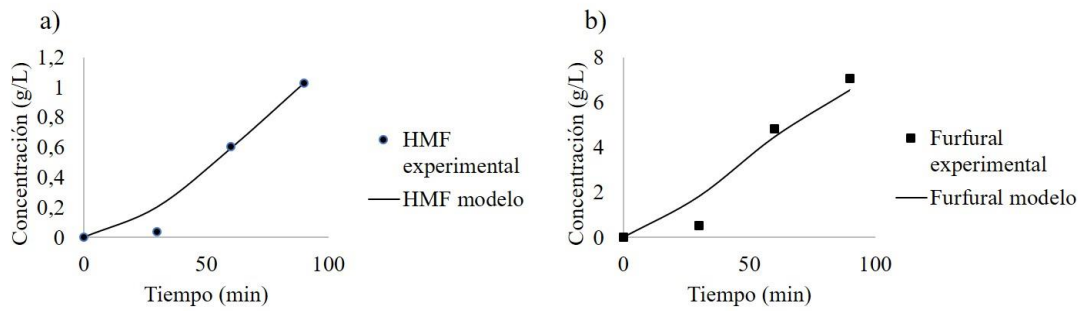


Figura 4.22. Modelo cinético de los productos de degradación.

Cuando el licor se reutiliza (reciclos), se espera que el comportamiento del medio líquidos cambie, ya que la concentración de la sal, la fuerza iónica y la concentración de compuestos orgánicos solubles es posible que aumente. Es posible que la deconstrucción del aserrín y la degradación de la velocidad de reacción de los azúcares puedan verse afectadas por esto. Además, se podrían formar huminas indeseables. Sin embargo, si la tasa de solubilización no cambia con las reutilizaciones, las constantes cinéticas que se encuentran en la Tabla 4.13 deben describir adecuadamente la evolución de los componentes. En las Figuras 4.23 y 4.24 se muestran las concentraciones estimadas de azúcares hemicelulósicos y sus productos de degradación en el licor para los diferentes reciclados, respectivamente.

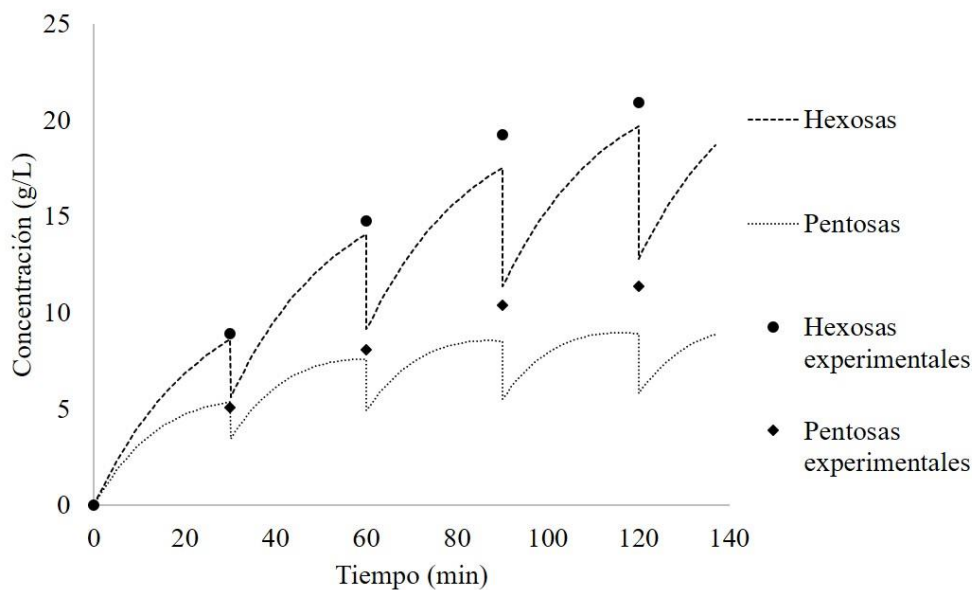


Figura 4.23. Concentración de hexosas y pentosas en función de los reciclados.

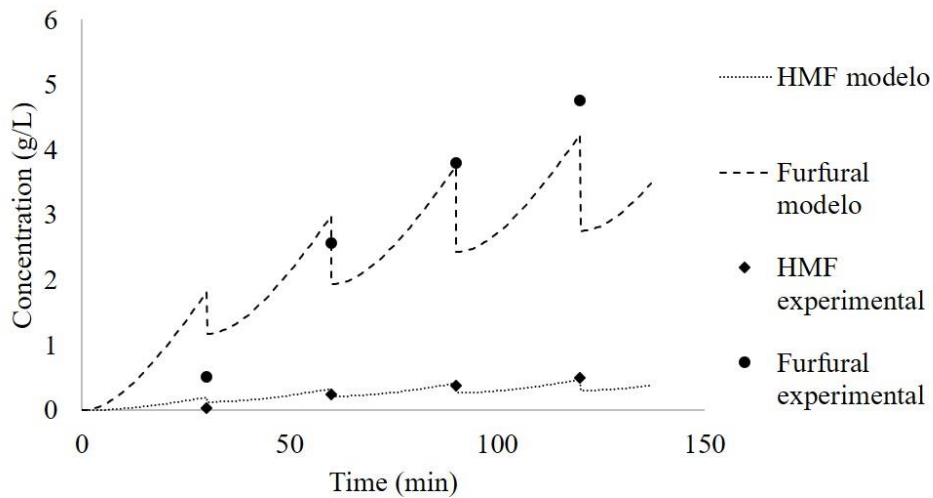


Figura 4.24. Concentración de productos de degradación en función de los reciclos.

La simulación muestra una tendencia similar en comparación con los datos experimentales. Sin embargo, se observa un aumento en la tasa de solubilización del azúcar para pentosas y hexosas, ya que los puntos experimentales son más altos que los resultados de la simulación. Se necesita más investigación para explicar este comportamiento. Sin embargo, la diferencia entre la simulación y los resultados experimentales es inferior al 10 %, y para el caso de menos de 3 reúsos la diferencia es menos a 5 %. Se considera, por tanto, que los datos cinéticos obtenidos son adecuados para el uso de esta simulación con fines de análisis de costos.

4.4.3 Balance de masa y energía

A continuación, se presenta el balance de masa del proceso sin recirculación. Con los datos experimentales, (Tabla 4.12) y asumiendo que el licor recuperado del tratamiento ácido es 9.000 kg (Figura 4.25), se determinaron el volumen de licor a evaporar para obtener una concentración de azúcares de 166 g/L.

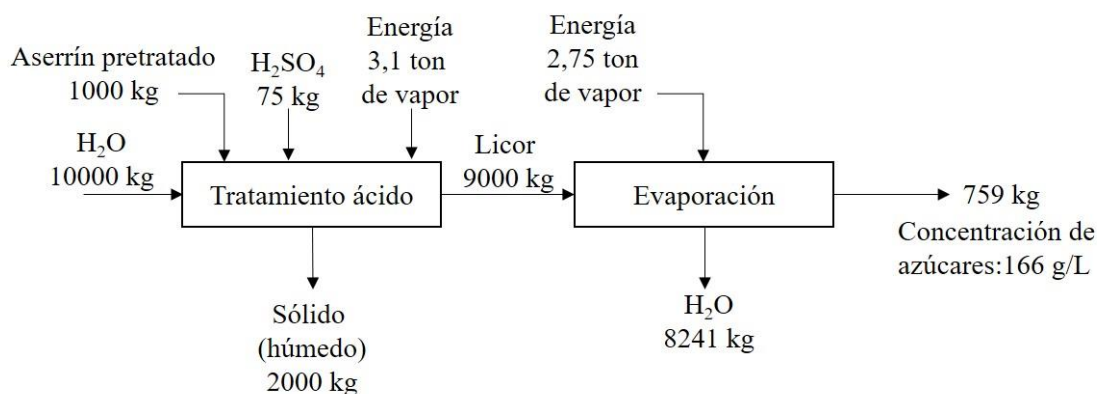


Figura 4.25. Balance de masa y energía del esquema sin recirculación.

A continuación, se presenta en (Tabla 4.14 y Tabla 4.15) los resultados de los procesos de hidrólisis ácida y evaporación con recirculación.

Tabla 4.14. Resultados de la hidrólisis ácida para los reciclos realizados.

Reciclo	0	1	2	3	4
Licor recuperado de HA	9.000	9.000	9.000	9.000	9.000
Kg de hexosas obtenidas	80,3	132,8	173,2	188,4	195,8
Kg de pentosas obtenidas	45,8	72,6	93,5	102,5	105,2
Toneladas de vapor necesarias	3,09	3,63	4,17	4,70	5,24

Si bien en el proceso de hidrólisis ácida, se generan furfural e HMF, además del ácido empleado, en el presente estudio solamente se consideran los azúcares disponibles. De la Tabla 4.14 se observa que a medida que aumentan los reciclos, la concentración de azúcares en el licor aumenta. Para el caso de la recirculación de la hidrólisis ácida, una vez finalizado un ciclo, se filtra el licor para separar el material sólido pretratado con las siguientes consideraciones: i) el sólido residual contiene aproximadamente 60 % agua y 40 % sólido, ii) el licor recirculado, no pierde calor, por ello la energía necesaria sería solamente para calentar el agua que ingresa (para completar la relación líquido-sólido de 10) y el aserrín.

Luego del proceso de hidrólisis ácida, se realiza el proceso de evaporación para lograr la concentración de azúcares hasta obtener un licor con 166 g/L de azúcares. Por cada tonelada de vapor empleado, se evaporan tres toneladas de agua (ver Tabla 4.15).

Tabla 4.15. Resultados de la evaporación para los reciclos realizados.

Reciclo	0	1	2	3	4
Licor final (166 gr/l) (kg)	759	1237	1606	1752	1814
Licor a evaporar (kg)	8241	7763	7394	7248	7186
Toneladas de vapor necesarias	2,75	2,59	2,46	2,42	2,40

Los resultados de la Tabla 4.15, deben interpretarse de la siguiente manera: para el reciclo 0 el licor final es la cantidad de licor obtenido por una tonelada de aserrín pretratado, para el caso del reciclo 1 el licor final es la cantidad de licor obtenido por dos toneladas de aserrín pretratado, y así sucesivamente hasta el reciclo 4 donde el licor final sería por 5 toneladas de aserrín pretratado.

4.4.5 Análisis de costos energéticos en la recirculación

Con la finalidad de determinar si el empleo de reciclos podría mejorar la economía de los procesos se determinó el consumo energético (vapor) por kg de licor (con una concentración de azúcares de 166 g/L). En la Tabla 4.16 se presentan los resultados y el costo energético por kg de licor.

El costo del licor disminuye a medida que aumentan los reciclos, hasta un valor de 0,61 USD/kg (reciclo 3). Nos permite afirmar que, en las condiciones seleccionadas y con los valores adoptados, la estrategia de recirculación permite una disminución considerable en los costos de producción. Luego, en el reciclo 4, los costos aumentan. Ello se debe a que el incremento en la concentración de azúcares en el licor disminuye conforme aumentan los reciclos.

Para determinar el impacto económico que podrían tener estos resultados deben integrarse estos datos a los correspondientes análisis económicos, con sus indicadores para decidir de qué modo la estrategia de reúso impacta en la TIR y/o VAN. Teniendo en cuenta que los tamaños de los equipos, los costos energéticos, entre otros, varían en cada caso. Sin embargo, es de esperar que el reúso tendrá un impacto significativo y positivo en los indicadores económicos.

Tabla 4.16. Costo energético por kg de licor (con una concentración de 166 g/L)

Reciclo	0	1	2	3	4
Azúcares por reciclo (kg)	126	205	267	291	301
Vapor por reciclo (toneladas) ^a	5,84	6,22	6,63	7,12	7,63
Vapor anual (toneladas) ^b	752.179	400.373	284.666	229.203	196.654
Costo anual de vapor (Millones de USD) ^c	18,8	10,01	7,11	5,73	4,91
Producción anual de azúcares (toneladas) ^b	16.237	13.227	11.447	9.366	7.755
USD/kg de licor	1,16	0,76	0,62	0,61	0,63

^a Se tiene en cuenta el vapor para hidrólisis ácida (más reciclos) y evaporación. ^b Considerando un volumen procesado de aserrín seco de 128.800 toneladas por año. ^c Se asume un costo de la tonelada de vapor de 25 USD/kg.

5. CONCLUSIONES

Este estudio presenta los resultados del análisis técnico-económico que podrían contribuir a nivel decisonal en el diseño de una biorrefinería de residuos agro y foresto industriales de la Región NEA (bagazo de caña y aserrín de pino). Específicamente, los esquemas de biorrefinería analizados proporcionan información sobre los procesos que se podrían emplear en el fraccionamiento de estos residuos, la separación y purificación de los componentes y la conversión a los productos potenciales: jarabe de xilosa, furfural, xilitol, ácidos carboxílicos, bioetanol, energía de proceso y biomateriales. Los esquemas propuestos se basan en la condición de ser ambientalmente amigables y aplicables a escala PYME.

En base al tipo de materia prima, se propusieron dos esquemas de biorrefinerías, y para cada uno de estos esquemas se analizaron diferentes escenarios de manera de encontrar las alternativas más atractivas desde el punto de vista técnico y económico. Por este motivo las conclusiones son presentadas en dos partes, y finalmente se concluye de manera general.

5.1 Biorrefinería de bagazo de caña de azúcar

Para la valorización del bagazo de caña de azúcar se analizaron diversas alternativas para aprovechar las fracciones hemicelulósicas y lignocelulósicas.

La extracción de hemicelulosas del proceso de autohidrólisis fue modelada para determinar las condiciones de operación en cuanto a beneficios y consumo energético. El modelo desarrollado determinó que las condiciones óptimas de temperatura y tiempo son 162°C durante 119 minutos. Estas condiciones permiten extraer casi un 80% en peso del contenido inicial de xilanos en el bagazo.

En una primera etapa, se analizaron diferentes escenarios para la valorización de la fracción de hemicelulosas. Se determinó que la producción de xilitol junto con la generación energética y la producción de tableros MDF son las alternativas más atractivas debido a que se obtuvieron valores de TIR de 11,2 (inversión estimada de 32,6 y 47,6 millones de USD). Otras alternativas, aunque menos rentables, son la producción de jarabe de xilosa y la producción de furfural debido a su bajo valor de mercado y los elevados costos de producción.

El análisis de sensibilidad determinó que de los factores seleccionados los que más influyen en los esquemas propuestos son el precio del xilitol y el costo del vapor. El factor que menos influye es el costo de la materia prima.

En una segunda etapa, se analizaron escenarios para la producción de xilitol junto con la valorización del sólido residual proveniente de la autohidrólisis. Los resultados indicaron que la producción de xilitol, junto con la producción de pellets presenta un mejor valor de TIR que la producción de xilitol y etanol (11,8 y 7,1 respectivamente, y una inversión aproximada de 32 y 40 millones de USD), esto se debe a que los procesos de producción del etanol de segunda generación (hidrólisis, fermentación, recuperación) necesitan ser optimizados para disminuir los costos de producción y lograr valores rentables de producción. Para el caso de la producción de xilitol y pellets, se observa un valor de TIR más elevado que los esquemas analizados en la primera parte, debido a una disminución de costos de producción en la reducción de la relación líquido-sólido y además la producción de pellets es un proceso consolidado a escala comercial.

Al igual que en la Parte I, los factores que más influyen en los esquemas propuestos son el precio del xilitol y el costo del vapor. Siendo el factor que menos influye el costo de la materia prima.

Es importante mencionar que, si bien la producción de xilitol y etanol necesita ser optimizada para ser rentable a pequeña escala, existen muchos procesos en los cuales se podría trabajar para lograr mejoras. Estas oportunidades de mejora en la producción de pellets son menores debido a que los procesos se encuentran consolidados y optimizados. Esto nos permite afirmar que si enfocamos los esfuerzos en la optimización de los procesos de producción de xilitol y etanol se podría mejorar notablemente los indicadores económicos. Como conclusiones más importantes, podemos afirmar que:

- Se podría desarrollar la modelización y optimización de las demás operaciones unitarias que permitiera obtener las mejores condiciones de cada uno de forma individual. Alternativamente, a través de la *integración* de todas las operaciones de transformación consideradas en un modelo integrado, y su optimización podría mejorar aún más la economía del aprovechamiento del bagazo.
- Existen alternativas que podrían significar en oportunidades de negocios para la región. Sin embargo, es necesario y posible optimizar procesos e integrar energéticamente los procesos para obtener mejoras en los indicadores económicos.

- Existe una necesidad de trabajar a bajas relaciones líquido sólido, como se observó, es posible reducir en un 20% el consumo energético total de la producción de xilitol reduciendo la relación líquido-sólido de 7 a 5,5. Debido a que la mayor parte de los costos energéticos se encuentra en los procesos que operan a elevadas relaciones.
- En el contexto de la búsqueda de alternativas de valorización, un aspecto clave es el costo de la materia prima, y su tendencia a futuro.
- Actualmente los residuos agroindustriales, como el bagazo de caña de azúcar, se emplean para generar vapor de proceso, y el costo de dicho residuo es bajo, sin embargo, con la valorización de este residuo a productos de alto valor el costo del residuo (materia prima) es posible que se incremente debido a la presión de la demanda. En ese escenario producir energía podría ya no ser rentable. Esto significaría que habría que buscar vías de valorización como las plataformas de biorrefinería.
- Es necesario un análisis de riesgos y sensibilidad de las diferentes variables que intervienen en los procesos, ello permitiría saber cuáles son las que más influyen en los procesos y permitiría definir prioridades entre los procesos a optimizar.
- Es necesario incursionar sobre nuevos productos que podrían obtenerse en una plataforma de biorrefinería para no competir contra productos establecidos comercialmente y de base no renovable.

5.2 Biorrefinería de aserrín de pino

Se analizó la producción de ácidos carboxílicos a partir de las hexosas disponibles en la fracción líquida de la explosión de vapor de aserrín de pino integrada con alternativas para el uso de la fracción sólida residual.

La producción de ácido levulínico a partir de la fracción líquida y la producción de pellets a partir de la fracción sólida se analizaron inicialmente (alternativa I). Se determinó que la energía utilizada para la producción de ácido levulínico fue uno de los principales costos de producción. Se propuso la alternativa de usar el sólido residual como fuente de energía con el objetivo de reducir los costos de energía (alternativas II a y b). Cuando se usó el 95 % del sólido residual para generar vapor para la producción de ácido levulínico, hubo una mejora en la TIR con respecto a la alternativa I. Sin embargo, al integrar algunas corrientes seleccionadas (alternativa III), se produjo una disminución en el consumo de vapor y se obtuvo un aumento del sólido residual disponible para la producción de pellets.

La mejor alternativa obtuvo una TIR de aproximadamente el 16,6 % con una inversión aproximada de 72,7 millones de USD.

Como una estrategia de integración de masa y energía, se analizó la recirculación del licor residual del proceso de hidrólisis ácida. Se realizaron ensayos experimentales con la finalidad de evaluar el efecto del reuso del licor sobre la hidrólisis de las hemicelulosas, la concentración de azúcares y los productos de degradación. Se obtuvo un modelo cinético que describe adecuadamente el proceso y se verificó la ausencia de problemas operativos debido al reuso. Se determinó que la recirculación significaría una estrategia efectiva en la reducción de costos energéticos, donde en el reciclo 3 se obtienen el menor costo de producción (0,61 USD/kg de azúcar), siendo el costo de producción sin reciclo de 1,16 USD/kg de azúcar, lo que significa una reducción aproximada del 50% en los costos energéticos de producción. Los resultados obtenidos en este trabajo permiten afirmar que hasta tres ciclos se podría conseguir una reducción en los costos, si el producto de interés son hexosas o sus productos de degradación derivados (HMF, furfural, ácido levulínico, otros).

Como conclusiones más importantes, podemos afirmar que:

- Existen alternativas que podrían significar alternativas de valorización de residuos para la región, los cuales, han demostrado indicadores económicos atractivos ($TIR \geq 15\%$) sin embargo, al igual que el bagazo, existen factores (como los rendimientos de procesos de catálisis y pretratamiento) que podrían ser optimizados y mejorar dichos indicadores.
- Los factores de costos que más afectan a la TIR son el precio del ácido levulínico y el costo del vapor. Sin embargo, es necesario analizar la influencia de los parámetros del proceso, ya que hay rendimientos que podrían mejorar el volumen de producción final (por ejemplo, la catálisis ácida y explosión de vapor).
- Al igual que el bagazo, un aspecto clave es el costo de la materia prima, y su tendencia a futuro. Es necesario determinar la influencia de factores como el costo de la materia prima, la cual actualmente tiene un valor muy bajo (entre 5-7 USD/ton) y tendería a aumentar su valor en la medida que se pueda valorizar el residuo y aumente la demanda.
- Es necesario realizar la integración (energética como de materia) de los procesos con la finalidad de reducir costos de operación.

- La integración de estos esquemas de producción analizados con cadenas convencionales podría contribuir significativamente a los ingresos totales de los aserraderos, valorizando los desechos de madera mediante la fabricación de múltiples productos y generando, al mismo tiempo, un núcleo industrial moderno con requisitos de mano de obra calificados que benefician a la región.
- Al igual que para el bagazo de caña de azúcar, se debe incursionar sobre nuevos productos que podrían obtenerse en una plataforma de biorrefinería para no competir con productos establecidos comercialmente y de base no renovable.

5.3 Conclusiones generales

Existen esquemas de biorrefinería que podrían ser desarrollados a pequeña escala en Misiones y en la región NEA, los cuales significarían nuevas cadenas de valor. Los esquemas propuestos, podrían adaptarse a esquemas productivos existentes, en caso de la industria sucro-alcoholera y forestal. Los procesos productivos analizados para el bagazo de caña de azúcar (principalmente el jarabe de xilosa y el xilitol) podrían integrarse a la producción de azúcar y alcohol, aprovechando la sinergia en cuanto a conocimientos del personal, equipos disponibles (cristalizadores, fermentadores y evaporadores) y materia prima.

En el caso del aprovechamiento de los residuos forestales, los esquemas podrían adaptarse a aserraderos, en tal caso se estaría aprovechando la disponibilidad de materia prima (aserrín) minimizando costos de transporte. Otra opción sería la implementación de los esquemas a la industria de pulpa y papel, en dicho caso los esquemas tendrían mayor afinidad, y al igual que en el caso del bagazo, se estaría aprovechando la sinergia del conocimiento del personal y de los equipos (procesos de hidrólisis y evaporadores).

Es necesario optimizar los esquemas desarrollados, mediante integración (energética y de procesos), reducción de la relación líquido-sólido, entre otros. Además, determinar la sensibilidad de las variables de costo y de proceso que intervienen. Con la sensibilidad de las variables de procesos, se determinará el orden de prioridad para la optimización de los mismos.

Se pueden mencionar factores importantes a tener en cuenta en el desarrollar un proyecto de biorrefinería: (i) disponibilidad local de materia prima, (ii) valorización integral de la materia prima, (iii) obtención de productos de alto valor, (iv) integración (energética y de

procesos), (v) investigación y desarrollo de nuevas estrategias para reducción de costos y (vi) mejorar los rendimientos de los procesos.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. M. Bugge, T. Hansen, and A. Klitkou, "What Is the Bioeconomy? A Review of the Literature," *Sustainability*, vol. 8, no. 691, pp. 1–22, 2016.
- [2] K. McCormick and N. Kautto, "The Bioeconomy in Europe: An Overview," *Sustainability*, vol. 5, pp. 2589–2608, 2013.
- [3] J. S. Golden and R. B. Handfield, "Why biobased? Opportunities in the Emerging Bioeconomy," Washington, DC, 2014.
- [4] J. Cristóbal, C. T. Matos, J. Aurambout, S. Manfredi, and J. Crist, "Environmental sustainability assessment of bioeconomy value chains," *Biomass and Bioenergy*, vol. 89, pp. 159–171, 2016.
- [5] Annukka Näyhä, "Towards Bioeconomy A Three-Phase Delphi Study on Forest Biorefinery Diffusion in Scandinavia and North America. Doctoral dissertation," Jyväskylä, 2012.
- [6] Mark Bünger, "Biofuels: Putting Pressure on Petrol," *Renewable Energy World*, 2010. [Online]. Available: <http://www.renewableenergyworld.com/>. [Accessed: 13-May-2013].
- [7] J. Van Lancker, E. Wauters, and G. Van Huylenbroeck, "Managing innovation in the bioeconomy: An open innovation perspective," *Biomass and Bioenergy*, vol. 90, pp. 60–69, 2016.
- [8] V. Vandermeulen, M. Van Der Steen, C. V Stevens, and G. Van Huylenbroeck, "Industry expectations regarding the transition toward a biobased economy," *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 6, pp. 453–464, 2012.
- [9] A. Pandey, R. Hofer, M. Taherzadeh, C. Larroche, and M. Nampoothiri, *Industrial biorefineries and white biotechnology*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2015.
- [10] M. Wierny, A. Coremberg, R. Costa, E. Trigo, and R. Marcelo, *Medición de la bioeconomía: cuantificación del caso argentino*, 1a edición. Buenos Aires, Argentina., 2015.
- [11] H.-J. Huang, S. Ramaswamy, U. W. Tschirner, and B. V. Ramarao, "A review of separation technologies in current and future biorefineries," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 62, no. 1, pp. 1–21, Aug. 2008.

