DIVERSIFICACION 2006

Congreso Internacional sobre Azúcar y Derivados

TALLER INTERNACIONAL

PRODUCCIÓN Y USOS DEL ETANOL

MERCADO MUNDIAL DEL ALCOHOL. SITUACIÓN Y PERSPECTIVAS (tendencias).

Plinio Nastari (BRASIL)

(TRABAJO ENTREGADO TARDIAMENTE, NO DISPONIBLE EN LAS MEMORIAS)

DIVERSIFICACION 2006
Congreso Internacional sobre Azúcar y Derivados

IX Congreso Internacional de Azúcar y Derivados, DIVER 2006

"Taller Internacional sobre Producción y Usos del Etanol"

19 al 22 de Junio del año 2006.

LA PRODUCCIÓN INTEGRADA DE AZÚCAR Y ALCOHOL
(+ bio-electricidad)

BALANCES Y COSTOS DE PRODUCCIÓN

Pedro E. P. de Assis

PA SYS Engenharia e Sistemas

eng@pasys.com.br

Brasil

PRODUCCIÓN INTEGRADA DE AZÚCAR Y ALCOHOL

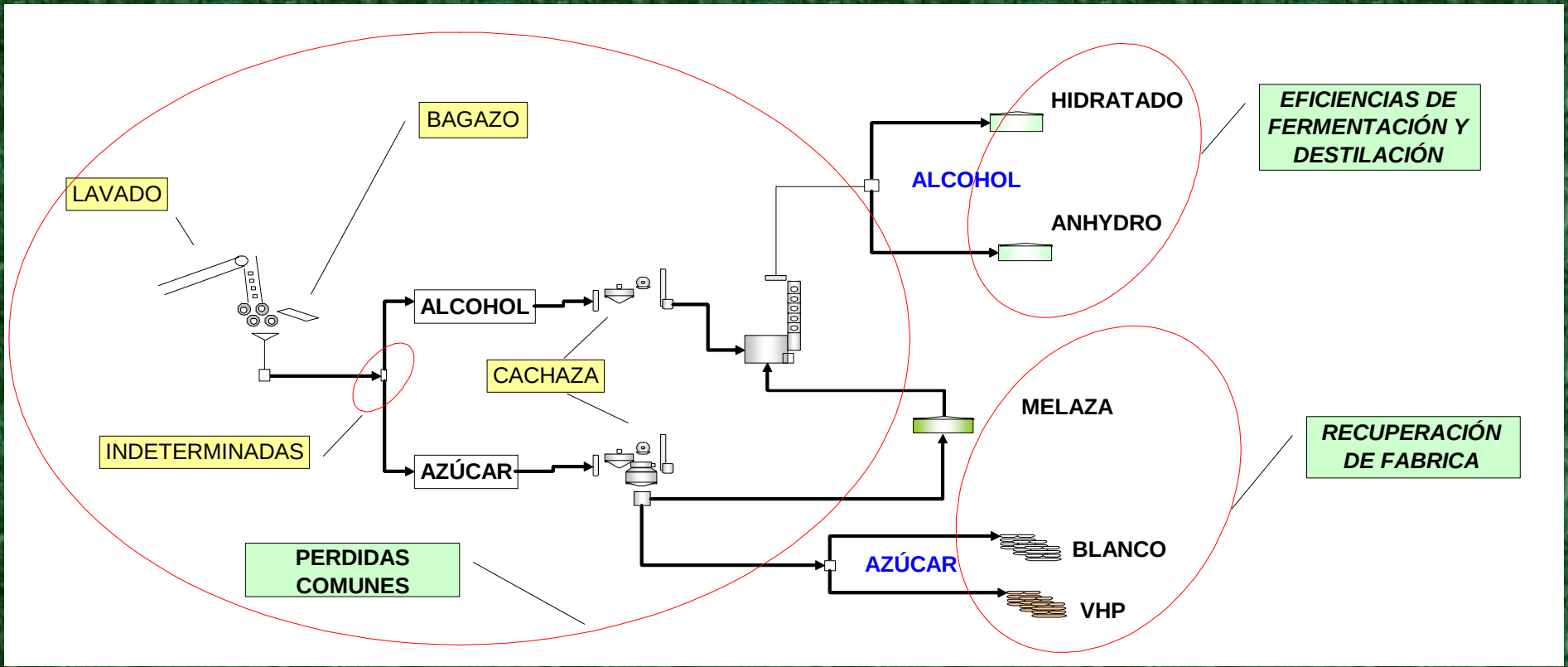
BALANCE DE ART

ART : AZÚCARES REDUCTORES TOTALES

ART = SACAROSA/0,95 + AR

P.A.Sys Engenharia e Sistemas
eng@pasys.com.br
55-19-3402 4777

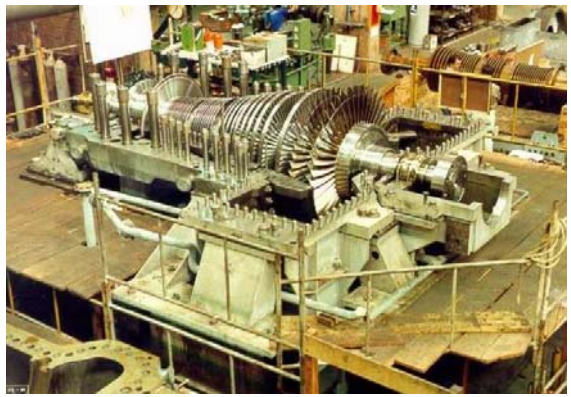
BALANCE DE ART



PERDIDAS COMUNES TÍPICAS (sobre azúcares totales en caña - ART)			
	mín.	máx.	
Lavado	0,7	1,5	%
Bagazo	3,0	6,0	%
Cachaza	1,0	2,0	%
Indeterminadas	2,3	2,5	%
Total	**7,0**	**12,0**	**%**

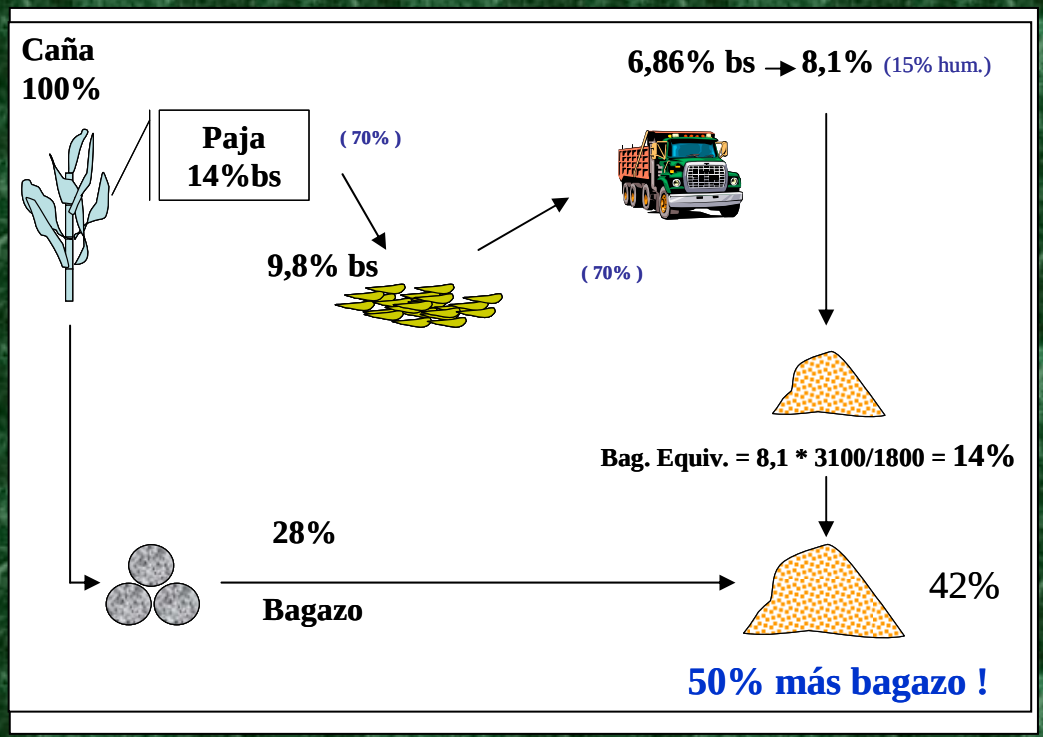
P.A.Sys Engenharia e Sistemas
eng@pasys.com.br
55-19-3402 4777

CO-GENERACIÓN DE ENERGÍA
BIO-ELECTRICIDAD



P.A.Sys Engenharia e Sistemas
eng@pasys.com.br
55-19-3402 4777

USO DE LA PAJA



P.A.Sys Engenharia e Sistemas
eng@pasys.com.br
55-19-3402 4777

LA CAÑA ENERGÍA

Caña

Caña Limpia
(base)

1,00 t

Energía Primaria		
	t	**Mcal**
Fibra	0,13	598
Azúcar	0,13	514
Impurezas	0,02	94
Agua	0,72	-
Energía Total		**1.206**

PaJa
(base seca)

0,14 t

	Mcal
Energía Total	**511**

Petróleo

1,00 b

	Mcal
Energía Total	**1.386**

Energía en la Caña

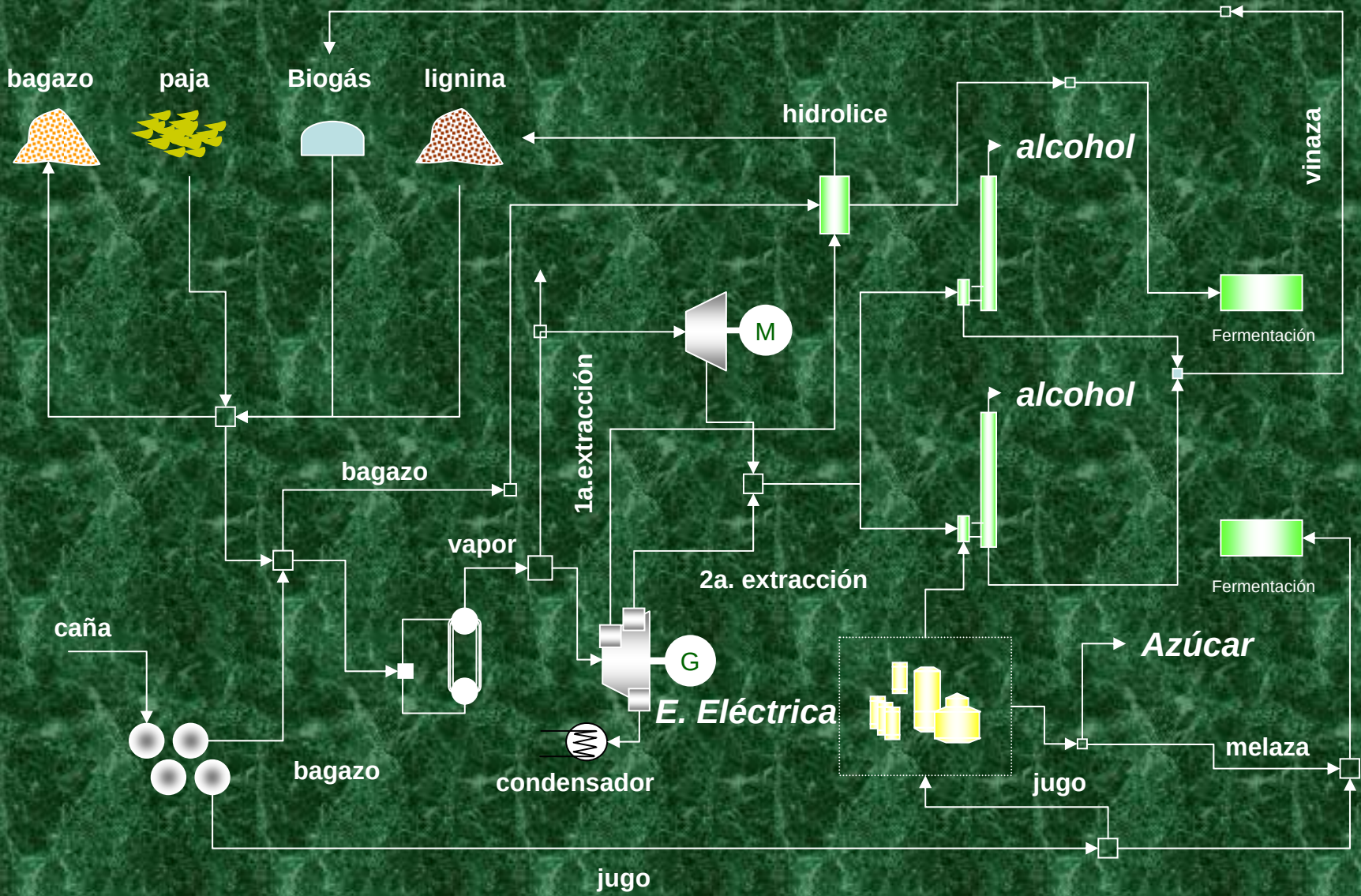
1/3 Azúcar

1/3 Fibra (bagazo)

1/3 Paja

P.A.Sys Engenharia e Sistemas
eng@pasys.com.br
55-19-3402 4777

LAS RUTAS DE LOS PROCESOS Y LA CO-GENERACIÓN (I)



P.A.Sys Engenharia e Sistemas
eng@pasys.com.br
55-19-3402 4777

LAS RUTAS DE LOS PROCESOS Y LA CO-GENERACIÓN (II)

P.A.Sys Engenharia e Sistemas
eng@pasys.com.br
55-19-3402 4777

UNIDAD BRASILEÑA TÍPÍCA PARA PRODUCCIÓN INTEGRADA DE AZÚCAR Y ALCOHOL COM CAPACIDAD ANUAL DE PROCESAMIENTO DE
2 MM TMC

(INCLUYENDO ANÁLISIS DEL IMPACTO DE LA CO-GENERACIÓN)

P.A.Sys Engenharia e Sistemas
eng@pasys.com.br
55-19-3402 4777

DATOS GENERALES DE PRODUCCIÓN

Molienda Anual	**2.000.000**	**TMC**
Molienda Diaria (24h)	**12.000**	**TMCD**
Molienda Horaria	**500**	**TMCH**
Duración Total de la Zafra	**196**	**días**
Aprovechamiento medio del tiempo	**85%**	**%**
Días Útiles de Zafra	**167**	**días**
Modulo de Producción Agrícola	**2.000.000**	**TMC**

P.A.Sys Engenharia e Sistemas
eng@pasys.com.br
55-19-3402 4777

CALIDAD MEDIA DE LA CAÑA

Polarización (contenido de sacarosa)		14,91	%
Pureza	ART - Kg/tc	87,17	%
Fibra	162,40	12,65	%
Azúcares Reductores %Caña (glicose y fructose)		0,55	%
Total de Azúcares Reductores en la Caña - ART		324.798	t

P.A.Sys Engenharia e Sistemas
eng@pasys.com.br
55-19-3402 4777

PERDIDAS Y RENDIMIENTOS

Perdidas Comunes (Lavado;Bagazo;Cachaza;Indeterminadas)		9,00	%
Azúcares Totales Recuperables en la Caña - ATR		295.566	t
Pureza de la Miel Final	ATR - Kg/tc	60,00	%
Rendimiento Practico de la Fermentación	147,78	90,00	%
Rendimiento Practico de la Destilación		99,00	%
Recuperación Total sobre ART		86,47	%
Recuperación Total sobre ATR		95,03	%

P.A.Sys Engenharia e Sistemas
eng@pasys.com.br
55-19-3402 4777

MIX DE PRODUCCIÓN

Azúcar (blanco directo)			54,4	% s/ ATReq		153.095	t
						73,8%	%Caña
						103,73	Kg/tc
Alcohol Anhydro			45,6	% s/ ATReq		78.161	m³
						85,63	litros/tc
						26,2%	%Caña
Energía Eléctrica p/ Venta	0	KWh/tc		21 bar	0 MWh	0	MW
	10	KWh/tc		21 bar	20.000 MWh	5	MW
4000 h	80	KWh/tc		81 bar	160.000 MWh	40	MW
	150	KWh/tc		81 bar	300.000 MWh	75	MW

P.A.Sys Engenharia e Sistemas
eng@pasys.com.br
55-19-3402 4777

INVERSIONES

Inversión Industrial Basica	208,8	208,8	208,8	208,8	MMR$
Adicional de Energía Eléctrica	0	10	80	150	KWh/tc
	0,0	6,8	54,4	102,0	MMR$
Inversion Total	208,8	215,6	263,2	310,8	MMR$

