

Obtención de Bioetanol Anhidro a Partir de Paja (*Stipa ichu*)

Albarracín K.*; Jaramillo L.*; Albuja M.*

Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química, Laboratorio de Operaciones Unitarias Quito, Ecuador

*e-mail: {katty.albarracin; lorena.jaramillo; marcelo.albuja} @epn.edu.ec

Resumen: En vista de la existencia de una dependencia energética mundial hacia los combustibles fósiles se han desarrollado fuentes alternativas de energía; una de estas alternativas es el bioetanol. El bioetanol se produce a partir de varios tipos de residuos y varias materias primas renovables como plantas. La secuencia de operaciones unitarias empleadas para la obtención de bioetanol a partir de biomasa consiste en cinco etapas principales: pretratamiento, hidrólisis, fermentación, filtración o decantación y recuperación o purificación del etanol.

En el presente proyecto tiene como finalidad obtener bioetanol de concentración igual al 99.6 % v/v a partir de paja *Stipa ichu*. Se caracterizó la materia prima obteniéndose como resultado la siguiente composición en base seca: 45.9 % celulosa, 18.2 % lignina, 5.5 % pentosanos y 5.6 % cenizas. La humedad en base seca es igual a 57.7 % y el contenido de ceras, resinas y grasas igual a 6.7 %. Para obtener un sustrato rico en azúcares, la materia prima se sometió a hidrólisis ácida, como resultado de estos ensayos se determinaron las mejores condiciones de la hidrólisis: concentración de ácido sulfúrico de 8 % w/w y tiempo de reacción de 6 horas. Estos parámetros permitieron alcanzar un rendimiento de 0.41 gramos de azúcares reductores por cada gramo de paja hidrolizada, empleando una relación sólido/líquido de 50 g de paja por cada litro de solución ácida. El producto de la hidrólisis se sometió a fermentación alcohólica, se obtuvo un rendimiento de 0.46 g etanol/g azúcares reductores. El fermentado se destiló y rectificó hasta alcanzar una concentración cercana al 85 % de etanol w/w; luego fue sometido a destilación extractiva empleando glicerina como agente de separación. Se logró obtener bioetanol anhidro en los ensayos de destilación extractiva empleando una relación molar glicerina:etanol igual a 3:1.

Palabras clave: Bioetanol; biomasa; hidrólisis; fermentación; destilación extractiva.

Abstract: Because of the existence of a global energy dependence on fossil fuels, alternative energy sources have been developed; one of these alternatives is bioethanol. Bioethanol is produced from various types of wastes and renewable raw materials. The sequence of unit operations used to obtain bioethanol from biomass consists of five steps: pretreatment, hydrolysis, fermentation, filtration and recovery of ethanol or purification. The present project aims to obtain bioethanol (99.6 % v/v) from straw *Stipa ichu*. The composition of the material was analyzed, the cellulose content was determined to be 45.9 %; lignin 18.2 %, pentosans 5.5% and the ash to be 5.6 % of the dry weight material. Dry basis moisture is equal to 57.7 % and the content of waxes, resins and fats equal to 6.7 %.

Hydrolysis of the straw was studied in order to find suitable conditions for hydrolysis of the cellulose parts. The highest yield of hydrolysis (0.41 grams of reducing sugar per gram of straw) were found at a sulfuric acid concentration of 8 % w/w and reaction time of 6 hours using a solid / liquid ratio of 50 g straw/L of acid solution. The hydrolysis product was subjected to alcoholic fermentation, the fermentation yield obtained is of 0.46 g ethanol / g reducing sugars. The fermentation product was rectified to an ethanol concentration around 85 % w/w; then was subjected to extractive distillation using glycerine as separating agent. It was possible to obtain anhydrous ethanol by distillation assays employing a molar ratio glycerol: ethanol of 3:1.

Keywords: Bioethanol; biomass; hydrolysis; fermentation; extractive distillation

1. INTRODUCCIÓN

El bioetanol puede emplearse como combustible o como aditivo en la gasolina. La producción mundial de bioetanol alcanza los 100 billones de litros anuales, convirtiéndose en el biocombustible más utilizado. Estados Unidos es el país que posee mayor producción de etanol, generando alrededor de 50 billones de litros anuales de etanol a partir de maíz; seguido por Brasil que produce 35 billones de litros de bioetanol empleando caña de azúcar como materia prima [1, 2, 11, 19].

El uso de combustibles fósiles y el aumento de las emisiones de los gases de efecto invernadero ha dado lugar a un creciente interés en la producción y uso de combustibles alternativos, lo que a nivel nacional se refleja en el Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarbúricas en Ecuador, artículo 67, que cita: “Se preferirá y fomentará la producción y uso de aditivos oxigenados, tal como el etanol carburante, a partir de materia prima renovable”. Además en el Decreto Ejecutivo No. 2332, artículo 1, se cita: “Se declara de interés nacional la producción, comercialización y uso de los biocombustibles” [7, 17].

La producción actual de bioetanol en Ecuador corresponde a 100 mil L/día, para el año 2020 se pretende alcanzar una producción de 800 millones L/año, empleando principalmente caña de azúcar como materia prima [7].

El proceso de obtención de bioetanol comprende principalmente un pretratamiento seguido por la hidrólisis de la estructura lignocelulósica de la biomasa para la obtención de azúcares fermentables, la fermentación y finalmente la destilación del producto fermentado [20].