- [12] D. R. Batsy, C. C. Solvason, N. E. Sammons, V. Chambost, D. L. Billhartz, M. R. Eden, M. M. El-halwagi, P.R. Stuart, “Product Portfolio Selection and Process Design for the Forest Biorefinery,” in *Integrated Biorefineries, design, analysis and optimization*, M. M. El-Halwagi and P. R. Stuart, Eds. CRC Press, 2014, pp. 4–33.
- [13] J.-L. Wertz and O. Bédué, *Lignocellulosic Biorefineries*. Lausanne, Switzerland: CRC Press, 2013.
- [14] J. Sathukhan, K. S. Ng, and E. Martinez, *Biorefineries and Chemical Processes: Design, Innegration and Sustainability Analysis*, 1st editio. United Kingdom: Wiley, 2014.
- [15] B. Kamm, P. R. Gruber, and M. Kamm, *Biorefineries – Industrial Processes and Products: Satus Quo and Futuure Directions*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2006.
- [16] S. I. Mussatto, *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*. Elsevier Inc., 2016.
- [17] A. Bonomi, O. Cavalett, M. P. da Cunha, and M. Lima, *Virtual Biorefinery, An Optimization Strategy for Renewable Carbon Valorization*. Springer, 2016.
- [18] B. Sandén and K. Pettersson, “Systems perspectives on biorefineries,” Chalmers University of Technology, 2013.
- [19] J. C. Sacramento-Rivero, G. Romero, E. Cortés-Rodriguez, E. Pech, and S. Blanco-Rosete, “Diagnostico del desarrollo de biorrefinerías en Mexico,” *Rev. Ing. Química*, vol. 9, no. 3, pp. 261–283, 2010.
- [20] S. Xiu, B. Zhang, and A. Shahbazi, “Biorefinery Processes for Biomass Conversion to Liquid Fuel,” in *Biofuel’s Engineering Process Technology*, M. A. Dos Dantos Bernardes, Ed. InTech, 2010, pp. 167–190.
- [21] D. Humbird, R. Davis, L. Tao, C. Kinchin, D. Hsu, and A. Aden, “Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol,” Springfield, United States of America, 2011.
- [22] L. Luo, E. van der Voet, and G. Huppes, “Biorefining of lignocellulosic feedstock-Technical, economic and environmental considerations.,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 13, pp. 5023–32, Jul. 2010.

- [23] B. Kamm and M. Kamm, “Principles of biorefineries,” *Appl Microbiol Biotechnol*, no. 64, pp. 137–145, 2004.
- [24] D. L. Van Dyne, M. G. Blase, and L. D. Clements, “A Strategy for Returning Agriculture and Rural America to Long-Term Full Employment Using Biomass Refineries,” Alexandria, United States of America, 1999.
- [25] M. Gil, “El futuro de los biocombustibles: Biorrefinerías Integradas,” Valladolid, España, 2010.
- [26] K. Waldron, *Advances in Biorefineries: Biomass and Waste Supply Chain Exploitation*. Cambridge, United Kingdom: Elsevier, 2014.
- [27] M. M. El-halwagi and V. Kafarov, “Integrated Utilization of Algae Biomass in a Biorefinery Based on a Biochemical Processing Platform,” in *Integrated Biorefineries, design, analysis and optimization*, 2014, pp. 707–726.
- [28] L. Luo, E. van der Voet, and G. Huppes, “Biorefining of lignocellulosic feedstock - Technical, economic and environmental considerations,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 13, pp. 5023–5032, 2010.
- [29] J. Moncada, J. A. Tamayo, and C. A. Cardona, “Integrating first, second, and third generation biorefineries: Incorporating microalgae into the sugarcane biorefinery,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 118, pp. 126–140, 2014.
- [30] F. Cherubini, “The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, no. 7, pp. 1412–1421, Jul. 2010.
- [31] P. Bajpai, *Biorefinery in the Pulp and Paper Industry* *Biorefinery in the Pulp and Paper Industry*. London: Elsevier, 2013.
- [32] Doe, “Integrated Biorefineries,” [Http://www.energy.gov/eere/bioenergy/integrated-biorefineries](http://www.energy.gov/eere/bioenergy/integrated-biorefineries), 2014.
- [33] Y.-H. P. Zhang, “Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries,” *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 35, no. 5, pp. 367–75, May 2008.
- [34] S. K. Brar, S. J. Sarma, and K. Pakshirajan, *Platform Chemical Biorefinery. Future Green Chemistry*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2016.

- [35] E. Sjöström, *Wood chemistry: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. San Diego, California: Academic Press, Inc, 1993.
- [36] H. Sixta, *Handbook of Pulp*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2006.
- [37] E. Sjöström and R. Alén, *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*. Springer, 1999.
- [38] IERAL, “Una Argentina Competitiva , Productiva y Federal Cadena foresto industrial,” Buenos Aires, Argentina., 2011.
- [39] M. C. Area and M. E. Vallejos, *Biorrefinería a partir de residuos lignocelulosicos*. Editorial Academica Española, 2012.
- [40] A. Uasuf and J. Hilbert, “El uso de la biomasa de Origen Forestal con destino a bioenergía en la Argentina,” Buenos Aires, Argentina., 2012.
- [41] SIFIP, “Sistema de Información Foresto Industrial de la Provincia de Misiones.,” 2009. [Online]. Available: <http://extension.facfor.unam.edu.ar/sifip/index.html>. [Accessed: 06-Oct-2015].
- [42] INTA, “Caña de azúcar: símbolo de identidad cultural y desarrollo local,” 2013. [Online]. Available: <http://intainforma.inta.gov.ar/?p=17968>. [Accessed: 15-Feb-2016].
- [43] A. Valeiro, R. Portocarrero, E. Ullivarri, and J. Vallejo, “Los Residuos de la Industria Sucro-Alcoholera Argentina,” 2017.
- [44] M. Friedlander, “El ingenio San Javier cerró la zafra 2016 con 65000 toneladas de caña de azúcar procesada,” *Infocampo*, 2016. [Online]. Available: <https://www.infocampo.com.ar>. [Accessed: 05-May-2017].
- [45] El Territorio, “Pellets, el combustible ideal,” 2016. [Online]. Available: <http://www.territorioidigital.com/>. [Accessed: 10-Oct-2016].
- [46] LIPSIA, “Pellets de Madera,” Misiones, Argentina., 2013.
- [47] R. Ehrig, F. Behrendt, M. Worgetter, and C. Strasser, *Economics and Price Risks in International Pellet Supply Chains*. United State of America: Springer, 2014.
- [48] M. Simón, S. Barriffaldi, N.M. Clauser, M. E. Vallejos, M. C. Area, C Zaderenko, O.Pereyra, “Residuos de la industrialización primaria de la madera como materia

- prima de biorrefinerías. Estudio de localización en Misiones (Argentina),” *El Pap.*, no. noviembre, pp. 42–43, 2017.
- [49] M. FitzPatrick, P. Champagne, M. F. Cunningham, and R. a Whitney, “A biorefinery processing perspective: treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 23, pp. 8915–22, Dec. 2010.
- [50] N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Y. Lee, M. Holtzapple, M. Ladisch, “Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass,” *Bioresour. Technol.*, vol. 96, no. 6, pp. 673–686, 2005.
- [51] P. Kumar, D. M. Barrett, M. J. Delwiche, and P. Stroeve, “Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 8, pp. 3713–3729, 2009.
- [52] D. Steinbach, A. Kruse, and J. Sauer, “Pretreatment technologies of lignocellulosic biomass in water in view of furfural and 5-hydroxymethylfurfural production- A review,” *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 7, no. 2, pp. 247–274, 2017.
- [53] T. P. Schultz, M. Curry Templeton, C. J. Biermann, and G. D. McGinnis, “Steam Explosion of Mixed Hardwood Chips, Rice Hulls, Corn Stalks, and Sugar Cane Bagasse,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 32, no. 5, pp. 1166–1172, 1984.
- [54] J. S. Kim, Y. Y. Lee, and T. H. Kim, “A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass,” *Bioresour. Technol.*, vol. 199, pp. 42–48, 2016.
- [55] A. T. W. M. Hendriks and G. Zeeman, “Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 1, pp. 10–18, 2009.
- [56] V. Strezov and T. J. Evans, *Biomass Processing Technologies Edited by*. 2015.
- [57] E. Vallejos, “Hydrothermal Treatments Applied to Agro-and Forest- Industrial Waste to Produce High Added-Value Compounds,” *BioResources*, vol. 12, no. 1, pp. 1–23, 2017.
- [58] H. Chen, J. Liu, X. Chang, D. Chen, Y. Xue, P. Liu, H. Lin, S. Han, “A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 160, pp. 196–206, 2017.

- [59] P. Lenihan, A. Orozco, E. O’neill, M. N. Ahmad, D. Rooney, and G. Walker, “Dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass,” *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 11, pp. 395–403, 2010.
- [60] L. Pereira Ramos, “The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials,” *Quim. Nova*, vol. 26, no. 6, pp. 863–871, 2003.
- [61] J. Li, G. Henriksson, and G. Gellerstedt, “Lignin depolymerization/repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion,” *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 16, pp. 3061–3068, 2007.
- [62] X. Zhao, K. Cheng, and D. Liu, “Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 82, no. 5, pp. 815–827, 2009.
- [63] F. Teymouri, L. Laureano-perez, H. Alizadeh, and B. E. Dale, “Optimization of The Ammonia Fiber Explosion (AFEX) Treatment Parameters for Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover,” *Bioresour. Technol.*, vol. 96, no. 517, pp. 2014–2018, 2005.
- [64] R. B. Stoffel, F. E. Felissia, A. A. Silva Curvelo, L. M. Gassa, and M. C. Area, “Optimization of sequential alkaline-acid fractionation of pine sawdust for a biorefinery,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 61, pp. 160–168, 2014.
- [65] E4tech, RE-CORD, and WUR, “From the Sugar Platform to biofuels and biochemicals. Final report for the European Commission Directorate-General Energy,” 2015.
- [66] G. J. M. Rocha, C. Martín, V. F. N. da Silva, E. O. Gómez, and A. R. Gonçalves, “Mass balance of pilot-scale pretreatment of sugarcane bagasse by steam explosion followed by alkaline delignification,” *Bioresour. Technol.*, vol. 111, pp. 447–452, 2012.
- [67] C. Wang, H. Li, M. Li, J. Bian, and R. Sun, “Revealing the structure and distribution changes of Eucalyptus lignin during the hydrothermal and alkaline pretreatments,” *Sci. Rep.*, no. December 2016, pp. 1–10, 2017.
- [68] M. E. Vallejos, M. D. Zambon, M. C. Area, and A. A. D. S. Curvelo, “Low liquid-solid ratio fractionation of sugarcane bagasse by hot water autohydrolysis and

- organosolv delignification,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 65, pp. 349–353, 2014.
- [69] M. Laser, “A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol,” *Fuel Energy Abstr.*, vol. 43, no. 4, pp. 243–244, 2002.
- [70] R. Aguilar, J. a. Ramírez, G. Garrote, and M. Vázquez, “Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse,” *J. Food Eng.*, vol. 55, no. 4, pp. 309–318, 2002.
- [71] E. V. Canettieri, G. J. D. M. Rocha, J. A. de Carvalho, and J. B. de Almeida e Silva, “Optimization of acid hydrolysis from the hemicellulosic fraction of *Eucalyptus grandis* residue using response surface methodology,” *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 2, pp. 422–428, 2007.
- [72] G. J. M. Rocha, A. R. Gonçalves, S. C. Nakanishi, V. M. Nascimento, and V. F. N. Silva, “Pilot scale steam explosion and diluted sulfuric acid pretreatments: Comparative study aiming the sugarcane bagasse saccharification,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 74, pp. 810–816, 2015.
- [73] A. Romaní, G. Garrote, F. López, and J. C. Parajó, “*Eucalyptus globulus* wood fractionation by autohydrolysis and organosolv delignification,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 10, pp. 5896–5904, 2011.
- [74] B. Kamm, M. Kamm, M. Schmidt, T. Hirth, and M. Schulze, “Lignocellulose-based Chemical Products and Product Family Trees,” in *Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions*, vol. 2, B. Kamm, P. R. Gruber, and M. Kamm, Eds. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2006, pp. 97–149.
- [75] J. H. Clark, V. Budarin, F. E. Deswarte, J. J. Hardy, F. M. Kerton, A. J. Hunt, R. Luque, D. J. Macquarrie, K. Milkowski, A. Rodriguez, O. Samuel, S. J. Tavener, R. J. White, A. J. Wilson, “Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future,” *Green Chem.*, vol. 8, no. 10, p. 853, 2006.
- [76] B. K. M. Kamm, “Biorefineries – Multi Product Processes,” in *White Biotechnology*, R. Ulber, S. Dieter, and B. Peter, Eds. Berlin, German: Springer, 2007, pp. 175–204.
- [77] M. Brodin, M. T. Opedal, M. T. Opedal, and G. Chinga-carrasco, “Lignocellulosics as sustainable resources for production of bioplastics – a

- review,” 2017.
- [78] S. Ramaswamy, H.-J. Huang, and B. V. Ramarao, *Separation and purification technologies in Biorefineries*. United Kingdom: Wiley.
- [79] P. Fatehi, L. Catalan, and G. Cave, “Simulation analysis of producing xylitol from hemicelluloses of pre-hydrolysis liquor,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 92, no. 8, pp. 1563–1570, 2014.
- [80] G. Franceschin, M. Sudiro, T. Ingram, I. Smirnova, G. Brunner, and A. Bertucco, “Conversion of rye straw into fuel and xylitol: A technical and economical assessment based on experimental data,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 89, no. 6, pp. 631–640, 2011.
- [81] T. Werpy and G. Petersen, “Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I — Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas Top Value Added Chemicals From Biomass Volume I : Results of Screening for Potential Candidates,” *NREL*, vol. 1, p. 76, 2004.
- [82] F. I. Khan and A. K. Ghoshal, “Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air,” *J. Loss Prev. Process Ind.*, vol. 13, pp. 527–545, 2000.
- [83] N. Tippayawong and P. Thanompongchart, “Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor,” *Energy*, vol. 35, no. 12, pp. 4531–4535, 2010.
- [84] L. C. Nhien, N. V. D. Long, S. Kim, and M. Lee, “Design and optimization of intensified biorefinery process for furfural production through a systematic procedure,” *Biochem. Eng. J.*, vol. 116, pp. 166–175, 2016.
- [85] Y. Tseng, W. Wang, J. D. Ward, and H. Lee, “Design and control of a process to produce furfuryl alcohol,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 000, pp. 1–9, 2015.
- [86] L. C. Nhien, N. V. D. Long, and M. Lee, “Process Design of Hybrid Extraction and Distillation Processes through a Systematic Solvent Selection for Furfural Production,” *Energy Procedia*, vol. 105, pp. 1084–1089, 2017.
- [87] F. S. Oliveira, J. M. M. Araújo, R. Ferreira, L. Paulo, N. Rebelo, and I. M. Marrucho, “Extraction of L-lactic, L-malic, and succinic acids using phosphonium-based ionic liquids,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 85, pp. 137–146, 2012.

- [88] J. A. Tamada, A. S. Kertes, and C. J. King, "Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants. 1. Equilibria and Law of Mass Action Modeling," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 29, pp. 1319–1326, 1990.
- [89] W. Kujawski, A. Warszawskp, W. Ratajczak, T. Porebski, W. Capala, and I. Ostrowaska, "Removal of phenol from wastewater by different separation techniques," *Desalination*, vol. 163, pp. 287–296, 2004.
- [90] M. Herrero, A. Cifuentes, and E. Ibañez, "Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources : Plants , food-by-products , algae and microalgae A review," *Food Chem.*, vol. 98, pp. 136–148, 2006.
- [91] R. Murga, R. Ruiz, S. Beltrán, and J. Cabezas, "Extraction of Natural Complex Phenols and Tannins from Grape Seeds by Using Supercritical Mixtures of Carbon Dioxide and Alcohol," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 48, pp. 3408–3412, 2000.
- [92] B. Buszewski and S. Noga, "Hydrophilic interaction liquid chromatography (HILIC) — a powerful separation technique," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 402, pp. 231–247, 2012.
- [93] J.-R. Li, R. Kuppler, and H.-C. Zhou, "Selective gas adsorption and separation in metal – organic frameworks," *Crit. Rev.*, vol. 38, no. 5, pp. 1477–1504, 2009.
- [94] M. Goosen, S. Sablani, H. Al-Hinai, S. Al-Obeidani, R. Al-Belushi, and D. Jackson, "Fouling of Reverse Osmosis and Ultrafiltration Membranes : A Critical Review," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 10, pp. 2261–2297, 2005.
- [95] M. J. López-Muñoz, A. Sotto, J. M. Arsuaga, and B. Van Der Bruggen, "Influence of membrane, solute and solution properties on the retention of phenolic compounds in aqueous solution by nanofiltration membranes," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 66, pp. 194–201, 2009.
- [96] A. Toledano, A. García, I. Mondragon, and J. Labidi, "Lignin separation and fractionation by ultrafiltration," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 71, pp. 38–43, 2010.
- [97] C. M. Galanakis, "Recovery of high components from food wastes: Conventional, emerging technologies and commercialized applications," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 26, no. 2, pp. 68–87, 2012.
- [98] R. Mateos, L. Espartero, M. Trujillo, J. J. Rios, M. Leon-Camacho, F. Alcudia, A. Cert, "Determination of Phenols, Flavones, and Lignans in Virgin Olive Oils by

- Solid-Phase Extraction and High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Ultraviolet Detection,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 49, pp. 2185–2192, 2001.
- [99] I. Rodriguez, M. P. Llompарт, and R. Cela, “Solid-phase extraction of phenols,” *J. Chromatogr. A*, vol. 885, pp. 291–304, 2000.
- [100] A. Bucic-Kojic, M. Planinic, T. Srecko, M. Bilic, and D. Velic, “Study of solid–liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds,” *J. Food Eng.*, vol. 81, pp. 236–242, 2007.
- [101] G. P. Demopoulos, “Aqueous precipitation and crystallization for the production of particulate solids with desired properties,” *Hydrometallurgy*, vol. 96, no. 3, pp. 199–214, 2009.
- [102] Y. Wang, Y. Kim, C. J. Stephens, F. C. Meldrum, and H. K. Christenson, “In Situ Study of the Precipitation and Crystallization of Amorphous Calcium Carbonate (ACC),” *Cryst. Growth Des.*, vol. 12, pp. 1212–1217, 2012.
- [103] R. Taylor and R. Krishna, “Modelling reactive distillation,” *Chem. Eng. sc*, vol. 55, pp. 5183–5229, 2000.
- [104] G. J. Harmsen, “Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 46, pp. 774–780, 2007.
- [105] K. Liu, Z. Tong, L. Liu, and X. Feng, “Separation of organic compounds from water by pervaporation in the production of n-butyl acetate via esterification by reactive distillation,” *J. Memb. Sci.*, vol. 256, pp. 193–201, 2005.
- [106] A. Stankiewicz, “Reactive separations for process intensification: an industrial perspective,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 42, pp. 137–144, 2003.
- [107] C. Noeres, E. Y. Kenig, and A. Gorak, “Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 42, pp. 157–178, 2003.
- [108] P. R. Stuart and M. M. El-Halwagi, *Integrated Biorefineries, design, analysis and optimization*, 1st editio. United State of America: CRC Press, 2014.
- [109] J. J. Bozell and G. R. Petersen, “Technology development for the production of

- biobased products from biorefinery carbohydrates - The US Department of Energy's 'top 10' revisited," *Green Chem.*, vol. 12, no. 4, pp. 539–554, 2010.
- [110] APEA, "Biorrefinerías: una oportunidad de negocios para las zonas rurales y las industrias." Ávila, p. 38, 2011.
- [111] E. Zondervan, M. Nawaz, A. B. de Haan, J. M. Woodley, and R. Gani, "Optimal design of a multi-product biorefinery system," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 35, no. 9, pp. 1752–1766, Sep. 2011.
- [112] T. E. Amidon, B. Bujanovic, S. Liu, and J. R. Howard, "Commercializing Biorefinery Technology: A Case for the Multi-Product Pathway to a Viable Biorefinery," *Forests*, vol. 2, pp. 929–947, 2011.
- [113] A. J. Ragauskas, C. Williams, B. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. Eckert, F. J. William, J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, "The Path Forward for Biofuels and Biomaterials," *Science (80-.)*, vol. 311, pp. 484–489, 2006.
- [114] S. Farzad, M. A. Mandegari, M. Guo, K. F. Haigh, N. Shah, and J. F. Görgens, "Multi-product biorefineries from lignocelluloses: a pathway to revitalisation of the sugar industry?," *Biotechnol. Biofuels*, vol. 87, no. 10, pp. 1–24, 2017.
- [115] A. Giuliano, M. Poletto, and D. Barletta, "Process optimization of a multi-product biorefinery: The effect of biomass seasonality," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 107, pp. 236–252, 2016.
- [116] J. Moncada, J. A. Posada, and A. Ramírez, "Bioresource Technology Comparative early stage assessment of multiproduct biorefinery systems : An application to the isobutanol platform," *Bioresour. Technol.*, vol. 241, pp. 44–53, 2017.
- [117] D. M. Alonso, S. H. Hakim, S. Zhou, W. Won, O. Hosseinaei, J. Tao, V. Garcia-Negron, A. H. Motagamwala, M. A. Mellmer, K. Huang, C. Houtman, N. Labbé, D. Harper, C. Maravelias, T. Runge, J. Dumesic, "Increasing the revenue from lignocellulosic biomass: Maximizing feedstock utilization," *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 5, pp. 1–7, 2017.
- [118] L. M. Schmidt, L. D. Mthembu, P. Reddy, N. Deenadayalu, M. Kaltschmitt, and I. Smirnova, "Levulinic acid production integrated into a sugarcane bagasse based biorefinery using thermal-enzymatic pretreatment," *Ind. Crops Prod.*, vol. 99, pp.

- 172–178, 2017.
- [119] B. Frankó, M. Galbe, and O. Wallberg, “Bioethanol production from forestry residues: A comparative techno-economic analysis,” *Appl. Energy*, vol. 184, pp. 727–736, 2016.
- [120] J. Sadhukhan, K. S. Ng, and E. Martinez-hernandez, “Novel integrated mechanical biological chemical treatment (MBCT) systems for the production of levulinic acid from fraction of municipal solid waste: A comprehensive techno-economic analysis,” *Bioresour. Technol.*, vol. 215, pp. 131–143, 2016.
- [121] T. L. De Albuquerque, I. J. da Silva, G. R. de Macedo, and M. V. P. Rocha, “Biotechnological production of xylitol from lignocellulosic wastes: A review,” *Process Biochem.*, vol. 49, no. 11, pp. 1779–1789, 2014.
- [122] G. Machado, S. Leon, F. Santos, R. Lourega, J. Dullius, M. Mollmann, P. Eichler, “Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass,” *Nat. Resour.*, no. 7, pp. 115–129, 2016.
- [123] M. Saska and E. Ozer, “Aqueous extraction of sugarcane bagasse hemicellulose and production of Xylose syrup,” *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 45, no. 6, pp. 517–523, 1995.
- [124] D. Datta, M. E. Marti, D. Pal, and S. Kumar, “Equilibrium Study on the Extraction of Levulinic Acid from Aqueous Solution with Aliquat 336 Dissolved in Different Diluents: Solvent’s Polarity Effect and Column Design,” *J. Chem. Eng. Data Extr.*, vol. 62, pp. 3–10, 2016.
- [125] M. Pérez-Fortes, J. C. Schöneberger, A. Boulamanti, G. Harrison, and E. Tzimas, “Formic acid synthesis using CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental evaluation and market potential,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 37, pp. 16444–16462, 2016.
- [126] T. Flannelly, M. Lopes, L. Kupiainen, S. Dooley, and J. J. Leahy, “Non-stoichiometric formation of formic and levulinic acids from the hydrolysis of biomass derived hexose carbohydrates,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 7, pp. 5797–5804, 2016.
- [127] E. De Jong, A. Higson, P. Walsh, and M. Wellisch, “Biobased Chemicals-Value Added Products from Biorefineries,” 2011.