P.A.Sys Engenharia e Sistemas
eng@pasys.com.br
55-19-3402 4777

COSTOS DE LOS PRODUCTOS

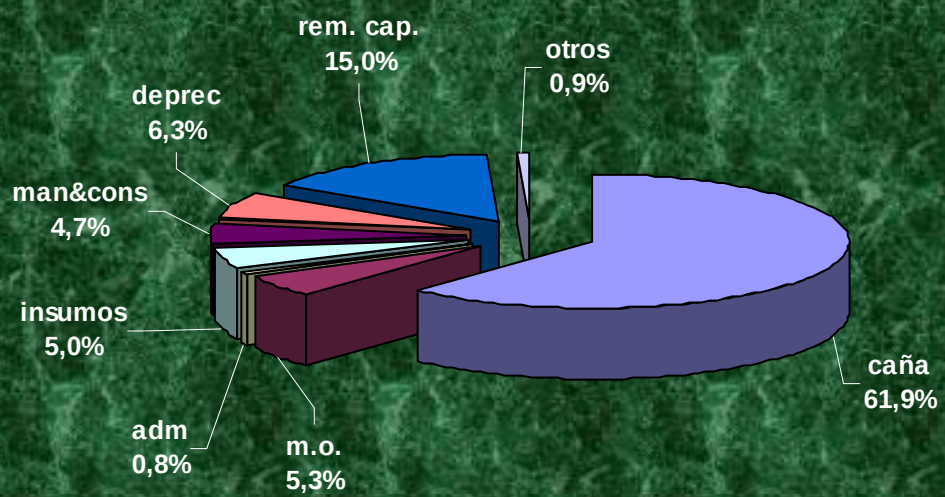
Azúcar (Blanco Directo)				460,57	R$/t
Alcohol Anhydro				713,14	R$/m³
Energía Eléctrica (Excedente)	0	10	80	150	KWh/tc
	0,00	49,85	49,26	65,03	R$/mMWh

P.A.Sys Engenharia e Sistemas
eng@pasys.com.br
55-19-3402 4777

COSTO INDUSTRIAL - BREAK-DOWN

KWh/tc - Venta			0		10		80		150	
			R$/tc	MMR$	R$/tc	MMR$	R$/tc	MMR$	R$/tc	MMR$
Total			66,17	132,34	66,63	133,26	69,64	139,28	75,17	150,34
Caña (costo en la estera del ingenio)			40,97	81,94	40,97	81,94	40,97	81,94	40,97	81,94
Participación de la Caña en el Costo Total			61,9%		61,5%		58,8%		54,5%	
Mano-de-Obra			3,48	6,97	3,48	6,97	3,48	6,97	3,48	6,97
Gastos Administrativos y Comerciales			0,51	1,02	0,51	1,02	0,51	1,02	0,51	1,02
Insumos de Producción			3,33	6,66	3,33	6,66	3,33	6,66	5,76	11,51
Mantenimiento y Conservación	3%		3,13	6,26	3,23	6,47	3,95	7,90	4,66	9,32
Depreciaciones			4,18	8,36	4,27	8,55	4,94	9,88	5,61	11,21
Remuneración de Capital	juros juros		9,96	19,91	10,21	20,42	11,99	23,98	13,66	27,33
Fijo	10,00%	a.a.	8,03	16,06	8,30	16,60	10,18	20,36	12,06	24,13
Capital de Trabajo	12,00%	a.a.	1,93	3,86	1,91	3,82	1,81	3,62	1,60	3,20
Otros			0,61	1,21	0,61	1,23	0,47	0,93	0,51	1,03

DISTRIBUCIÓN DE COSTOS
SIN CO-GENERACIÓN



P.A.Sys Engenharia e Sistemas
eng@pasys.com.br
55-19-3402 4777

PRECIO NETO DE LOS PRODUCTOS (proyectados)

Azúcar (Blanco Directo)	**631,76** R$/t
Alcohol Anhydro	**803,25** R$/m³
Energía Eléctrica	**120,90** R$/MWh

RESULTADO OPERACIONAL

KWh/tc - Venta		0	10	80	150
Venta Total Neta	MMR$	**159,50**	**161,92**	**178,85**	**195,77**
Azúcar	MMR$	**96,72**	**96,72**	**96,72**	**96,72**
Alcohol	MMR$	**62,78**	**62,78**	**62,78**	**62,78**
Energía Electrica	MMR$	**0,00**	**2,42**	**19,34**	**36,27**
Valor del ATR	R$/Kg	**0,34**	**0,33**	**0,32**	**0,29**
Adicional de Energía Eléctrica	R$/t-fibra	**0,00**	**5,89**	**44,98**	**78,14**
Valor Basico de la Tonelada de Caña	R$/t	**49,53**	**49,18**	**46,92**	**43,47**
Adicional de Energia Elétrica	R$/t	**0,00**	**0,75**	**5,69**	**9,88**
Remuneração Total Líquida da Tonela de Cana	R$/t	**49,53**	**49,93**	**52,61**	**53,35**
Resultado Operacional Neto (AGRíCOLA/INDUSTRIAL)	%	**17,27**	**17,94**	**22,12**	**23,21**

23,3% RESULTADO ADICIONAL

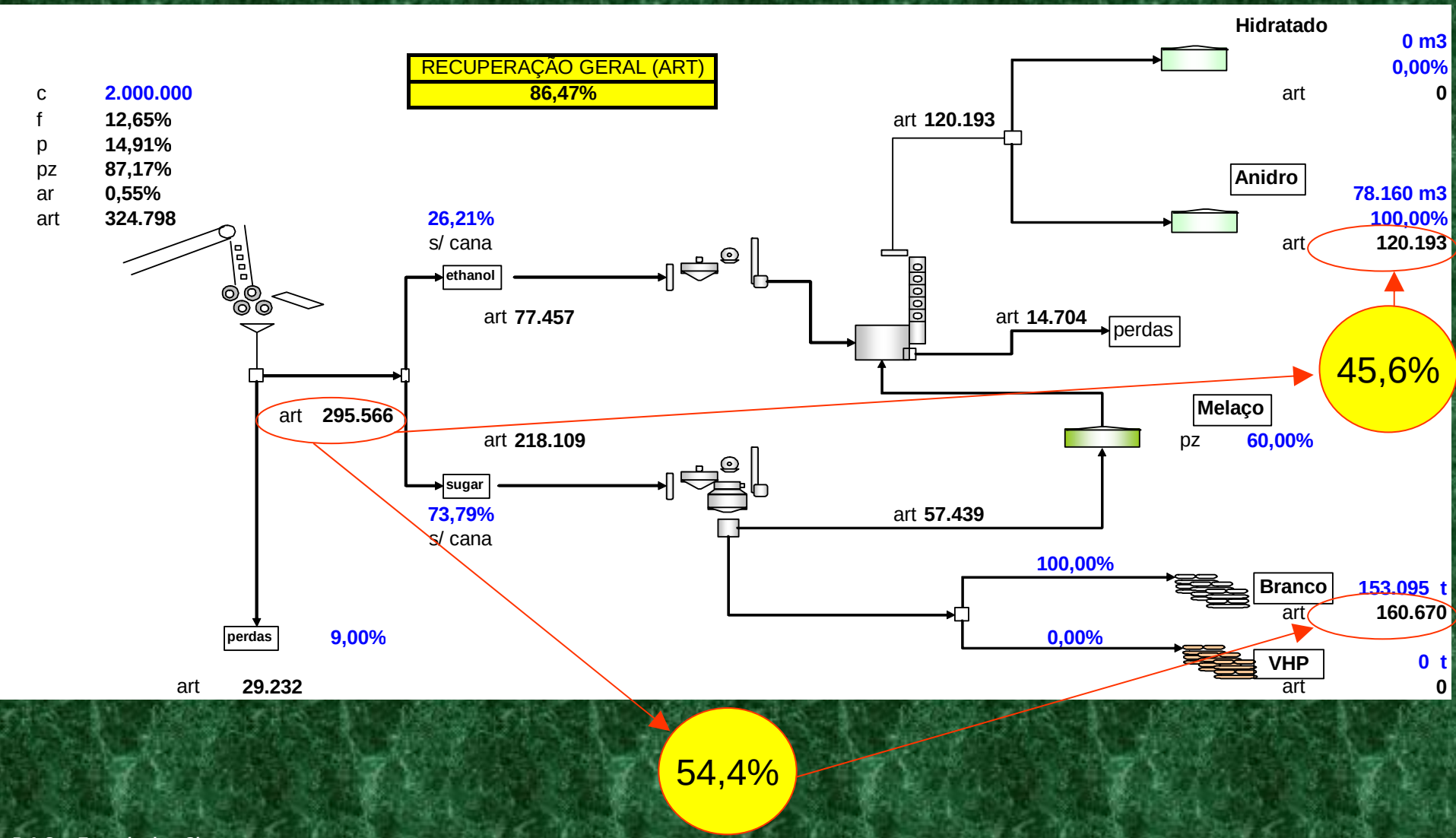
P.A.Sys Engenharia e Sistemas
eng@pasys.com.br
55-19-3402 4777

FIM

MUCHAS GRACIAS

Engenharia e Sistemas

eng@pasys.com.br



P.A.Sys Engenharia e Sistemas
eng@pasys.com.br
55-19-3402 4777

EVOLUCIÓN Y NIVEL ACTUAL DE LA TECNOLOGÍA DE PRODUCCIÓN DE ALCOHOL DE CAÑA EN BRASIL.

Jaime Finguerut (BRASIL)

(TRABAJO ENTREGADO TARDIAMENTE, NO DISPONIBLE EN LAS MEMORIAS)

TENDENCIAS DE LAS INVESTIGACIONES Y EL DESARROLLO EN LA PRODUCCIÓN DE ETANOL

RESEARCH & DEVELOPMENT TRENDS ON ETHANOL PRODUCTION

Dr. Fidel Domenech López
Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA) Apartado Postal 4026, Ciudad de la Habana, Cuba, fidel.domenech@icidca.edu.cu

Palabras claves: etanol producción, *Saccharomyces*, fermentación, destilación, deshidratación.

RESUMEN
En los últimos años las Investigaciones científicas y el desarrollo han jugado un papel importante en la producción de alcohol. Algunas de las tendencias actuales sobre esta temática han estado encaminadas a la selección de microorganismos capaces de imponerse a condiciones ambientales y nutricionales adversas propias del proceso; a la selección de fuentes de materias primas atractivas desde el punto de vista productivo y económico y a la implementación de sistemas eficientes de fermentación, que permitan aumentar los rendimientos y productividad del proceso y de esta forma satisfacer los requerimientos actuales de utilización de la energía renovable y tecnologías limpias.

A nivel internacional se han reportado diversos trabajos encaminados a obtener microorganismos capaces de convertir en etanol múltiples fuentes de carbohidratos, entre ellos, la celulosa, hemicelulosa, almidones, xilosa, arabinosa, etc. También se demuestra el interés creciente de países desarrollados en apoyar programas científicos donde se estudian nuevas y novedosas tecnologías para la producción de alcohol con vistas a utilizarlos como combustibles.

ABSTRACT.
In the last years scientific research has played an important role in ethanol production. Some of the current trends on this topic have been carried out towards selection of microorganisms able to propagate themselves in adverse environmental and nutritional conditions, proper of the process; as well as. to the selection of new sources of raw materials, attractive from the productive and economic point of views and to the implementation of efficient fermentation systems in such a way that them led to it allows to process yield and productivity improvement, to satisfy the current requirements for renewable energy sources and clean technologies.

Different international attempts have been reported to obtain microorganisms able to transform multiple carbohydrates sources into ethanol, namely, cellulose, hemicellulose, starch, xylose, arabinose, etc. Also, the increasing interest of developed countries is demonstrated, by supporting scientific programs where new and novel technologies are studied for fuel ethanol.

INTRODUCCIÓN

El acelerado desarrollo económico en los últimos años y el uso ineficiente de los recursos naturales, ha causado la aceleración del agotamiento de los recursos energéticos y el deterioro del ambiente. El efecto invernadero es un resultado de este desarrollo.

La Cumbre de la Tierra, desarrollada en Río de Janeiro, Brasil en junio de 1992, fue un evento histórico de gran significado. Esta cumbre desarrolló y legitimó un calendario de medidas económicas y políticas relacionadas al cambio medioambiental. Los temas principales tratados en esta convención incluyeron el cambio climático, la biodiversidad, la protección del bosque, la integración de ambiente y desarrollo económico. La Agenda 21, propuso un programa de acción para lograr el desarrollo sostenible y afrontar las cuestiones ambientales y de desarrollo de forma integrada a escala mundial, nacional y local. Incluye propuestas para luchar contra la pobreza, la degradación de la tierra, el aire y el agua; para conservar los recursos naturales y la diversidad de especies; y para fomentar la agricultura sostenible. ***(Microsoft Encarta 1, 2006)***

A raíz de la destrucción del World Trade Center de Nueva York el 11 de septiembre de 2001, existe la pugna por los recursos petroleros asiáticos. El terrorismo global y la opresión de los ricos sobre los pobres están relacionados con la concentración territorial de los combustibles fósiles y la dependencia que de ellos tenemos. El agotamiento de los recursos fósiles, el incremento de las emisiones de contaminantes (que se sitúan por encima de la capacidad de regeneración de los ecosistemas) y el hecho de que dos terceras partes de las reservas petrolíferas están en la inestable región del golfo Pérsico claman a gritos la necesidad de encontrar alternativas energéticas. Una parte de los llamados biocombustibles se puede considerar como una forma de energía renovable. Potenciando la producción de biocombustibles se contribuye a redistribuir la riqueza y a minimizar la dependencia de los combustibles fósiles ***(Romero J. 2002)***

Durante los últimos años, los efectos irreversibles causados al ambiente y la crisis de energía del mundo, ha impuesto el uso de combustibles renovables y pocos contaminantes, por esta razón, el alcohol se usa cada vez más como el combustible, utilizándose fundamentalmente en motores de combustión interna como único combustible o mezclado con gasolina, trayendo como beneficios el aumento del octanaje, reducción del empleo de tetraetilo de plomo, así como también la reducción de escapes de monóxido de carbono y óxido de nitrógeno altamente nocivos. El etanol es el principal combustible líquido obtenido de los recursos renovables.

El uso del etanol como combustible fue concebido desde el primer diseño de automóvil por Henry Ford en 1908. De hecho, de 1920 a 1924, la Standard Oil Company comercializó un 25 % de etanol en la gasolina vendida en el área de Baltimore. Sin embargo, los elevados precios del maíz, junto con las dificultades de almacenamiento y transporte, hicieron abandonar el proyecto. A finales de la década de los veinte y durante la década de los treinta, se hicieron esfuerzos para recuperar sin éxito el proyecto. A raíz de esta decaída en la utilización del etanol, Henry Ford y diversos expertos unieron fuerzas para promover su recuperación. Durante los años treinta, más de 2.000 estaciones de servicio en el Mediano Oeste vendieron etanol hecho de maíz que se denominaba “gasol”, pero también se impusieron los precios de los combustibles fósiles. Durante la década de los setenta, y como consecuencia de la primera crisis del petróleo, se recuperó la utilización de la mezcla de etanol con bencina tanto en los Estados Unidos como en Brasil. Estos programas tuvieron mucho éxito y han durado hasta la actualidad. En Brasil, casi diez millones de vehículos se mueven con alcohol y mezclas de bencina y etanol. En el 2005 se produjeron a partir de la caña de azúcar aproximadamente 15.5 mil millones de litros de etanol para el uso automotor. ***(Romero J. 2002)***

La Clean Air Act de 1990 obligaba a oxigenar los combustibles de aquellas áreas del país que tuviesen unos altos niveles de dióxido de carbono. A raíz de estos episodios de contaminación, la demanda de etanol como mezcla oxigenante creció de modo considerable.

La mezcla más utilizada ha sido el E10, que contiene un 10 % de etanol. El E85 y E95 se ha usado en los EUA en la flota de vehículos estatales, en autobuses públicos urbanos y en automóviles de motor flexible (FFV) que funcionan indistintamente con gasolina o E85.

En el verano de 1997, Ford y Chrysler separadamente anunciaron que pretendían manufacturar cada uno de ellos unos 250.000 FFV por año y venderlos al mismo precio que los de gasolina.

En el año 1985 se planteó la introducción de los biocombustibles en Europa. El objetivo era sustituir el 25 % del combustible fósil por bioetanol. Su aplicación no se aprobó por cuestiones de rentabilidad y coste. Sin embargo, se dedicaron sustanciosos fondos para la investigación y desarrollo de estas tecnologías.

Una interesante medida fue la propuesta a través de la directiva Scrivener, que consistía en la desgravación del bioetanol en valores cercanos a los que gravan los combustibles fósiles y así facilitar su competitividad. Esta medida ha tenido aplicaciones parciales especialmente en Italia, Francia, Alemania y Austria. El objetivo europeo es que los biocombustibles lleguen a significar el 15 % del biocombustible fósil utilizado en el sector del transporte en el año 2005.