Una mezcla típica obtenida en un proceso de fermentación alcohólica tiene alrededor de 10 % en peso de etanol y esta mezcla se puede concentrar hasta alcohol de alta pureza. El etanol forma una mezcla azeotrópica con el agua por lo que no es posible la obtención de etanol anhidro mediante procesos de destilación simple, por esta razón, se requiere la implementación de procesos de separación no convencionales como la destilación extractiva, en la que se añade un tercer componente a la mezcla con el fin de desplazar el azeótropo formado por el etanol y el agua [22].

Por otra parte, la importancia de la etapa de hidrólisis del material lignocelulósico hacia azúcares fermentables radica en que este proceso determina la eficiencia global del proceso. Para la obtención de azúcares a partir de biomasa se emplean también varios métodos enzimáticos [20].

La biomasa amilácea, como el maíz, trigo, arroz y otros cereales, contiene almidón en sus granos, tallos y raíces a partir de los que se pueden obtener azúcares. El bioetanol

producido a partir de este tipo de biomasa es conocido como bioetanol de primera generación; mientras que el bioetanol de segunda generación se obtiene a partir de la estructura vegetal completa de los materiales lignocelulósicos [4].

El uso de biomasa azucarada como materia prima en la producción de bioetanol ha generado controversias respecto a su competencia con el mercado alimentario. El bioetanol producido a partir de materiales lignocelulósicos como la paja *Stipa ichu* se muestra como una alternativa que no afecta la disponibilidad de productos comestibles [18].

Ecuador posee 12 500 km² de páramo. Tres cuartas partes de todos los páramos sufren algún grado de intervención humana y dentro la intervención se incluye principalmente la quema de los pajonales. Si la paja *Stipa ichu* se emplea como materia prima para la obtención de bioetanol, se convierte en un recurso aprovechable. El uso de este recurso es de relevancia para el cumplimiento de las metas establecidas por organismos estatales, de forma que contribuya a los objetivos presentados en el ámbito del desarrollo energético, sostenibilidad y demanda de bioetanol en el país [7].

La importancia de este trabajo radica en que se determinaron las condiciones bajo las que se puede obtener bioetanol a partir de la paja *Stipa ichu*, otorgándole un uso a un material lignocelulósico abundante en el país que no tiene utilidad productiva.

2. PROCEDIMIENTO

2.1 Caracterización de la Paja de Páramo (*Stipa ichu*)

Se determinaron las siguientes características de la paja de páramo de acuerdo con los métodos estandarizados en las normas TAPPI (*Technical association of the pulp and paper industry*): Contenido de celulosa, lignina, pentosanos, humedad, ceras y grasas y cenizas [24].

2.2 Evaluación del Efecto de la Concentración de Ácido y del Tiempo de Reacción en la Hidrólisis Ácida de la Paja de Páramo (*Stipa ichu*)

2.2.1 Hidrólisis

El material vegetal seco se trituró en un molino de martillos perteneciente al Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Escuela Politécnica Nacional. Luego se tamizó la paja triturada para obtener un producto con diámetro de partícula promedio menor a 2 mm correspondiente a la malla estándar ASTM E-1195 número 10, con el que se realizaron los ensayos de hidrólisis.

El material vegetal seco se sometió a hidrólisis ácida mediante ebullición a reflujo a presión atmosférica.

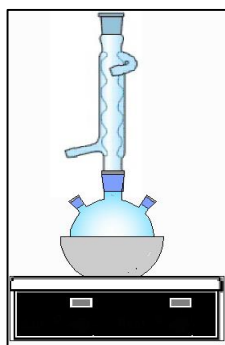


Figura 1. Hidrólisis Ácida de Paja de Mediante Ebullición a Reflujo

El equipo se muestra en la Fig. 1.

Para evaluar la influencia de la concentración de ácido sulfúrico y del tiempo de reacción en los ensayos de hidrólisis, se experimentó con ácido sulfúrico a diferentes concentraciones: 2, 4, 6, 8 y 10 % en peso y con distintos tiempos de reacción: 2, 4, 6 y 8 horas de reacción; generando un ensayo 5x4 del que se realizaron tres repeticiones.

Se definió como variable de respuesta la concentración de azúcares reductores obtenida en cada experimento. Los resultados obtenidos se examinaron mediante el análisis de varianza (ANOVA) en el programa *STATGRAPHICS Centurion XVI*. Para determinar diferencias estadísticamente significativas entre pares de medias se realizó una prueba de rangos múltiples LSD.

La hidrólisis se realizó en un balón de vidrio de tres bocas y de 1 L de capacidad, equipado con una camisa de calentamiento, un agitador y un refrigerante para condensación de vapores como se observa en la Fig. 1.

El reactor se cargó con 800 mL de solución ácida a distintas concentraciones (2, 4, 6, 8 y 10 % en peso) y se utilizó una relación de 1 g de paja/20 mL de solución. Las soluciones ácidas se prepararon con agua destilada y ácido sulfúrico grado técnico de densidad igual a 1.8063 g/mL y de pureza igual al 88 % en peso. La temperatura de ebullición en cada experimento corresponde a 92 °C y se tomaron muestras líquidas de hidrolizado a las 2, 4, 6 y 8 horas de hidrólisis.