- [128] B. K. Ahring, J. J. Traverso, N. Murali, and K. Srinivas, "Continuous fermentation of clarified corn stover hydrolysate for the production of lactic acid at high yield and productivity," *Biochem. Eng. J.*, vol. 109, pp. 162–169, 2016.
- [129] H. Oh, Y. J. Wee, J. S. Yun, H. H. Seung, S. Jung, and H. W. Ryu, "Lactic acid production from agricultural resources as cheap raw materials," *Bioresour. Technol.*, vol. 96, no. 13, pp. 1492–1498, 2005.
- [130] C. Abbati, C. J. Houtman, R. Phillips, E. Bilek, O. Rojas, L. Pal, M. Peresin, H. Jameel, R. Gonzalez, "Conversion Economics of Forest Biomaterials: Risk and Financial Analysis of CNC Manufacturing," *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 11, pp. 682–700, 2017.
- [131] N. Ehman, Q. Tarres, M. Aguilar, M. Vallejos, F. Felissia, M. Area, P. Mutjé, "From pine sawdust to cellulose nanofibers," *Cellul. Chem. Technol.*, vol. 50, pp. 361–367, 2016.
- [132] S. Backa, M. Andresen, and T. Rojahn, "Biorefineries using wood for production of specialty cellulose fibers, lignosulfonates, vanillin, bioethanol and biogas—the Borregaard Sarpsborg example," in *Biomass as Energy Source Resources, Systems and Applications*, E. Dahlquist, Ed. CRC Press, 2013, pp. 141–150.
- [133] M. O. S. Dias, T. J. Junqueira, O. Cavalett, M. Cunha, C. Jesus, P. Mantelatto, C. Rossell, R. Maciel Filho, A. Bonomi, "Cogeneration in integrated first and second generation ethanol from sugarcane," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 91, no. 8, pp. 1411–1417, 2013.
- [134] M. O. S. Dias, T. J. Junqueira, O. Cavalett, L. Pavanello, M. Cunha, C. Jesus, R. Maciel Filho, A. Bonomi "Biorefineries for the production of first and second generation ethanol and electricity from sugarcane," *Appl. Energy*, vol. 109, pp. 72–78, 2013.
- [135] M. L. Soares and E. R. Gouveia, "Influence of the alkaline delignification on the simultaneous saccharification and fermentation (SSF) of sugar cane bagasse," *Bioresour. Technol.*, vol. 147, pp. 645–648, 2013.
- [136] J. Dos Santos, M. E. Vallejos, M. C. Area, and F. E. Felissia, "Obtención de vainillina a partir de ligninas obtenidas en el pretratamiento de residuos forestoindustriales para la producción de bioetanol," in *Jornadas Científico Tecnológicas de la Universidad Nacional de Misiones*, 2013, p. 2013.

- [137] J. Dos Santos, M. E. Vallejos, M. C. Area, and F. E. Felissia, “Vainillina a partir de licor negro Kraft industrial de pino en un reactor con recirculación,” in *CIADICYP*, 2014.
- [138] M. E. Vallejos, M. Chade, E. Mereles, D. Bengoechea, J. Brizuela, F. Felissia, M. C. Area, “Strategies of detoxification and fermentation for biotechnological production of xylitol from sugarcane bagasse,” *Ind. Crop. Prod.*, vol. 91, pp. 161–169, 2016.
- [139] J. Kruyeniski, “Influencia del Pretratamiento de Residuos Forestoindustriales sobre la Producción de Bioetanol. Tesis doctoral,” Universidad Nacional de Misiones, 2018.
- [140] J. E. Dominguez, M. E. Vallejos, and F. E. Felissia, “Obtención de ácidos carboxílicos a partir de aserrín de pino,” in *IX Jornadas Científico-Tecnológicas de Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales - UNaM*, 2015.
- [141] Q. Tarres, N. V. Ehman, E. Vallejos, M. C. Area, M. Delgado-aguilar, and P. Mutje, “Lignocellulosic nanofibers from triticale straw: The influence of hemicelluloses and lignin in their production and properties,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 163, pp. 20–27, 2017.
- [142] R. De Freitas Branco, J. C. Dos Santos, and S. S. Da Silva, “A novel use for sugarcane bagasse hemicellulosic fraction: Xylitol enzymatic production,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 7, pp. 3241–3246, 2011.
- [143] M. Bruins and J. Sanders, “Perspective: Small-scale processing of biomass for biorefinery,” *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 6, no. 3, pp. 135–145, 2011.
- [144] R. B. Stoffel, P. Vinholi, F. E. Felissia, L. Pereira, L. M. Gassa, and M. C. Area, “Hemicellulose extraction from slash pine sawdust by steam explosion with sulfuric acid,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 107, pp. 93–101, 2017.
- [145] R. B. Stoffel, “Fraccionamiento de aserrín de pino destinado a una biorrefinería forestal. Doctoral dissertation,” Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ingeniería. <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/52523>, 2016.
- [146] M. E. Vallejos, J. Kruyeniski, and M. C. Area, “Second-generation bioethanol from industrial wood waste of South American species,” *Biofuel Res. J.*, vol. 15, pp. 654–667, 2017.

- [147] A. Uasuf and G. Becker, “Wood pellets production costs and energy consumption under different framework conditions in Northeast Argentina,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 3, pp. 1357–1366, 2011.
- [148] B. Girisuta, *Levulinic Acid from Lignocellulosic Biomass*. 2007.
- [149] F. D. Pileidis and M. M. Titirici, “Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass,” *ChemSusChem*, vol. 9, pp. 562–582, 2016.
- [150] A. Mittal, S. K. Black, T. B. Vinzant, M. O. Brien, M. P. Tucker, and D. K. Johnson, “Production of Furfural from Process-Relevant Biomass-Derived Pentoses in a Biphasic Reaction System,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, p. 5694–5701, 2017.
- [151] J. Dos Santos, M. E. Vallejos, and F. E. Felissia, “Oxidación de lignina kraft de pino para la obtención de vainillina utilizando un reactor con recirculación,” in *IX Jornadas Científico-Tecnológicas de Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales - UNaM*, 2015.
- [152] M. E. Vallejos, M. D. Zambon, M. C. Area, and A. A. da Silva Curvelo, “Low liquid–solid ratio (LSR) hot water pretreatment of sugarcane bagasse,” *Green Chem.*, vol. 14, no. 7, p. 1982, 2012.
- [153] M. Thokozani, *Batch Chemical Process Integration*. Springer, 2010.
- [154] X. Zhao and D. Liu, “Fractionating pretreatment of sugarcane bagasse by aqueous formic acid with direct recycle of spent liquor to increase cellulose digestibility—the Formiline process,” *Bioresour. Technol.*, vol. 117, pp. 25–32, 2012.
- [155] J. Xu, B. Liu, H. Hou, and J. Hu, “Pretreatment of eucalyptus with recycled ionic liquids for low-cost biorefinery,” *Bioresour. Technol.*, vol. 234, pp. 406–414, 2017.
- [156] M. E. Vallejos, F. E. Felissia, J. Kruyeniski, and M. C. Area, “Kinetic study of the extraction of hemicellulosic carbohydrates from sugarcane bagasse by hot water treatment,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 67, pp. 1–6, 2015.
- [157] M. Vallejos, D. I. Bengoechea, F. E. Felissia, and C. Area, “Detoxificación del licor residual del tratamiento con agua.,” *Proceedings of the VIII CIADICYP*, 2014.
- [158] J. M. Botero, “Design and Evaluation of Sustainable Biorefineries from Feedstocks

- in Tropical Regions. Master dissertation,” Universidad Nacional de Colombia, 2012.
- [159] A. Dimian, *Integrated design and simulation of chemical processes*, 1ed ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science B.V., 2003.
- [160] M. Peters, K. Timmerhaus, and R. West, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 5th ed. New York, USA: McGRAW-HILL, Inc, 2003.
- [161] J. Douglas, *Conceptual Design of Chemical Processes*, 1st editio. Singapore: McGRAW-HILL, Inc, 1988.
- [162] J. Moncada, V. Aristizábal, and C. A. Cardona, “Design strategies for sustainable biorefineries,” *Biochem. Eng. J.*, vol. 116, pp. 122–134, 2016.
- [163] B. Bao, D. K. S. Ng, D. H. S. Tay, A. Jiménez-Gutiérrez, and M. M. El-Halwagi, “A shortcut method for the preliminary synthesis of process-technology pathways: An optimization approach and application for the conceptual design of integrated biorefineries,” *Comput. Chem. Eng.*, vol. 35, no. 8, pp. 1374–1383, Aug. 2011.
- [164] H. D. Alvarez Zapata, *Balances de masa y energía. Formulación, solución y usos en Procesos Industriales. Corregida y aumentada*. Medellín, Colombia: ArtBox Medellín, 2013.
- [165] C. J. Geankoplis, *Procesos de transporte y operaciones unitarias*, 3^a Edicion. Mexico: Prentice-Hall International, 1998.
- [166] I. Kemp, *Pinch Analysis and Process Integration: A User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy*, 2nd ed. Butterworth-Heinemann: Elsevier Ltd, 2007.
- [167] W. D. Seider, J. D. Seader, and D. R. Lewin, *Product and Process Design Principles-Synthesis, Analysis, and Evaluation*, 2nd ed. Wiley, 2003.
- [168] L. Blank and A. Tarquin, *Ingeniería Económica*, Cuarta edi. Bogotá, Colombia: McGRAW-HILL, Inc, 2000.
- [169] N. M. Clauser, S. Gutiérrez, M. C. Area, F. E. Felissia, and M. E. Vallejos, “Alternatives of Small-Scale Biorefineries for the Integrated Production of Xylitol from Sugarcane Bagasse,” *J. Renew. Mater.*, vol. 6, no. 2, pp. 139–151, 2018.
- [170] R. Brown, “Forest Products Industry Technology Roadmap,” 2010.

- [171] C. Izurieta, “Estrategia forestal de la provincia de Misiones. Instrumentos para el diseño de políticas,” 2000.
- [172] L. G. Covinich, “Reducción de la carga orgánica recalcitrante presente en efluentes del procesamiento químico de la biomasa forestal. Tesis Doctoral,” Universidad Nacional de Mar del Plata, 2017.
- [173] L. G. Covinich, D. I. Bengoechea, R. J. Fenoglio, and M. C. Area, “Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment in the Pulp and Paper Industry : A Review,” *Am. J. Environ. Eng.*, vol. 4, no. 3, pp. 56–70, 2014.
- [174] J. Reunanen, P. Oinas, and T. Nissinen, “Process for recovery of formic acid. US Patent 8530695,” 2013.
- [175] H. M. R. Özüdoğru, “Techno-economic Analysis of Xylitol, Citric Acid and Glutamic Acid Biorefinery Scenarios Utilizing Sugarcane Lignocellulose. Master dissertation,” Stellenbosch University, 2018.
- [176] D. W. Rackemann, “Production of Levulinic Acid and Other Chemicals From Sugarcane Fibre. Doctoral dissertation,” Queensland University of Technology, 2014.
- [177] A. Aden, M. Ruth, K. Ibsen, J. Jechura, K. Neeves, J. Sheehan, B. Wallace, L. Montague, A. Slayton, J. Lukas, “Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis for Corn Stover Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehyd,” Washington, DC, 2002.
- [178] J. Sadhukhan, K. S. Ng, and E. Martinez, *Biorefineries and Chemical Processes*. 2014.
- [179] N. M. Clauser, S. Gutiérrez, M. C. Area, F. E. Felissia, and M. E. Vallejos, “Small-sized biorefineries as strategy to add value to sugarcane bagasse,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 107, pp. 137–146, 2016.
- [180] C. A. De Assis, R. Gonzalez, S. Kelley, H. Jameel, F. Biomaterials, and N. Carolina, “Risk management consideration in the bioeconomy,” pp. 1–18, 2017.
- [181] J. Moncada, I. Vural, W. J. J. Huijgen, J. Wilco, and A. Ramírez, “Techno-economic and ex-ante environmental assessment of C6 sugars production from

- spruce and corn . Comparison of organosolv and wet milling technologies,” *J. Clean. Prod.*, vol. 170, pp. 610–624, 2018.
- [182] D. T. Win, “Furfural – Gold from Garbage,” *Assumpt. Univ. AU J. B.*, vol. 8, no. 4, pp. 185–190, 2005.
- [183] J. A. Dávila, V. Hernández, E. Castro, and C. A. Cardona, “Economic and environmental assessment of syrup production. Colombian case,” *Bioresour. Technol.*, vol. 161, pp. 84–90, 2014.
- [184] Alibaba, “International Prices,,” 2017. [Online]. Available: <http://www.alibaba.com>. [Accessed: 03-Apr-2017].
- [185] F. Lichtenthaler, “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry - Carbohydrates,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, 2007, pp. 3970–4012.
- [186] G. Sindhvani, I. Uk, and V. Aeri, “Microbial transformation of eugenol to vanillin,” *J. Microbiol. Biotechnol. Res.*, vol. 2, no. 2, pp. 313–318, 2012.
- [187] J. F. Saeman, “Hydrolysis of Cellulose and Decomposition of Sugars in Dilute Acid at High Temperature,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 37, no. 9, pp. 43–52, 1945.
- [188] A. Rodríguez-Chong, J. A. Ramírez, G. Garrote, and M. Vázquez, “Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: A kinetic assessment,” *J. Food Eng.*, vol. 61, no. 2, pp. 143–152, 2004.
- [189] O. Levenspiel, *Ingeniería de las reacciones químicas*, Tercera ed. Wiley, 2004.
- [190] R. Sanjuán, J. Anzaldo, J. Vargas, J. Turrado, and R. Patt, “Morphological and Chemical Composition of Pith and Fibers from Mexican Sugarcane Bagasse,” *Holz als Roh- und Werkst.*, vol. 59, no. 6, pp. 447–450, 2001.
- [191] E. A. Martínez, J. B. de Almeida e Silva, M. Giuliatti, and A. I. N. Solenzal, “Downstream process for xylitol produced from fermented hydrolysate,” *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 40, no. 5, pp. 1193–1198, 2007.
- [192] L. Montastruc, O. Ajao, M. Marinova, C. B. Do Carmo, and S. Domenech, “Hemicellulose biorefinery for furfural production: Energy requirement analysis and minimization,” *J-for*, vol. 1, no. 3, pp. 48–53, 2011.
- [193] H. Hoydonckx, M. Van Rhijn, W. Van Rhijn, D. De Vos, and P. Jacobs, “Furfural

- and Derivates,” in *Ullmann 's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH, 2007, pp. 10680–10708.
- [194] S. Kumar, P. Dheeran, S. P. Singh, I. M. Mishra, and D. K. Adhikari, “Kinetic studies of two-stage sulphuric acid hydrolysis of sugarcane bagasse,” *Renew. Energy*, vol. 83, pp. 850–858, 2015.
- [195] Y. Ping, H. Z. Ling, G. Song, and J. P. Ge, “Xylitol production from non-detoxified corncob hemicellulose acid hydrolysate by *Candida tropicalis*,” *Biochem. Eng. J.*, vol. 75, pp. 86–91, 2013.
- [196] S.-G. Kwon, S.-W. Park, and D.-K. Oh, “Increase of xylitol productivity by cell-recycle fermentation of *Candida tropicalis* using submerged membrane bioreactor.” *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 101, no. 1, pp. 13–18, 2006.
- [197] S. Misra, P. Gupta, S. Raghuwanshi, K. Dutt, and R. K. Saxena, “Comparative study on different strategies involved for xylitol purification from culture media fermented by *Candida tropicalis*,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 78, no. 3, pp. 266–273, 2011.
- [198] F. C. Sampaio, F. M. L. Passos, F. J. V. Passos, D. De Faveri, P. Perego, and A. Converti, “Xylitol crystallization from culture media fermented by yeasts,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 45, no. 12, pp. 1041–1046, 2006.
- [199] P. V. Gurgel, I. M. Mancilha, R. P. Pecanha, and J. F. M. Siqueira, “Xylitol recovery from fermented sugarcane bagasse hydrolyzate,” *Bioresour. Technol.*, vol. 52, no. 3, pp. 219–223, 1995.
- [200] L. Taupier and S. Bugallo, *Manual de los derivados de la caña de azucar*, Tercera Ed. Habana, Cuba: Imprenta MINAZ, 2000.
- [201] J. Li and S. Pang, “Modelling of Energy Demand in an MDF Plant,” in *Proceedings of the CHEMECA: Knowledge and Innovation Conference*, 2006.
- [202] ATCP Chile, “La Industria de los Tableros de Madera en Chile,” *Rev. Celul. y Pap.*, pp. 23–28, 2008.
- [203] Y. Lei, S. Liu, J. Li, and R. Sun, “Effect of hot-water extraction on alkaline pulping of bagasse,” *Biotechnol. Adv.*, vol. 28, no. 5, pp. 609–612, 2010.
- [204] H. Silla, *Chemical Process Engineering: Design and Economics*. New York,

- United State of America: Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [205] C. A. Cardona, J. A. Quintero, and I. C. Paz, “Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 13, pp. 4754–4766, 2010.
- [206] T. L. Junqueira, M. O. S. Dias, O. Cavalett, C. F. Jesus, M. Cunha, C. E. Rossell, R. Maciel Filho, A. Bonomi, “Economic and environmental assessment of integrated 1st and 2nd generation sugarcane bioethanol production evaluating different 2nd generation process alternatives,” in *22nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, First Edit., vol. 3, no. 3, London: Elsevier, 2012, pp. 177–181.
- [207] UNIDO POST, “The Economic and Financial Analysis Study for the Jute/ Kenaf Pulp Manufacturing,” 2004.
- [208] M. Peksa-Blanchard, P. Dolzan, A. Grassi, J. Heinimo, M. Junginger, T. Ranta, A. Walter, “Global wood pellets markets and industry: policy drivers, market status and raw material potential,” 2007.
- [209] J. G. Brizuela, “Pellets para combustión a partir de residuos foresto-industriales. Degree thesis,” Universidad Nacional de Misiones, 2015.
- [210] F. Shafizadeh, K. Sarkanen, and D. Tillman, *Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins*. New York, United State of America: Academic Press, 1976.
- [211] A. Sultana, A. Kumar, and D. Harfield, “Development of agri-pellet production cost and optimum size,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 14, pp. 5609–5621, 2010.
- [212] V. Pham, “Process Synthesis and Optimization of Biorefinery Configurations. Doctoral dissertation,” Texas A&M University, 2011.
- [213] J. R. Couper, R. W. Penney, J. R. Fair, and S. M. Walas, *Chemical Process Equipment*, 2nd editio. United Kingdom: Elsevier, 2004.
- [214] H. S. Hörhammer, T. H. Treasure, R. W. Gonzalez, and A. R. P. Van Heiningen, “Larch Biorefinery : Technical and Economic Evaluation,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, pp. 1206–1213, 2014.

- [215] INTA, “Planilla de Precios Forestales,” 2013. [Online]. Available: <http://inta.gob.ar/>. [Accessed: 01-Feb-2016].
- [216] CELO, “Tarifas de Agua Potable,” 2016. [Online]. Available: <http://www.celocooperativa.com.ar/>. [Accessed: 12-Jan-2016].
- [217] EMSA, “Cuadro tarifario de Energía Eléctrica,” 2016. [Online]. Available: http://www.emsadigital.com.ar. [Accessed: 20-Feb-2016].
- [218] A. Kelloway and P. Daoutidis, “Process Synthesis of Biorefineries: Optimization of Biomass Conversion to Fuels and Chemicals,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 13, pp. 5261–5273, 2013.
- [219] L. P. Ramos, “The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials,” *Quim. Nova*, vol. 26, no. 6, pp. 863–871, 2003.
- [220] TAPPI, “Kraft pulping short course,” in *TAPPI Course notes*, 1997, p. 466.
- [221] B. Girisuta, L. P. B. M. Janssen, and H. J. Heeres, “A Kinetic Study on the Conversion of Glucose to Levulinic Acid,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 84, pp. 339–349, 2006.
- [222] B. Girisuta, B. Danon, R. Manurung, L. P. B. M. Janssen, and H. J. Heeres, “Experimental and kinetic modelling studies on the acid-catalysed hydrolysis of the water hyacinth plant to levulinic acid,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 17, pp. 8367–8375, 2008.
- [223] D. J. Hayes, J. Ross, M. H. B. Hayes, and S. Fitzpatrick, “The Biofine process: production of levulinic acid, furfural and formic acid from lignocellulosic feedstocks,” in *Biorefineries-Industrial Processes and Products*, vol. 1, B. Kamm, P. R. Gruber, and M. Kamm, Eds. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2006, pp. 139–172.
- [224] L. C. Nhien, N. V. D. Long, and M. Lee, “Design and optimization of the levulinic acid recovery process from lignocellulosic biomass,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 107, pp. 126–136, 2016.
- [225] C. Vila, V. Santos, and J. C. Parajó, “Recovery of lignin and furfural from acetic acid-water-HCl pulping liquors,” *Bioresour. Technol.*, vol. 90, no. 3, pp. 339–344, 2003.