En la actualidad, Estados Unidos obtiene del maíz y otras cosechas agrícolas aproximadamente 16 mil millones de litros de etanol para emplearlo en mezclas con combustibles. Sin embargo, los desechos de la agro-industria azucarera y del maíz proporcionan grandes cantidades de materiales renovables que no son utilizados para estos fines y los cuales constituyen un enorme potencial de sustratatos lignocelulósicos ***(Farrell, A. E. 2006)*.**

Ante la tendencia mundial de crecimiento del consumo energético y de la dependencia global respecto de los hidrocarburos como fuente energética, los países desarrollados (así como los emergentes, que ven una opción para aliviar su balanza de pagos) han prestado cada vez mayor atención a las fuentes de energía renovables como alternativa para reducir dicha dependencia.

De esta tendencia surgió mayoritariamente el desarrollo de energías renovables tales como, con un mayor grado de implantación, la hidráulica, la eólica y la solar, y de modo más reciente, el aprovechamiento energético de la biomasa. La utilización de los biocarburantes como fuente y vector energético se encuadra precisamente dentro de este aprovechamiento de la biomasa, especialmente relacionado con la necesidad de combustible para el sector del transporte, aunque existen otros usos tales como el de calefacción domiciliaria.

Entre los principales beneficios que se obtienen al producir etanol a partir de biomasa y utilizarlo como combustible, se encuentra, que se reduce el efecto invernadero, debido a que durante el crecimiento, las plantas fijan dióxido del carbono del aire y lo convierten en el almidón, celulosa y hemicellulose, la fermentación convierte estos hidratos de carbono en etanol que se convierte nuevamente en dióxido de carbono cuando es usado como combustible. De esta forma se cierra el ciclo del carbono, no haciendo ninguna contribución a la acumulación de dióxido de carbono en la atmósfera. El etanol también es considerado un combustible almacenable de transporte, limpiador del ambiente, ya que, puede sustituir en la gasolina los aditivos antidetonantes y elevadores del octanaje como tetraetilo de plomo, el benceno, etc., reduciendo la toxicidad de los combustibles**.**
El uso energético de la biomasa tiene una fuerte tradición en los países en desarrollo, debido a que algunos de sus usos no necesitan un elevado nivel tecnológico. Actualmente están en desarrollo en estos países líneas

de investigación e implantación de tecnologías orientadas al aumento de la eficiencia energética de la utilización de esta fuente, sobre todo en equipos locales de funcionamiento autónomo con bajas necesidades de mantenimiento.

La relativamente mayor necesidad tecnológica de los biocarburantes hace que su desarrollo en estos países haya sido menor. Sin embargo determinados países emergentes, entre los que destacan Brasil y China, presentan una elevada producción de bioetanol (primer y tercer productores mundiales de bioetanol, respectivamente), como medio para reducir su dependencia energética del petróleo y disminuir su peso en la balanza comercial del país.

Teniendo en cuenta los argumentos expuestos con anterioridad, donde se evidencia la importancia creciente del etanol como combustible renovable y su impacto cuando se emplea como carburante, es que se desarrolla este trabajo donde, se expone la tendencia en los últimos años de las Investigaciones Científicas y el Desarrollo de la producción de alcohol. También se presenta un estudio actualizado que demuestra el papel que ha jugado en los últimos años la Ingeniería genética y la biotecnología en la producción de alcohol, así como el interés creciente de países desarrollados en apoyar programas científicos donde se estudian nuevas y novedosas tecnologías para la producción de alcohol con vistas a utilizarlos como combustibles.

Mercado mundial de Biocarburantesl.
En la actualidad, los recientes desarrollos indican que el uso de los biocarburantes está evolucionando hacia un mercado a escala mundial, emergiendo desde la utilización aislada en países como Brasil, Estados Unidos o China, al igual que en la Unión Europea.

Las actuales políticas de introducción de biocarburantes para el sector transporte son notablemente ambiciosas:

- Unión Europea: 5,75% para 2010 y 8% para 2020, en contenido energético (dentro de un Plan Europeo global de sustituir el 20% de los combustibles convencionales por combustibles alternativos para 2020).
- Estados Unidos: 4% para 2010 y 20% para 2030.
- Brasil: 25% de mezcla obligatoria de bioetanol en gasolinas.
- Canadá: según la región, 7,5%-10% de mezcla obligatoria de bioetanol en gasolinas.
- China: 10% mezcla obligatoria de bioetanol en gasolinas en varias provincias.
- Argentina: 5% mezcla obligatoria de bioetanol para los próximos cinco años.
- Colombia: 10% de mezcla obligatoria de bioetanol para las mayores ciudades, a partir de 2005.
- Tailandia: 10% de mezcla obligatoria de bioetanol en las gasolineras de Bangkok.

Entre los retos que significan estos objetivos, se encuentran la conciliación del uso del suelo entre fines alimentarios y energéticos, y la gestión y valorización de los grandes volúmenes de subproductos que se generarían al acercarse a dichos objetivos.

El desarrollo de los biocarburantes puede significar nuevos nichos de mercado para el comercio de productos agrícolas y derivados a escala mundial. Actualmente se trata de mercados protegidos, de pequeño volumen y subvencionados por las Administraciones públicas, pero con su desarrollo muchos países agrícolas pueden querer aprovechar el sector para colocar su producción. Como indicativo de la situación, en mayo de 2004 abrió en Nueva York un mercado de futuros **(Nybot)** para el bioetanol, que posteriormente ha sido sustituido por otro en Chicago. A nivel mundial, el producto de mayor presencia es el bioetanol, con Brasil y EEUU como los mayores productores: teniendo en cuenta todos los usos del bioetanol (carburante, para bebidas e industrial) ambos países significan en torno al 70% de la producción mundial (datos de la ***Renewable Fuels Association, EE.UU***).

TENDENCIAS MODERNAS EN LA PRODUCCIÓN DE ALCOHOL.

La tendencia en los últimos años en la producción de alcohol ha estado encaminada en el empleo de sistemas de fermentación eficientes, que intervengan microorganismos con alta capacidad termotolerante, osmotolerante, resistencia a altas concentraciones del alcohol, heterogeneidad en la utilización de sustratos, para lograr aumentos considerables en la concentración de etanol, en el rendimiento y productividad alcohólica, para que este proceso sea atractivo desde el punto de vista económico y de esta forma satisfacer los requerimientos actuales de utilización de la energía renovable y tecnologías limpias.

Teniendo en cuenta que el etanol es un producto biológico, la interrelación de los eventos microbiológicos, bioquímicos y de ingeniería, así como su conocimiento y cuidadoso manejo, son los llamados a jugar el rol esencial en el éxito del proceso fermentativo, siendo este ultimo el causante de las principales perdidas en la producción total del etanol ***(Kelsall, 1995)***.

A continuación se presenta la influencia del desarrollo de la ciencia en las principales etapas del proceso de producción de alcohol combustible ***(Agrawal,-R. 1996; Lyons, T.P 1995)***.

I. Retos de la Ingeniería Genética y las Biotecnología en el empleo de diferentes sustratos para la producción de Bioetanol.

El bioetanol puede ser producido a partir de tres tipos principales de materiales biológicos.

a)- Materiales portadores de azúcares simples (tales como caña de azúcar, remolacha, melazas obtenidas de los procesos de producción de azúcar de caña y de remolacha, etc.) los cuales contienen mono y disacáridos como fuentes de carbohidratos.

b).- Materiales portadores de Almidones (Cereales tales como maíz, trigo, etc, y tuberculos como la yuca, la papa, etc.) los cuales contienen carbohidratos en formas de almidón.

c)- Materiales lignocelulosicos (Residuos agrícolas e industriales como el bagazo de caña, aserrín de madera, residuos municipales, etc.) cuyos carbohidratos se encuentran en formas más complejas como la celulosa y pentosas contenidas en las hemicelulosa.

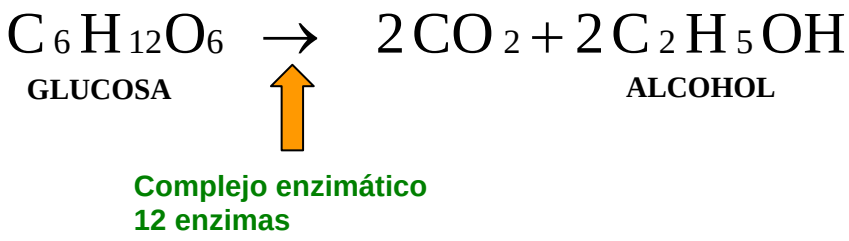
El orden en que se presenta los tipos de materias primas establece la facilidad de la fermentación en el proceso productivo, relacionada directamente con la disponibilidad de los azúcares en la materia prima.

Conversión eficiente de sustratos simples.

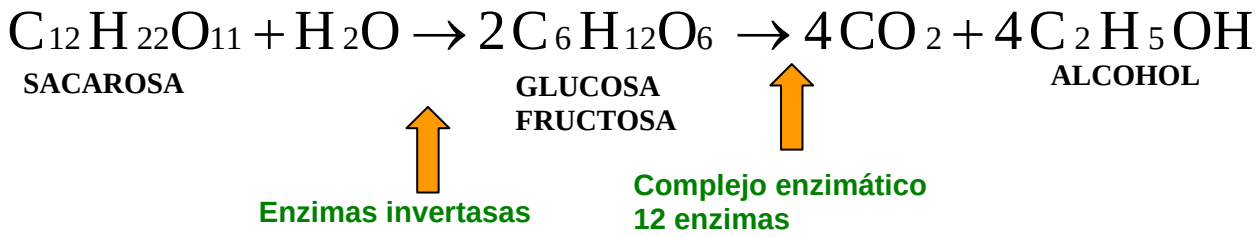
Desde tiempos prehistóricos se conoce sobre procesos de producción de alcohol etílico. El mas antiguo lo constituye la obtención de bebidas estimulantes de las cuales, la más conocida y de la que se tiene más referencias es el vino. Desde esa época, los sustratos simples (azucares como la sacarosa, fructosa y glucosa) son los que han jugado un papel predominante en la producción de alcohol.

En la conversión de azúcares simples a etanol generalmente se involucran dos etapas, la inversión de la sacarosa por enzimas invertasas y la fermentación alcohólica donde intervienen complejos enzimáticos capaces de convertir la glucosa y la fructosa en etanol. A continuación se presenta las ecuaciones generales de conversión de etanol empleada por las levaduras *Saccharomyces cerevisiae* en la producción de alcohol.

CONVERSIÓN DE MONOSACARIDOS EN ETANOL



CONVERSIÓN DE DISACARIDOS EN ETANOL



Estas ecuaciones en su totalidad no tienen en cuenta los productos de las reacciones intermedias que ocurren inevitablemente en este proceso biológico y que varían de acuerdo con las condiciones en que se realiza. Los más comunes y generalmente reportadas son: Glicerina, ácido succínico, aldehído acético, ácido acético, alcoholes del tipo propiónico, butírico y amílico, etc.

Gracias a que existen microorganismos que pueden sintetizar todas las enzimas que están involucradas en la fermentación alcohólicas, como las levaduras del género *Saccharomyces cerevisiae*, es que, no se tuvo que esperar al desarrollo de ciencias como la biología molecular para poder desarrollar las producciones de alcohol a nivel industrial. Sin embargo, en la actualidad se trabaja para lograr un máximo de eficiencia en este proceso.

Las levaduras son los microorganismos mas utilizados en la producción de alcohol, entre ellas la *Saccharomyces cerevisiae* ***(Agrawal y Bassapa, 1996; Roukas, 1996; Win y col, 1996)*** es la que mayor esta implementada en la industria alcoholera, *S. anamensis, S. carlbergensis, S. uvarum, Candida pseudotropicalis* ***(Ghaly y Taweel, 1995[a], 1995[b])***, *C. shehatae* ***(Abbi y col, 1996[a]; 1996[b])***, *Kluyveromyces marxianus* ***(Rosenberg y col 1995)***.

Actualmente existe una tendencia marcada en la utilización de bacterias, entre ellas *Zymomonas mobilis*. Estudios recientes realizados ***(Roukas, 1996)*** muestran la capacidad de este microorganismo de producir etanol a partir de glucosa utilizando el ciclo Entner-Doudorof, con rendimientos y productividades muy atractivas, también se reportan trabajos con cultivos mixtos con *Saccharomyces cerevisiae* con similares resultados ***(Walfridsson y col (1996).***

Son evidentes los esfuerzos realizados en los últimos años para obtener cepas con determinada resistencia a altas concentraciones de azúcares y etanol. Uno de los métodos más usados para obtener cepas tolerantes a altas concentraciones de etanol ha sido la mutación y selección de microorganismos, (***Brown en 1982,***

Rodríguez y col. 1993, Thompsom y col.1992) han estudiado esta temática donde han aplicado estas técnicas, encontrando en algunos casos que se necesita Mg para lograr altas concentraciones de etanol. También, cepas de *Zymomonas mobilis* han sido mutadas para obtener resistencia a altas concentraciones de etanol a través la isoenzima modificada ADH ***(O'-Mullan y col, 1995)***. La obtención de cepas termoresistentes es otro reto de la Biotecnología, es conocido que en las reacciones involucradas en la obtención de alcohol se libera calor biológico, el cual se acumula si no existe un sistema adecuado para removerlo, trayendo consigo un aumento de la temperatura que afecta a las células, provocando su desnatulización e inactivando enzimas, proteínas, aminoácidos, etc. ***(Salek y Arnold, 1994)*** Cepas de *Saccharomyces cerevisiae* han sido mutadas por métodos físicos, obteniendo propiedades termotolerantes ***(Wati y col, 1996)***, en las mismas sin variar los resultados esperados, (***Barron y col. 1996[a]; 1996[b])*** evaluaron a nivel industrial cepas termotolerantes de *kluyveromyces marxianus* en medios conteniendo glucosa y celulosa a 45 ^{o}C, obteniendo resultados satisfactorios.

Una temperatura elevada, se impone como uno de los principales factores estresantes en la producción de etanol, fundamentalmente en países tropicales ***(Basso y Amorim, 1999[ab]; Siqueira F. Y Col., 1997)***, si tenemos en cuenta, además de la propia naturaleza exotérmica del proceso, las altas temperaturas impuestas por el clima, lo cual requiere de la implementación de sistemas de enfriamiento acoplados, los que encarecen en gran medida el costo de producción.

Las temperaturas elevadas ocasionan una disminución de la biomasa, producto de un descenso en el contenido de proteínas, RNA, DNA y aminoácidos libres en la célula e inducen la rigidez de la membrana celular, reduciéndose de esta forma la permeabilidad de la misma, viéndose interferida la entrada de solutos y nutrientes esenciales a la célula ***(Laluce, C. 1991)***.

Adicionalmente a su efecto directo sobre la célula algunos autores ***(Alves, D y Basso, L. 1999; Basso, L. y Cols. 1999)*** plantean que la afectación principal esta dada por el peligro inminente de una proliferación bacteriana, lo cual redundaría en una disminución del rendimiento alcohólico, la viabilidad en la levadura y un incremento en le producción de metabolitos secundarios como ácido láctico y glicerol.

Entre los métodos incursionados con éxito para seleccionar cepas con características deseadas para la industria alcoholera, se ha descrito por varios autores el empleo del cultivo en continuo definido como un sistema con alimentación continua del medio completo y retirada del caldo de cultivo de forma tal que el volumen se mantenga constante. Una fracción de la biomasa puede ser separada de la corriente de salida y reciclada al fermentador.

Estos sistemas se han empleado con buenos resultados para seleccionar cepas con altas capacidades de floculación y velocidades de fermentación, tolerantes al etanol y a ácidos, entre otras características ***(Arneborg, N y Cols. 1995; Tabera y cols. ,1985)***.

El inconveniente fundamental en la utilización industrial de estos microorganismos lo es la degeneración de las propiedades por la perdida de los genes clonados [37].

Conversión eficiente de sustratos complejos.

Los llamados sustratos complejos son aquellas materias primas que aportan almidón, celulosa y pentosas (polisacáridos), que son necesarios "romper" (hidrolizar) en forma de los azúcares simples que lo componen. Las tecnologías de obtención de bioetanol están actualmente desarrolladas y en fase de explotación industrial para este caso.

En los materiales lignocelulósicos, los azúcares forman parte del tejido estructural de la planta (celulosa y hemicelulosa), y es precisa una hidrólisis de mayor intensidad que en los almidones (en especial la celulosa) para extraer los compuestos convertibles en bioetanol. Actualmente, la tecnología para esta reacción está en fase de experimentación con objeto de reducir su coste de cara a la explotación industrial de esta fuente.