2.2.2 Cuantificación de Azúcares Reductores

Se determinó el contenido de azúcares reductores en las muestras tomadas durante el proceso de hidrólisis. Las muestras fueron clarificadas empleando crema de alúmina acorde a lo indicado en el Método Oficial 925.46 de la AOAC (*Association of Official Analytical Chemists*) para la "Preparación y uso de agentes clarificadores". La determinación de azúcares reductores se realizó según el procedimiento descrito en el Método Oficial 923.09 de la AOAC [3]. Este método consiste en la valoración volumétrica de una mezcla de soluciones, la primera de sulfato cúprico (solución de Fehling A) y la

segunda de hidróxido de sodio y tartrato doble de sodio y potasio (solución de Fehling B). La mezcla de soluciones de Fehling A y B se mantiene a ebullición, se añade como indicador azul de metileno y se titula con la muestra de hidrolizado obtenida experimentalmente que ha sido clarificada con crema de alúmina.

2.3 Estudio de la Cinética de Producción de Etanol en la Fermentación Alcohólica del Hidrolizado de Paja (*Stipa ichu*)

2.3.1 Fermentación

Como sustrato para la fermentación se usó el hidrolizado con mayor concentración de azúcares obtenido en la hidrólisis de la paja. El sustrato se esterilizó a 121 °C durante 15 minutos en un autoclave. En la etapa de preparación del inóculo, se añadieron 5 g de levadura a 100 mL de sustrato, el inóculo permaneció bajo agitación durante 4 horas y luego se añadió a 900 mL de sustrato; la fermentación se realizó en matraces Erlenmeyer de 1 L que se sellaron con silicona para asegurar condiciones anaerobias, el CO₂ producido se recogió en agua destilada.

La fermentación se desarrolló a una temperatura de 30 ± 0.5 °C, sin aireación y sin agitación durante 72 horas; el sustrato se ajustó a pH 4.5 con ácido sulfúrico al 72 % en peso y amoníaco concentrado; se utilizó como microorganismo levadura comercial *Saccharomyces cerevisiae* [14].

2.3.2 Cuantificación de Metanol, Etanol y Acetaldehído por Cromatografía de Gases

Se tomaron aseptícamente 10 mL de sustrato a las 12, 24, 36, 48, 60 y 72 horas de fermentación. Las muestras se recolectaron en frascos estériles donde se añadieron 2 mL de sorbato de potasio 0.01 M para inhibir la fermentación [16].

Las muestras se refrigeraron a 4 °C y luego se centrifugaron a 3 000 rpm durante 20 minutos en una centrífuga marca THERMO ELECTRON. Los sobrenadantes obtenidos en la centrifugación se filtraron a través de filtros CROMAFIL XTRA de tamaño de poro de 0.45 μm, para su posterior análisis por cromatografía de gases. Se empleó un cromatógrafo de gases marca AGILENT 7890 A. Se realizaron curvas de calibración con estándares de concentraciones de 1, 2, 4, 6 y 8 g/L de metanol, etanol y acetaldehído. Los reactivos utilizados en la preparación de los estándares se señalan a continuación:

- Metanol, grado CROMASOLV HPLC, SIGMA ALDRICH
- Etanol absoluto, grado HPLC, PANREAC
- Acetaldehído, 99.5 %, BHD Chemicals

En la Tabla 1 se observan las condiciones de operación del cromatógrafo de gases AGILENT 7890 A. La inyección de las muestras se efectuó en una torre de inyección automática.

El control del instrumento, adquisición de datos y reporte de resultados se llevaron a cabo utilizando el software *ChemStation*.

Tabla 1. Condiciones de Operación del Cromatógrafo de Gases AGILENT 7890 A

Columna	VF-WAXms 30 m, 0.25 mm, 0.25 μ m
Volumen de inyección	0.5 μ L
Temperatura del horno	35 °C (4 minutos)
Temperatura de inyección	250 °C
Detector	FID
Temperatura del detector	300 °C
Gas portador	Nitrógeno
Split	160 mL/min 1:80

2.4 Destilación Simple y Rectificación

El producto obtenido en la fermentación se sometió a destilación simple. Se realizaron destilaciones sucesivas en lotes de 1 L en un rotavapor perteneciente al Laboratorio de Investigaciones Aplicadas de la Escuela Politécnica Nacional, se recolectó el destilado mientras la temperatura de destilación se mantuvo constante.

El producto de la destilación simple se rectificó en un equipo conformado por un balón con chaqueta de calentamiento, una columna de fraccionamiento tipo *Vigreux* marca NORMSCHIFF GLASGERATE de 24 cm de longitud y 2 cm de diámetro con una llave de tres vías acoplada en la cabeza y un refrigerante de agua; el esquema del equipo se muestra en la Fig. 2.

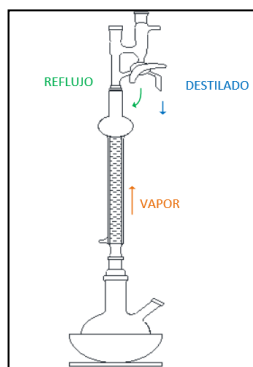


Figura 2. Sistema de Rectificación

El procedimiento empleado en la rectificación es el siguiente: Se inició el calentamiento y se ajustó la llave de tres vías de la cabeza de la columna para que todo el destilado se revierta al balón hasta que el sistema estuvo en equilibrio, dicho equilibrio se alcanzó cuando no se registraron variaciones de temperatura en la cabeza de la columna de destilación. Se recolectó el destilado mientras la temperatura de destilación se mantuvo constante. Se cuantificó metanol, etanol y acetaldehído en el producto de destilación y rectificación por cromatografía de gases.

2.4.1 Evaluación del Efecto de la Glicerina Como Agente de Separación en la Obtención de Etanol Anhidro por Destilación Extractiva

Se realizaron ensayos de destilación extractiva con relaciones molares de glicerina:etanol 85 % en peso de 3:1, 4:1 y 5:1. El etanol rectificado se sometió a destilación extractiva con glicerina como agente de separación. Se empleó el sistema indicado en la Fig. 2.