- [226] N. Serret-Guasch, G. Giralt-Ortega, and M. Quintero-Ríos, “Caracterización de aserrín de diferentes maderas,” *Tecnol. Química*, vol. 36, no. 3, pp. 395–405, 2016.
- [227] Intratec Solutions, “Steam Price History & Forecast,” 2016. .
- [228] Z. Chaula, M. Said, G. John, S. Manyele, and C. Mhilu, “Modelling the Suitability of Pine Sawdust for Energy Production via Biomass Steam Explosion,” *Smart Grid Renew. Energy*, vol. 5, pp. 1–7, 2014.
- [229] S. Miller and R. Hester, “Concentrated Acid Conversion of Pine Sawdust to Sugars . Part II: High-Temperature Batch Reactor Kinetics of Pretreated Pine Sawdust,” *Chem. Eng. Commun.*, vol. 194, no. 1, pp. 103–116, 2007.
- [230] T. Tsoutsos and D. Bethanis, “Optimization of the dilute acid hydrolyzator for cellulose-to-bioethanol saccharification,” *Energies*, vol. 4, no. 10, pp. 1601–1623, 2011.
- [231] Matches, “Matches’ engeneering to chemical energy manufacturing metallurgical industries,” 2014. [Online]. Available: <http://www.matche.com>. [Accessed: 10-Oct-2018].
- [232] “Mercado libre, 2017. International Prices.” 2017. [Online]. Available: <http://www.mercadolibre.com>. [Accessed: 12-Nov-2017].
- [233] J. Sadhukhan, K. S. Ng, and E. Martinez, *Biorefineries and Chemical Processes: Design, Integration and Sustainability Analysis*, 1st editio. Chichester, United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd., 2014.
- [234] Engineering Chemical Plant Cost Index (CEPCI), “The Chemical Engineering Plant Cost Index,” 2018. [Online]. Available: <https://www.chemengonline.com/pci-home>. [Accessed: 10-Oct-2018].
- [235] M. Peters and K. Timmerhaus, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers.*, 4th editio. McGRAW-HILL, Inc, 1991.
- [236] V. Pham, M. Holtzapple, and M. M. El-halwagi, “Technoeconomic Analysis of a Lignocellulose-to- Hydrocarbons Process Using a Carboxylate Platform,” in *Integrated Biorefineries, design, analysis and optimization*, 1st editio., P. R. Stuart and M. M. El-Halwagi, Eds. United State of America: CRC Press, 2012, p. 874.
- [237] T. H. Treasure, H. Jameel, R. B. Phillips, H. Chang, Y. Jin, and B. W. Koo,

- “Technoeconomic Analysis of Cellulosic Ethanol Production from Hardwoods in a Repurposed Kraft Mill,” in *Integrated Biorefineries, design, analysis and optimization*, 1st editio., P. R. Stuart and M. M. El-Halwagi, Eds. United State of America: CRC Press, 2012, p. 874.
- [238] G. Towler and R. Sinnott, “Economic Evaluation of Projects: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design,” in *Chemical Engineering Design*, 2nd editio., Butterworth-Heinemann: Elsevier Ltd, 2012, p. 1320.
- [239] T. Nussbaumer and M. Oser, “Evaluation of Biomass Combustion based Energy Systems by Cumulative Energy Demand and Energy Yield Coefficient,” Zurich, Switzerland, 2004.
- [240] T. a. Weber, “On the (non-)equivalence of IRR and NPV,” *J. Math. Econ.*, vol. 52, pp. 25–39, 2014.
- [241] A. Sultana and A. Kumar, “Ranking of biomass pellets by integration of economic, environmental and technical factors,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 39, pp. 344–355, 2012.
- [242] S. S. da Silva and A. K. Chandel, *D-Xylitol*. Berlin: Springer, 2012.
- [243] Argus, “Argus Biomass Markets,” 2018.
- [244] H. B. Aditiya, T. M. I. Mahlia, W. T. Chong, H. Nur, and A. H. Sebayang, “Second generation bioethanol production: A critical review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 66, pp. 631–653, 2016.
- [245] T. R. Brown and R. C. Brown, “A review of cellulosic biofuel commercial-scale projects in the United States,” *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 6, no. 3, pp. 246–256, 2012.
- [246] R. Morales-Rodriguez, E. S. Perez-Cisneros, J. A. de Los Reyes-Heredia, and D. Rodriguez-Gomez, “Evaluation of biorefinery configurations through a dynamic model-based platform: Integrated operation for bioethanol and xylitol co-production from lignocellulose,” *Renew. Energy*, vol. 89, pp. 135–143, 2016.
- [247] J. A. Quintero, J. Moncada, and C. A. Cardona, “Techno-economic analysis of bioethanol production from lignocellulosic residues in Colombia: A process simulation approach,” *Bioresour. Technol.*, vol. 139, pp. 300–307, 2013.

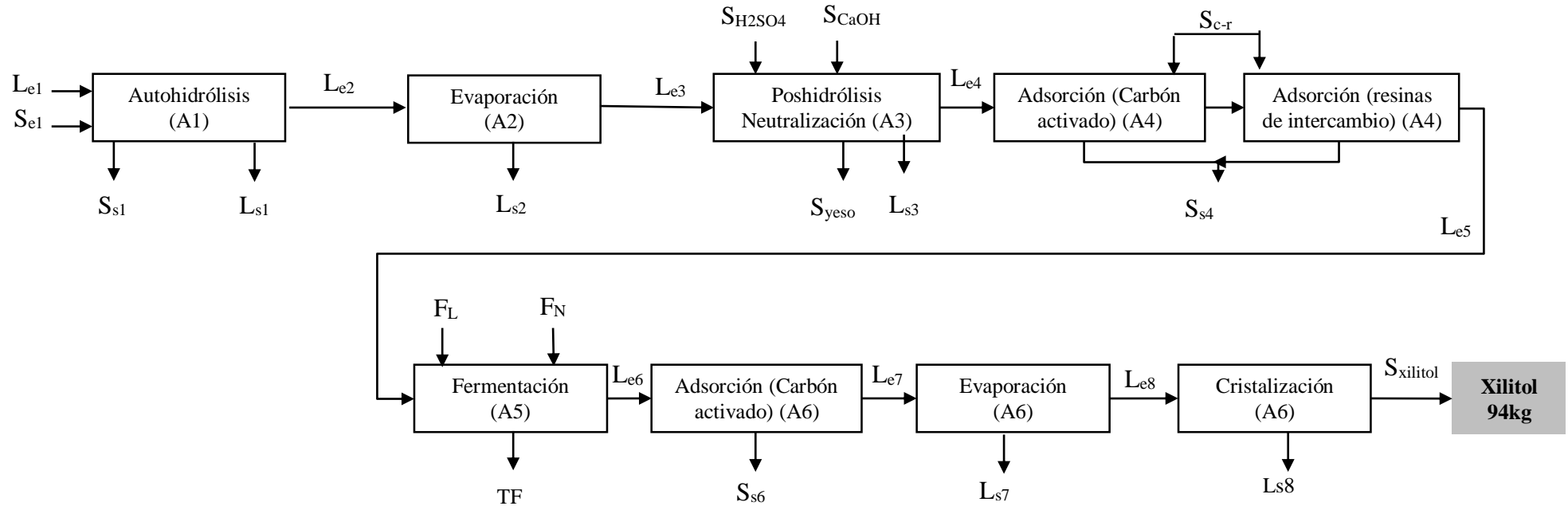
- [248] S. Macrelli, J. Mogensen, and G. Zacchi, “Techno-economic evaluation of 2nd generation bioethanol production from sugar cane bagasse and leaves integrated with the sugar-based ethanol process,” *Biotechnol. Biofuels*, vol. 5, no. 1, p. 22, 2012.
- [249] Matches, “Matches’ engineering to chemical energy manufacturing metallurgical industries,” 2017. [Online]. Available: <http://www.matche.com>. [Accessed: 10-Aug-2017].
- [250] S. I. Mussatto and I. C. Roberto, “Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes: a review,” *Bioresour. Technol.*, vol. 93, pp. 1–10, 2004.
- [251] A. Converti, P. Perego, and J. E. Dominguez, “Xylitol Production from Hardwood Hemicellulose Hydrolysates by *Pachysolen tannophilus*, *Debaryomyces hansenii*, and *Candida guilliermondii*,” *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 82, pp. 141–151, 1999.
- [252] D. Thrän, Thrän, D. Peetz, K. Schaubach, L. Benedetti, L. Bruce, L. Craggs, R. Diaz-chavez, B. Hektor, R. Hess, M. Wild, *Global Wood Pellet Industry and Trade Study 2017*, no. June. 2017.
- [253] DVA Holland-Merten GmbH, “Drum dryers, coolers/ Vacuum drum dryer,” 2018. [Online]. Available: <http://www.dva-gmbh.de/en/products/drum-dryers-coolers-vacuum-drum-dryer/>. [Accessed: 01-Oct-2018].
- [254] A. Mukherjee, M. J. Dumont, and V. Raghavan, “Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 72, pp. 143–183, 2015.
- [255] Z. Toyserkani, L. Kumar, S. Sokhansanj, J. Saddler, X. Bi, C. J. Lim, C. Jim A. Lau, S. Melin, “SO₂-catalyzed steam pretreatment enhances the strength and stability of softwood pellets,” *Bioresour. Technol.*, vol. 130, pp. 59–68, 2013.
- [256] J. Mckechnie, B. Saville, and H. L. Maclean, “Steam-treated wood pellets: Environmental and financial implications relative to fossil fuels and conventional pellets for electricity generation,” *Appl. Energy*, vol. 180, pp. 637–649, 2016.
- [257] D. A. Agar, “A comparative economic analysis of torrefied pellet production based on state-of-the-art pellets,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 97, pp. 155–161,

- 2017.
- [258] Made-in-china.com, “D-Xylose Syrup (Feed additive),” 2018. [Online]. Available: <https://www.made-in-china.com>. [Accessed: 20-Mar-2016].
- [259] W. Huang, “Analysis of biofuels production from sugar based on three criteria: Thermodynamics, bioenergetics, and product separation,” vol. 4, pp. 784–792, 2011.
- [260] B. Girisuta, L. P. B. M. Janssen, and H. J. Heeres, “A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethylfurfural into levulinic acid,” *Green Chem.*, vol. 8, no. 8, p. 701, 2006.
- [261] M. Omlin and P. Reichert, “A comparison of techniques for the estimation of model prediction uncertainty,” *Ecol. Modell.*, vol. 115, pp. 45–59, 1999.
- [262] T. Edgar, D. Himmelblau, and L. Lasdon, *Optimization of chemical processes*, 2nd editio. New York, United State of America: McGRAW-HILL, Inc, 2001.
- [263] Spirax Sarco Limited, “Energy Consumption of Tanks and Vats,” *Steam Engineering Principles and Heat Transfer*. [Online]. Available: <http://www.spiraxsarco.com>. [Accessed: 10-Oct-2016].
- [264] F. Zimbardi, E. Ricci, and G. Braccio, “Technoeconomic Study on Steam Explosion Application in Biomass Processing,” *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 98, pp. 89–99, 2002.
- [265] Sugartech, “The Sugar Engineers,” 2018. [Online]. Available: <http://www.sugartech.co.za>. [Accessed: 09-Sep-2018].

7. ANEXOS

Anexo A1 – Producción de Xilitol, Jarabe de Xilosa y Furfural

A1.1 - Producción de Xilitol



A 1		A 2		A 3		A 4		A 5		A 6		A 7		A 8	
Se1	1000	Le2	6368	Le3	1779	Le4	1634	Le5	1596	Le6	1487	Le7	1482	Le8	342
Le1	7000	Ls2	4589	SH2SO4	53	Sc-r	111	FL	8	Ss6	5	Ls7	1140	Ls8	248
Ss1	816			SCa(OH)2	40	Ss4	149	FN	15					Sxilitol	94
Ls1	816			Syeso	94			TF	132						
				Ls3	145										
Consumo energético (kWh)															
1541		1504		125		11		123		6		373		245	

Tabla A1.1.1. Autohidrólisis

Variables	Valor	Unidad	Descripción
S_{e1}	-	kg	Bagazo seco que ingresa.
L_{e1}	-	kg	Agua que ingresa.
X_s	183	kg	Xilanos solubilizados.
S_{s1}^a	-	kg	Bagazo pretratado residual.
L_{s1}	-	kg	Contenido de agua en la corriente S_{s1} .
L_{e2}	-	kg	Licor que ingresa a la evaporación.
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
RLS	7		Relación adoptada líquido-sólido en la autohidrólisis.
H_{bi}	100	%	100% de humedad en el bagazo pretratado.
Y_p^b	81,6	%	Rendimiento del proceso.
X_i	23,8	%	Xilanos iniciales en el bagazo [156].
Y_{xil}^b	77%	%	Solubilización de xilanos, respecto al total de xilanos en el bagazo seco.

^a El bagazo húmedo ($S_{s1} + L_{s1}$) es eliminado del proceso mediante filtración. ^b Ver resultado del modelo cinético (anexo A4).

Donde:

$$L_{e1} = S_{e1} * RLS$$

$$X_s = S_{e1} * X_i * Y_{xil}$$

$$S_{s1} = S_{e1} * Y_p$$

$$L_{s1} = S_{s1} * H_{bi}$$

$$L_{e1} = L_{s1} + L_{e2} - X_s$$

$$S_{e1} = S_{s1} + X_s$$

$$L_{e2} = S_{e1} + L_{e1} - S_{s1} - L_{s1}$$

Tabla A1.1.2. Evaporación

Variables	Valor	Unidad	Descripción
L_{e2}	-	kg	Licor que ingresa a la evaporación.
X_s	183	kg	Xilanos en el licor.
L_{s2}	-	kg	Volumen a evaporar.
L_{e3}	-	kg	Licor que continúa al proceso de poshidrólisis
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
$C_{[xilanos]}^a$	10%		Concentración a la salida del evaporador (p/p). [79]

^a Se debe alcanzar una concentración de aproximadamente 100gr/L de xilanos para obtener luego de la poshidrólisis una concentración de 110 gr/L.

Donde:

$$L_{e2} = L_{s3} + L_{s2}$$

$$L_{s2} = L_{e2} - X_s / C_{[xilanos]}$$

Tabla A1.1.3. Poshidrólisis

Variables	Valor	Unidad	Descripción
L_{e3}	-	kg	Licor que ingresa.
$S_{H_2SO_4}$	-	kg	3% p/v de ácido sulfúrico.
$S_{Ca(OH)_2}$	-	kg	Ca(OH) ₂ para neutralizar el ácido.
S_{yeso}	-	kg	Yeso formado por el ácido y el hidróxido.
X_{i-pot}	208	kg	Xilosa potencial.
$X_{i[C]}$	196	kg	Contenido de xilosa en el licor.
L_{s3}	-	kg	Con el filtrado del yeso se elimina agua.
L_{e4}	-	kg	Licor que continúa al proceso de adsorción.
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
f_{x-x}^a	1,14		Factor de conversión (Xilanos a Xilosa).
H_{yeso}	1,36		Por cada kg de yeso filtrado se elimina 1,36 kg de agua. (valor asumido).
Y_{x-x}^b	94	%	Rendimiento de la conversión de xilanos a xilosa [156].
f_{esteq}	0,75		Factor estequiométrico para determinar el hidróxido necesario para neutralizar el ácido.
$C_{H_2SO_4}$	3	%	Para la poshidrólisis se emplea un 3% p/v de ácido [156].

^a Se tiene en cuenta el peso molecular del xilano y la xilosa. ^b Se asume un rendimiento en la poshidrólisis del 94% en la conversión de xilanos a xilosa [156].

Donde:

$$L_{e3} = L_{e4} + L_{s3}$$

$$S_{yeso} = S_{H_2SO_4} + S_{CaOH}$$

*La corriente S_{yeso} se determinó mediante la ecuación: $Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_2O$. 74 kg de $CaSO_4$ y 20 kg de H_2O

$$L_{s3} = S_{yeso} * H_{yeso}$$

$$X_{i-pot} = X_s * f_{x-x}$$

$$X_{i[C]} = X_s * f_{x-x} * Y_{x-x}$$

$$S_{H_2SO_4} = L_{e3} * C_{H_2SO_4}$$

$$S_{CaOH} = S_{H_2SO_4} * f_{esteq}$$

Tabla A1.1.4. Adsorción

Variables	Valor	Unidad	Descripción
L_{e4}	-	kg	Licor que ingresa a la adsorción.
<i>Impurezas en el licor</i>			
F_{deg}	5	kg	Furfural formado.
H_{deg}	5	kg	Huminas formadas.
AF_{deg}	2	kg	Ácido fórmico formado.
S_{c-r}	-	kg	Resinas de intercambio y carbón activado.
L_{s4}	25	kg	Licor eliminado luego de la adsorción. Se asume el doble de impurezas en el licor.
S_{s4}	-	kg	Compuestos removidos totales.
L_{e5}	-	kg	Licor que ingresa al proceso de fermentación.
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
f_d^a	41,6	%	Fracción de furfural que se forma.
H_d^a	41,6	%	Fracción de huminas que se forma.
Af_d^a	16,6	%	Fracción de ácido fórmico que se forma.
C_{c-r}	68	g/L	Se agregan 68 gr/L de resinas de intercambio y carbón activado (34 gr/L de cada una). [157], [191]

^a Valor asumido. Se considera la densidad del licor igual a 1 (kg/L).

Donde:

$$L_{e4} = L_{s4} + L_{e5}$$

$$S_{c-r} = L_{e4} * C_{c-r}$$

$$S_{s4} = L_{s4} + S_{c-r} + (\text{Impurezas en el licor})$$

$$F_{deg} = (X_{i-pot} - X_{i[C]}) * f_d$$

$$H_{deg} = (X_{i-pot} - X_{i[C]}) * H_d$$

$$AF_{deg} = (X_{i-pot} - X_{i[C]}) * Af_d$$

Tabla A1.1.5. Fermentación

Variables	Valor	Unidad	Descripción
L_{e5}	-	kg	Licor que ingresa a fermentación.
F_L	-	kg	Levaduras
F_N	-	kg	Nutrientes
$X_{xilitol[C]}$	137	kg	Xilitol formado en la fermentación.
X_{i-R}	59	kg	Xilosa no fermentada.
S_{s5}^a	78	kg	Material filtrado.
L_{s5}	55	kg	Agua en el material filtrado.
TF	-	kg	Total filtrado luego de la fermentación.
L_{e6}	-	kg	Licor que ingresa al proceso de adsorción.

<i>Parámetros</i>	Valor	Unidad	Descripción
Y_{xil}	70	%	Rendimiento de la fermentación. [195]
$F_{filtrado}$	80	%	Fracción de células y nutrientes filtrados. Valor asumido.
$H_{filtrado}$	70	%	Se asume un contenido de humedad del 70% en el material filtrado. Valor asumido.
C_L	5	g/L	Concentración de levaduras en la fermentación. [195]
C_N	9,5	g/L	Concentración de nutrientes en la fermentación. [195]

^a Contiene toda la xilosa no fermentada, y un 80% de los nutrientes y las células empleadas. Se considera la densidad del licor igual a 1(kg/L).

Donde:

$$L_{e5} = L_{e6} + L_{s5}$$

$$F_L = L_{e5} * C_L$$

$$F_N = L_{e5} * C_N$$

$$X_{xilitol[C]} = X_{i[C]} * Y_{xil}$$

$$X_{i-R} = X_{i[C]} - X_{xilitol[C]}$$

$$S_{s5} = X_{i-R} + (F_L + F_N) * F_{filtrado}$$

$$L_{s5} = S_{s5} * H_{filtrado}$$

$$TF = L_{s5} + S_{s5}$$

$$L_{e6} = L_{e5} + L_{s5} + X_{i-R} + (F_L + F_N) * (1 - F_{filtrado})$$

Tabla A1.1.6. Adsorción

Variables	Valor	Unidad	Descripción
L_{e6}^a	-	kg	Licor que ingresa.
S_c	30	kg	Carbón activado (columnas de lecho fijo).
S_{s6}	-	kg	Material extraído (remanente de la fermentación).
L_{e7}	-	kg	Licor que ingresa al proceso de evaporación.

<i>Parámetros</i>	Valor	Unidad	Descripción
C_C	20	g/L	Concentración de carbón activado[79].

^a Contiene agua, xilitol y 20% de nutrientes y levaduras empleadas en la fermentación. Se considera la densidad del licor igual a 1(kg/L).

Donde:

$$L_{e6} = L_{e7} + S_{s6}$$

$$S_c = L_{e6} * C_C$$

Tabla A1.1.7. Evaporación

Variabes	Valor	Unidad	Descripción
L_{e7}	-	kg	Licor que ingresa al proceso de evaporación.
L_{e8}^a	-	kg	Licor que sigue a la cristalización.
L_{s7}	-	kg	Agua a evaporar.
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
C_{x-c}	0,4	kg/L	Concentración del xilitol para el proceso de cristalización [79].

^a Se debe alcanzar una concentración de 400 gr/L de xilitol.

Donde:

$$L_{e7} = X_{\text{xilitol}[C]} / C_{x-c}$$

$$L_{s7} = L_{e7} - L_{e8}$$

Tabla A1.1.8. Cristalización

Variabes	Valor	Unidad	Descripción
L_{e8}	-	kg	Licor que ingresa al proceso de cristalización.
L_{s8}	-	kg	Agua evaporada en la cristalización.
S_{xilitol}	-	kg	Se asume una pureza del 99%
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
$Y_{\text{crist.}}$	68	%	Rendimiento de la cristalización [197].

Donde:

$$S_{\text{xilitol}} = X_{\text{xilitol}[C]} * Y_{\text{crist}}$$

$$L_{s8} = L_{e8} - S_{\text{xilitol}}$$

Consumo energético en la producción de xilitol

Tabla A1.1.9. Autohidrólisis

	M (kg)	T_i (°C)	T_f (°C)	C_p (kJ/(kg.°C))	Energía en kWh	
					Energía para calentamiento (EC)	Pérdidas (15% de EC)
Bagazo	1000	20	162	2	79	12
Agua	7000	20	162	4	1156	173
Reactor ^a	3500	20	162	1	105	16
Total (kWh)						1541
Vapor (ton)						2,70

^a Masa del reactor considerado.

M : masa que ingresa; T_i : Temperatura inicial; T_f : Temperatura final; C_p : Calor específico. Calor latente de vaporización $C_l = 490$ (kcal/kg).

$$EC(kWh) = (T_f - T_i).M.C_p/3600$$

$$Vapor(ton) = Total(kWh). \frac{860}{C_l}$$

Tabla A1.1.10. Evaporación

	M (kg)	Energía kcal ^b	Energía kWh	Pérdidas (72,5% de EC)
Vapor necesario ^a	1530	749595	872	632
Total (kWh)				1504
Vapor (ton)				2,64

^aSe asume que por cada tonelada de vapor se evaporan tres toneladas de agua [79], [165].

^bSe asume vapor a 8 bar y 170°C; Calor latente de vaporización $C_l = 490$ (kcal/kg).

$$Energía(kcal) = M.C_l$$

$$Energía(kWh) = M.C_l/860$$

$$Vapor(ton) = Total(kWh). \frac{860}{C_l}$$

Tabla A1.1.11. Poshidrólisis

	M (kg)	T_i (°C)	T_f (°C)	C_p (kJ/(kg.°C))	Energía para calentamiento (EC)	Pérdidas (15% de EC)
Licor ^a	1779	88	120	4	66	10
Reactor ^b	2550	20	120	1	42	6
Total (kWh)						125
Vapor (ton)						0,22

^aSe considera que el licor ingresa a una temperatura de 88°C. ^bMasa del reactor considerado.

M : masa que ingresa; T_i : Temperatura inicial; T_f : Temperatura final; C_p : Calor específico; Calor latente de vaporización $C_l = 490$ (kcal/kg).

$$EC(kWh) = (T_f - T_i).M.C_p/3600$$

$$Vapor(ton) = Total(kWh). \frac{860}{C_l}$$

Tabla A1.1.12. Adsorción 1

	<i>M</i> (kg)	<i>Ti</i> (°C)	<i>Tf</i> (°C)	<i>Cp</i> (kJ/(kg.°C))	Energía para calentamiento (EC)	Pérdidas (15% de EC)
Licor ^a	1634	26	30	4	8	1
Reactor ^b	1000	20	30	1	2	0
Total (kWh)						11
Vapor (ton)						0,02

Para asignar un valor energético al proceso de adsorción se considera una energía de calentamiento hasta 30°C (temperatura de adsorción). ^a Se considera que el licor ingresa a una temperatura de 26°C. ^b Masa del reactor considerado.

M: masa que ingresa; *Ti*: Temperatura inicial; *Tf*: Temperatura final; *Cp*: Calor específico; Calor latente de vaporización $C_l = 490$ (kcal/kg).

$$EC(kWh) = (Tf - Ti).M.Cp/3600$$

$$Vapor(ton) = Total(kWh). \frac{860}{C_l}$$

Tabla A1.1.13. Fermentación

	<i>M</i> (kg)	<i>Ti</i> (°C)	<i>Tf</i> (°C)	<i>Cp</i> (kJ/(kg.°C))	Energía para calentamiento (EC)	Pérdidas (100% de EC)
Licor	1596	20	45	4	46	46
Reactor ^a	2900	20	45	1	15	15
Total (kWh)						123
Vapor (ton)						0,22

^aMasa del reactor considerado.

M: masa que ingresa; *Ti*: Temperatura inicial; *Tf*: Temperatura final; *Cp*: Calor específico; Calor latente de vaporización $C_l = 490$ (kcal/kg).

$$EC(kWh) = (Tf - Ti).M.Cp/3600$$

$$Vapor(ton) = Total(kWh). \frac{860}{C_l}$$

Tabla A1.1.14. Adsorción 2

	<i>M</i> (kg)	<i>T_i</i> (°C)	<i>T_f</i> (°C)	<i>C_p</i> (kJ/(kg.°C))	Energía para calentamiento (EC)	Pérdidas (15% de EC)
Licor ^a	1487	28	30	4	3	1
Reactor	1000	20	30	1	2	0
Total (kWh)						6
Vapor (ton)						0,01

Para asignar un valor energético al proceso de adsorción se considera una energía de calentamiento hasta 30°C (temperatura de adsorción). ^a Se considera que el licor ingresa a una temperatura de 28°C. ^b Masa de la columna considerada.