Se reportan estudios con cultivos mixtos o microorganismos trabajados genéticamente donde su objetivo fundamental es lograr utilizar sustratos complejos de degradar, que incluso en algunos casos son residuos. Las bacterias *Escherichia coli* ***(Padukone y col, 1995; York y Ingrams, 1996)*** y *Zymomonas mobilis* ***(O'-Mullan y col, 1995)*** y la levadura *Saccharomyces cerevisiae* ***(Compagno y col, 1995; Wati y col, 1996)*** han sido objeto de estudios desde el punto de vista genético para ser utilizados en la sacarificación y fermentación de la celulosa, la utilización de residuos agrícolas, sueros y almidones. También se reportan estudios de cultivos mixtos de hongos y levaduras como *Trichoderma viride y Pachysolen tannphylus* ***(Zayed y Meyer, 1996)***, Aspergillus ninger y Saccharomyces cerevisiae ***(Nakamura y col, 1996)*** para lograr estos objetivos.

Las ligninas son extremadamente resistentes a procesos de degradación químicos y enzimáticos. La degradación biológica es llevada a cabo principalmente por hongos, los más eficientes son basidiomicetos y ciertos actinomicetos. La degradación de la lignina por estos microorganismos ocurre a través de la producción de metabolitos secundarios, desarrollándose a bajas concentraciones de nitrógeno como nutriente y requiriendo la presencia de fuentes de carbonos como la glucosa o celulosa. La lignina es degradada por una enzima extracelular (lignina peroxidasa) que en presencia de H_2O_2 provoca la división oxidativa de los enlaces C-C que unen las estructuras básicas, la oxidación y hidroxilación de los grupos metil bencilico, la oxidación de fenoles, alcohol bencilico, etc. La reacción de la lignina peroxidasa con H_2O_2 genera un alto potencial redox , el cual puede extraer un electrón simple de un anillo aromático de la lignina y generar un radical catiónico aromático, seguido de reacciones degradativas espontáneas vía radical y cationes intermediarios ***(Galliano y col 1991, Jeewon, 1997)***.

Hongos del género *Phanerochaete chrysosporium y Phlebia radiata* en fermentación en estado sólido producen peroxidasas extracelulares con una similar producción de enzimas degradadoras de lignina, aunque *P. radiata* se desarrolla mejor a bajas temperaturas para el crecimiento (25–30^{o}C) y producción de enzimas ***(Kantelinen y col 1988)***. El hongo *Coliolus versicolor* produce peroxidasa intracelular con la inducción de compuestos fenólicos ***(Lobarzewski, 1990)***.

Alrededor del 30-40 % del material lignocelulosico está constituido por hemicelulosas y fundamentalmente por xilosas. El costo de la materia prima representa aproximadamente el 30 % del costo total de la producción de etanol a partir de estos residuos. Por esta razón se requiera una mejor utilización de la materia prima para reducir los costos de la producción del etanol, lo que confirma la necesidad de fermentar todos los azúcares presentes en la materia prima. O sea, para que el proceso sea económicamente viable, debe lograrse la conversión en etanol tanto de las hexosas como de las pentosas. Esto es importantes en las maderas duras y los desechos agrícolas y agroindustriales, como el bagazo, los cuales tienen un alto contenido de pentosas. Se requiere, entonces utilizar microorganismos capaces de metabolizar tanto las hexosas como las pentosas. Como *Sacccharomyces cerevisiae* sólo puede metabolizar las hexosas, es necesario recurrir a organismos con capacidad natural de fermentar las pentosas o crear, utilizando las técnicas de ingeniería genética, organismos capaces de fermentar todos los azúcares.

Un microorganismo ideal debe cumplir los siguientes requisitos para hacer usado en hidrolizados lignocelulósicos: i) capacidad de metabolizar glucosa-xilosa simultáneamente y con alta productividad; ii) fermentar la xilosa anaeróbicamente; iii) capacidad de metabolizar a un pH bajo y iv) ser tolerante a etanol y a los inhibidores. *S. cerevisiae* tiene una serie de ventajas para la producción de etanol a partir de

lignocelulosa: convierte eficientemente la glucosa a etanol, no requiere de oxigenación, tiene un bajo pH óptimo y una alta torelancia al etanol y a los inhibidores. Su único inconveniente es que no es capaz de utilizar la xilosa.

Existen levaduras, hongos y bacterias capaces de fermentar la xilosa, la principal pentosa en los hidrolizados lignocelulosicos, a etanol. Los mayores rendimientos se han obtenido con *Pichia stipitis, Candida shehatae y Pichia tannophilus*. Sin embargo, estos organismos tienen varios inconvenientes, como son formación de xilitol, baja tolerancia a inhibidores y necesidad de aireación, además que tampoco pueden metabolizar de forma simultánea pentosas y hexosas. Crear microorganismos capaces de metabolizar todos los azúcares derivados de materiales lignocelulosicos es un desafío para los biólogos moleculares. La ingeniería genética permite ampliar el rango de sustratos que un microorganismo puede utilizar. Una manera de hacerlo es transformando microorganismos metabolizadores de xilosa con genes de un microorganismo etanológico. Otra forma es la introducción en *S. cerevisiae*, o u otro microorganismo metabolizador de hexosas, de una ruta para el metabolismo de xilosa de un microorganismo utilizador de la xilosa, siendo ésta variante la más empleada hasta el momento.

Como *S. cerevisiae* es capaz de fermentar xilulosa (isómero de la xilosa) a etanol, puede ser transformada por ingeniería genética con la introducción de las enzimas xilosa reductasa (XR) y xilitol deshidrogenasa (XDH), lo que permitiría la xilosa sea transformada a xilulosa, la que posteriormente sería metabolizada a etanol. Sin embargo, la expresión de los genes XYL1 y XYL2 que codifican para las enzimas XR y XDH de *P. stipitis en S. cerevisiae* no ha resultado en altos rendimientos de etanol y la xilosa se ha convertido en fundamentalmente en xilitol debido a desbalances de cofactores enzimáticos (NADPH/NADP) y a los bajos niveles de expresión de XKS1, el cual codifica para la enzima xilulosa quinasa (XK). La sobre-expresión del gen XKS1 mejora la producción de etanol a partir de xilosa. Recientemente se ha podido comprobar que los rendimientos de etanol se pueden incrementar disminuyendo la concentración de NADPH producido en la ruta metabólica de las pentosas-fosfatos, mendiante la disrupción de los genes GND1, isogenes de 6-fosfogluconato dehidrogenasa o ZWF1 (el cual codifica para la glucosa-6-fosfatodehidrogenasa).

Kosaric y Cols. en 1990 estudiaron la obtención de alcohol por fermentación en estado sólido con *S. cerevisiae* en Helianthus tuberosum (Jerusalem artichoke)

Existen varios países que cuentan con plantas pilotos para el desarrollo de investigaciones y desarrollo en la producción de alcohol a partir de materiales lignocelulósicos. En España, la empresa Abengoa Bioenergy construyó una planta piloto para evaluar los procesos de bioconversión de los residuos agrícolas de la cosecha del maíz en etanol ***(Nguyen, Q. 2003)***. En Suecia la compañía el Etek Etanolteknik AB ha hecho un proyecto de construcción de una planta piloto con una capacidad de aproximadamente 400-500 litro etanol/día alimentada con 2 tonelada de material lignocelulosico seco. La planta esta diseñada para el desarrollo de dos procesos de hidrólisis, ácido y una combinación con enzimático. La materia prima principal es madera, aunque se probará con paja y el bagazo de caña. La planta piloto se localizará en Ornskoldsvik en la parte norteña de Suecia ***(Zacchi, G; 2003)***

II. *Conversión de los azúcares en alcohol. Sistemas eficientes de fermentación.*

La fermentación alcohólica tiene como objetivo la transformación de los azúcares en alcohol por la levadura. Generalmente consta de dos procesos, (1) Propagación de los microorganismos en condiciones aerobias y (2) fermentación alcohólica que se desarrolla en condiciones anaerobias. El sistema de fermentación más antiguo y generalizado en la producción de alcohol lo es el sistema Batch, aunque en la actualidad las capacidades de las destilerías han impuesto sistemas muy productivos como los sistemas batch con recirculación de

levaduras (Melle Boinot) o continuos con recirculación de levadura, aunque este último, es mas empleado cuando el suministros de materias primas es muy estable.

En Brasil existen 298 destilerías con una capacidad total de 100 millones de litros diarios. El 75 % de las destilerías trabajan con el sistema Melle Boinot y el 25 % restante con sistemas continuos con recirculación de levaduras.

El sistema Melle Boinot, es un proceso que tiene buenos rendimientos, alcanzando Eficiencias del orden del 92 - 93% del estequiométrico definido por Gay - Lussac y productividades por encima de 10 $L/m^3.h$, lo que reduce considerablemente el volumen de fermentación, lográndose riquezas alcohólica en el vino no menor de 8 % v/v.

El sistema comprende dos operaciones fundamentales:

- Tratamiento y activación de la levadura.
- Fermentación alcohólica.

Cuando se inicia este proceso, se adiciona la cantidad suficiente de levadura seca activa alcoholera seleccionada, donde ocurre el proceso de activación de la misma.
Una vez que se alcanza el volumen útil de los fermentadores y concluye la fermentación, se inicia el proceso secuencial y continuo de centrifugación del mosto, donde se separa en dos fracciones:

a) Vino prácticamente exento de levadura para destilación 90%.
b) Crema de levadura para tratamiento 10%

La crema de levadura se envía al tanque de tratamiento, donde se aplica un proceso de purificación microbiana, el cual consiste en diluir la crema con agua (1:1 – 1:1.5) y la adición de ácido sulfúrico hasta que el pH del medio esté alrededor de 2,8.

La levadura se mantiene en el tanque de tratamiento bajo estas condiciones por no menos de tres horas, para que la acción del medio acidificado alcance los objetivos de eliminar las posibles infecciones.

Tres factores deben tenerse en cuenta para mantener la pureza microbiana para la producción de alcohol, estos son:

a) Dilución de las levaduras a tratar.
b) Acidez del medio
c) Tiempo del tratamiento ácido

En el caso de existir la necesidad de detener el proceso de fermentación por problemas imprevistos se deben tener algunos cuidados para que esta interrupción no afecte a la producción.

En el caso de paradas de corta duración (Horas), conforme van terminando las fermentaciones que estaban en desarrollo, se debe centrifugar el fermento, para que la fracción de crema de la levadura sea tratada normalmente y no permanezca mucho tiempo en contacto con el medio de alta concentración alcohólica.
El fermento centrifugado debe ser almacenado para su posterior destilación pudiendo quedar en uno de los fermentadores unido con el tanque volante.

En el caso de paradas de larga duración, (varios días), se debe diluir la fracción de crema de levadura con agua, sin ninguna adición de ácido para no afectar la viabilidad celular de las levaduras, dejándolas guardadas en los propios fermentadores.

Para reiniciar las actividades de fermentación, se debe procurar suspender las células de las levaduras mediante agitación, incluso con inyección de aire comprimido, y centrifugar nuevamente este pie el cual será diluido con agua y enviado al tanque de tratamiento correspondiente, sin adición de ácido.

El sistema de fermentación más exitoso en continuo utilizado en destilerías es el llamado sistema en cascadas con recirculación de levaduras. Los fermentadores son conectados en serie, aireando el primero para favorecer el crecimiento microbiano. Las levaduras se separan del medio por centrifugación y son sometidas a un tratamiento de descontaminación utilizando ácido fosfórico, ácido clorhídrico, etc. a pH entre 2.2 y 2.4, se alcanzan niveles de 10 a 11 % v/v de alcohol. Este sistema puede trabajar por largos periodos de tiempo (20 meses) sin parar, esto disminuye los costos por limpieza[6]. Los problemas más serios encontrados en este sistema son las ocasionales contaminaciones con bacterias acéticas y lactobacillus ***(Lyons, T.P; 1995)***.

Un aspecto fundamental a tener en cuenta en los procesos biotecnológicos es la utilización eficiente de las células, o sea, crear las condiciones óptimas y utilizar al microorganismo el máximo tiempo de su vida útil. Es por eso que en el mundo se han desarrollado procesos de fermentación más eficientes que el sistema batch, como por ejemplo el empleo de células inmovilizadas, sistemas con recirculación de células, etc. los cuales persiguen mantener a los microorganismos mayor tiempo en condiciones de producción y de esta forma aumentar los rendimientos producto - sustrato.

A partir de 1960 comienza en forma explosiva la utilización de las células y enzimas inmovilizadas en el desarrollo de tecnologías bioquímicas, con el propósito de incrementar los rendimientos y productividades de los procesos para obtener beneficios económicos. El obtención de alcohol ha sido ampliamente estudiada con esta tecnología, se reportan trabajos científicos con muy buenos resultados (productividades hasta 5 veces mayor que en batch) utilizando sistemas continuos con levaduras *S. cerevisiae, Kluyveromyces fragilis, Pichia stipitis* y bacterias *Z. mobilis* inmovilizadas en astillas de madera, residuos de cosechas e industriales, alginatos, gamma-alumina, pectina, material de cerámica, etc. Se han empleado diferentes sustratos como lactosa, xilosa ***(Roukas, T. 1996; Ivanova, V., et. Al. 1996; Kesava,-S.S.; Panda,-T. 1996; Siva Kesava, S. 1996, Iconomou, L. 1991, Venkite, H. 1995; Ruggreri, B et. al. 1996)***.

A pesar de las ventajas de esta tecnología, la mayoría de los trabajos que se reportan a nivel mundial son realizados en laboratorios y plantas pilotos, una de las causas es la complejidad del escalado.

La aplicación de antibióticos es otro tema estudiado con vista al control de contaminaciones principalmente en sistemas continuos con células libres e inmovilizadas. ***(Agrawal,-R. 1996; Iconomou, L. 1991)***

En el ICIDCA se desarrollaron experimentos hasta un fermentador de 2000 litros, inmovilizando levaduras *S. cerevisiae* en astillas de madera, caracterizado por dos etapas una de propagación y otra de obtención de alcohol.

III. Separación y Deshidratación de alcohol.

Esta etapa consiste en la concentración del caldo proveniente de la fermentación mediante una destilación convencional, generalmente en dos fases, para obtener una mezcla cercana a la azeotrópica (89,4 % molar de etanol). Para su deshidratación, esta mezcla debe ser tratada mediante operaciones de separación no convencionales: destilación a vacío, destilación azeotrópica, destilación extractiva, tamices moleculares, extracción con fluidos supercríticos y procesos híbrido

La destilación azeotrópica se refiere a aquellos procesos en los que se agrega un componente (llamado solvente, arrastrador o agente deshidratante) por encima del plato de alimentación principal, para formar un azeótropo con uno o más de los componentes de la alimentación. Los agentes deshidratantes mas

frecuentemente usados en esta técnica son: benceno, ciclohexano, eter isopropilico . Estos compuestos logran aumentar el coeficiente de actividad del agua a lo largo de la columna. ***(Uyazan y Gil, 2003)***. Sin embargo, su alto costo de capital, sus altos requerimientos energéticos, su gran sensibilidad a impurezas en la alimentación y el uso de químicos tóxicos como el benceno, han causado su eliminación en las plantas modernas de etanol y su reemplazo en las ya existentes.

La destilación extractiva se lleva a cabo adicionando una sustancia no volátil y de alto punto de ebullición (llamada solvente) que modifica la volatilidad relativa del componente deseado, facilitando de esta manera su separación como producto de cima. Los agentes de separación pueden ser líquidos como glicoles, glicerol, furfural, etilenglicol y tolueno, o sólidos como sales solubles (NaCl, KCl, CCl2, KI) ***(Pinto, 2000)***. En ambos casos se incurre en altos costos de capital y en una etapa adicional de recuperación de solvente, pero contrario a la destilación con sales, la destilación con agentes líquidos presenta un elevado consumo energético, lo que la coloca en desventaja con las demás tecnologías. Sin embargo, la corrosión en los equipos, la poca madurez tecnológica y problemas en la recuperación y purificación de la sal, hacen que este proceso no sea aún considerado para una aplicación a nivel industrial.

La técnica de los tamices moleculares para deshidratar etanol, es un proceso basado en la adsorción del agua, por materiales naturales o sintéticos. En esta técnica no se utilizan productos químicos, por lo que no se contamina el producto final (mejor calidad del alcohol), lo que se requiere de una gran automatización del proceso con una alta tecnología y un alto equipamiento de instrumentación. La adsorción es una operación básica que aprovecha la capacidad especial de ciertos sólidos para hacer que determinadas sustancias de una disolución se concentren en ellos. De esta forma pueden separarse los componentes de una disolución líquida o gaseosa.