El balón se cargó con 25 mL de etanol rectificado y la cantidad requerida de glicerina acorde cada relación molar. Se utilizó glicerina, grado PA, marca Panreac. En los ensayos de destilación extractiva se siguió el procedimiento empleado para la rectificación indicado anteriormente. La composición de los productos de la destilación extractiva se determinó por cromatografía de gases donde se cuantificó etanol, metanol y acetaldehído.

3. RESULTADOS

3.1 Caracterización de la Paja (*Stipa ichu*)

La composición de la paja *Stipa ichu* en base seca que se determinó experimentalmente se indica en la Tabla 2.

La paja *Stipa ichu* posee un contenido de celulosa de 45.9 % y su contenido de lignina es de 18.2 %. Estos resultados coinciden con lo enunciado por Sims et al. [21] quienes señalan que la celulosa representa entre 40 y 50 % del peso seco del material vegetal y la lignina representa entre el 15 y 20 %.

El contenido de lignina presenta una variación entre los resultados obtenidos en este trabajo (18.2 % de lignina) y los resultados de Coûteaux et al. La composición de lignina presentada por Coûteaux et al. corresponde al 6.64 %, siendo este valor menor al obtenido en este proyecto. En cuanto al contenido de cenizas, existe una diferencia entre los resultados de Coûteaux et al. y los indicados en este trabajo; el contenido de cenizas señalado por Coûteaux et al. es igual a 16.1 %; este valor es mayor al contenido de cenizas encontrado en este trabajo que corresponde a 5.6 % [15].

La composición de la paja *Stipa ichu* no puede ser determinada con total exactitud debido a que depende de la parte de la planta que se analiza, de su localización geográfica y condiciones de crecimiento [10, 15].

La paja caracterizada por otros autores pertenece al Antiplano Boliviano, mientras que la materia prima utilizada en este proyecto corresponde a los páramos ecuatorianos; posiblemente esta es una de las razones por las que existe una variación entre los resultados encontrados en diferentes trabajos [10, 15].

3.2 Evaluación del Efecto de la Concentración de Ácido y del Tiempo de Reacción en la Hidrólisis Ácida de la Paja de Páramo (*Stipa ichu*)

Una vez conocido el contenido de azúcares reductores (AR) (g/L) obtenido en cada ensayo de hidrólisis, se determinó la conversión de celulosa a azúcares. En la Fig. 3 se puede observar la variación de la conversión de celulosa a azúcares reductores respecto al tiempo para cada una de las concentraciones de ácido usadas experimentalmente.

Para el tratamiento con ácido al 8 % en peso con 6 horas de reacción, se obtienen alrededor de 20 g/L de azúcares reductores lo que equivale a un rendimiento de 0.41 g de

Tabla 2. Composición de la Paja *Stipa ichu* como Porcentaje del Peso Seco

Parámetro	Composición promedio (%)
Humedad	57.7
Celulosa	45.9
Lignina	18.2
Pentosanos	5.5
Cenizas	5.6
Resinas, ceras y grasas	6.7

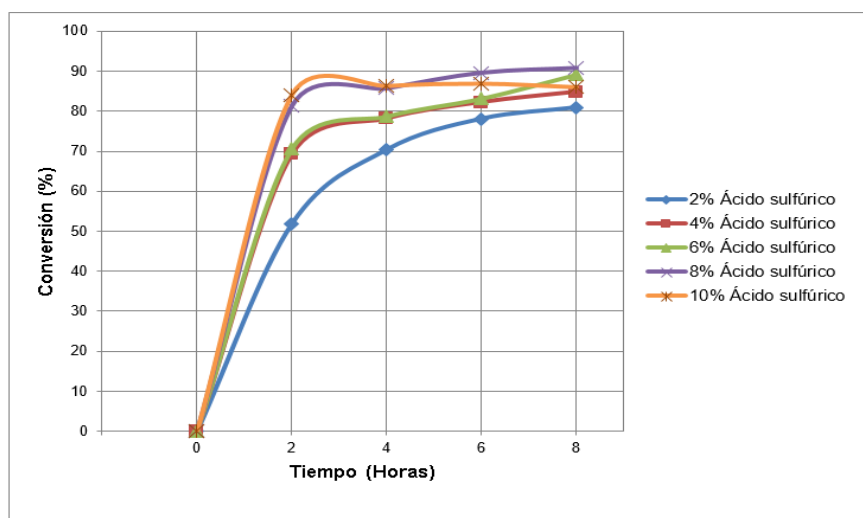


Figura 3. Conversión de Celulosa a Azúcares Reductores en Función del Tiempo para Distintas Concentraciones de Ácido

AR/ g de paja, la fermentación se realizó con el sustrato obtenido bajo estas condiciones ya que esta es la mejor combinación de tiempo y concentración de ácido sulfúrico.

Se realizó un análisis de varianza ANOVA, para determinar la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre los grupos de datos obtenidos experimentalmente. La hipótesis nula se planteó de la siguiente forma: el tiempo de reacción y la concentración de ácido no tienen efecto en la producción de azúcares reductores. Como resultado del análisis se obtuvieron valores P menores que 0.05 por lo que se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alternativa, por tanto, se dice que los valores obtenidos como resultados no son producto del azar, sino que dichos resultados se deben a que el tiempo y la concentración de ácido tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la conversión de paja a azúcares reductores.