M: masa que ingresa; *T_i*: Temperatura inicial; *T_f*: Temperatura final; *C_p*: Calor específico; Calor latente de vaporización *C_l*= 490 (kcal/kg).

$$EC(kWh) = (T_f - T_i).M.C_p/3600$$

$$Vapor(ton) = Total(kWh). \frac{860}{C_l}$$

Tabla A1.1.15. Evaporación

	<i>M</i> (kg)	Energía kcal ^b	Energía kWh	Pérdidas (72.5% de EC)
Vapor necesario ^a	380	186181	216	157
Total (kWh)				373
Vapor (ton)				0,66

^a Se asume que por cada tonelada de vapor se evaporan tres toneladas de agua [79], [165].

^b Se asume vapor a 8 bar y 170°C; Calor latente de vaporización *C_l*= 490 (kcal/kg).

$$Energía(kcal) = M.C_l$$

$$Energía(kWh) = M.C_l/860$$

$$Vapor(ton) = Total(kWh). \frac{860}{C_l}$$

Tabla A1.1.16. Cristalización

	<i>M</i> (kg)	Energía kcal ^b	Energía kWh	Pérdidas (73% de EC)
Vapor necesario ^a	248	121701	142	103
Total (kWh)				245
Vapor (ton)				0,43

^a Se asume que por cada tonelada de vapor se evapora una tonelada de agua. ^b Se asume vapor a 8 bar y 170°C; Calor latente de vaporización *C_l*= 490 (kcal/kg).

$$Energía(kcal) = M \cdot C_l$$

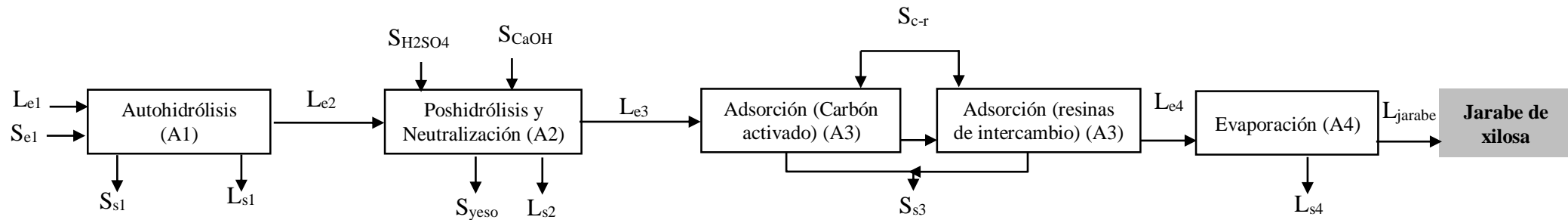
$$Energía(kWh) = M \cdot C_l / 860$$

$$Vapor(ton) = Total(kWh) \cdot \frac{860}{C_l}$$

Tabla A1.1.17. Energía total para procesar una tonelada de bagazo

Vapor total	6,89 Toneladas
Energía (kWh)	3927 kWh

A1.2 - Producción de jarabe de xilosa



A1		A2		A3		A4	
Se1	1000	Le2	6368	Le3	5848	Le4	5811
Le1	7000	SH2SO4	191	Ss3	149	Ljarabe	514
Ss1 ^a	816	SCa(OH)2	144	Sc-r	111	Ls4	5297
Ls1	816	Syeso	335				
		Ls2	520				
Consumo energético (kWh)							
	1541		147		36		1735

Tabla A1.2.1. Autohidrólisis

Variables	Valor	Unidad	Descripción
S_{e1}	-	kg	Bagazo seco que ingresa.
L_{e1}	-	kg	Agua que ingresa.
X_s	183	kg	Xilanos solubilizados.
S_{s1}^a	-	kg	Bagazo pretratado residual.
L_{s1}	-	kg	Contenido de agua en la corriente S_{s1} .
L_{e2}	-	kg	Licor que ingresa a la evaporación.
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
RLS	7		Relación adoptada líquido-sólido en la autohidrólisis.
H_{bi}	100	%	100% de humedad en el bagazo pretratado.
Y_p^b	81,6	%	Rendimiento del proceso.
X_i	23,8	%	Xilanos iniciales en el bagazo [156].
Y_{xil}^b	77%	%	Solubilización de xilanos, respecto al total de xilanos en el bagazo seco.

^a El bagazo húmedo ($S_{s1} + L_{s1}$) es eliminado del proceso mediante filtración. ^b Ver resultado del modelo cinético (anexo A4).

Donde:

$$S_{e1} + L_{e1} = S_{s1} + L_{s1}$$

$$L_{e1} = S_{e1} * RLS$$

$$X_s = S_{e1} * X_i * Y_{xil}$$

$$S_{s1} = S_{e1} * Y_p$$

$$L_{s1} = S_{s1} * H_{bi}$$

$$L_{e1} = L_{s1} + L_{e2} - X_s$$

$$S_{e1} = S_{s1} + X_s$$

$$L_{e2} = S_{e1} + L_{e1} - S_{s1} - L_{s1}$$

Tabla A1.2.2. Poshidrólisis

Variables	Valor	Unidad	Descripción
L_{e2}	-	kg	Licor que ingresa.
$S_{H_2SO_4}$	-	kg	3% p/v de ácido sulfúrico.
$S_{Ca(OH)_2}$	-	kg	$Ca(OH)_2$ para neutralizar el ácido.
S_{yeso}	-	kg	Yeso formado por el ácido y el hidróxido.
L_{s2}	-	kg	Con el filtrado del yeso se elimina agua. Se asume que por cada kg de yeso filtrado se elimina 1,36 kg de agua.
X_{i-pot}	208	kg	Xilosa potencial.
$X_{i[C]}$	196	kg	Contenido de xilosa en el licor.
L_{e3}	-	kg	Licor que ingresa al proceso de adsorción. Se calcula como el licor total en el proceso anterior menos el agua eliminada en la filtración del yeso

Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
f_{x-x}^a	1,14		Factor de conversión (Xilanos a Xilosa).
H_{yeso}	1,36		Por cada kg de yeso filtrado se elimina 1,36 kg de agua (valor asumido).
Y_{x-x}^b	94	%	Rendimiento de la conversión de xilanos a xilosa [156].
f_{esteq}	0,75		Factor estequiométrico para determinar el hidróxido necesario para neutralizar el ácido.
$C_{H_2SO_4}$	3	%	Para la poshidrólisis se emplea un 3% p/v de ácido[156].

^a Se tiene en cuenta el peso molecular del xilano y la xilosa. ^b Se asume un rendimiento en la poshidrólisis del 94% en la conversión de xilanos a xilosa [156].

Donde:

$$L_{e2} = L_{e3} + L_{s2}$$

$$L_{s2} = S_{yeso} * H_{yeso}$$

$$X_{i-pot} = X_s * f_{x-x}$$

$$X_{i[C]} = X_s * f_{x-x} * Y_{x-x}$$

$$S_{H_2SO_4} = L_{e3} * C_{H_2SO_4}$$

$$S_{CaOH} = S_{H_2SO_4} * f_{esteq}$$

$$S_{yeso} = S_{H_2SO_4} + S_{CaOH}$$

*La corriente S_{yeso} se determinó mediante la ecuación: $Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_2O$. 265 kg de $CaSO_4$ y 70 kg de H_2O

Tabla A1.2.3. Adsorción

Variables	Valor	Unidad	Descripción
L_{e3}	-	kg	Licor que ingresa a la adsorción.
<i>Impurezas en el licor</i>			
F_{deg}	5	kg	Furfural formado.
H_{deg}	5	kg	Huminas formadas.
AF_{deg}	2	kg	Ácido fórmico formado.
S_{s3}^a	-	kg	Compuestos removidos totales.
L_{e4}	-	kg	Licor que ingresa al proceso de evaporación.
L_{s3}	25	kg	Valor asumido.
S_{c-r}^b	-	kg	
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
f_d^c	41,6	%	Fracción de furfural que se forma.
H_d^c	41,6	%	Fracción de huminas que se forma.
Af_d^c	16,6	%	Fracción de ácido fórmico que se forma.

^a Impurezas, carbón activado, resinas y agua. ^b Se asume que se agregan resinas de intercambio y carbón activado en la misma cantidad que para xilitol. ^c Valor asumido.

Donde:

S_{c-r} = Ver calculo en proceso de xilitol.

$$L_{e3} = L_{s3} + L_{e4}$$

$$S_{s3} = L_{s3} + S_{c-r} + (\text{Impurezas en el licor})$$

$$F_{deg} = (X_{i-pot} - X_{i[C]}) * f_d$$

$$H_{deg} = (X_{i-pot} - X_{i[C]}) * H_d$$

$$AF_{deg} = (X_{i-pot} - X_{i[C]}) * Af_d$$

Tabla A1.2.4. Evaporación

Variables	Valor	Unidad	Descripción
L_{e4}	-	kg	Licor que ingresa al proceso de evaporación.
L_{jarabe}	-	kg	Jarabe de xilosa.
L_{s4}	-	kg	Agua a evaporar.
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
X_{x-c}	0,381	kg/L	Se debe alcanzar una concentración de 381 gr/L de xilosa [258].

Se considera la densidad del licor igual a 1(kg/L).

Donde:

$$L_{jarabe} = X_{i[C]} / X_{x-c}$$

$$L_{s4} = L_{e4} - L_{e5}$$

Consumo energético en la producción de jarabe de xilosa

Tabla A1.2.5. Autohidrólisis

	<i>M</i> (kg)	<i>T_i</i> (°C)	<i>T_f</i> (°C)	<i>C_p</i> (kJ/(kg.°C))	Energía en kWh	
					Energía para calentamiento (EC)	Pérdidas (15% de EC)
Bagazo	1000	20	162	2	79	12
Agua	7000	20	162	4	1156	173
Reactor ^a	3500	20	162	1	105	16
Total (kWh)						1541
Vapor (ton)						2,70

^a Masa del reactor considerado.

M: masa que ingresa; *T_i*: Temperatura inicial; *T_f*: Temperatura final; *C_p*: Calor específico. ; Calor latente de vaporización *C_l*= 490 (kcal/kg).

$$EC(kWh) = (T_f - T_i).M.C_p/3600$$

$$Vapor (ton) = \frac{Energía(kWh)}{1000} * \frac{860}{C_l}$$

Tabla A1.2.6. Poshidrólisis

	<i>M</i> (kg)	<i>T_i</i> (°C)	<i>T_f</i> (°C)	<i>C_p</i> (kJ/(kg.°C))	Energía para calentamiento (EC)	Pérdidas (15% de EC)
Licor ^a	6368	110	120	4	74	11
Reactor ^b	2550	20	120	1	54	8
Total (kWh)						147
Vapor (ton)						0,26

^a Se considera que el licor ingresa a una temperatura de 80°C. ^b Masa del reactor considerado.

M: masa que ingresa; *T_i*: Temperatura inicial; *T_f*: Temperatura final; *C_p*: Calor específico; Calor latente de vaporización *C_l*= 490 (kcal/kg).

$$EC(kWh) = (T_f - T_i).M.C_p/3600$$

$$Vapor (ton) = \frac{Energía(kWh)}{1000} * \frac{860}{C_l}$$

Tabla A1.2.7. Adsorción

	<i>M</i> (kg)	<i>T_i</i> (°C)	<i>T_f</i> (°C)	<i>C_p</i> (kJ/(kg.°C))	Energía para calentamiento (EC)	Pérdidas (15% de EC)
Agua ^a	5848	26	30	4	27	4
Reactor ^b	2000	20	30	1	4	1
Total (kWh)						36
Vapor (ton)						0,06

Para asignar un valor energético al proceso de adsorción se considera una energía de calentamiento hasta 30°C (temperatura de adsorción).

^a Se considera que el licor ingresa a una temperatura de 26°C. ^b Masa del reactor considerado.

M: masa que ingresa; *T_i*: Temperatura inicial; *T_f*: Temperatura final; *C_p*: Calor específico; Calor latente de vaporización *C_l*= 490 (kcal/kg).

$$EC(kWh) = (T_f - T_i).M.C_p/3600$$

$$Vapor (ton) = \frac{Energía(kWh)}{1000} * \frac{860}{C_l}$$

Tabla A1.2.8. Evaporación

	<i>M</i> (kg)	Energía kcal ^b	Energía kWh	Pérdidas (72,5% de EC)
Vapor necesario ^a	1766	865221	1006	729
Total (kWh)				1735
Vapor (ton)				3,05

^a Se asume que por cada tonelada de vapor se evaporan tres toneladas de agua [79], [165].

^b Se asume vapor a 8 bar y 170°C; Calor latente de vaporización *C_l*= 490 (kcal/kg).

$$Energía(kcal) = M.C_l$$

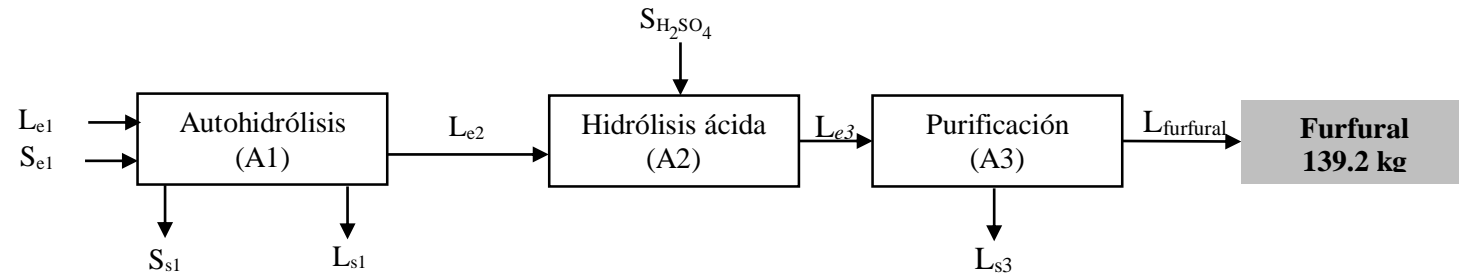
$$Energía(kWh) = M.C_l/860$$

$$Vapor (ton) = \frac{Energía(kWh)}{1000} * \frac{860}{C_l}$$

Tabla A1.2.9. Energía total para procesar una tonelada de bagazo

Vapor total	6,07 Toneladas
Energía (kWh)	3458 kWh

A1.3 - Producción de furfural



	A1	A2	A3
S_{e1}	1000	L_{e2} 6368	L_{e3} 6623
L_{e1}	7000	$S_{H_2SO_4}$ 255	$L_{furfural}$ 139
S_{s1}^a	816		L_{s3} 6483
L_{s1}	816		
Consumo energético (kWh)			
	1541	693	890

Tabla A1.3.1. Autohidrólisis

Variables	Valor	Unidad	Descripción
S_{e1}	-	kg	Bagazo seco que ingresa.
L_{e1}	-	kg	Agua que ingresa.
X_s	183	kg	Xilanos solubilizados.
S_{s1}^a	-	kg	Bagazo pretratado residual.
L_{s1}	-	kg	Contenido de agua en la corriente S_{s1} .
L_{e2}	-	kg	Licor que ingresa a la evaporación.
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
RLS	7		Relación adoptada líquido-sólido en la autohidrólisis.
H_{bi}	100	%	100% de humedad en el bagazo pretratado.
Y_p^b	81,6	%	Rendimiento del proceso.
X_i	23,8	%	Xilanos iniciales en el bagazo [156].
Y_{xil}^b	77	%	Solubilización de xilanos, respecto al total de xilanos en el bagazo seco.

^a El bagazo húmedo ($S_{s1} + L_{s1}$) es eliminado del proceso mediante filtración. ^b Ver resultado del modelo cinético (anexo A4).

Donde:

$$S_{e1} + L_{e1} = S_{s1} + L_{s1}$$

$$L_{e1} = S_{e1} * RLS$$

$$X_s = S_{e1} * X_i * Y_{xil}$$

$$S_{s1} = S_{e1} * Y_p$$

$$L_{s1} = S_{s1} * H_{bi}$$

$$L_{e1} = L_{s1} + L_{e2} - X_s$$

$$S_{e1} = S_{s1} + X_s$$

$$L_{e2} = S_{e1} + L_{e1} - S_{s1} - L_{s1}$$

Tabla A1.3.2. Hidrólisis ácida

Variables	Valor	Unidad	Descripción
L_{e2}	-	kg	Licor que ingresa.
S_{H2SO4}	-	kg	Ácido para la poshidrólisis.
$X_{i[C]}$	196	kg	Contenido de xilosa en el licor.
X_f	147	kg	Furfural formado a partir de xilosa.
L_{e3}	-	kg	Licor que ingresa al proceso de recuperación.
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
C_{H2SO4}	4	%	4% p/v de ácido sulfúrico [192].
f_{x-x}^a	1,07		Factor de conversión (Xilanos a Xilosa).
Y_{x-f}	75	%	Rendimiento de furfural a partir de xilosa [192].

^a Se tiene en cuenta el peso molecular del xilano y la xilosa y se asume un rendimiento en la poshidrólisis del 94% en la conversión de xilanos a xilosa [64].

Donde:

$$X_{i[C]} = X_s * f_{x-x}$$

$$S_{H_2SO_4} = L_{e2} * C_{H_2SO_4}$$

$$X_f = X_{i[C]} * Y_{x-f}$$

$$L_{e3} = L_{e2} + S_{H_2SO_4}$$

Tabla A1.3.3. Recuperación

Variables	Valor	Unidad	Descripción
L_{e3}	-	kg	Licor que ingresa.
$L_{furfural}$	-	kg	Furfural recuperado.
L_{s3}	-	kg	Licor residual (contiene 255 kg de H_2SO_4 para recuperar).
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
Y_{r-f}	95	%	Se asume un rendimiento del 95% en la recuperación del furfural.

Donde:

$$L_{furfural} = X_f * Y_{r-f}$$

$$L_{s3} = L_{e3} - X_{ff}$$

Consumo energético en la producción de furfural

Tabla A1.3.4. Autohidrólisis

	<i>M</i> (kg)	<i>T_i</i> (°C)	<i>T_f</i> (°C)	<i>C_p</i> (kJ/(kg.°C))	Energía en kWh	
					Energía para calentamiento (EC)	Pérdidas (15% de EC)
Bagazo	1000	20	162	2	79	12
Agua	7000	20	162	4	1156	173
Reactor ^a	3500	20	162	1	105	16
Total (kWh)						1541
Vapor (ton)						2,70

^a Masa del reactor considerado.

M: masa que ingresa; *T_i*: Temperatura inicial; *T_f*: Temperatura final; *C_p*: Calor específico; Calor latente de vaporización *C_l*= 490 (kcal/kg).

$$EC(kWh) = (T_f - T_i).M.C_p/3600$$

$$Vapor (ton) = \frac{Energía(kWh)}{1000} * \frac{860}{C_l}$$

Tabla A1.3.5. Poshidrólisis

	<i>M</i> (kg)	<i>T_i</i> (°C)	<i>T_f</i> (°C)	<i>C_p</i> (kJ/(kg.°C))	Energía para calentamiento (EC)	Pérdidas (15% de EC)
Licor ^a	6368	95	170	4	555	83
Reactor ^b	3200	20	90	1	47	7
Total (kWh)						693
Vapor (ton)						1,22

^a Se considera que el licor ingresa a una temperatura de 80°C. ^b Masa del reactor considerado.

M: masa que ingresa; *T_i*: Temperatura inicial; *T_f*: Temperatura final; *C_p*: Calor específico; Calor latente de vaporización *C_l*= 490 (kcal/kg).

$$EC(kWh) = (T_f - T_i).M.C_p/3600$$

$$Vapor (ton) = \frac{Energía(kWh)}{1000} * \frac{860}{C_l}$$

Tabla A1.3.6. Recuperación

Factor	Valor
Concentración (p/p)	0,02
Furfural recuperado (kg)	139
MJ/kg ^a	20,00
Energía	774,6
Perdidas (15% de la energía de recuperación)	116,2
Total (kWh)	890,8
Vapor (ton) ^b	1,56

^a Energía necesaria para recuperar 1 kg de furfural, con la concentración dada [259]. ^b Se asume vapor a 8 bar y 170°C; Calor latente de vaporización $C_l = 490$ (kcal/kg).

$$Energía(kWh) = F \cdot Ec \cdot Er$$

Dónde F es el furfural recuperado (kg), Er es la energía para recuperar el furfural (MJ/kg) y Ec es el factor de conversión de MJ a kWh, $Ec = 0,28$.

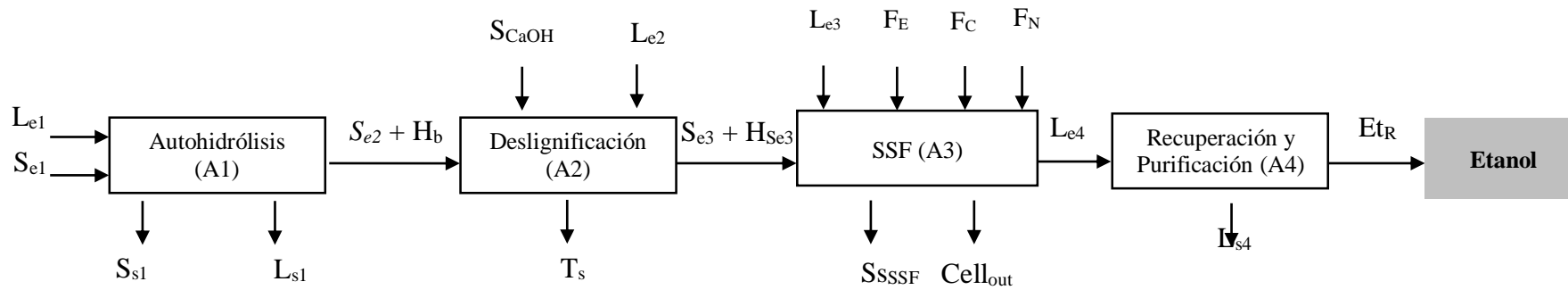
$$Vapor (ton) = \frac{Energía(kWh)}{1000} * \frac{860}{C_l}$$

Tabla A1.3.7. Energía total para procesar una tonelada de bagazo

Vapor total	5,48 Toneladas
Energía (kWh)	3124 kWh

Anexo A2 – Producción de Etanol y Pellets (a partir del bagazo pretratado)

A2.1 - Producción de etanol



A1		A2		A3		A4	
Se1	1000	Se2	816	Se3	408	Le4	4846
Le1	5500	Hb	816	HSe3	408	EtR	133
Xs	183	Le2	2448	Le3	4182	Ls4	4741
Ss1	816	SCaOH	81,6	FE	51		
Ls1	816	Ts	3346	FC	4,6		
Le2	6368			FN	40		
				SSSSF	203		
				Cellout	45		
Consumo energético (kWh)							
1281		417		403		670	

Tabla A2.1.1. Autohidrólisis

Variables	Valor	Unidad	Descripción
S_{e1}	-	kg	Bagazo seco que ingresa.
L_{e1}	-	kg	Agua que ingresa.
X_s	183	kg	Xilanos solubilizados.
S_{s1}^a	-	kg	Bagazo pretratado residual.
L_{s1}	-	kg	Contenido de agua en la corriente S_{s1} .
L_{e2}	-	kg	Licor que ingresa a la evaporación.
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
RLS	5,5		Relación adoptada líquido-sólido en la autohidrólisis.
H_{bi}	100	%	100% de humedad en el bagazo pretratado.
Y_p^b	81,6	%	Rendimiento del proceso.
X_i	23,8	%	Xilanos iniciales en el bagazo [156].
Y_{xil}^b	77	%	Solubilización de xilanos, respecto al total de xilanos en el bagazo seco.

^a El bagazo húmedo ($S_{s1} + L_{s1}$) es eliminado del proceso mediante filtración. ^b Ver resultado del modelo cinético (anexo A4).