En general, aunque no siempre, el adsorbente -el sólido- es capaz de retener reversiblemente el compuesto deseado, y por eso puede ser usado repetidamente siempre que secuencialmente se cumplan las etapas de adsorción y desorción; ya que ambas no pueden ocurrir simultáneamente.
En la deshidratación de mezclas hidroalcohólicas por adsorción selectiva se pueden distinguir dos tipos de procesos según el componente preferentemente adsorbido:
La adsorción del Etanol en zeolitas hidrófobas, carbón activado, etc. a partir del producto de la fermentación alcohólica. (6 a 12 % en peso de etanol)
La adsorción del agua con tamices moleculares, productos inorgánicos, etc. empleando en este caso mezclas ricas en etanol, 80-95 % en peso.
Esta tecnología es actualmente una de las más utilizadas a nivel industrial debido a un bajo consumo energético, a eliminación de pérdidas inherentes al uso de sustancias químicas, la amigabilidad ambiental, al amplio desarrollo, la operación inerte, la simplicidad y la fácil automatización.

Las membranas ocupan un lugar especial entre las técnicas de separación ya que pueden resolver un amplio rango de problemas complejos. En este campo la pervaporación juega un amplio rol para la deshidratación de líquidos orgánicos y es potencialmente aplicable a numerosos casos. En ella, un líquido baña la cara superior de una membrana y un vapor abandona la cara inferior.
La pervaporación está caracterizada por la imposición de una barrera (la membrana) entre un líquido y una fase gaseosa con la transferencia de masa ocurriendo selectivamente a través de la membrana hacia la fase gaseosa.

El proceso es llamado pervaporación por la permeación selectiva de moléculas mediante evaporación.
El éxito en la pervaporación está dado por la membrana y la selección de su material es un paso crítico: la barrera controla la selectividad y el flujo.

Esta técnica requiere de una gran automatización del proceso con una alta tecnología y un alto equipamiento de instrumentación ***(Szitkai, 2002)***. Su uso a nivel industrial con este fin no es aún viable, dado su bajo grado de desarrollo y posibles problemas con la operación y vida de las membranas.

La extracción con fluidos supercríticos o cercanos a su punto crítico ha sido propuesta como una tecnología de bajos requerimientos energéticos para la separación de mezclas azeotrópicas acuosas. Para la recuperación de etanol se han probado solventes como el CO_2 pero debido a que el etanol obtenido ésta deshidratado solo parcialmente, se ha propuesto el uso de hidrocarburos ligeros (propano, propileno) como solventes supercríticos para esta separación ***(Gros , 1998)***. Esta tecnología se encuentra aún en desarrollo.

La destilería de mayor capacidad en el mundo.
Una grandiosa ceremonia de inauguración tuvo lugar en la ciudad de Jilin en noviembre de 2003, para celebrar el inicio de la producción de la primera de dos líneas de un proyecto de producción de etanol carburante implementado por Jilin Fuel Ethanol Co. Ltd. Con una capacidad final de 600,000 toneladas al año, o sea 2,3 millones de litros diarios, la planta será la instalación productora de bioetanol más grande del mundo ***(Modl J. 2005).***

Jilin Fuel Ethanol Co. Ltd. es una de las mayores promotoras del procesamiento de maíz y proveedora de energía de reciente creación. Es además la primera unidad productora de etanol carburante de gran tamaño aprobada por el gobierno chino. Tres socios, la China National Petroleum Corp., la Jilin Foodstuff (Group) y la China Resources Corp., crearon la Jilin Fuel Etanol Co. Ltd. con un capital registrado ascendente a RMB 1.2 billones (145 millones de USD), con participaciones en dicho capital de 55%, 25% y 20%, respectivamente. La Jilin Fuel Ethanol Co. Ltd., establecida el 19 de septiembre de 2001, está situada en el noreste de China – en la ciudad de Jilin. Se halla ubicada en el centro de la Zona de Desarrollo de Tecnología Económica de Jilin y en la principal región productora de maíz del país. La producción de etanol carburante de Jilin figura en la lista como uno de los proyectos estatales claves en el Plan del 10mo Quinquenio y en China constituye un proyecto en vidriera para promover la aplicación de bioetanol. La operación de la planta está regida por el sistema de calidad ISO-9000, el sistema ambiental ISO-14000 y el sistema OHSAS-18000 para la operación de plantas.

CONCLUSIONES.

El alcohol juega en el futuro un papel importante como combustible renovable, ecológico y estratégico.

Existe interés a nivel mundial en desarrollar la producción de alcohol por vía fermentativa, utilizando sistemas eficientes. Para ello se buscan diversas metodologías que empleen microorganismos mejorados, sustratos adecuados, control automatizado del proceso, etc., así lo demuestra la basta bibliografía consultada.

La tendencia de desarrollo de las tecnologías de producción de alcohol han estado encaminadas a:

Diseño de equipos de gran capacidad (por encima de 500 000 l de etanol/día).

Empleo de sistemas eficientes de fermentación, con alta productividad como Batch y Continuo con recirculación de levaduras.

Se imponen sistemas totalmente automatizados, con bajos consumos energéticos y de alta eficientes en la deshidratación de alcohol, ejemplo, los tamices moleculares.

Las investigaciones científicas están encaminadas a obtener microorganismos con alta capacidad de conversión de etanol, para lograr aumentos considerables en la concentración de etanol, en el rendimiento y productividad alcohólica, para que este proceso sea atractivo desde el punto de vista económico y de esta forma satisfacer los requerimientos actuales de utilización de la energía renovable y tecnologías limpias.

En la actualidad aún no existen tecnologías eficientes disponibles para producir etanol a partir de sustratos lignocelulósicos, sin embargo, a nivel mundial se realizan esfuerzos considerables por obtener metodologías donde se pueda dar una utilidad máxima a los sustratos que aporta este tipo de materiales, esto implica la optimización del pretratamiento y la hidrólisis enzimática-fermentación simultánea. Es un reto de la biotecnologia de cuarta generación obtener microorganismos capaces de convertir eficientemente estos sustratos en alcohol.

BIBLIOGRAFÍA.

Abbi, M., Kuhad, R.C., Singh, A. (1996), *J. Ind Microbiol* 17 (1): 20-23.

Abbi, M., Kuhad, R.C., Singh, A. (1996), *Process Biochem* 31 (6): 555-560.

Agrawal,-R.; Basappa,-S.C. (1996).“Role of antimicrobial agents in simultaneous saccharification and fermentation of paddy malt mash to ethanol by mixed cultures of Saccharomyces cerevisiae PH03 and Zymomonas mobills ZM4”, BIOTECHNOL.-LETT. vol. 18, no. 6, pp. 673-678.

Alves, D. M. y Basso, L. C. (1999). Bacterial contamination in fuel ethanol: main causes and how to cope with it. Libro Resúmenes 2do Taller Internacional de Producción de Alcohol (TIPAL’99), Matanzas, Cuba, 29 marzo-2 abril:5.

Arneborg, N.; Höy, C. E. y Jörgensen, O. B. (1995). The effect of ethanol and specific growth rate on the lipid content and composition of Saccharomyces cerevisiae grown anaerobically in a chemostat. Yeast. 11:953-959.

Barron, N., col. (1996a), *Biotechnol Tech* 10 (5): 349-352.

Barron, N., col. (1996b), *World J. Microbiol. Biotechnol* 12 (1): 103-104.

Basso, L. C. y Amorim, H. V. (1999a). Yeast strain selection for fuel ethanol fermentation. Libro Resúmenes 2do Taller Internacional de Producción de Alcohol (TIPAL’99), Matanzas, Cuba, 29 marzo-2 abril.

Basso, L. C.; Alves, D. M. y Amorim, H. V. (1999b). Unsuitability of traditionally used yest strains for fuel ethanol fermentation. Libro Resúmenes 2do Taller Internacional de Producción de Alcohol (TIPAL’99), Matanzas, Cuba, 29 marzo-2 abril.

Brady, D., col. (1995). *Biotechnol. Letter* 17 (2): 233-236.

Brown, S. W. (1982) “Isolation of Ethanol - tolerant mutants of yeasts by continuous selection”. Europan J. Appl. Microb. Biotehc. 16 pp119-122.

Compagno, C., Porro, D., Smeraldi, C., Ranzi, B.M (1995), *Appl .Microbiol. Biotechnol.* 43 (5): 822-825.

Converti, A. et al. (2003) “Simplified modeling of fed-batch alcoholic fermentation of sugarcane blackstrap molasses”. Biotechnology and Bioengineering, pp 88 - 95, vol. 84.

Da Costa, A. C. and Maciel Filho, R. (2004) “Evaluation of optimization techniques for an extractive alcoholic fermentation process”. Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology, pp 485 - 496, vol. 113-116.

Davila, P.A. and Ortiz, (2004) “Simulación del Proceso de Producción del Eter Etil Tert-Butilico (ETBE). Influencia de la Relación Etanol/Isobuteno”. Información Tecnológica, pp. 3 - 6, vol. 15.

Demain, A.L., Newcomb, M., Wu, J.H.D (2005) *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, mar, 124-54.

Dirk-Faitakis, C. B. and Chuang, Karl T. (2004) “Simulation Studies of Catalytic Distillation for Removal of Water from Ethanol Using a Rate-Based Kinetic Model”. Industrial and Engineering Chemistry Research, pages 762 - 768, vol. 43.

Farrell, A. E.; Plevin, R. J.; Turner, B. T.; Jones, A. D.; O’Hare, M.; Kammen, D. M. (2006). “Ethanol Can Contribute to Energy and Environmental Goals”. JANUARY 2006 VOL 311 SCIENCE www.sciencemag.org

Galliano, H., Gas, G., Series, J. L., Boudet, A. M. (1991),. Enzyme Microbial Technol. 13 (6): 478-482.

Garhyan, P. et al. (2003) “Exploration and exploitation of bifurcation/chaotic behavior of a continuous fermentor for the production of ethanol”. Chemical Engineering Science, pp 1479 - 1496, vol. 58.

Ghaly, A.E., El Taweel, A. A. (1995), *Appl. Biochem. Biotechnol* 53 (2): 107-132.

Ghaly, A.E., El Taweel, A. A. (1995), *Bioresour Technol* 52 (3): 203-217.

González, B. and Ortiz, I. (2002) “Modeling and simulation of a hybrid process (pervaporation-distillation) for the separation of azeotropic mixtures of alcohol-ether”. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, pages 29 – 42.

Gros, H.P. et al. (1998). “Near-critical Separation of Aqueous Azeotropic Mixtures: Process Synthesis and Optimization”. Journal of Supercritical Fluids 12 69-84

Iconomou, L. (1991) "The promotion of molasse alcohol fermentation using S. cerevisiae in the presence of gamma-alumina" Appl. Biochem. Biotech. 31, (1), 83-96.
Ignatova, M. et al. (2003) "Adaptive stabilisation of ethanol production during the continuous fermentation of *Saccharomyces cerevisiae*." IEE Proceedings: Control Theory and Applications, pp 666 - 672, vol. 150.
Ivanova, V., et. Al. (1996), "Performance of a magnetically stabilized bed reactor with immobilized yeast cells" APPL.-BIOCHEM.-BIOTECHNOL. vol. 59, no. 2, pp. 187-198.
Jeewon L. (1997), *Journal of Biotechnology* 56: 1-24.
Kantelinen A., Waldner R., Niku-Paavola M. L., Leisola M. S. A. (1988), *Appl Microbiol. Biotechnol* 28: 193 – 198.
Kelsall, D. R. (1995). The management of fermentations in the production of alcohol. En: The Alcohol Textbook. Ethanol Production by Fermentation and Distillation. Ed. por: Lyons, T. P.;
Kesava,-S.S.; Panda,-T. (1996)."Ethanol production by immobilized whole cells of Zymomonas mobilis in a continuous flow expanded bed bioreactor and a continuous flow stirred tank bioreactor" SO: J.-IND.-MICROBIOL. vol. 17, no. 1, pp. 11-14.
Kim, T. G., Kim, K. (1996), "The construction of a stable starch-fermenting yeast strain using genetic engineering and rare-mating".*Appl. Biochem. Biotecnhol*. 59 (1): 39-52.
Kosaric, N., col. (1990), "Uggrading of by products from alcohol fermentation by use of solid state culture" Chem. Biochem. Eng. 4, (4), 197-203.
Laluce, C.; Palmieri, M. C. y López da Cruz, R. C. 1991. Growth and fermentation characteristics of new selected strains of Saccharomyces at high temperatures and high cell densities. Biotechnol. Bioeng. 37:528-536.
Ligero, E. L. and Ravagnani, T.M.K. (2003) "Dehydration of ethanol with salt extractive distillation-a comparative analysis between processes with salt recovery". Chemical Engineering and Processing, pp 543 - 552, vol. 42.
Lobarzewski J. (1990), *J. BIOTECHNOL* 13: 111 – 117.
Lyons, T.P., Kelsall, D.R., Murtagh, J.E. (1995) The Alcohol Textbook". Nottingham Univrsity Press.
McAloon, A. J. (2004) "Computer programs evaluate corn ethanol processes". Industrial Bioprocessing, pp 1 - 2, vol. 26.
Microsoft Encarta (2006), Cumbre de Rio. Biblioteca de Consulta Microsoft ® Encarta ® 2005. © 1993-2004 Microsoft Corporation. Reservados todos los derechos.
Modl J. (2005) "Jilin Ethanol Plant". Vogelbusch GMBH, A-1050 Wien, Blechturmgasse 11, Austria Email: office@vienna.vogelbusch.com. Internacional Sugar Journal. Vol. 107, No. 1275.
Nakamura, T., Ogata, Y., Hamada, S., Ohta, Capital (1996), "Ethanol production from Jerusalem artichoke tubers by Aspergillus niger and Saccharomyces cerevisiae" *J. FERMENT. BIOENG* 81 (6): 564-566.
Nguyen, Q. (2003) Process Development And Pilot Plant Demonstration Of Biomass Ethanol Production. Abengoa Bioenergy, Missouri, USA. Newsletter, Number 6: May, 2003: mailto:qnguyen@bioenergy.abengoa.com
O'-Mullan, P.J., col. (1995), APPL. MICROBIOL. TECHNOL. 43 (4): 675-678.
Padukone, N., col. (1995), "Characterization of recombinant E. coli ATCC 11303 (pLOI 297) in the conversion of cellulose and xylose to ethanol" APPL. MICROBIOL. BIOTECHNOL. 43 (5): 850-855.
Pinto, R. T. et al. (2000) "Saline Extractive Distillation Process for Ethanol Purification". Computers and Chemical Engineering 24. 1689-1694
Presecki, A. V. and Vasic-Racki, D. (2005) "Modelling of the alcohol dehydrogenase production in baker's yeast". Process Biochemistry, pp. 2781 - 2791, vol. 40.
Rodríguez, D. (1993). Addition of oxytetracycline tomfermentation for alcohol production" Patent Br-243643/31, Brasil.
Rodríguez, E. y Col. (1993) "Evaluación de dos cepas de S. cerevisiae" CIATEJ, A.C. VIII Congreso Nacional de Bioquímica,

Romero J. y Miralles J. (2002).”Perspectivas Ambientales 24, Biocombustibles”. Suplemento Perspectiva escolar, Edición: Asociación de Mestres Rosa Sensat Barcelona y Fundación TIERRA Barcelona. http://www.ecoterra.org.
Rosenberg, M., Tomaska, M., Kanuch, J., Sturdik, E. (1995), *ACTA BIOTECHNOL* 15 (4): 387-390.
Roukas, T. (1996), “Continuous ethanol production from nonsterilized carob pod extract by immobilized Saccharomyces cerevisiae on mineral kissiris using a two-reactor system”. *APPL. BIOCHEM. BIOTECHNOL* 59(3): 299-307.
Ruggreri, B et. al. (1996) “Ethanol production from lactose by K. fragilis Kinetic study on and immobilized yeast reactor” Chem. Eng. 37, (2), 23-30.
Salek, A.T., Arnold, W.M. (1994), *CHEM. MIKROBIOL. TECHNOL. LEBENSM* 16 (5-6): 165-183.
Schomuller, M. F. and Hochberg, U. E. (2005). “New Concepts for the Production of Bioethanol from Raw material containing Sugar and Starch”. Internacional Sugar Journal. Vol. 107, No. 1275.
Siqueira Filho, E. P.; Alves, J. G y Maugeri Filho, F. (1997). Modeling the temperature effects on alcoholic fermentation kinetics. Libro Resúmenes 8th European Congress on Biotechnology, Budapest 17-21 agosto: 284.
Siva Kesava, S., Panada, T., Rakshit, S.K. (1996), “Production of ethanol by immobilised whole cells of Zymomonas mobilis in an expanded bed bioreactor” PROCESS-BIOCHEM. vol. 31, no. 5, pp. 449-456.
Szitkai, Z. et al. (2002) “Optimization of Hybrid Ethanol Dehydration Systems”. Chemical Engineering and Processing 41 631–646
Tabera, J.; Iznaola, M. A; Schnabel, I. y J. Garrido. (1985). Criterios de selección de cepas de levadura para un proceso continuo de fermentación alcohólica. Microbiología España. 38:1-2.
Thompson G. (1992). “Alcoholic fermentation” Biotech. and Bioeng., Vol. 40, pp 235-246 Willey and Sons.
Uyazan, A. M.; Gil, I. D. (2003) “Simulación de la Deshidratación de Etanol Azeotrópico por Destilación Extractiva”. Tesis Universidad Nacional de Colombia, Bogotá .
Venkite, H. (1995) “Immobilized cell in alcoholic fermentation” Biotech. and Bioeng. 32,.
Walfridsson, M., col. (1996), *APPL. ENVIRON. MICROBIOL* 62 (12): 4648-4651.
Wati, L., col. (1996), “Characterisation of genetic control of thermotolerance in mutants of Saccharomyces cerevisiae” *GENET. ENG. BIOTECHNOL* 16 (1): 19-26.
Win, S.S., Impoolsup, A., Noomhorm, A (1996), *J. IND. MICROBIOL* 16(2): 117-123.
Wingren, A. and Galbe, M. and Zacchi, G. (2003) “Techno-economic evaluation of producing ethanol from softwood: Comparison of SSF and SHF and identification of bottlenecks”. Biotechnology Progress, pp. 1109 - 1117, vol. 19.
York, S.W., Ingrams, L.O. (1996), J. *IND. MICROBIOL* 16 (6): 374-376.
Zacchi, G. (2003) A Pilot Plant For Ethanol From Wood WasteLund University, Lund, SWEDEN. Newsletter, Number 6: May, mailto:guido.zacchi@chemeng.lth.se
Zayed, G., Meyer, O. (1996), Zayed,-G.; Meyer,-O. “The single-batch bioconversion of wheat straw to ethanol employing the fungus *Trichoderma viride* and the yeast Pachysolen tannophylus” *APPL. MICROBIOL. BIOTECHNOL* 45 (4): 551-555.