El efecto del tiempo de reacción y la concentración de ácido se observa en el diagrama de Pareto que se muestra en la Fig. 4, donde la longitud de las barras es proporcional al efecto de cada factor sobre la variable de respuesta. La barra de mayor longitud corresponde a la

concentración de ácido, por tanto este es el factor que tiene mayor influencia en la conversión, obteniéndose mayores conversiones con el aumento de dicha concentración del ácido. El tiempo de reacción también presenta un efecto significativo sobre la variable de respuesta, de la misma manera, la conversión aumenta con el tiempo de reacción. Las mejores condiciones de hidrólisis ácida obtenidas experimentalmente se resumen en la Tabla 3 indicada a continuación. Existen estudios de hidrólisis de materias primas similares a la paja *Stipa ichu*, por ejemplo, para la paja de arroz se ha conseguido el mejor rendimiento en la obtención de azúcares con hidrólisis a una temperatura de 100 °C, 10 % H₂SO₄ y 4 horas de reacción; estos resultados se asemejan a las mejores condiciones de hidrólisis encontradas en este trabajo [13].

3.3 Estudio de la Cinética de Producción de Etanol en la Fermentación Alcohólica del Hidrolizado de Paja (*Stipa ichu*)

En los análisis por cromatografía de gases no se identificaron metanol ni acetaldehído como subproductos aunque en ensayos de fermentación donde se emplean sustratos azucarados provenientes de papel se ha

obtenido alrededor de 0.20 g/L de metanol y 1.23 g/L de acetaldehído [5]. En la Figura 5 se observa la producción promedio de etanol respecto al tiempo durante la

fermentación alcohólica del hidrolizado de paja *Stipa ichu*

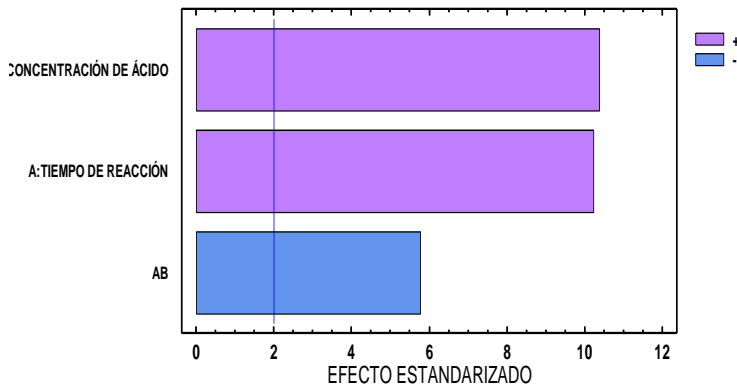


Figura 4. Diagrama de Pareto

Tabla 3. Mejores Condiciones de Hidrólisis Ácida de Paja *Stipa ichu*

Parámetro	Valor	Unidad
Temperatura de reacción	92	(°C)
Tiempo de reacción	6	(Horas)
Relación sólido / Líquido	50	($\frac{\text{g paja}}{\text{L solución ácida}}$)
Concentración de ácido sulfúrico	8	(% en peso)
Rendimiento	0.41	($\frac{\text{g AR}}{\text{g paja}}$)

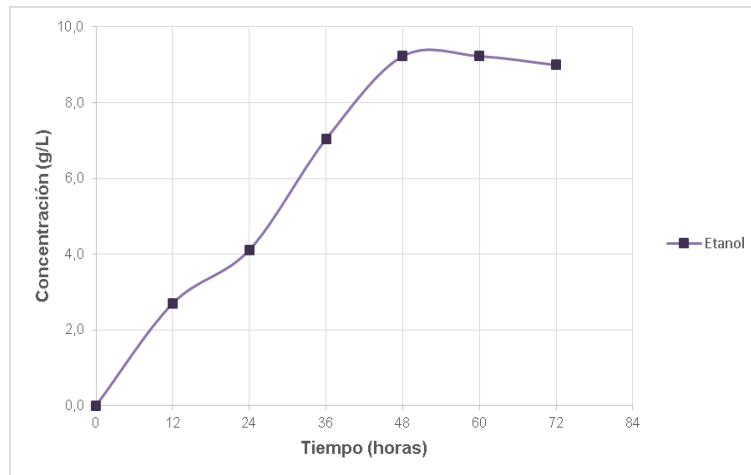


Figura 5. Producción Promedio de Etanol Durante la Fermentación Alcohólica del Hidrolizado de Paja *Stipa ichu* (20 g/L de Azúcares Reductores)

En el gráfico se puede identificar una disminución en la concentración de etanol entre las 48 y 72 horas de fermentación. Esta disminución pudo ser causada por una ligera volatilización de etanol ocurrida a la temperatura de 30 °C bajo la que se desarrolló la fermentación. En la Figura 5 también se puede observar que la producción de etanol se detiene a las 48 horas de fermentación.

corresponde al 89.78 % del máximo rendimiento teórico, por lo que se ratifica que los resultados obtenidos son coherentes con lo estipulado en bibliografía y se encuentran en el rango esperado. El máximo rendimiento alcanzado es igual a 0,18 g etanol /g paja hidrolizada, como se observa en la Tabla 4.

La finalización de la producción de etanol se debe a que las levaduras consumieron los azúcares presentes en el sustrato y no por un efecto inhibitorio del etanol sobre la fermentación; ya que la inhibición de la fermentación alcohólica por etanol se produce con concentraciones de alcohol etílico de alrededor de 55 g/L [8].