Donde:

$$S_{e1} + L_{e1} = S_{s1} + L_{s1}$$

$$L_{e1} = S_{e1} * RLS$$

$$X_s = S_{e1} * X_i * Y_{xil}$$

$$S_{s1} = S_{e1} * Y_p$$

$$L_{s1} = S_{s1} * H_{bi}$$

$$L_{e1} = L_{s1} + L_{e2} - X_s$$

$$S_{e1} = S_{s1} + X_s$$

$$L_{e2} = S_{e1} + L_{e1} - S_{s1} - L_{s1}$$

Tabla A2.1.2. Composición del bagazo (S_{s1})

Fracción	%	Kg	
$C_{Celulosa}$	62%	503,423	Se obtiene como: $C_{Celulosa} = S_{s1} * 62\%$
$C_{Hemicelulosas}$	8%	61,24896	Se obtiene como: $C_{Hemicelulosas} = S_{s1} * 8\%$
$C_{Lignina}$	30%	241,0219	Se obtiene como: $C_{Lignina} = S_{s1} * 30\%$

Tabla A2.1.3. Tratamiento alcalino

Variables	Valor	Unidad	Descripción
S_{e2}	-	kg	Sólido que ingresa al proceso.
H_b	-	kg	Se considera un 100% de humedad
L_{e2}	-	kg	Se considera una relación 4:1
S_{CaOH}	-	kg	Se considera un 2% de NaOH.
S_{s2}	408	kg	Sólido removido en el tratamiento alcalino. Se asume un rendimiento del 50%. [135]
$X_{Lremovida}$	217	kg	Se asume un 90% de remoción de lignina.
S_{e3}	-	kg	Material celulósico que ingresa a la sacarificación simultánea.
H_{Se3}	-	kg	Se considera que la corriente S_{e3} contiene 100% de humedad.
T_s	-	kg	Corriente total que sale del proceso. Se asume que el material que ingresa a SFS contiene 100% de humedad.
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
RLS	4		Relación líquido sólido en el proceso.
$C_{Ca(OH)}$	2	%	Concentración p/v [135].
Y_{TA}	50	%	Rendimiento del tratamiento alcalino. [135]
Y_L	90	%	Rendimiento de la deslignificación. [135]

Donde:

$$S_{e2} = S_{s1}$$

$$H_b = S_{e2} * 1$$

$$L_{e2} = S_{e2} * RLS - H_b$$

$$S_{Na(OH)} = (L_{e2} + S_{e2} + H_b) * C_{Na(OH)}$$

$$S_{e3} = S_{e2} * Y_{TA}$$

$$H_{Se3} = S_{e3} * 100\%$$

$$S_{s2} = S_{e2} * (1 - Y_{TA})$$

$$X_{Lremovida} = S_{e2} * C_{Lignina} * Y_L$$

$$T_s = S_{e2} + H_b + L_{e2} + C_{Na(OH)} - (S_{e3} + H_{Se3})$$

Tabla A2.1.4. SFS

Variables	Valor	Unidad	Descripción
S _{e3}	-	kg	Sólido que ingresa [135]
H _{Se3} ^a	-	kg	Humedad en el material que ingresa.
Composición del material deslignificado			
C _{Celulosa*}	356	kg	Celulosa disponible en el sólido.
C _{Lignina*}	24	kg	Lignina disponible en el sólido.
C _{Hemicelulosa*} ^b	28	kg	Hemicelulosas disponibles en el sólido.
Et _{Pot}	203	L	Etanol potencial.
L _{e3}	-	kg	Agua que ingresa a la fermentación.
F _E	-	kg	Carga enzimática.
F _C	-	kg	Levaduras
F _N	-	kg	Nutrientes.
Et _{prod} ^c	146	L	Etanol estimado de Soares et al., [135]
TOTAL _{SSF}	5094	kg	
S _{SSF}	203	kg	Se considera el sólido no fermentado, la lignina
Cell _{out}	45	kg	Masa celular filtrada luego de la fermentación.
L _{e4}	-	kg	Licor que ingresa a purificación.
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
RLS _{SSF}	0,09	-	Relación sólido – líquido, [135]
X _{cel}	87,3	%	La celulosa en el sólido residual es de 87,3% [135]
X _{lig}	10	%	10% de lignina en el sólido residual (respecto de la lignina inicial) [135]
C _E	14,3	%	Carga enzimática respecto al contenido de celulosa del material a fermentar.
C _L	1	g/L	Concentración de levaduras en la SFS [135].
C _N	8,75	g/L	Concentración de nutrientes en la SFS [135].
I _{cel}	10	-	Se considera un incremento de la masa celular en la fermentación de 10 veces la cantidad inicial, habiéndose consumido toda la carga enzimática y los nutrientes
X _{et}	0,57	-	Factor de conversión a etanol (resultado en litros).

^a Se considera un 100% de humedad. ^b Se considera que, luego de calcular la fracción de lignina y celulosa, el material restante son hemicelulosas. ^c Se asume que la ecuación proporciona la cantidad en litros. Se considera la densidad del licor igual a 1(kg/L).

Donde:

$$C_{\text{Celulosa}^*} = S_{e3} * X_{\text{cel}}$$

$$C_{\text{Lignina}^*} = C_{\text{Lignina}} * X_{\text{lig}}$$

$$C_{\text{Hemicelulosa}^*} = S_{e3} - C_{\text{Lignina}^*} - C_{\text{Celulosa}^*}$$

$$Et_{\text{Pot}} = C_{\text{Celulosa}^*} * X_{\text{et}}$$

$$L_{e3} = S_{e3} / RLS_{\text{SSF}} - H_{\text{Se3}}$$

$$F_E = C_{\text{Celulosa}^*} * C_E$$

$$F_C = (L_{e3} + H_{Se3}) * C_L$$

$$F_N = (L_{e3} + H_{Se3}) * C_N$$

$$Et_{prod} = -5.70 * (\% \text{ de lignina residual}) + Et_{Pot} \text{ (Adapado de Soares et al., [135])}$$

$$TOTAL_{SSF} = S_{e3} + H_{Se3} + L_{e3} + F_E + F_C + F_N$$

$$Cell_{out} = F_C * I_{cel}$$

$$S_{SSF} = (Et_{Pot} - Et_{prod}) / X_{et} + C_{Lignina} * + C_{Hemicelulosa} * + F_E$$

$$L_{e4} = TOTAL_{SSF} - Cell_{out} - S_{SSF}$$

Tabla A2.1.5. Licor que ingresa a la Purificación

Variables	Valor	Unidad	Descripción
L_{e4}	-	kg	Licor que ingresa a purificación.
Et_R	-	L	Etanol recuperado.
$Et_{R(kg)}$	105	kg	Etanol recuperado.
L_{s4}	-	kg	Vinaza
Variables	Valor	Unidad	Descripción
Y_p	91	%	Rendimiento de la purificación [80].
D_{et}	0,789	kg/L	Densidad del etanol.

Donde:

$$Et_R = Et_{prod} * Y_p$$

$$Et_{R(kg)} = Et_R * D_{et}$$

$$L_{s4} = L_{e4} - Et_{R(kg)}$$

Consumo energético en la producción de etanol

Tabla A2.1.6. Tratamiento alcalino

	<i>M</i> (kg)	<i>T_i</i> (°C)	<i>T_f</i> (°C)	<i>C_p</i> (kJ/(kg.°C))	Energía en kWh	
					Energía para calentamiento (EC)	Pérdidas (15% de EC)
Bagazo	816	40	100	2	27	4
Agua en el bagazo	816	40	100	4	57	9
Agua que ingresa	2448	20	100	4	228	34
Reactor ^a	3000	20	100	1	51	8
Total (kWh)						417
Vapor (ton)						2,70

^a Masa del reactor considerado.

M: masa que ingresa; *T_i*: Temperatura inicial; *T_f*: Temperatura final; *C_p*: Calor específico; Calor latente de vaporización *C_l*= 490 (kcal/kg).

$$EC(kWh) = (T_f - T_i) \cdot M \cdot C_p / 3600$$

$$Vapor (ton) = \frac{Energía(kWh)}{1000} * \frac{860}{C_l}$$

Tabla A2.1.7. SFS

	<i>M</i> (kg)	<i>T_i</i> (°C)	<i>T_f</i> (°C)	<i>C_p</i> (kJ/(kg.°C))	Energía para calentamiento (EC)	
					Energía para calentamiento (EC)	Pérdidas (15% de EC)
Material celulósico	408	20	50	2	7	7
Agua en el material	408	20	50	4	14	14
Agua a agregar	4182	20	50	4	146	146
Reactor ^a	5500	20	50	1	35	35
Total (kWh)						403
Vapor (ton)						0,71

^a Masa del reactor considerado.

M: masa que ingresa; *T_i*: Temperatura inicial; *T_f*: Temperatura final; *C_p*: Calor específico; Calor latente de vaporización *C_l*= 490 (kcal/kg).

$$EC(kWh) = (T_f - T_i) \cdot M \cdot C_p / 3600$$

$$Vapor (ton) = \frac{Energía(kWh)}{1000} * \frac{860}{C_l}$$

Tabla A2.1.8. Recuperación

Factor	Valor
Concentración (p/p)	0,02
Etanol recuperado (kg)	105
MJ/kg ^a	20,00
Energía	582,5
Perdidas (15% de la energía de recuperación)	87,4
Total (kWh)	670
Vapor (ton) ^b	1,18

^a Energía necesaria para recuperar 1 kg de etanol, con la concentración dada [259]. ^b Se asume vapor a 8 bar y 170°C; Calor latente de vaporización $C_l = 490$ (kcal/kg).

$$Energía(kWh) = F \cdot Ec \cdot Er$$

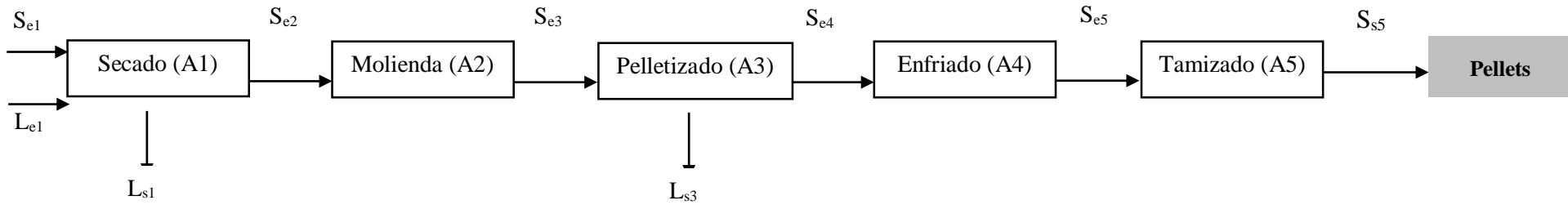
Dónde F es el etanol recuperado (kg), Er es la energía para recuperar el furfural (MJ/kg) y Ec es el factor de conversión de MJ a kWh, $Ec=0,28$.

$$Vapor (ton) = \frac{Energía(kWh)}{1000} * \frac{860}{C_l}$$

Tabla A2.1.9. Energía total para procesar una tonelada de bagazo

Vapor total	2,62 Toneladas
Energía (kWh)	1490 kWh

A2.2 - Producción de Pellets a partir de bagazo pretratado



	A1	A2	A3	A4	A5
S_{e1}	816	S_{e2} 938	S_{e3} 938	S_{e4} 881	S_{e5} 881
L_{e1}	816		L_{s3} 57		S_{s5} 881
L_{s1}	694				
Consumo energético (kWh)					
	485	29	41,7	0,1	0,6

Tabla A2.2.1. Secado

Variables	Valor	Unidad	Descripción
S_{e1}	-	kg	Bagazo pretratado que ingresa.
L_{e1}^a	-	kg	Humedad en el bagazo que ingresa.
L_{s1}	-	kg	Agua evaporada.
S_{e2}	-	kg	Sólido que sigue a la molienda.
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
H_{BS}	15	%	Contenido de humedad después del secado [208].

^a Se asume 100% de humedad.

Donde:

$$L_{s1} = L_{e1} * (1 - H_{BS})$$

$$S_{e2} = S_{e1} * (1 + H_{BS})$$

Tabla A2.2.2. Molienda

Variables	Valor	Unidad	Descripción
S_{e2}	-	kg	Sólido que ingresa a la molienda.
S_{e3}	-	kg	Sólido que ingresa al pelletizado.

Donde:

$$S_{e2} = S_{e3}$$

Tabla A2.2.3. Pelletizado

Variables	Valor	Unidad	Descripción
S_{e3}	-	kg	Sólido que ingresa al pelletizado.
L_{s3}^a	-	kg	Agua evaporada en el pelletizado.
S_{e4}	-	kg	Pellets producidos.
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
H_{BP}	8	%	Contenido de agua en los pellets después del pelletizado [208], [209].

^a Se asume que el proceso de pelletizado se evapora agua.

Donde:

$$L_{s3} = S_{e3} - S_{e1} * (1 + H_{BP})$$

$$S_{e4} = S_{e1} * (1 + H_{BP})$$

Tabla A2.2.4. Enfriado

Variablen	Valor	Unidad	Descripción
S_{e4}^a	-	kg	Material que ingresa al enfriado.
S_{e5}	-	kg	Material que sale del enfriado.

^a Se asume que el material que ingresa es igual al que sigue al proceso de tamizado.

Donde:

$$S_{e4} = S_{e5}$$

Tabla A2.2.5. Tamizado

Variablen	Valor	Unidad	Descripción
S_{e5}^a	-	kg	Material que ingresa al tamizado.
S_{s5}	-	kg	Producto final

^a Se asume que el material que ingresa es igual al producto final que se obtiene por tonelada de producto.

Energía para el proceso de producción de pellets a partir del bagazo pretratado

Tabla A2.2.6. Secado

Agua evaporada (kg)	694
Energía para evaporar 1 kg de agua (KJ/kg)	2591,9
KJ a kWh	0,00027
Total (kWh)	485

Tabla A2.2.7. Molienda

Energía (kWh)	29,2
---------------	------

Valor determinado tomando como referencia [184], [209]

Tabla A2.2.8. Pelletizado

Energía (kWh)	41,7
---------------	------

Valor determinado tomando como referencia [184], [209]

Tabla A2.2.9. Enfriado

Energía (kWh)	0,1
---------------	-----

Valor determinado tomando como referencia [184], [209]

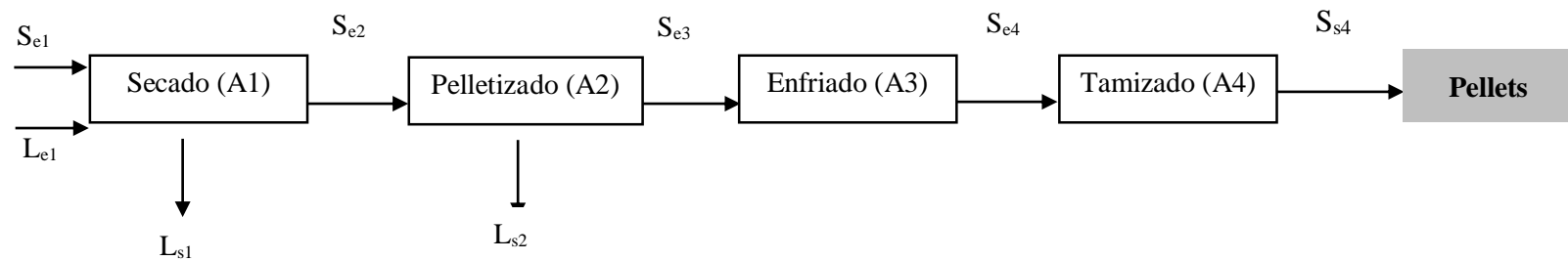
Tabla A2.2.10. Tamizado

Energía (kWh)	0,6
---------------	-----

Valor determinado tomando como referencia [184], [209]

Anexo A3 - Producción de Ácido levulínico y Pellets a partir de aserrín

A3.1 - Producción de pellets a partir de aserrín pretratado



	A1	A2	A3	A4
S _{e1}	692	S _{e2} 796	S _{e3} 747	S _{e4} 747
L _{e1}	692	L _{s2} 48		S _{s4} 747
L _{s1}	588			
Consumo energético (kWh)				
	412	41,7	0,1	0,6

Tabla A3.1.1. Secado

Variables	Valor	Unidad	Descripción
S_{e1}	-	kg	Aserrín pretratado que ingresa.
L_{e1}^a	-	kg	Humedad en el aserrín que ingresa.
S_{e2}	-	kg	Sólido que sigue a la molienda.
L_{s1}	-	kg	Agua evaporada.
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
H_{BS}	15	%	Contenido de humedad después del secado[208].

^a Se asume 100% de humedad.

Dónde:

$$L_{s1} = L_{e1} * (1 - H_{BS})$$

$$S_{e2} = S_{e1} * (1 + H_{BS})$$

Tabla A3.1.2. Pelletizado

Variables	Valor	Unidad	Descripción
S_{e2}	-	kg	Material que ingresa al pelletizado.
S_{e3}	-	kg	Pellets producidos.
L_{s2}	-	kg	Agua evaporada en el pelletizado.
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
H_{BP}	8	%	Contenido de agua después del pelletizado[208], [209].

Dónde:

$$L_{s2} = S_{e2} - S_{e1} * (1 + H_{BP})$$

$$S_{e3} = S_{e1} * (1 + H_{BP})$$

Tabla A3.1.3. Enfriado

Variables	Valor	Unidad	Descripción
S_{e3}^a	-	kg	Material que ingresa al enfriado.
S_{e4}	-	kg	Material que sale del enfriado.

^a Se asume que el material que ingresa es igual al que sigue al proceso de tamizado.

Dónde:

$$S_{e3} = S_{e4}$$

Tabla A3.1.4. Tamizado

Variables	Valor	Unidad	Descripción
S_{e4}^a	-	kg	Material que ingresa al tamizado.
S_{s4}	-	kg	Producto final.

^a Se asume que el material que ingresa al tamizado es igual al producto final que se obtiene.

Energía para el proceso de producción de pellets a partir del aserrín de pino

Tabla A3.1.5. Secado

Agua a evaporar (kg)	588
Energía para evaporar 1 kg de agua (KJ/kg)	2591,9
KJ a kWh	0,00027
Total (kWh)	412

pretratado

Tabla A3.1.6. Pelletizado

Energía (kWh)	41,7
Valor determinado tomando como referencia [184], [209]	

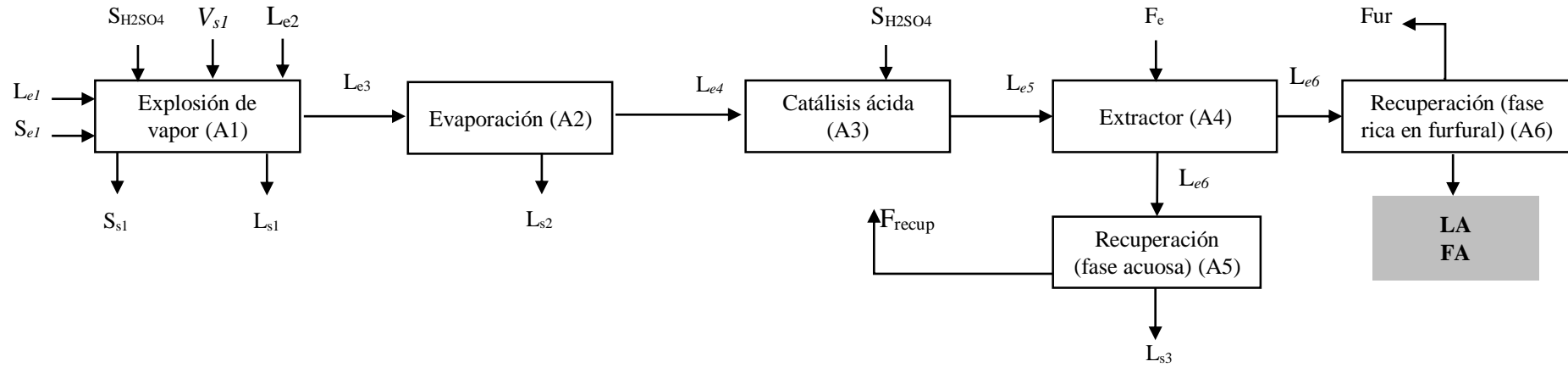
Tabla A3.1.7. Enfriado

Energía (kWh)	0,1
Valor determinado tomando como referencia [184], [209]	

Tabla A3.1.8. Tamizado

Energía (kWh)	0,6
Valor determinado tomando como referencia [184], [209]	

A3.2 - Producción de ácido levulínico



A1		A2		A3		A4		A5		A6	
Se1	1000	Le3	3714	Le4	1002	Le5	1100,2	Le6	1073	Le7	1348
Le1	1000	Ls2	2712	SH2SO4	98,2	Fe	1320	Frecup	75	AL	57
SH2SO4	30							Ls3	998	AF	23
Ss1	692									Fur	1268
Ls1	692										
Le2	2422										
Vsl	646										
Consumo energético (kWh)											
355		889		160		-		165		744 ^a	

^a Ver apartado 4.3.2 del capítulo 4, los resultados de la simulación con ASPEN.

Tabla A3.2.1. Explosión de vapor

Variables	Valor	Unidad	Descripción
S_{e1}	-	kg	Bagazo seco que ingresa.
L_{e1}	-	kg	Agua que ingresa.
$S_{H_2SO_4}$	-	kg	Ácido sulfúrico.
S_{s1}	-	kg	Sólido residual filtrado.
L_{s1}	-	kg	Humedad en el sólido residual.
L_{e2}	-	kg	Agua de lavado que ingresa.
X_{glu}	34	kg	Glucosa solubilizada.
X_{gal}	20	kg	Galactosa solubilizada.
X_{man}	74	kg	Manosa solubilizada.
X_{xil}	39	kg	Xilosa solubilizada.
X_{Ac}	18	kg	Ácido acético.
X_{HMF}	10	kg	Hidroximetilfurfural formado.
L_{e3}	-	kg	Licor que ingresa a la evaporación.
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción [145]
RLS	1		Relación líquido-sólido en la explosión vapor [145].
H_{pi}	100	%	100% de humedad en el pino pretratado.
Y_p	69,2	%	Rendimiento del proceso [145].
$C_{H_2SO_4}$	3	%	Concentración de ácido sulfúrico (sobre aserrín seco) [145].
C_{glu}	3,4	%	Porcentaje de glucosa sobre aserrín seco.
C_{gal}	2	%	Porcentaje de galactosa sobre aserrín seco.
C_{man}	7,4	%	Porcentaje de manosa aserrín seco.
C_{HMF}	1	%	Porcentaje de hidroximetilfurfural sobre aserrín seco.
C_{xil}	3,9	%	Porcentaje de xilosa sobre aserrín seco.
C_{Ac}	1,8	%	Porcentaje de ácido acético sobre aserrín seco.
C_L	3,5		Relación agua de lavado-pulpa seca.
V_{s1}^a	646	kg	Vapor que se condensa en la explosión.

^a Ver calculo energético de la explosión de vapor.

Dónde:

$$L_{e1} = S_{e1} * RLS$$

$$S_{H_2SO_4} = C_{H_2SO_4} * S_{e1}$$

$$S_{s1} = S_{e1} * Y_p$$

$$L_{s1} = S_{s1} * H_{bi}$$

$$L_{e2} = S_{s1} * C_L$$

$$X_{glu} = S_{e1} * C_{glu}$$

$$X_{gal} = S_{e1} * C_{gal}$$

$$X_{man} = S_{e1} * C_{man}$$

$$X_{xil} = S_{e1} * C_{xil}$$

$$X_{Ac} = S_{e1} * C_{Ac}$$

$$X_{HMF} = S_{e1} * C_{HMF}$$

$$L_{e3} = S_{e1} + L_{e1} + S_{H_2SO_4} + L_{e2} + V_{s1} - S_{s1} - L_{s1}$$

Tabla A3.2.2. Evaporación

Variables	Valor	Unidad	Descripción
L_{e3}	-	kg	Licor que ingresa a la evaporación.
A_T	167	kg	Azúcares en el licor.
H_T	128	kg	Hexosas en el licor.
L_{s2}^a	-	kg	Volumen a evaporar.
L_{e4}	-	kg	Licor que continúa al proceso de poshidrólisis.
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
$C_{[Hexosas]}$	166	g/L	Concentración a la salida del evaporador. [79]

^a Se asume que en la evaporación se elimina el ácido acético formado en la explosión de vapor (X_{Ac}). Se considera la densidad del licor igual a 1(kg/L).