DIVERSIFICATION 2006
International Congress on Sugar and Derivatives

PARTNER IN SUSTAINABLE DEVELOPMENT

International Workshop on Production and Uses of Ethanol

19-22 June 2006, Havana Cuba

Commercial Viability of Fuel Ethanol Production.

by

Mr Lindsay Jolly
Senior Economist

International Sugar Organization
1 Canada Square,
Canary Wharf
London E14 5AA
United Kingdom

tel: +44 – 20 – 7513 1144
fax: +44 – 20 – 7513 1146,
e-mail: ljolly@isosugar.org

World Fuel Ethanol: analysis and outlook

The world biofuels industry is going from strength to strength and there is almost no end in sight to the production increases as more and more countries jump on to the biofuels bandwagon. World ethanol output is estimated by German analysts F.O. Licht to have grown by 11% during 2005 to reach 46 bln litres. Consumption and production growth in the two well established and dominant fuel ethanol[1] producers – the United States and Brazil- is being strengthened by fledgling fuel ethanol programs in Asia and elsewhere in Latin America. Meanwhile, the EU ethanol market has irrevocably entered upon a new era - driven by the EU Biofuels directive- and which is generally is anticipated to see the EU import market grow very dramatically over coming years. More and more countries are looking to Brazil as a plausible model for developing an integrated sugar and ethanol industry in the expectations that demand for renewable transport fuels will expand rapidly, as governments begin to implement energy and environmental policy to deal with climate change and compliance with Kyoto Protocol commitments, urban air pollution, and energy security. Crucially, rocketing crude oil prices since 2004 - in late April 2006 reaching an all time high of USD75/barrel- have further heightened interest in fuel ethanol, making the biofuel markedly more competitive as against gasoline than ever before.

Three key factors for commercial viability: price of sugar, price of crude oil, government support.

Whilst the general outlook for fuel ethanol is the most constructive ever, to understand the nature of the fuel ethanol opportunity for sugar crops over the longer term in any country or region of the world, we need to identify and analyse the key factors determining commercial viability.

First however, let's define commercial viability and commercial feasibility. These terms are normally used interchangeably and refer to there being sufficient expected profitability from ethanol production, which may be conditional on government support. We also need to mindful of commercial viability related to the continued operation of existing capacity which is different to the commercial viability of planned investment in expansion of an industry.

At the simplest there are three key drivers of commercial viability. The first is the price of sugar – as it represents the opportunity cost of the sugar crop used to produce ethanol. The second is the price of crude oil – which drives

1 Ethanol is a high octane oxygenated hydrocarbon produced from the fermentation of sugar or converted starch. Its chemical formula is C_2H_5OH, and is commonly known as ethyl alcohol. Ethanol blended with gasoline at concentrations of 5 or 10 percent serves as an oxygenate, enhancer and extender. Ethanol can also be derived from natural gas- here we use ethanol meaning ethanol derived from biological sources alone.

the price of gasoline, providing a benchmark (or pricing point) against which to gauge the competitiveness of ethanol. The other key determinant of commercial viability is the existing level of government support, expectations about its continuance, and possible new forms of future support.

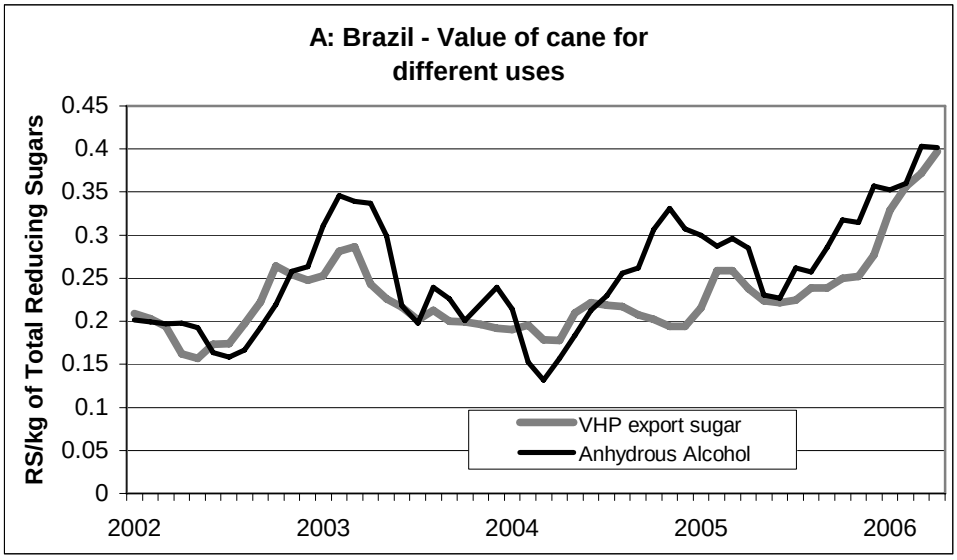
Condition 1: Opportunity Cost: sugar or ethanol?

The opportunity cost for ethanol production from sugar crops is the return otherwise achievable from sucrose production. In other words, determining the commercial feasibility of producing ethanol from sugarcane involves a comparison of alternative revenue streams from sugarcane with ethanol or raw/white sugar product forms.

More specifically, in the case of sugar cane, the implied opportunity cost of ethanol production varies according to the feedstock used. The value of the embodied sucrose in C molasses is far less than a distillery using A and B molasses (as done in Brazil), whilst the cost of sugarcane juice as a fermentation feedstock would be the raw sugar values minus savings (in operating, energy, capital) relating to the operation of the "process end" of the sugar factory. Opportunity cost also varies with changes in sugar price. B molasses might be used for ethanol production when the export price of raw sugar is at the lower end of its range.

Crucially, the opportunity cost of ethanol production is not only of theoretical relevance. Relative returns as between sucrose and fuel ethanol are a key element impacting the world's biggest sugar/ethanol industry. In fact, the relative ex-mill prices of ethanol and sugar in Brazil are a key determinant of the volume of sugar that Brazil produces for export to the world market.

In fig A the relative profitability of export sugar as against domestic ethanol is shown over the past few seasons - export sugar has not been as profitable as domestic alcohol for much of the time since 2004.



How does opportunity cost impact other ethanol producing countries? In the **United States**, and the **European Union,** because of the sugar support policy, the opportunity cost of using beet and cane for fuel ethanol is generally too high as against using sugar crops for their sucrose content. But crucially, with prospects of a 36% fall in the value of EU sugar access, ethanol becomes much more interesting because the opportunity cost declines. The beet price is to fall from €43.60/tonne in 2004/05 to €26.3/tonne in 2009/10. From 2006/07, beet will also be eligible for 'set-aside' payments when it is grown as a non-food crop (i.e., as a feedstock for ethanol production). Beet grown as an energy crop will be eligible for the €45/hectare energy crop aid introduced for other crops in the 2003 reform of the EU's Common Agricultural Policy.

Condition 2: Price of crude oil.

Gasoline prices are the key second factor impacting commercial viability. What is important to biofuel schemes is the expected long-run equilibrium price of oil, as it provides a benchmark against which to compare the cost of fuel ethanol production. In a free ethanol market – a market without ethanol subsidies – the true value of ethanol would be equal to the price of unleaded gasoline, adjusted for the lower energy content of ethanol. That is, profitability is directly tied to ethanol prices and their relationship to gasoline price. Or put another way, the commercial viability of fuel ethanol from cane is sensitive to the price of gasoline for which it substitutes in a fuel blend. Market prices for ethanol would also be influenced by its own supply and demand dynamics.

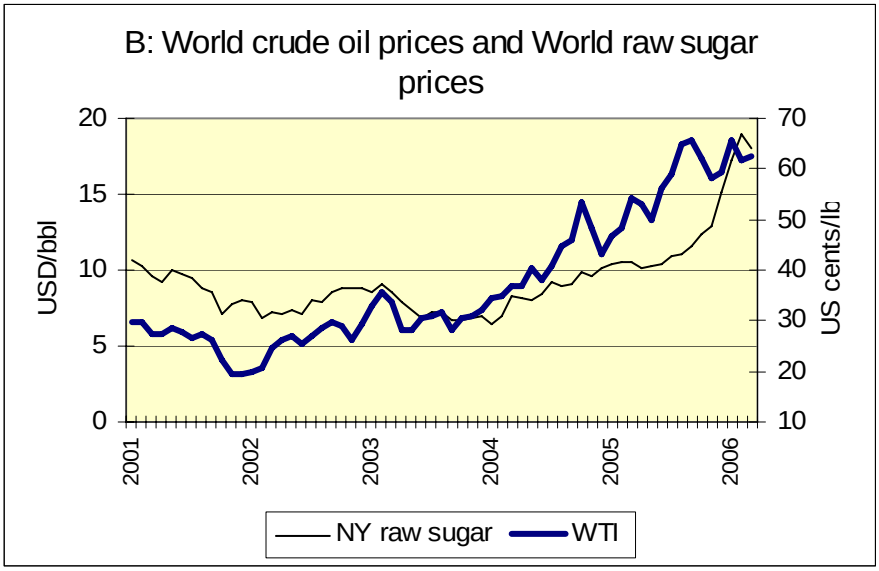
In a nutshell, over the two decades prior to the surge in oil prices starting in 2004, despite technological progress in the bio fuel/ethanol production process that had lowered the unit costs of production, the economics spoke to a large extent in favour of conventional fossil fuels. Therefore, the profitability of bio fuels production depended heavily on the extent of subsidies or other fiscal incentives afforded to ethanol producers by governments, and the taxation levels imposed upon fossil fuels as against ethanol.

But that "story" has altered dramatically. Rocketing oil prices in 2004, to over USD50/barrel (Brent Crude) in October, then to over USD60/barrel in 2005 and most recently to reach an all-time high of USD75/barrel in April this year, has markedly boosted the relative competitiveness of fuel ethanol as against gasoline.

A. The Ethanol Threshold Price

The key question is what is the relevant gasoline price against which to gauge the competitiveness of ethanol? This is typically the ex-refinery cost of gasoline for countries that have domestic refinery capacity, or for the case of countries who import crude oil and products – it's the CIF import cost of

gasoline (in which case the impact of fluctuations in national currency against the USD can also be an important determinant of the dynamics of the threshold price).



This relevant benchmark gasoline price can conveniently be termed the **threshold price** for ethanol. The threshold price level can be determined on a simple volumetric basis for ethanol intended for blending with gasoline: E5 and E10. But in the case where ethanol is to substitute for gasoline in far greater quantities then the threshold price has to be discounted to energy equivalency – that is ethanol contains less energy per litre than does gasoline. Illustrative threshold prices are shown in the table. For instance at USD40/barrel;l, the ethanol threshold price on a volumetric equivalency basis is USD0.31/litre.

Table 1: Crude Oil vs Ethanol vs Sugar

Crude Oil Price USD/bbl	**Ethanol For Blends**$^{\Omega}$ UScents/litre	**Ethanol For direct use**$^{\Psi}$ UScents/litre	**Raw Sugar** US cents/lb
20	17.1	11.6	4.56
30	24.1	16.4	6.44
40	31.1	21.2	8.33
50	38.2	25.9	10.22
60	45.2	30.8	12.10
70	52.3	35.5	14.00
80	59.3	40.3	15.87

Source: author's own calculations. Ω volumetric equivalency. Ψ energy equivalency.

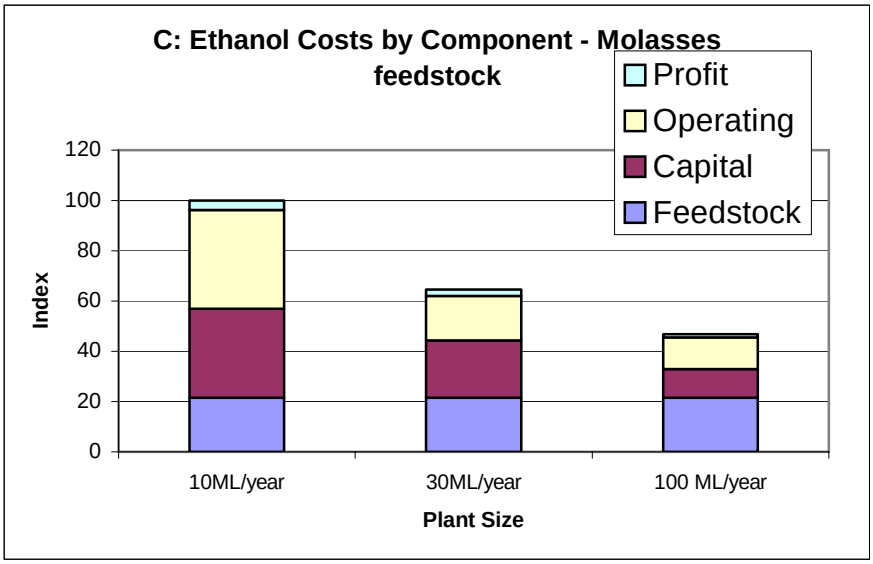
In table 1, world oil prices are converted to gasoline and ethanol equivalents and then adjusted for transport costs before being converted to a sugar equivalent (fob Brazil). In broad terms, the prices shown in this table represent a major support level for the world sugar market at different levels of the world oil price. For example, at USD 60/bbl, the support price for raw sugar is 12 cents/lb.

If prospective ethanol production costs from sugar crops (or any other feedstock for that matter) are greater than the threshold price - and don't forget that the selling price of ethanol has to allow a suitable margin to yield a satisfactory return on the high capital cost of ethanol production - then commercial viability can only be achieved with government funded support.

B. Cane ethanol production costs

What are the key components of ethanol production costs, and how do production costs vary with feed stock costs and with the scale of production? In general, estimating the cost of ethanol is complicated because of the large number of specific factors involved. Actual production costs are site and plant specific and will reflect underlying feedstock costs, scale of production and the adopted conversion technology.

The key components of ex-distillery cost for fuel ethanol include: feed stock costs, plant operating costs, and capital cost recovery. The relationship between the three key cost components and plant size is illustrated in the fig C for ethanol from C molasses, given specific assumptions regarding the cost of C molasses, ethanol yields, project life, project financing and the required internal rate of return – 10 percent in this case.



As shown in the graph, operating and capital costs reduce markedly per litre of ethanol produced, as plant capacity increases. But feedstock costs remain constant in absolute terms, irrespective of capacity. This shows that feedstock

costs make up the largest part of the overall cost of ethanol and shows how important low feedstock costs are to achieving a competitive cost level for ethanol.