Tabla 4. Rendimientos del Proceso de Fermentación

Tiempo de fermentación (horas)	Rendimiento promedio (g etanol/g azúcares reductores)	Eficiencia (%)	Rendimiento promedio (g etanol/g paja)
12	0.13	26.24	0.05
24	0.20	40.00	0.08
36	0.35	68.48	0.14
48	0.46	89.78	0.18
60	0.46	89.78	0.18
72	0.45	87.51	0.18

Los resultados del rendimiento de azúcares reductores a etanol se indican en la Tabla 4, en esta tabla se observan también los valores de rendimiento de paja a etanol. El máximo rendimiento obtenido experimentalmente es igual 0.46 g etanol / g azúcares reductores, lo que

3.3.1 Productos de la Destilación

Los resultados de la cuantificación de metanol, etanol y acetaldehído por cromatografía de gases en los productos de la destilación de fermentado alcohólico y de la rectificación se indican en la Tabla 5 aquí también se presenta la cantidad de producto obtenido en cada ensayo de destilación.

Tabla 5. Resultados de la Cuantificación de Etanol por Cromatografía de Gases para el Destilado

Ensayo	Concentración de etanol (g/L)	% Etanol (w/w)	% Etanol (v/v)
Destilación	473.22	51.78	59.63
Rectificación	707.50	84.59	89.15

3.4 Evaluación del Efecto de la Glicerina Como Agente de Separación en la Obtención de Etanol Anhidro por Destilación Extractiva

En la Tabla 6 se señalan los resultados del análisis de cromatografía de los productos de la destilación extractiva.

Tabla 6. Contenido de Etanol en los Productos de Destilación Extractiva para Diferentes Relaciones Molares Etanol:Glicerina

Relación molar	Contenido de etanol promedio (g/L)	% Etanol w/w (promedio)	% Etanol v/v (promedio)
3:1	790.55 ± 1.55	99.40	99.63
4:1	721.16 ± 4.13	86.81	90.87
5:1	535.90 ± 1.69	59.84	67.54

Como se observa en la Tabla 6, en este trabajo se logra obtener bioetanol de una concentración igual a 99.63 % en volumen como producto de la destilación extractiva que se realizó con una relación molar de glicerina:etanol igual a 3:1 [9, 12]. El etanol y la gasolina son miscibles entre sí, pero la presencia de pequeñas cantidades de agua en el etanol promueven la separación de fases lo que puede provocar un rendimiento deficiente del vehículo y dañar el motor, por esta razón el etanol combustible debe tener una pureza mínima de 99.6 % en volumen de acuerdo a lo requerido en la Norma Técnica Ecuatoriana INEN 2478 [9, 19].

En la Fig. 6 se observa la concentración de etanol alcanzada en los experimentos de destilación extractiva con relaciones molares de glicerina:etanol de 3:1, 4:1 y 5:1; la composición de etanol en el producto de la destilación extractiva se representa con las barras del gráfico, mientras que la composición del azeótropo es indicada por una línea horizontal.

Se consigue una concentración de etanol superior a la del azeótropo solamente con una relación molar de glicerina:etanol igual a 3:1.

Mediante este resultado se puede considerar que la glicerina es un agente útil para la ruptura del azeótropo formado por el etanol y el agua, además de ser una alternativa económica frente a otros agentes de mayor costo comercial como el etilén glicol y las sales iónicas [23].

Navarrete et al. [23] deshidrataron etanol por destilación extractiva utilizando glicerina como agente de separación; en este estudio se emplearon relaciones molares de glicerina:etanol de 0.4:1 y 0.9:1 y se alcanzaron composiciones de destilado mayores a 98 % en peso de etanol para ambas proporciones, las cantidades de glicerina empleadas por Navarrete et al. son evidentemente menores a las empleadas en este trabajo; cabe aclarar que durante esta investigación se emplearon relaciones de glicerina:etanol mayores a 3:1 debido a que según Treybal la relación entre el agente de separación y la alimentación debe ser mayor a 3:1, de esta forma es posible obtener separaciones efectivas que no se vean afectadas por las pérdidas del agente de separación durante su recirculación al proceso [22].

En la Tabla 7 se indica el volumen de producto obtenido en cada ensayo de destilación extractiva siendo evidente que a medida que aumenta la relación molar glicerina:etanol disminuye la cantidad de producto obtenido. Respecto al tiempo de calentamiento, conforme se aumenta la cantidad de glicerina alimentada a la destilación existe un ligero incremento en el tiempo de destilación lo que era de esperarse, ya que se requiere aumentar la temperatura de una mayor cantidad de mezcla de glicerina y etanol.

Los procesos de obtención de biocombustibles generan grandes cantidades de glicerina como subproducto que pueden constituirse como materia prima valiosa para la industria. Actualmente se encuentran en estudio varios procesos para la obtención de biocombustibles que emplean glicerina como materia prima, uno de estas técnicas consiste en la producción de bioetanol por fermentación del glicerol [6]. Pese a esto, en este trabajo se propone emplear glicerina como agente de separación en la destilación extractiva por ser una sustancia accesible respecto a su costo, no tóxica ni corrosiva y estable químicamente; esto permite sureutilización: una vez empleada en el proceso de destilación extractiva es retirada como un producto de fondo y se envía a una columna de regeneración para luego ser recirculada al proceso [22]. Entre las diferentes alternativas para la obtención de biocombustibles, se considera que los procesos de menor coste e impacto ambiental serán los que tengan preferencia en el mercado.