Dónde:

$$A_T = X_{glu} + X_{gal} + X_{man} + X_{xil}$$

$$H_T = X_{glu} + X_{gal} + X_{man}$$

$$L_{s2} = L_{e2} - A_T / C_{[Hexosas]}$$

$$L_{e4} = L_{s3} - L_{s2}$$

Tabla A3.2.3. Catálisis ácida

Variables	Valor	Unidad	Descripción
L_{e4}	-	kg	Licor que ingresa.
$S_{H_2SO_4}$	-	kg	Ácido sulfúrico que ingresa.
X_{lev}	57,2	kg	Ácido levulínico formado.
X_{for}	22,7	kg	Ácido fórmico formado.
X_{furf}	22,7	kg	Furfural formado.
L_{e5}	-	kg	Licor que continúa al proceso de extracción.
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
f_{lev}^a	0,65	g/g	Factor para ácido levulínico potencial.
f_{for}^{ab}	0,25	g/g	Factor para ácido fórmico potencial.
f_{HMF-LA}^a	0,92	g/g	Factor para ácido levulínico potencial a partir de HMF.
f_{HMF-FA}^a	0,36	g/g	Factor para ácido fórmico potencial a partir de HMF.
Y_{HMF}	0,83	g/g	Rendimiento en la conversión de ácido a partir de HMF (levulínico y fórmico) [126].
Y_{Lev}	0,6	g/g	Rendimiento en la conversión de ácido a partir de hexosas (levulínico y fórmico) [260].
$C_{H_2SO_4}$	98	g/L	Concentración de ácido en el proceso [260].

^a Se tiene en cuenta el peso molecular de la glucosa, del ácido levulínico y el fórmico. ^b Se asume que el ácido fórmico formado es igual a la cantidad de furfural. Se considera la densidad del licor igual a 1(kg/L).

Dónde:

$$S_{H_2SO_4} = L_{e3} * C_{H_2SO_4}$$

$$X_{lev} = H_T * f_{lev} * Y_{Lev} + X_{HMF} * X_{HMF} * f_{HMF-LA} * Y_{HMF}$$

$$X_{for} = H_T * f_{for} * Y_{Lev} + X_{HMF} * f_{HMF-FA} * Y_{HMF} = X_{fur}$$

$$L_{e5} = L_{e4} + S_{H_2SO_4}$$

Tabla A3.2.4. Extractor

Variables	Valor	Unidad	Descripción
L_{e5}	-	kg	Licor que ingresa al proceso de extracción.
F_e	-	kg	Furfural que ingresa como solvente.
Fase rica en furfural ^a .			
X_{lev}	57,2	kg	Ácido levulínico formado.
X_{for}	22,7	kg	Ácido fórmico formado.
F_{f-fur}	1268	kg	Furfural en la fase rica en furfural.
Fase rica en agua ^b .			
X_{H_2O}	900	kg	Agua en el licor de la poshidrólisis.
$S_{H_2SO_4}$	98,2	kg	Ácido sulfúrico que ingresa.
F_{a-fur}^c	75,2	kg	Furfural en la fase acuosa.
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
$f_{solvente}$	1,2		Relación solvente-licor en la extracción.
$f_{fur-fur}$	96	%	Porcentaje de furfural que ingresa como solvente que pasa a la fase rica en furfural.

^a Se asume que X_{lev} y X_{for} pasan a la fase rica en furfural. ^b Se asume que toda el agua pasa a la fase rica en agua, además el ácido empleado en la catálisis y una porción de furfural. ^c Se asume que un 4% del furfural que ingresa a la extracción y el furfural formado en la catálisis ácida pasan a la fase acuosa.

Dónde:

$$X_{H_2O} = L_{e5} - S_{H_2SO_4} - X_{lev} - X_{for} - X_{fur}$$

$$F_{f-fur} = F_e * f_{fur-fur}$$

$$F_{a-fur} = F_e * (1 - f_{fur-fur}) + X_{fur}$$

Tabla A3.2.5. Recuperación de la fase acuosa.

Variables	Valor	Unidad	Descripción
L_{e6}	-	kg	Licor que ingresa a la recuperación de la fase acuosa.
F_{recup}	-	kg	Furfural recuperado.
L_{s3}	-	kg	Licor residual.
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
f_{r-fur}	99,5	%	Furfural recuperado.

Dónde:

$$L_{e6} = X_{H_2O} + S_{H_2SO_4} + F_{a-fur}$$

$$F_{recup} = F_{a-fur} * f_{r-fur}$$

$$L_{s3} = L_{e5} - F_{recup}$$

Tabla A3.2.6. Recuperación de la fase rica en furfural.

Variables	Valor	Unidad	Descripción
L_{e7}	-	kg	Licor que ingresa a la recuperación de la fase rica en furfural.
AL	-	kg	Ácido levulínico recuperado.
AF	-	kg	Ácido fórmico recuperado.
Fur	-	kg	Furfural recuperado.
Parámetros	Valor	Unidad	Descripción
F_R	100	%	Furfural recuperado.
AL_R	100	%	Ácido levulínico recuperado.
AF_R	100	%	Ácido fórmico recuperado.

Dónde:

$$L_{e7} = X_{lev} + X_{for} + F_{f-fur}$$

$$AL = X_{lev} * AL_R$$

$$AF = X_{for} * AF_R$$

$$Fur = F_{f-fur} * F_R$$

Energía para el proceso de producción de ácido levulínico a partir de aserrín de pino

Tabla A3.2.7. Explosión de vapor

	M (kg)	T_i (°C)	T_f (°C)	C_p (kJ/(kg.°C))	Energía para calentamiento (EC)	Pérdidas (15% de EC)
Aserrín	1000	25	190	1,6	73	7
Agua	1000	25	190	4,2	192	19
Reactor ^a	1650	25	190	0,8	57	6
Total (kWh)						355
Calor latente del vapor a 13 bar (kcal/kg)			471			
Conversión de kWh a kcal			860			
Vapor (ton) ^b						0,646

^a Masa del reactor considerado. ^b El vapor empleado, ingresa al proceso en la explosión de vapor.

M : masa que ingresa; T_i : Temperatura inicial; T_f : Temperatura final; C_p : Calor específico; Calor latente de vaporización $C_l = 490$ (kcal/kg).

$$EC(kWh) = (T_f - T_i).M.C_p/3600$$

$$Vapor(ton) = \frac{Energía(kWh)}{1000} * \frac{860}{C_l}$$

Tabla A3.2.8. Evaporación

	M (kg)	Energía (kcal)	Energía (kWh) (EC)	Perdidas (72,5% de EC)
Vapor necesario	904	443014	515	373
Calor latente del vapor (170°C) Reactor	490			
Total (kWh)				889
Conversión de kcal a kWh				
Vapor (ton)				1,56

^a Se asume que por cada tonelada de vapor se evaporan tres toneladas de agua. ^b Se asume vapor a 8 bar y 170°C; Calor latente de vaporización $C_l = 490$ (kcal/kg).

$$Energía(kcal) = M.C_l$$

$$Energía(kWh) = M.C_l/860$$

$$Vapor(ton) = \frac{Energía(kWh)}{1000} * \frac{860}{C_l}$$

Tabla A3.2.9. Catálisis ácida

	M (kg)	T_i (°C)	T_f (°C)	C_p (kJ/(kg.°C))	Energía para calentamiento (EC)	Pérdidas (15% de EC)
Licor	1002	50	140	4,2	105	16
Reactor ^a	1400	25	140	0,8	34	5
Total (kWh)						160
Calor latente del vapor a 13 bar (kcal/kg)			490			
Conversión de kWh a kcal			860			
Vapor (ton) ^b						0,280

^a Masa del reactor considerado.

M : masa que ingresa; T_i : Temperatura inicial; T_f : Temperatura final; C_p : Calor específico; Calor latente de vaporización $C_l = 490$ (kcal/kg).

$$EC(kWh) = (T_f - T_i).M.C_p/3600$$

$$\text{Vapor (ton)} = \frac{\text{Energía(kWh)}}{1000} * \frac{860}{C_l}$$

Tabla A3.2.10. Recuperación de la fase acuosa

Factor	Valor
Concentración (p/p)	0,07
Furfural recuperado (kg)	75
MJ/kg ^a	6,9
Energía de recuperación	143,5
Perdidas (15% de la energía de recuperación)	21,5
Total (kWh)	165
Vapor (ton) ^b	0,29

^a Energía necesaria para recuperar 1 kg de etanol, con la concentración dada [259]. ^b Se asume vapor a 8 bar y 170°C; Calor latente de vaporización $C_l = 490$ (kcal/kg).

$$\text{Energía(kWh)} = F \cdot Ec \cdot Er$$

Dónde F es el etanol recuperado (kg), Er es la energía para recuperar el furfural (MJ/kg) y Ec es el factor de conversión de MJ a kWh, $Ec = 0,28$.

$$\text{Vapor (ton)} = \frac{\text{Energía(kWh)}}{1000} * \frac{860}{C_l}$$

Energía total para procesar una tonelada de aserrín.

Vapor total	4,1 Toneladas
Energía (kWh)	2313 kWh

A3.3 - Integración energética mediante el método pinch

A continuación, se presentan los detalles de las corrientes seleccionadas para el análisis pinch.

Tabla A3.1. Detalles de las corrientes seleccionadas para la integración.

Corriente	Tipo	Caudal		Cp (KJ/kg°C)	m.Cp	Ti (°C)	Ts (°C)	$\Delta H =$ m.Cp. ΔT (kW) ^a
		Caudal (ton/hr)	(m) (kg/s)					
C1	Caliente	35,6	9,9	1,7	17,2	161	25	2339
C2	Caliente	30,9	8,6	4,186	35,9	140	25	4130
C3	Fría	28,1	7,8	4,186	32,7	50	140	-2943
C4	Fría	37,8	10,5	1,7	18,3	25	100	-1371
C5	Fría	104,3	29,0	4,186	121,2	25	100	-9092

^a El valor negativo de ΔH significa que la corriente no entrega calor, sino que debe ser calentada.

Con los datos determinados de la tabla A3.1 se determinaron los valores de ΔH para las corrientes calientes y frías:

$$\Delta H(\text{corrientes calientes}) = 6468$$

$$\Delta H(\text{corrientes frías}) = 13407$$

Además, realizó el gráfico de curvas compuestas según la metodología establecida por Kemp [166]. En la Figura A3.1 se muestran las curvas compuestas con un ΔT mínimo de 10°C.

Gráficamente se determinó que, para una diferencia mínima de temperatura de 10°C, el calor mínimo de enfriamiento (Q_e) sería 750 kW. A partir de ese valor es posible determinar el calor mínimo de calentamiento (Q_c) y el calor potencial a recuperar (Q_r).

A continuación, se presentan las ecuaciones para determinar el calor mínimo de calentamiento y el potencial que podría recuperarse

$$Q_r = \Delta H(\text{corrientes calientes}) - Q_e = 5718 \text{ kW}$$

$$Q_r = \Delta H(\text{corrientes frías}) + Q_e - \Delta H(\text{corrientes calientes}) = 7688 \text{ kW}$$

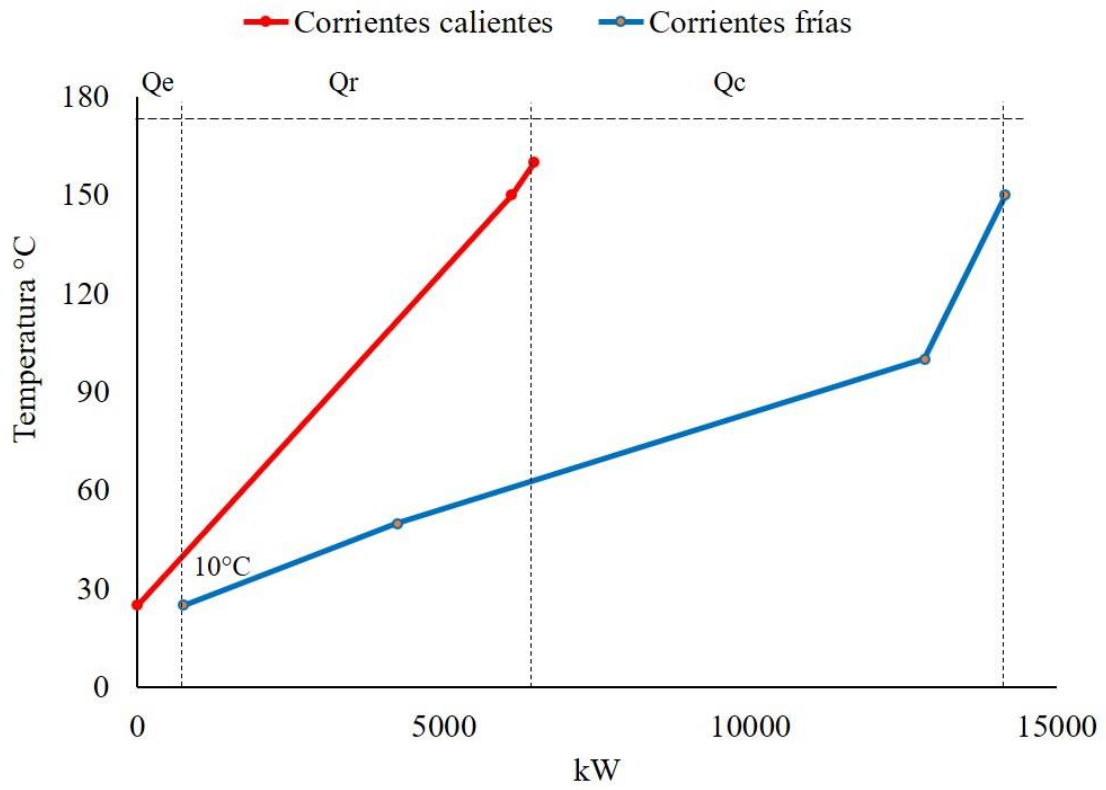


Figura A3.1. Curvas compuestas de enfriamiento y calentamiento para las corrientes seleccionadas.

Anexo A4 – Modelo cinético de la solubilización de xilosa en el bagazo

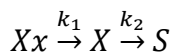
Tabla A4.1. Datos experimentales del modelo cinético.

Datos experimentales					Xilanos en el bagazo, estimado de los datos experimentales
Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)	X _L ^b (g)	AF ^b (g)	F ^b (g)	X _b = X _x - (X _L + AF*(α) + F*(β)) (Contenido de xilanos en el bagazo)
0	160,00	0,57	0,00	0,02	23,27
5	160,00	1,20	0,00	0,02	22,71
10	160,00	2,37	0,03	0,03	21,58
20	160,00	4,73	0,06	0,04	19,41
40	160,00	10,81	0,06	0,10	13,97
60	160,00	14,95	0,12	0,20	10,03
90	160,00	17,10	0,16	0,39	7,76
120	160,00	18,10	0,25	0,63	6,30
180	160,00	18,50	0,27	1,52	4,65
240	160,00	17,54	0,68	2,57	2,89
0	170,00	2,61	0,04	0,01	21,39
5	170,00	5,34	0,04	0,03	18,93
10	170,00	8,62	0,09	0,06	15,86
20	170,00	14,08	0,08	0,14	10,98
40	170,00	19,02	0,14	0,44	6,05
60	170,00	20,57	0,18	0,75	4,15
90	170,00	19,67	0,28	1,89	3,10
120	170,00	17,46	0,35	3,17	3,08
180	170,00	12,18	0,50	5,77	3,70
240	170,00	8,25	0,59	7,27	4,87
0	180,00	6,05	0,09	0,00	18,21
5	180,00	11,45	0,14	0,09	13,19
10	180,00	15,75	0,18	0,20	9,15
20	180,00	19,24	0,28	0,50	5,39
40	180,00	18,86	0,43	1,75	3,57
60	180,00	15,73	0,73	3,54	3,00
90	180,00	9,64	0,82	5,86	4,92
120	180,00	6,19	1,06	7,55	4,92
180	180,00	2,68	1,49	9,13	4,61
240	180,00	1,38	1,62	9,30	5,15

X_b: son los xilanos en el bagazo para un tiempo (t); X_x son los xilanos iniciales en el bagazo (23,8gr sobre 100 gr de bagazo seco); AF: Ácido Fórmico; F: Furfural; (α) factor de conversión de ácido fórmico a xilanos calculado como el cociente del peso molecular del xilano sobre el ácido fórmico; (β) factor de conversión de furfural a xilanos calculado como el cociente del peso molecular del xilano sobre el furfural. ^a Contenido inicial de xilanos en el bagazo (% en base seca). ^b Concentración de xilosa, ácido fórmico y furfural en el licor.

Con el objeto de seleccionar una condición de operación para la evaluación de costos, mediante la determinación de una relación entre las condiciones operativas (tiempo de reacción y temperatura) de la hidrólisis y la solubilización de xilanos. Para ello se cuenta con datos experimentales que se ajustan a un modelo cinético empleando el método de máxima verosimilitud, por medio del método de mínimos cuadrados no lineales [261]. En la tabla A4.1. se muestran los datos experimentales empleados para la obtención de los parámetros del modelo cinético.

El modelo propuesto es una adaptación del modelo de primer orden irreversible desarrollado por Saeman [187]. Este modelo cinético se usó para predecir la autohidrólisis de xilanos a xilosa (oligómero de xilanos + monómero) que se degrada a furfural y a otros productos de degradación (Ecuación 2.1, apartado 2.2.2).



Donde:

Xx : Xilanos en el bagazo (wt. %)

X : Oligómeros y xilosa en el licor equivalentes a xilanos (wt. %)

S : Furfural y ácido fórmico equivalente a xilanos en el licor residual (wt. %)

wt. %: % en peso en base a bagazo secado al horno

La ecuación diferencial del modelo de autohidrólisis (Ecuación 3.1) fue integrada para expresar analíticamente el contenido de xilanos en el licor residual (Ecuación 3.5, apartado 2.2.2).

$$X = X_0 e^{-k_2 t} + X_x \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Dónde, X es el porcentaje de xilanos (sobre bagazo inicial seco) en el licor residual para un tiempo t (h) y X_0 es la concentración inicial de xilanos en el licor ($X_0 = 0$ para el presente estudio); y X_x es el contenido inicial de xilanos en el bagazo.

Tabla A4.2. Datos empleados para el ajuste de X empleando la Ecuación 3.5.

Temp. °C	Tiempo (t) en horas	X_b (g)	X_L^b (g)	X^b (g)	$S = (X_L - X_{Lm})^2$	$\sum_{t_0}^t S$
160	0,00	23,27	0,57	0,57	0,00	
	0,08	22,71	1,20	2,53	1,77	0,35*
	0,17	21,58	2,37	4,30	3,73	0,75*
	0,33	19,41	4,73	7,37	6,96	1,39*
	0,67	13,97	10,81	11,93	1,26	
	1,00	10,03	14,95	14,93	0,00	
	1,50	7,76	17,10	17,49	0,15	
	2,00	6,30	18,10	18,60	0,25	
	3,00	4,65	18,50	18,69	0,04	
	4,00	2,89	17,54	17,64	0,01	4,20
170	0,00	21,39	2,61	2,61	0,00	
	0,08	18,93	5,34	7,06	2,93	
	0,17	15,86	8,62	10,47	3,43	
	0,33	10,98	14,08	15,05	0,95	
	0,67	6,05	19,02	18,90	0,01	
	1,00	4,15	20,57	19,50	1,15	
	1,50	3,10	19,67	18,43	1,54	
	2,00	3,08	17,46	16,80	0,43	
	3,00	3,70	12,18	13,68	2,22	
	4,00	4,87	8,25	11,09	8,05	20,71
180	0,00	18,21	6,05	6,05	0,00	
	0,08	13,19	11,45	12,30	0,73	
	0,17	9,15	15,75	15,79	0,00	
	0,33	5,39	19,24	18,29	0,90	
	0,67	3,57	18,86	16,87	3,97	
	1,00	3,00	15,73	13,95	3,16	
	1,50	4,92	9,64	10,18	0,29	
	2,00	4,92	6,19	7,39	1,43	
	3,00	4,61	2,68	3,89	1,48	
	4,00	5,15	1,38	2,05	0,45	12,41

X_b son los xilanos en el bagazo para un tiempo (t). X_L son los datos experimentales de xilanos en el licor. X son los xilanos en el licor del modelo. *Para un mejor ajuste dichos valores se consideraron como S .

Las constantes cinéticas (k_1 and k_2) se ajustaron empleando el método de estimación de máxima verosimilitud, en particular el de mínimos cuadrados no lineales de acuerdo a Edgar et al., [262] y se determinaron utilizando Solver of Apache OpenOffice Calc 4.1.1 empleando el método del gradiente reducido generalizado no lineal, o por sus siglas en inglés “GRG” Nonlinear (Tabla A.3.2).

Con el modelo desarrollado se determinó la energía de activación E_a y el $\ln(k_o)$ para el modelo cinético a partir de la ecuación de Arrhenius (Ecuación 2.3 y 2.4 del apartado 2.2.2).

$$k = k_o \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$\ln(k) = \ln(k_o) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Tabla A4.3. Valores de k_1 y k_2 para el modelo obtenido.

°K	k_1	k_2
433	1,06	0,09
443	2,86	0,21
453	5,57	0,64

Tabla A4.4. Valores de $1/T$ y $\ln(k_1)$ para el modelo obtenido.

T (°K)	k_1	$1/T$	$\ln(k_1)$
433	1,06	0,00230947	0,05826891
443	2,55	0,00225734	0,93609336
453	6,11	0,00220751	1,80992677

Tabla A4.5. Valores de $1/T$ y $\ln(k_2)$ para el modelo obtenido.

T (°K)	k_2	$1/T$	$\ln(k_2)$
433	0,106	0,00230947	-2,244316185
443	0,28	0,00225734	-1,272965676
453	0,738	0,00220751	-0,303811454

Con los datos obtenidos de k_1 y k_2 en la tabla A3.3. se obtienen los valores de $\ln(k_1)$ y $\ln(k_2)$. Representados en las Tablas A3.4. y A3.5. con los datos se elabora la Figura A3.1. y se determinan rectas de regresión lineal de la forma de la Ecuación 3.4.

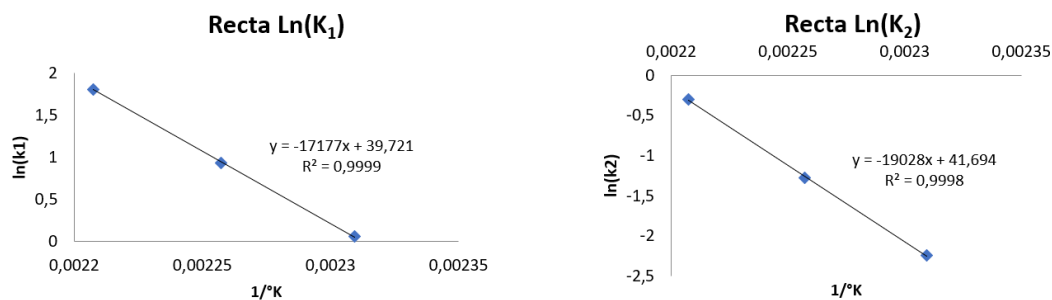


Figura A4.1. Graficas de regresión para las constantes k_1 y k_2 .

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Dónde $R = 8,31 \frac{J}{mol \cdot K}$

Las ecuaciones de regresión de la Figura A4.1. se pueden escribir de la siguiente forma:

$$\ln(k_1) = -17177 \cdot (1/T) + 39,721$$

$$\ln(k_2) = -19028 \cdot (1/T) + 41,694$$

En la siguiente tabla presentan los resultados del modelo cinético desarrollado.

Tabla A4.6. Resultados del modelo cinético

	E_a (KJ/mol)	$\frac{E_a}{R}$ ($^{\circ}K$)	$\ln(k_0)$
k_1	142,7	17.177	39,72
k_2	158,1	19.028	41,69

A continuación, se presentan las curvas del modelo desarrollado junto con los datos experimentales (Figura A4.2).