Feedstock costs

Ethanol feed stock costs from sugar cane vary according to whether using C molasses, B molasses or A molasses, or sugar syrup. Each has different market prices (which are also volatile) and a different opportunity cost. Crucially, ethanol yields from each feedstock differ significantly, and typical yields are given below.

- C molasses: 270 litres/tonne (purity – 55).
- B Molasses: 350 litres/tonne (purity – 72).
- A Molasses: 410 litres/tonne (purity – 83).
- Sugar Syrup: 425 litres/tonne.
- Sugar: 620 – the theoretical yield from the fermentation of sugar is 630 litres per tonne of sugar. Allowing for 95 percent efficiency in an industrial plant suggests a figure of 620 litres.

C molasses is most often the cheapest feedstock because its value is normally set by its worth in livestock feed applications. But where there is insufficient availability of C molasses to meet expected fuel ethanol demand, price will rise and consequently there may be sufficient incentive to use A and B molasses as a feedstock. Post extraction cane juice containing around 13.5 percent fermentables is the other obvious feedstock.

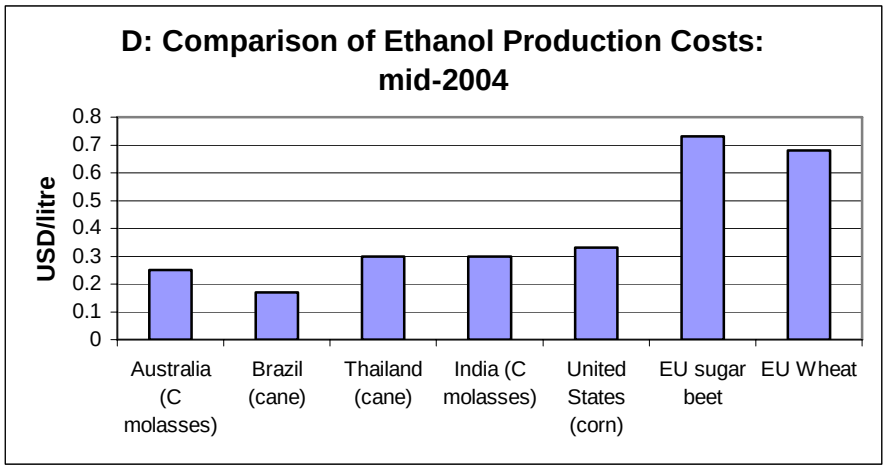
Operating Costs and Capital Charges

Added to the unit costs of the feedstock are the unit costs of other major components including capital charges, cost of labour, process energy input costs, amongst others. Operating costs are lower for ethanol facilities using sugar cane as a feedstock as they have the added advantage of being able to cover their energy requirements from bagasse. Capital charges vary project by project but in general terms investors will target a rate of return commensurate with their perception of risk to that particular fuel ethanol project. If there is a perception of high commodity risk, investors will factor in a higher risk premium and, perhaps too, a shorter payback period on their initial investment.

Up-front capital expenditure and consequent capital charges per unit of output also are driven by the technology chosen for fermentation, distillation and waste disposal selected and by the mode of operation.

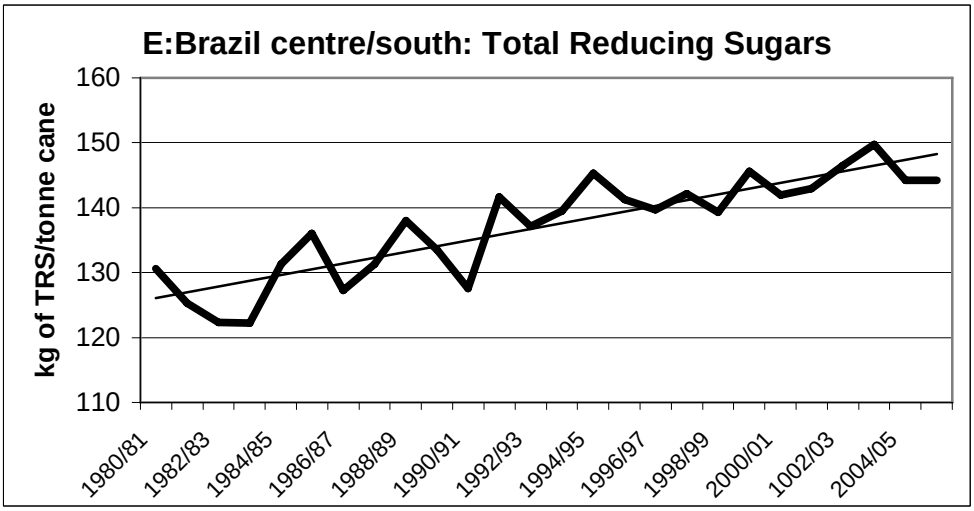
C. Production Cost Estimates

A broad brush indication of production costs and relative competitiveness amongst existing and potential producers is shown in fig D.



These estimates represent a synthesis of production cost estimates compiled from a literature review. The estimates for different countries have not been derived according to the same framework but broadly represent the situation in mid-2004. Consequently, this graph can at best give only a general indication of underlying costs structures in each country at that time. As will be explained below, production costs are dynamic and are heavily determined by the varying cost of feedstocks.

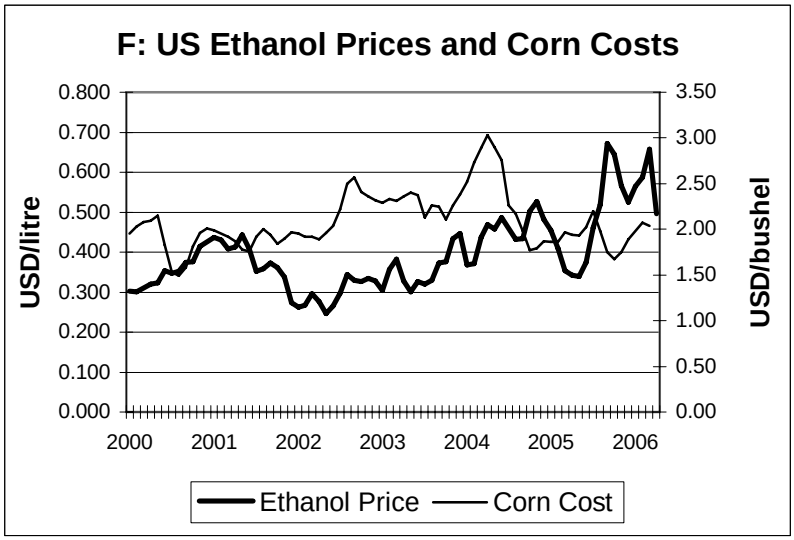
The highlight is the strong competitiveness of **Brazil**, both as against gasoline and as against other ethanol producers. This is due to Brazil's very low feedstock costs and the achievement of substantial scale economies. This low production cost profile would not be easily attainable in other countries. Also keep in mind the scale of the Brazilian distillers. These are large-scale units achieving significant economies of scale and throughput, utilising state of the art technology and using bagasse as a major part of the fuel source for distillation. Costs could be significantly higher for smaller scale distillers in other countries.



Another key fact is that over the course of the past two decades, new technologies have increased Brazil's sugar and fermentation yields

significantly, and along with better practices in the cane fields, ethanol productivity has increased from 3-4 cubic metres/ha to 5-10 cubic metres/hectare. Not only are cane tonnages per hectare increasing, but so too it the sugar content. The increasing yield of total reducing sugars per hectare is shown in fig E.

In the **United States**, production costs remain relatively higher as compared to Brazil and the industry typically attains profitability because of the 51 cents/gallon tax exemption (13.7 cents/litre). Since 2005 however, the industry has been benefiting from relatively low feed stock costs but much higher ethanol prices – see fig F. For the wet milling industry, the value of the co-products of ethanol distilling such as corn gluten feed, corn gluten meal, corn oil and dried distillers grains, were stable and relatively high during 2005. This together with the generally lower corn prices resulted in a sharp fall in net production cost (i.e. corn costs minus co-product credits). For 2005 these fell by 30%. For the dry milling industry, net costs of ethanol production fell by 16%[2].



The European Commission in framing its draft legislation on targeted biofuels in 2002 noted that at the oil prices of the time (USD25/barrel), biofuels were not competitive in the **European Union**. Biofuel production costs were put at €0.50/litre. In 2003 Henniges et al3 estimated higher production costs in Germany at €0.59/litre from beet and €0.55/litre from wheat.

Thailand's costs were put at between USD0.25 and 0.30/litre, using C molasses and cane juice in mid-2004. Energy costs are assumed to be met through burning cane bagasse during the crushing season and by burning rice husks and other waste products during the off season.

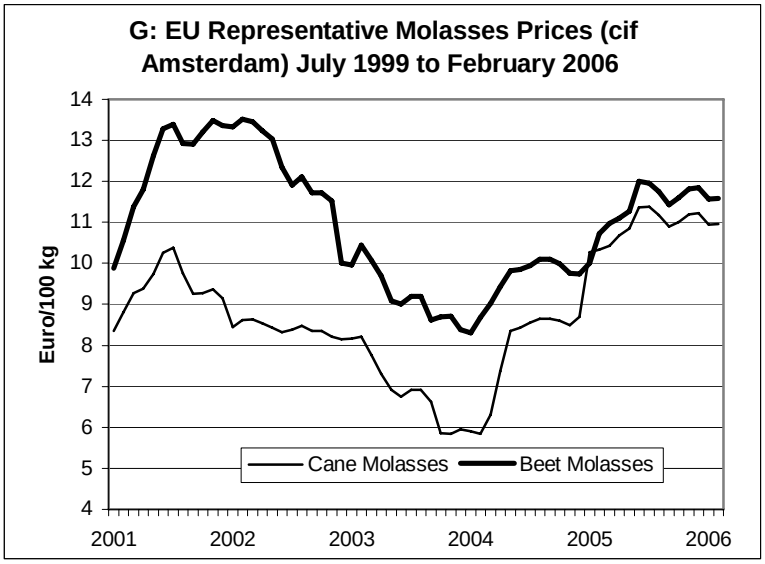
2 Source: FO Licht 2006, 'Boom in US fuel ethanol industry shows no sign of slowing down, F.O.Lichts World Ethanol & Biofuels Report, Vol.4, No.12, February.

3

India's ethanol costs using C molasses are also estimated to be around USD0.25/liltre, but this was before the surge in molasses values during the second half of 2004. Clearly production costs estimates are sensitive to the volatility in the price of molasses.

Molasses feedstock costs have risen since 2004.

Producers using molasses as a feedstock have suffered a stiff rise in feedstock costs since 2005 – see fig G. Market tightness and high molasses prices not only reflect lower molasses output and therefore constrained export availability in Pakistan and Thailand, but also are being sustained by increasing demand for molasses to produce ethanol. Although India is re-entering the export market this year (due to a boost to molasses output), and new crop molasses has been available from Thailand and Pakistan since late last year, export volumes from these two key exporters are likely to be limited during 2006 due to poor crops and competing demand for ethanol production.



Pakistan's fob price quotations over the past 2 years are shown in table 2, illustrating how prices have reached a plateau after a strong surge to mid-July 2005.

Furthermore, as governments boost ethanol programmes to incorporating higher levels of ethanol into gasoline (such as from a 5% blend to a 10% ethanol/gasoline blend), production from cane molasses may no longer be sufficient to meet demand and there would be a need to shift to first expressed juice. However, for several of the countries presently using C molasses as their feed stock, redirection of first express juice to ethanol production would increase the cost of ethanol production, especially so at today's sucrose prices of USD 0.17-0.18/lb.

Table 2: Fob prices: Pakistan	
Month	**USD/tonne**
January'04	30
April '04	50-55
July'04'04	70
October'04	64-68
January'05	90
April'05	100
July'05	110
October'05	100
January'06	90

Even the world's largest ethanol producer – Brazil – has seen its feedstock costs increase, because the industry's cane payment formula explicitly links the price millers/distillers pay for cane from third parties to the price of ethanol and sugar realised in the market place. – see table 3. Even so, at the same time, the ethanol price is set in a free market in Brazil, and because the ethanol selling price has also risen, continuing profitability has been assured.

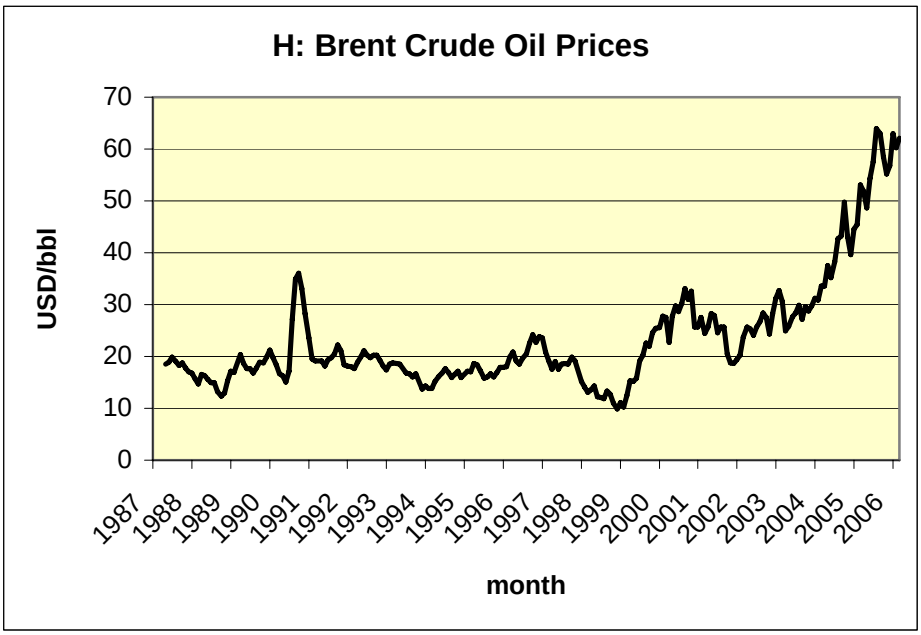
Table 3 : Estimated production costs for Hydrous Ethanol in Brazil				
Crop Year	Sugar cane average price	Estimated Cost		
		Feed stock Cost	Total Cost	Oil equivalency (volumetric)
	USD/kg	USD/litre	USD/litre	USD/barrel
2000/01	15.17	0.182	0.229	36.41
2001/02	12.39	0.149	0.187	29.74
2002/03	11.08	0.134	0.167	26.61
2003/04	10.08	0.122	0.152	24.20
2004/05	12.26	0.148	0.185	29.44
2005/06	17.38	0.209	0.262	41.73
83 Litres of ethanol per tonne of sugar cane. Share of sugarcane in final cost: 62.2%.				

For other ethanol programmes, feedstock cost variability is an issue impacting commercial viability, especially in circumstances when sugarcane distillers negotiate fixed forward-pricing contracts with gasoline refiners. In this case a change in feedstock prices can quickly result in a loss of commercial viability in the short term, as happened in India and Thailand in 2004/05.

D. The world oil price – where to now?

There's another issue that's crucially relevant to the ethanol versus gasoline question. Volatility in oil prices will continue and what is important to

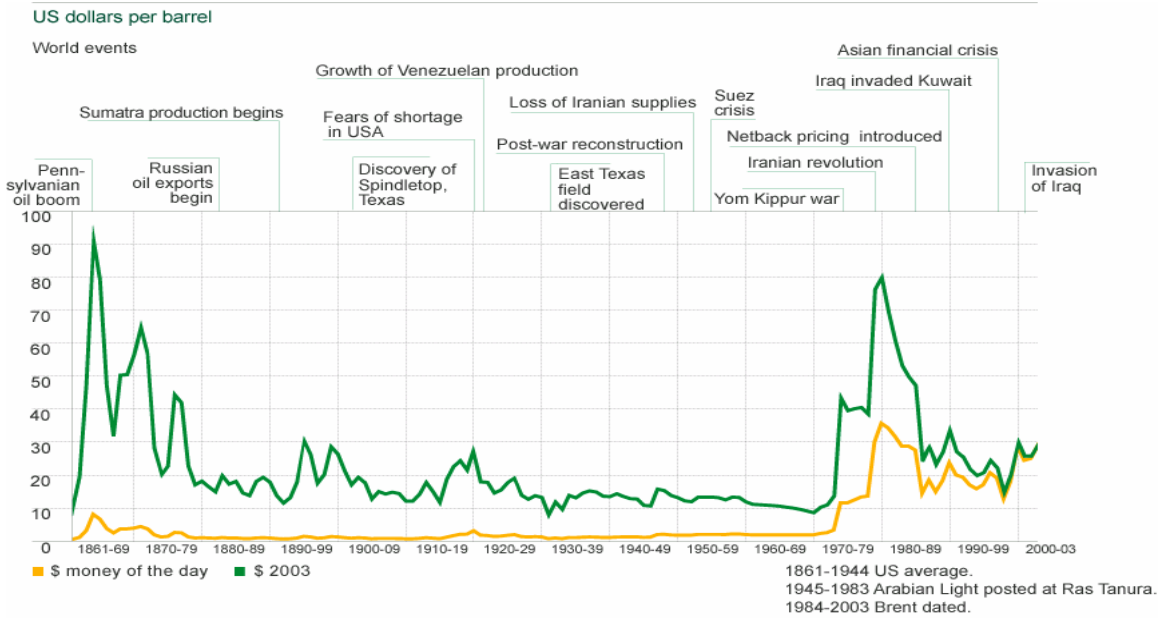
biofuel schemes is the expected long-run equilibrium price of oil. Fig H shows the sharp rally in crude oil prices since 2004 (prices have more than doubled), reaching monthly highs of over USD60/barrel in 2006 and on a daily basis topping USD 75/barrel during late April. Back at the end of the 1990s, we all were accustomed to an oil price which averaged a reasonably stable USD 18/bbl, with only very occasional excursions into the low USD 20s/bbl, and one brief fall at the end of the 1990s to USD10/bbl. The obvious question therefore is are we entering an era of continuing historically high crude oil prices?