4. CONCLUSIONES

La paja *Stipa ichu* tiene un contenido en base seca de 45.9 % celulosa, 18.2 % lignina, 5.5 % pentosanos y 5.6 % cenizas. Su base en base seca es igual a 57.7 %

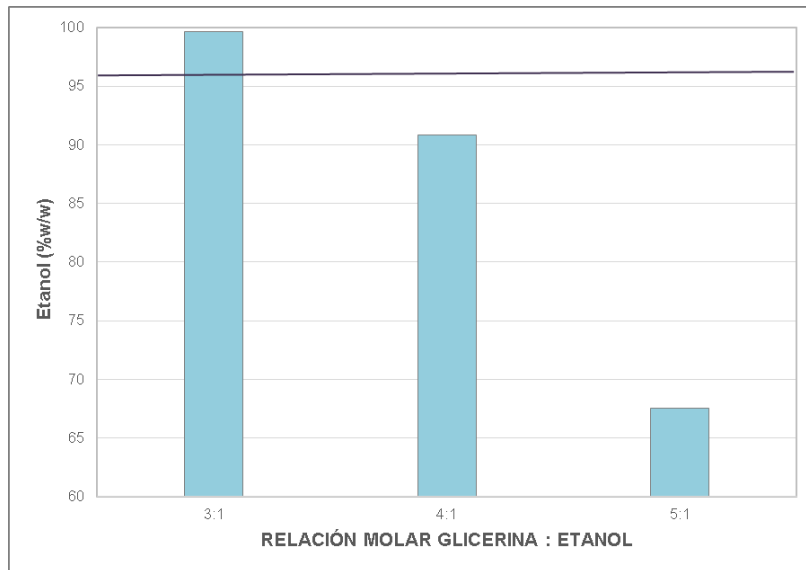


Figura 6. Concentración de Etanol (% w/w) en el Producto de la Destilación Extractiva para cada Relación Molar Glicerina:Etanol

Tabla 7. Volúmenes de Productos, Tiempos y Temperaturas de Destilación Extractiva

Relación molar glicerina:etanol	Volumen producto (mL)	Temperatura de destilación (°C)	Tiempo de destilación (min)
3:1	21	70	20
4:1	19	70	23
5:1	18	70	25

y su contenido de ceras, resinas y grasas igual a 6.7 %.

Las mejores condiciones de hidrólisis ácida de la paja *Stipa ichu* corresponden a una concentración de ácido sulfúrico de 8 % en peso y tiempo de reacción de 6 horas. Bajo estos parámetros se obtiene un rendimiento de 0.41 gramos de azúcares reductores por cada gramo de paja hidrolizada cuando el proceso de hidrólisis se realiza bajo una relación sólido/líquido de 50 g de paja por litro de solución ácida.

El rendimiento del proceso de hidrólisis ácida si se ve influenciado por la concentración del ácido, el tiempo de reacción y la interacción entre ambas variables.

No existe diferencia representativa entre los resultados obtenidos al hidrolizar paja *Stipa ichu* con ácido sulfúrico de concentración igual a 4 y 6 % en peso. Tampoco existe una diferencia entre los resultados obtenidos en la hidrólisis con ácido sulfúrico de concentración igual a 8 y 10 % en peso.

El máximo rendimiento obtenido experimentalmente en los ensayos de fermentación alcohólica es igual a 0.46 g etanol/g azúcares reductores, lo que corresponde al 89.78 % del máximo rendimiento teórico. Este resultado se obtiene al fermentar el hidrolizado de paja con un pH de 4.5 y bajo una temperatura de 30 °C.

El rendimiento de paja *Stipa ichu* a etanol es igual a 0.18 g etanol/g paja hidrolizada.

Es posible obtener bioetanol anhidro mediante destilación extractiva empleando una relación molar glicerina:etanol igual a 3:1. En los ensayos experimentales de destilación extractiva donde se empleó relaciones molares de glicerina:etanol de 4:1 y 5:1 no se consiguió desplazar el azeótropo formado por el etanol y el agua.

AGRADECIMIENTOS

Los autores dejan constancia de su agradecimiento a la Escuela Politécnica Nacional y a la Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria por el apoyo brindado a este trabajo de investigación y al personal del Departamento de Ingeniería Química por su colaboración profesional.

REFERENCIAS

- [1] A. Demirbas. (2005). Bioethanol from Cellulosic Materials: A Renewable Motor Fuel from Biomass. *Energy Sources*, 27(1), pp. 327. Available: doi 10.1080/00908310390266643
- [2] A. Faik, "Plant Cell Wall Structure-Pretreatment the Critical Relationship in Biomass Conversion to Fermentable Sugars", en *Green Biomass Pretreatment for Biofuels Production*, G. Tingyue, Ed. Ohio:Athens, 2013, pp. 2.
- [3] AOAC INTERNATIONAL, *Official Methods of Analysis*, 18va. ed., Maryland:AOAC International, 2005, pp. 9-4.
- [4] D. Rutz y R. Janssen, *BioFuel Technology Handbook*, 1ra. edición, München:WIP Renewable Energies, 2013, pp. 40.
- [5] E. Palacios, "Obtención de etanol a partir de papel bond de desecho", Tesis previa a la obtención del título de Ingeniero Químico, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador, p. 65.
- [6] F. Bauer y C. Hultheberg. (2013, Nov.). Is there a future in glycerol as a feedstock in the production of biofuels and biochemicals?. *Biofuels, Bioprod., Bioref.*, 7(2013), pp. 43-51. Available: doi: 10.1002/bbb.1370
- [7] F. Figueroa. (2008). "Tablero de comando para la promoción de los biocombustibles en Ecuador", Available: <http://www.eclac.org/publicacion/es/xml/9/33219/lcw189e.pdf>
- [8] G. Moulin, H. Boze y P. Galzy. (1984). Inhibition of alcoholic fermentation. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, 2(Octubre), pp. 365. Available: [http://www.nottingham.ac.uk/ncmh/BGER/pdf/Volume%20 2/B GER2-pdf \(Agosto, 2014\).](http://www.nottingham.ac.uk/ncmh/BGER/pdf/Volume%20 2/B GER2-pdf (Agosto, 2014).)