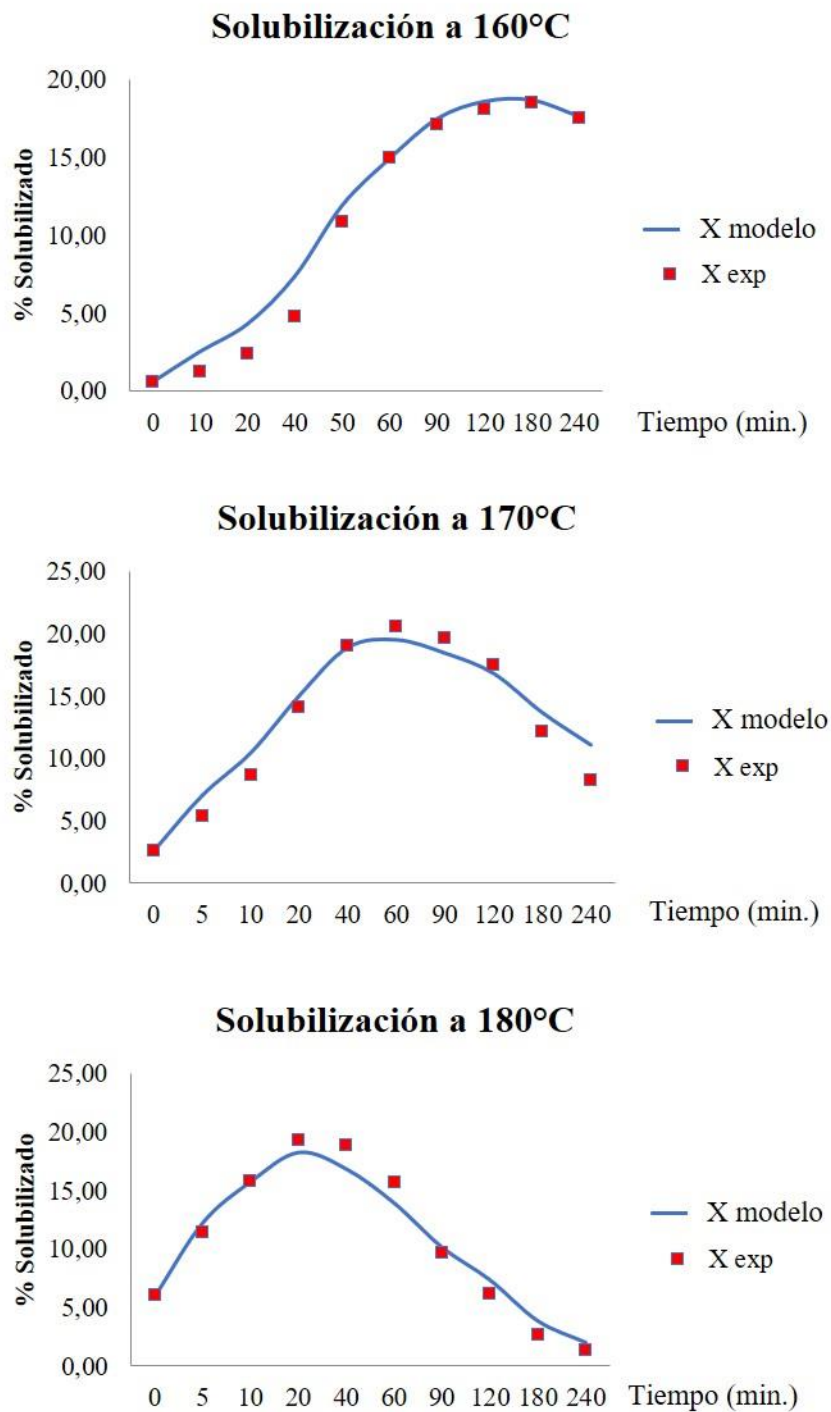


Figura A4.2. Modelo cinético y datos experimentales de la solubilización de xilosa.

Donde “X modelo” son los valores del modelo cinético empleado y “X exp” son los datos experimentales empleados para realizar el modelo cinético. Se considera que el modelo

simplificado es suficientemente adecuado a los efectos de la formalización del problema de optimización para la selección de las mejores condiciones de operación como se detalla en el apartado siguiente.

Para seleccionar las mejores condiciones operativas se procedió a efectuar una optimización del proceso de autohidrólisis. Se consideró para ello una función objetivo *Beneficios*, considerando únicamente los costos energéticos por ser éstos los únicos que se ven afectados por las variables de decisión operativas. Para ello se adoptó un valor de la xilosa (1,6 USD/kg). El problema de maximización resultante es:

$$\max . . \text{Beneficios} = P_{\text{producto}} \cdot m1 - C_{\text{energía}} \cdot E1$$

$$E1(\text{kWh}) = M_T \cdot C_{pT} \cdot \frac{\Delta T}{3600} + M \cdot C_p \cdot \frac{\Delta T}{3600} + M_b \cdot C_b \cdot \frac{\Delta T}{3600} + \text{Pérdidas}$$

$$\text{Pérdidas (kWh)} = U \cdot A \cdot \Delta T \cdot \frac{t}{1000}$$

$$\Delta T = T_f - T_i$$

$$m1 \text{ (kg)} = X \cdot M_b$$

P_{producto} (USD/Kg) es el precio de la xilosa.

$m1$ (Kg) la cantidad total de xilosa.

$C_{\text{energía}}$ (USD/kWh) es el costo de la energía, se adopta 0,051.

$E1$ (kWh) es el consumo energético del proceso.

C_{pT} , C_p y C_b son los coeficientes de calor específico del tanque (1KJ/(kg°C)), agua (4,186 KJ/(kg°C)) y (2 KJ/(kg°C)) bagazo respectivamente.

M_T , M y M_b es la masa del tanque (3500 kg), agua (7000 kg) y bagazo (1000 kg) respectivamente.

U es el coeficiente global de transferencia de calor: 14,7 (W/(m².°K) [263].

A es el área del reactor: 56 m² (Valor adoptado, considerando base, tapa y lados).

ΔT es la variación de temperatura (°K).

t es el tiempo de operación (h).

T_f temperatura de la reacción.

T_i Temperatura de referencia, 20°C.

X es el porcentaje de xilosa sobre bagazo seco, determinado de la Ecuación 3.5, apartado 2.2.2.

El modelo se implementó en el software GAMS y se utilizó el solver CONOPT.

Como resultado se obtuvo que el tiempo óptimo de operación es de 2 horas a una temperatura de 162°C. En estas condiciones se solubilizaron el 18,3% de los xilanos sobre bagazo seco, 18,3 gr de xilanos sobre 100 gr de bagazo seco, representaría un 77% respecto de los xilanos totales iniciales.

Se asume que el rendimiento del proceso se calcula como:

$$Y_p = \frac{100 \text{ (gr de bagazo iniciales)} - 18,3 \text{ (gr de xilanos solubilizados)}}{100 \text{ (gr de bagazo iniciales)}}$$

Nota: para la estimación de parámetros del modelo, dado que cada experiencia fue realizada una única vez, se consideró como ciertos los valores experimentales obtenidos ($\sigma=1$).

Anexo A5 - Modelo cinético de la solubilización de azúcares

Tabla A5.1. Datos experimentales del modelo cinético.

Tiempo (minutos)	Concentraciones (g/L)			
	0	30	60	90
Glucosa	0	2,003	3,033	3,019
Galactosa	0	1,979	1,855	1,595
Manosa	0	4,936	6,754	5,930
Xilosa	0	4,002	4,192	3,317
Arabinosa	0	1,087	1,081	0,971
HMF	0	0,040	0,607	1,028
Furfural	0	0,521	4,838	7,081
Hexosas	0	8,918	11,642	10,545
Pentosas	0	5,089	5,273	4,288
Azúcares totales	0	14,007	16,915	14,833

Con el objeto de seleccionar las condiciones óptimas de operación se desarrolló el modelo cinético de hexosas, pentosas y productos de degradación. Para ello se cuenta con datos experimentales que se ajustan a un modelo cinético.

Para ello se emplearon las ecuaciones descritas en el apartado 2.7.1.2. Para determinar modelos de solubilización de hexosas, pentosas y los productos de degradación (HMF y furfural).

En las Tablas A5.2 y A5.3 se presentan los modelos ajustados para solubilización de hexosas, pentosas y formación de HMF y furfural.

Tabla A5.2. Cálculos para el modelo cinético de hexosas e HMF.

Tiempo	S =			S =		
	H _{exp}	H _{mod}	(H _{exp} - H _{mod}) ²	HMF _{mod}	HMF _{exp}	(HMF _{exp} - HMF _{mod}) ²
0	0	0	0	0	0	0
30	8,92	8,62	0,085	0,20	0,040	0,026
60	11,64	10,95	0,478	0,59	0,607	0,00019
90	10,55	11,41	0,754	1,03	1,028	5,68E-06
$\sum_{t_0}^t$			1,32			0,026

Tabla A5.3. Cálculos para el modelo cinético de pentosas y furfural.

Tiempo	P _{exp}	P _{mod}	S = (P _{exp} - P _{mod}) ²	F _{mod}	F _{exp}	S = (F _{exp} - F _{mod}) ²
0	0	0	0	0	0	0
30	5,089	5,355	0,07	1,81	0,521	1,67
60	5,273	4,839	0,19	4,46	4,838	0,14
90	4,288	3,476	0,66	6,54	7,081	0,29
$\sum_{t_0}^t S$			0,92			2,11

Con los datos experimentales obtenidos de la solubilización de azúcares y formación de productos de degradación se determinaron las constantes (k_1 y k_2) para el modelo cinético propuesto. Estas constantes se presentan en la Tabla A5.4.

Tabla A5.4. Valores de las constantes k_1 y k_2 .

Fracción	C _{po} (g/L)	k ₁ (min ⁻¹)	k ₂ (min ⁻¹)	α
Hexosas	66,8	0,0405	9E-4	0,19
Pentosas	9,4	0,0448	1.4E-2	1,00

Anexo A6 – Equipos seleccionados para los esquemas analizados

Tabla A6.1. Producción de xilitol a partir de bagazo de caña de azúcar

Proceso	Capacidad base	Precio base (millones de USD)	Factor de escala	Valor (millones de USD)	Año base	Año actual*	Valor actualizado (millones de USD)	Detalles	Ref.
Autohidrólisis	-	-	-	0,21	2014	2018	0,22	Reactor de 53 m ³ . Acero al carbono	[249]
Evaporador 1	-	-	-	0,20	2014	2018	0,21	Evaporador de caída de película con capacidad hasta 14 m ³ /h. Acero inoxidable 316	[249]
Poshidrólisis	-	-	-	0,58	2014	2018	0,61	Reactor con capacidad de 22 m ³ , acero inoxidable 316	[249]
Adsorción	-	-	-	0,21	-	2018	0,21	Columna de adsorción para una capacidad hasta 14 m ³ /h	[184]
Almacenamiento después de la poshidrólisis	1900 (m ³)	0,64	0,60	0,32	2009	2018	0,35	Tanque de capacidad de 600 m ³ . Acero Inoxidable.	[21]
Fermentación	-	-	-	0,73	2014	2018	4,62	6 reactores con capacidad de 52 m ³ , de acero inoxidable 316	[249]
Alimentación de Fermentación	3,53 (m ³ /h)	0,26	0,60	0,06	2003	2018	0,08	Para una capacidad de producción de 0,3 toneladas de xilitol por hora.	[233]
Almacenamiento después de la fermentación	1900 (m ³)	0,64	0,60	0,32	2009	2018	0,35	Tanque de capacidad de 600 m ³ . Acero Inoxidable.	[21]
Adsorción	-	-	-	0,21	-	2018	0,21	Columna de adsorción para una capacidad hasta 14 m ³ /h	[184]

Evaporador2	-	-	-	0,20	2014	2018	0,21	Evaporador de caída de película con capacidad hasta 14 m ³ /h. Acero inoxidable 316	[249]
Cristalización	-	-	-	0,65	-	2018	1,21	2 evaporadores cristalizadores con una capacidad 5 m ³ /h	[184]

*Para el cálculo del valor actualizado se adiciona al valor del equipo un porcentaje que depende del año de base. Para un año de base del 2009 se adiciona un 10% al valor estimado, para un año de base del 2014 se adiciona un 5% del valor estimado. Estos incrementos fueron estimados mediante el índice de costos.

Tabla A6.2. Producción de jarabe de xilosa a partir de bagazo de caña de azúcar

Proceso	Capacidad base	Precio base (millones de USD)	Factor de escala	Valor (millones de USD)	Año base	Año actual*	Valor actualizado (millones de USD)	Detalles	Ref.
Autohidrólisis	-	-	-	0,21	2014	2018	0,22	Reactor de 53 m ³ . Acero al carbono	[249]
Poshidrólisis	-	-	-	0,38	2014	2018	0,40	Valor estimado, para una capacidad de 43 m ³ , acero inoxidable.	[249]
Adsorción	-	-	-	0,21	-	2018	0,21	Columna de adsorción para una capacidad hasta 14 m ³ /h	[184]
Evaporador	-	-	-	0,2	2014	2018	0,21	Evaporador de caída de película con capacidad hasta 14 m ³ /h. Acero inoxidable 316	[249]

*Para el cálculo del valor actualizado se adiciona al valor del equipo un porcentaje que depende del año de base. Para un año de base del 2014 se adiciona un 5% del valor estimado. Estos incrementos fueron estimados mediante el índice de costos.

Tabla A6.3. Producción de furfural a partir de bagazo de caña de azúcar

Proceso	Capacidad base	Precio base (millones de USD)	Factor de escala	Valor (millones de USD)	Año base	Año actual*	Valor actualizado (millones de USD)	Detalles	Ref.
Autohidrólisis	-	-	-	0,21	2014	2018	0,22	Reactor de 53 m ³ . Acero al carbono.	[249]
Poshidrólisis	-	-	-	1,09	2014	2018	1,15	Valor estimado, para una capacidad de 43 m ³ , acero inoxidable 316.	[249]
Almacenamiento después de la poshidrólisis	1900 (m ³)	0,636	0,6	0,07	2009	2018	0,07	Tanque con capacidad de 43 m ³ . Acero Inoxidable.	[21]
Destilación	18,6 (m ³ /h)	2,69	0,7	0,15	2003	2018	0,20	Columna de destilación y purificación (para producción de etanol). Con valor de producción en 0,3 m ³ de furfural por hora.	[233]

*Para el cálculo del valor actualizado se adiciona al valor del equipo un porcentaje que depende del año de base. Para un año de base del 2003 se adiciona un 35% al valor estimado, para un año de base del 2009 se adiciona un 10% al valor estimado y para un año de base del 2014 se adiciona un 5% del valor estimado. Estos incrementos fueron estimados mediante el índice de costos.

Tabla A6.4. Producción de etanol a partir de bagazo de caña de azúcar para una capacidad de 15.000 toneladas de bagazo por año

Proceso	Capacidad base	Precio base (millones de USD)	Factor de escala	Valor (millones de USD)	Año base	Año actual*	Valor actualizado (millones de USD)	Detalles	Ref.
Deslignificación	-	-	-	0,32	2014	2018	0,34	Reactor de 11m ³ , acero inoxidable 304.	[249]
Tanque de almacenamiento (antes de la fermentación)	1900 (m ³)	0,64	0,6	0,29	2003	2018	0,31	Tanque de almacenamiento de 500 m ³	[21]
Alimentador de fermentadores	3,53 (m ³ /h)	0,26	0,6	0,04	2003	2018	0,06	Para una producción de 0,2 toneladas de etanol por hora.	[233]
SFS	-	-	-	0,26	2014	2018	1,61	6 reactores con una capacidad de 38 m ³ para sacarificación y fermentación simultánea. Acero inoxidable.	[249]
Tanque de almacenamiento antes de destilación	1900 (m ³)	0,64	0,6	0,29	2009	2018	0,31	Tanque de almacenamiento de 500 m ³	[21]
Destilación y purificación	18,46 (m ³ /h)	2,96	0,7	0,14	2003	2018	0,19	Para una producción de 0,24 m ³ de etanol por hora.	[233]
Tamiz molecular	18,46 (m ³ /h)	2,92	0,7	0,14	2003	2018	0,19	Para una producción de 0,24 m ³ de etanol por hora.	[233]

*Para el cálculo del valor actualizado se adiciona al valor del equipo un porcentaje que depende del año de base. Para un año de base del 2003 se adiciona un 35% al valor estimado, para un año de base del 2009 se adiciona un 10% al valor estimado y para un año de base del 2014 se adiciona un 5% del valor estimado. Estos incrementos fueron estimados mediante el índice de costos.

Tabla A6.5. Producción de pellets a partir de bagazo de caña de azúcar

Proceso	Capacidad base	precio base (millones de USD)	factor de escala	Precio (millones de USD)	Año base	Año actual*	Valor actualizado (millones de USD)	Detalles	Ref.
Secador	-	-	-	0,157	2014	2018	0,165	Secador para una capacidad de 2 toneladas húmedas de bagazo.	[249]
Molienda	-	-	-	0,477	2014	2018	0,501	Molino para moler una tonelada/h de bagazo.	[249]
Pelletizado	6,00 (ton/h)	0,35	0,85	0,072	2010	2018	0,076	Pelletizadora de una capacidad de 1 tonelada/hora.	[211]
Enfriado	6,00 (ton/h)	0,17	0,58	0,058	2010	2018	0,061	Cinta enfriadora para una capacidad de 1 tonelada/hora.	[211]
Tamizado	6,00 (ton/h)	0,0185	0,6	0,006	2010	2018	0,006	Tamiz vibratorio para 1 tonelada/hora.	[211]

*Para el cálculo del valor actualizado se adiciona al valor del equipo un porcentaje que depende del año de base. Para un año de base del 2010 al 2014 se adiciona un 5% del valor estimado. Estos incrementos fueron estimados mediante el índice de costos.

Tabla A6.6. Producción de ácido levulínico a partir de aserrín de pino

Proceso	Capacidad base	Precio base	Factor de escala	Valor (millones de USD)	Año base	Año actual*	Valor actualizado (millones de USD)	Detalles	Ref
Explosión de vapor	25 (ton/h)	4,6	0,78	5,03	2002	2018	6,80	Equipo de explosión de vapor para una capacidad de 28 ton/horas de materia prima seca.	[264]
Evaporación	-	-	-	0,66	2014	2018	0,69	Evaporador de caída de película con una capacidad de 77 m ³ /h.	[249]
Catálisis ácida	-	-	-	1,15	2014	2018	2,42	Acero inoxidable 316 2 reactores de 43 m ³ , acero inoxidable 316.	[249]
Extractor	3 (m ³)	0,12	0,7	0,96	-	2018	1,04	Extractor con una capacidad de 68 m ³ . Acero Inoxidable.	[184]
Destilación	18,6 (m ³ /h)	2,96	0,7	4,88	2003	2018	6,59	Equipo con una capacidad para recuperar 38 m ³ de productos.	[233]
Destilación para recuperar Furfural	18,6 (m ³ /h)	2,96	0,7	3,94	2003	2018	0,86	Equipo con una capacidad de 2,1m ³ de furfural por hora.	[233]
Almacenamiento después de la catálisis ácida	1900 (m ³)	0,64	0,60	0,18	2009	2018	0,20	Deposito con una capacidad de 231m ³	[21]

*Para el cálculo del valor actualizado se adiciona al valor del equipo un porcentaje que depende del año de base. Para un año de base del 2002 y 2003 se adiciona un 35% al valor estimado, para un año de base del 2009 se adiciona un 10% al valor estimado y para un año de base del 2014 se adiciona un 5% del valor estimado. Estos incrementos fueron estimados mediante el índice de costos.

Tabla A6.7. Producción de pellets a partir de aserrín de pino

Proceso	Capacidad base	Precio base (millones de USD)	factor de escala	Precio (millones de USD)	Año de base	Año actual*	Precio actual (millones de USD)	Detalle	Ref.
Secador	-	-	-	1,18	2014	2018	1,24	Secador para una capacidad de 42 toneladas húmedas de aserrín.	[249]
Pelletizado	6 (ton/h)	0,35	0,85	1,01	2010	2018	1,06	Peletizadora de capacidad de 21 tonelada/hora.	[211]
Enfriado	6 (ton/h)	0,17	0,58	0,35	2010	2018	0,37	Cinta enfriadora para una capacidad de 21 tonelada/hora.	[211]
Tamizado	6 (ton/h)	0,0185	0,6	0,04	2010	2018	0,04	Tamiz vibratorio para 21 tonelada/hora.	[211]

*Para el cálculo del valor actualizado se adiciona al valor del equipo un porcentaje que depende del año de base. Para un año de base del 2010 al 2014 se adiciona un 5% del valor estimado. Estos incrementos fueron estimados mediante el índice de costos.

Tabla A6.8. Inversión de capital para la producción de tableros MDF a partir del bagazo de caña de azúcar.

Planta de referencia	
Costo (millones de USD)	52 ^a
Capacidad (m ³ /año)	110.000 ^a
Factor de escala	0,64 ^b
Consumo por m ³ producido (MWh)	1,36 ^a
^a Valor adoptado de Taupier y Bugallo [200]. ^b Valor intermedio asumido de Seider [167].	
Escala Deseada	
Bagazo procesado en autohidrólisis (ton)	15.000
Bagazo pretratado disponible por cada tonelada de bagazo pretratado (kg)	816
Densidad del MDF (kg/m ³)	740 ^a
Rendimiento en la producción (%)	80 ^c
Precio de venta (USD/m ³)	320 ^a
Capacidad de producción (m ³ /año)	13.249 ^d
Inversión necesaria	
Inversión de capital (millones de USD)	18 ^e
Capacidad de producción por hora (m ³)	1,9
Consumo energético (MWh)	2,6

^aValor adoptado de Taupier y Bugallo [200]. ^cValor adoptado de Taupier y Bugallo [200], debido a la pérdida de material del desmedulado que se realiza en la producción de tableros MDF. ^dValor estimado teniendo en cuenta el volumen de bagazo inicial, la cantidad de bagazo pretratado disponible por tonelada de bagazo inicial, la densidad del tablero MDF y el rendimiento adoptado. ^eAl valor estimado con la ecuación 2.14 del apartado 2.10 se le adiciona un 35% del valor determinado para actualizar el valor de referencia del año 2000.

Tabla A6.9. Inversión de capital para la generación de energía a partir del bagazo de caña de azúcar.

Planta de Referencia	
Inversión de referencia (millones de USD)	65 ^a
Capacidad (ton de biomasa/hora)	238 ^a
^a Valor adoptado de Humbird et al., [21]	
Escala deseada	
Bagazo pretratado (ton/año)	12240
Bagazo pretratado (ton/h)	1,8
Factor de escala	0,64 ^b
Inversión estimada (millones de USD)	3,07 ^c
Poder calorífico del bagazo (kJ/kg)	7500 ^d
Rendimiento de la generación (%)	72 ^e
Energía generada (MWh)	2,7

^bValor intermedio asumido de Seider [167]. ^cAl valor estimado con la ecuación 2.14 del apartado 2.10 se le adiciona 10% del valor determinado para actualizar el valor de referencia del año 2009. ^dValor estimado de Sugartech [265] (para el bagazo con un contenido de humedad del 50%). ^eRendimiento adoptado de Días et al., [134].

**8. PROYECTOS DONDE SE DESARROLLÓ
LA PRESENTE TESIS DOCTORAL**

Título del proyecto: ValBio-3D-Valorization of residual biomass for advanced 3D materials

Entidad Financiadora: Secretaría de Gobierno de Ciencia, Tecnología e innovación productiva (SGCTIP), Ministerio de Educación, Cultura y Tecnología

Investigador responsable: Dra. María Cristina Area

Monto subsidio: 25.000 euros

Fecha de vigencia: 2017-2019

Título del proyecto: Tecnologías de fraccionamiento y separación-purificación de subproductos en biorrefinerías de residuos agro y forestoindustriales

Entidad Financiadora: Consejo Nacional de investigaciones técnicas y científicas (CONICET)

Investigador responsable: Dra. María Cristina Area

Monto subsidio: 150.000 pesos

Fecha de vigencia: 2016-2018

Título del proyecto: Biorrefinería a partir de residuos de la industrialización primaria de la madera

Entidad Financiadora: Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Secretaría de Gobierno de tecnología e innovación productiva (SGCTIP), Ministerio de educación, cultura, ciencia y tecnología

Investigador responsable: Dra. María Cristina Area

Monto subsidio: 180.000 pesos

Fecha de vigencia: 2013-2016

Título del proyecto: Biorrefinería a partir de residuos de la industrialización primaria de la madera

Entidad Financiadora: Consejo Nacional de investigaciones técnicas y científicas (CONICET)

Investigador responsable: Dra. María Cristina Area

Monto subsidio: 90.000 pesos

Fecha de vigencia: 2013-2015