- [9] Instituto Ecuatoriano de Normalización. (2009). "Etanol anhidro. Requisitos", Available: <https://law.resource.org/pub/ec/ibr/ec.ne.2478.2009.pdf>
- [10] J. Brigham, W. Adney y M. Himme, "Hemicellulases: diversity and applications", en Wyman, C.E., *Handbook on Bioethanol: Production and utilization*, Washington DC:Taylor & Francis, 1989, pp. 119.
- [11] J. Sánchez y C. Cardona. (2008). Trends in biotechnological of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresource Technology*. 99(13). pp. 5270. Available: doi: 10.1016/j.biortech.2007.11.013
- [12] Saucedo, A. Castro, M. Martínez y J. Campos. (2010). Diseño de un bioproceso para la obtención de etanol carburante a partir de bagazo del agave tequilana weber. *Ciencia Nicolaita, Especial, 1*, Available: http://www.cic.umich.mx/documento/ciencia_nicolaita/2010/especial/A25.pdf
- [13] K. Karimi, S. Kheradmandinia y M. Taherzadehb. (2006). Conversion of rice straw to sugars by dilute-acid hydrolysis. *BIOMASS AND BIOENERGY*, 30(3), pp. 247, Available: doi: 10.1016/j.biombioe.2005.11.015
- [14] L. Serna, D. Mera, J. López y A. Gómez. (2011). "Cinética de fermentación alcohólica utilizando como fuente de nitrógeno harina de semilla de guayaba *Psidium guajava*", Ponencia presentada en V Congreso Internacional de Biofábricas, Palmira, Colombia. Available: http://www.unalmed.edu.co/biofab/memorias/Ponencias/Bioetanol_lignocelulosicos/Cinetica_fermentacion_alcoholica.pdf
- [15] M. Coîteaux, D. Hervé y S. Beck. (2006). Descomposición de hojarasca y raíces en un sistema de descanso largo (Altiplano de Bolivia). *Ecología en Bolivia*, 41(3), pp. 85, Available: <http://www.scielo.org.bo/pdf/reb/v41n3/v41n3a07.pdf>
- [16] M. Dharmadhikari. (1992). Sorbic Acid. Missouri State Fruit Experiment Station, 7(6), p. 1, Available: [https://www.extension.iastate.edu/NR/rdonlyres/173729E4-C734-486A-AD16-78678B3E1CF/73968/Sorbic Acid1.pdf](https://www.extension.iastate.edu/NR/rdonlyres/173729E4-C734-486A-AD16-78678B3E1CF/73968/Sorbic%20Acid1.pdf)
- [17] M. Mora, M. Albuja, O. Proaño. (2014, Ene.). Evaluación de la pirólisis térmica de aceite vegetal de desecho en un reactor batch. *Revista Politécnica*. [Online]. 33(2), pp. 1-15. Available: http://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CB4QFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.revistapolitecnica.epn.edu.ec%2Ffojs%2Findex.php%2Frevista_politecnica%2Farticle%2Fdownload%2F137%2Fpdf&ei=6l2PVfmVJYzbggSwxIGgAg&usq=AFQjCNF80eMALj_vazcG86tdpckzjswWg&bvm=bv.96783405,d.eXY
- [18] M. Tomás. (2010). "Bioetanol de paja de trigo: estrategias de integración de las etapas del Proceso", Memoria para optar al grado de doctor, Recuperado de la base de datos E-Prints Complutense. (Código ID 10802).
- [19] M. Walker. (2010). "Bioethanol: Science and Technology of fuel alcohol". Available: <http://bookboon.com/es/bioethanol-science-and-technology-of-fuel-alcohol-ebook>
- [20] P. Binod, K. Janu, R. Sindhu, y A. Pandey, "Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass for Bioethanol Production", en *Biofuels: alternative feedstocks and conversion processes*, A. Pandey, C. Larroche, S. Ricke, C.O Dussap y E. Gnansounou, Ed. Burlington: Academic Press, 2011, pp. 229.
- [21] R. Sims y M. Taylor, International Energy Agency, J. Saddler y E. Mabee. *From 1st. To 2nd. Generation Biofuel Technology*. 1ra. edición, París:Editorial OECD/IEA, París, München, 2008, pp. 35.
- [22] R. Treybal, *Operaciones de transferencia de masa*. México, México: Mc. Graw-Hil, 1988, pp. 509-510.
- [23] S. Navarrete, M. Sánchez, F. Barroso, S. Hernández y A. Castro. (2014). Use of glicerol as entrainer in the dehydration of bioetanol using extractive batch distillation: Simulation and experimental studies. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 77(Marzo), pp. 38. Available: doi:10.1016/j.cep.2014.01.003
- [24] Technical association of the pulp and paper industry. (2013). "Fibrous materials and pulp testing", Available: http://www.tappi.org/content/pdf/stan_dards/numeric_index_tms.pdf