Forecasting future oil prices is fraught with difficulties, but let's first put recent price hikes in their longer-term historical perspective – as shown in fig I. The surge in crude oil prices during 2005 and again in 2006 to over USD 60/barrel, have dramatically bolstered the competitiveness of ethanol as against gasoline, perhaps even to the point where the expected return from ethanol would allow commercial viability to be achieved without the need for government support in some instances.

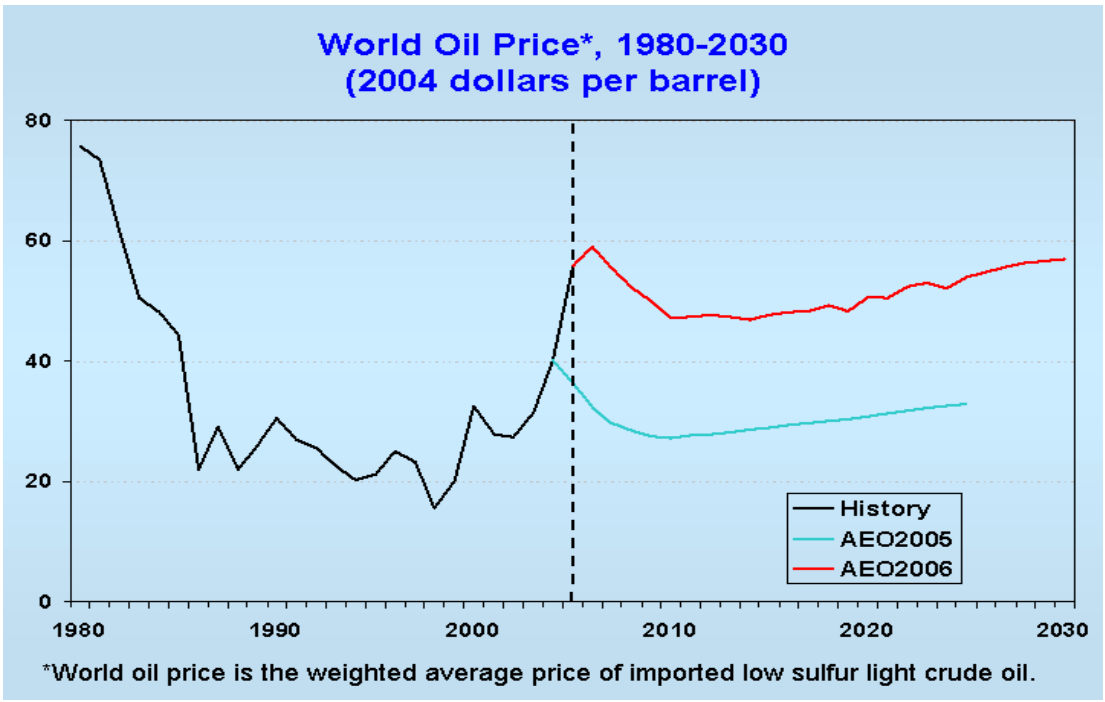
One respected agency, the US Department of Energy, announced early in 2006 that it had shifted its thinking about long-term trends in oil markets. The agency forecast that prices would decline to around USD47/barrel by 2014 but then rise to nearly USD55/barrel in 2025 (expressed in year 2004 dollars) – see fig J. This was in marked contrast to their forecast of the previous year which was for crude oil prices in 2025 to range between USD27-34/barrel in 2025 in 2003 dollars.

I: Long term world crude oil prices



Source:http://www.bp.com/subsection.do?categoryId=95&contentId=2006480/

J: EIA World Oil Price Forecast



Accepting that oil prices will likely tend toward a long-run level of around USD50/barrel (in inflation adjusted terms)4, and there are proponents of biofuels who suggest an alternative scenario of oil prices averaging USD100/barrel over the longer term, then can fuel ethanol producers be competitive at that level?. The implied threshold price is around USD0.38/litre on a volumetric equivalency basis. Given the ethanol cost estimates detailed

4 OPEC reportedly set a new price benchmark in March 2006 of between the high USD50s and low USD60s/barrel.

earlier of between USD0.15-0.60/litre then it would appear than fuel ethanol production is much more commercially viable without ongoing government fiscal support than ever before. Future advances such as the successful commercialisation of the technology for producing ethanol from lignocellulose/biomass sources – of which sugarcane bagasse would significantly boost ethanol from sugar cane and achieve a marked lowering of the feedstock costs of ethanol production.

Condition 3: Government Support

Let's now turn to the third key driver of commercial viability: and that is the existing level of government support, expectations about its continuance, and possible new forms of future support.

For investors there is also a strong link between government policy and investment risk. What is the limit on the current government's ability to bind successive governments to the ethanol support mechanisms? If government policy is expressed clearly and includes long-term, mechanisms for phasing in bio fuels, then the risk to investment decreases and the need for short payback periods diminishes.

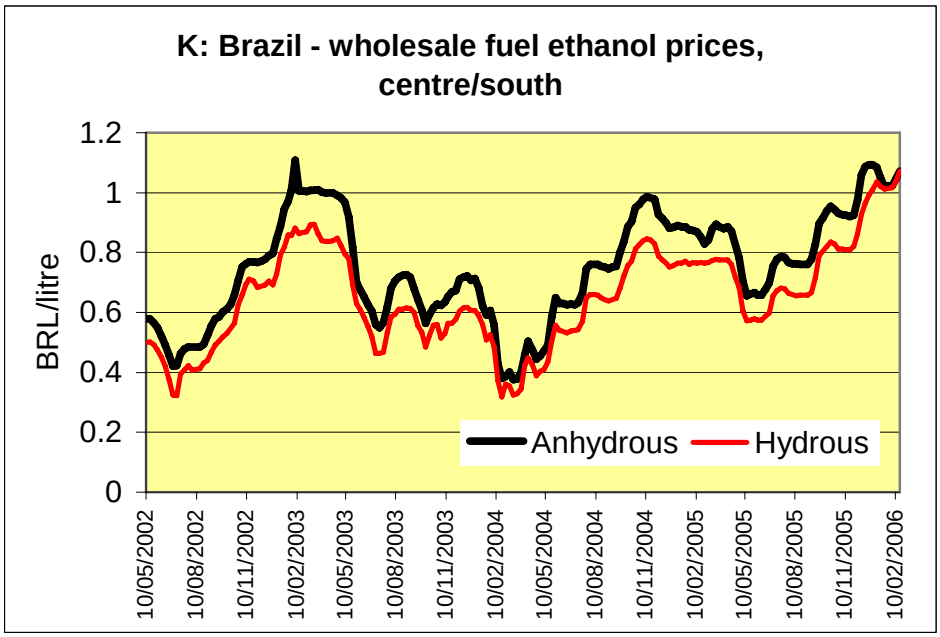
The importance of long-term government support to biofuels simply reflects that fact established above: that the costs of ethanol has historically exceeded the price of gasoline it replaces, or the price of other oxygenates. Indeed the well established fuel ethanol schemes of Brazil and the United States have relied on a number of government support measures.

Brazil: a long history under PROALCOOL

Brazil's massive ethanol is now operating in a deregulated environment (apart from the mandatory inclusion of ethanol in gasoline). But deregulation and reform of the fuel alcohol sector only began in the late 1990s, whereas PROALCOOL was launched in 1975 with massive support from the government of the day. Today, the reformed ethanol sector still benefits from a captive market for anhydrous alcohol (because of the mandated blending ration in gasoline5) but prices are freely determined by the market. Crucial also is the fact that ethanol still benefits from a favourable tax excise arrangement as against gasoline. The government applies differential rates of the CIDE tax: R$0.28/litre for gasoline but none on ethanol. Also in ethanol's favour is that the value-added tax (ICMS) is not paid on anhydrous alcohol blended with gasoline.

5 On February 23 2006 the Brazilian Ministry of Agriculture decided to reduce the mandated blending ratio of anhydrous ethanol into gasohol from 25% to 20%, to be effective from March 1st. With this change of the blending ratio, the government expected a monthly reduction in anhydrous ethanol demand of around 100 mln litres and to take some price pressure off the biofuel market. The measure came to counter the strong rises in ethanol prices over prior months, after a failed agreement between the government and millers on January 11th to cap ethanol prices at BRL 1.05/l.

Importantly though, Brazil's cane ethanol distillers receive the market clearing price which varies considerably – see fig K - according to the underlying demand and supply fundamentals, complicated by the relative returns as between ethanol and export sugar.



United States: tax break and mandated markets

In the United States the key production incentive is the 51 cents per gallon tax concession for fuel ethanol (currently mandated until 2010). Without it, production of ethanol would not normally be viable against its main competitor, gasoline (at least prior to the surge in oil prices since 2005). Ethanol output increased strongly during the 1990s because of the US Clean Air Act which mandated use of oxygenates in gasoline to attain urban air quality standards. Rapid growth in demand continued in the first years of the new decade, driven by the initial phasing out of the petroleum based oxygenate Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) because of fears over human health, as well as by prospects for a Renewable Energy Mandate being adopted.

25 States Now Ban MTBE

Recent legislation in Rhode Island and New Jersey brings the total number of states banning MTBE to 25. Rhode Island Governor recently signed legislation that prohibits MTBE from being added to gasoline sold in Rhode Island effective June 1, 2007. New Jersey will be the 25th state to ban MTBE. Other states, including Pennsylvania, Massachusetts, Delaware, Mississippi, and Oregon, are also considering legislation to ban MTBE.

Historic energy Bill signed into law

On 8th August 2005 President George Bush signed into law the Domenici-Barton Energy Policy Act of 2005. The bill represents the first major overhaul

of US energy policy for over a decade, but only after a 4 year battle in Congress. Creation of a renewable fuels standard (RFS) - which headlines several important provisions for biofuels in the new US energy bill – effectively underpins the foundations to the rapidly expanding US fuel ethanol industry. The RFS starts at 15.1 billion litres (4 billion gallons) in 2006 and increases to 28.1 bln litres (7.5 billion gallons) in 2012. Some commentators suggest that the RFS provides incentives for the building of at least another 50-60 ethanol plants within the next 7 years, although production costs may rise if new plants have to be built in more marginal lands. Whilst the RFS underpins growth prospects, the industry also points out the ongoing need for the 51 cents/gallon tax exemption, which under current law expires before 2012 (the last year of the RFS).

European Union: renewable fuel targets and tax exemptions

Under the EU Biofuels Directive adopted in 2003 and associated taxation legislation, considerable fuel excise exemptions have been afforded to biofuels – as illustrated in table 4.

Table 4: biofuels excise exemption in EU member states

Country	%	€/litre
Spain	100	0.42
Germany	100	0.63
Sweden	100	0.52
France	60	0.37
Finland	51	0.30
UK	39	0.296
Italy	42	0.23

In the meantime, in November 2005 the UK announced a Renewable Transport Fuel Obligation (RTFO). It had been specified at a rate of 5% of all fuel sales by 2010/11. In March this year the UK government went further and announced that 2.5% of the country's motor fuel must come from renewable sources in 2008/09, a ten-fold increase on the current level. The target will be raised to 3.75% in 2009/10. The government confirmed the GBP0.20/litre duty incentive until 2008/09.

Since the Directive was implemented, fuel ethanol production in the EU is continuing to develop but many countries are lagging behind the targets set by the EU's biofuels directive of 2003, which included a 2010 target for a 5.75% market share for biofuels in the overall transport fuel supply. Presently, only 7 of the 25 member states are producing ethanol (France, Germany, Spain, Poland, Sweden, UK and Lithuania), but several more will commence production over the next year. There are also expectations for a greater use of sugar beet to produce the biofuel. Press reports suggest that EU Agriculture Commissioner Mariann Fischer Boel is wanting EU sugar beet

growers to switch to ethanol production as this would ensure that certain areas of the EU do not suffer too much from EU sugar policy reform taking place starting July 2006.

With indications that the 2005 target of 2 % biofuels in transportation fuels was not met, the European Commission released an EU Strategy for Biofuels on 9th February, 2006, along seven policy axes:

- Stimulating demand for biofuels
- Capturing environmental benefits
- Developing the production and distribution of biofuels
- Expanding feedstock supplies
- Enhancing trade opportunities
- Supporting developing countries
- Supporting research and development

Follow-up work in 2006 will include a review of the Biofuels Directive, and its possible revision.

Fledgling Schemes

None of the fledgling schemes in India, Thailand, or in Australia for example, envisage fully applying the Brazilian model of mandated blending ratios of as high as 25 percent. Australia at most will blend 10 percent ethanol in gasoline but development of a large cane-based fuel ethanol programme there remains uncertain even with the government making clear its long-term excise tax arrangements: zero excises until 2011 and then gradually rising to AUD12.5 cents/litre in 2015. September 2005 the Australian government also announced a target of 350 mln litres of biofuel use by 2010 (as against 100 mln litres produced in 2005). India's previous government had approved a 5 percent blend back in 2002, but the present government made the mandate ineffective in November 2004 in light of the serious shortages in molasses feedstock and disagreement over the price of ethanol to refiners. In September 2005, the sugar industry and oil companies reportedly agreed upon new prices for fuel ethanol. Oil companies are expected to purchase 350 mln litres in the first year to supply E5 blends in 9 states. Thailand's government has offered a fuel tax exemption together with a package of fiscal incentives (such as a corporate tax holiday) to ensure interest in building new ethanol production capacity. This action has been backed up by a decision to ban MTBE staring this year (2006). However, the scheme in Thailand has also suffered recent setbacks because of tight raw material supplies – molasses and cavassa.

The longer-term success of these government incentives in ensuring a commercially viable and sustainable ethanol sector in each country remains to be seen.

Lessons from existing schemes: government support

From this review of existing schemes then it would appear that the most effective instruments of government assistance are mandated inclusion of ethanol and suitable fiscal incentives, particularly fuel excise exemptions (over a sufficient length of time). Provision of capital grants is also important to kick start a fuel ethanol scheme, and is a means of providing support to domestic producers as against imported supplies – an advantage not conferred by fuel tax exemptions. Mandated exemptions give a very clear signal as it creates demand and gives the petroleum industry no option but to collaborate. Generally speaking though there is no general prescription to launch a fuel ethanol program, and each much be designed to meet local circumstances.

Other issues impacting commercial feasibility

There are other issues impacting commercial viability.

Market Acceptance
First, is consumer acceptance assured of gasoline blended with ethanol? To reduce the risk of low consumer acceptance, effective quality control of blends would appear to be a key requirement. Will there be a need for a concerted marketing campaign to assure acceptance?

Optimisation of co-products
The commercial feasibility of ethanol production maybe enhanced if investors also aim to optimise the co-products from production: particularly use of bagasse from the cane feedstock to generate electricity for sale to the national electricity grid.

Optimal use of Vinasse
An important issue is how to optimally extract energy from the waste steams of the distillery. Income can be gained by transforming vinasse into bio fertiliser and biogas. It can also be used as a boiler fuel and also as a partial replacement for molasses in animal feeds. Perhaps then, optimal utilisation of vinasse can also contribute to attaining commercial viability for ethanol production.

Availability of imported ethanol

Finally, there is the issue of the availability and competitiveness of imported ethanol. Crucially, what is the government's policy treatment of imported ethanol – applied tariff rates? Would imported ethanol qualify for the excise exemption applicable to domestically produced ethanol?

Conclusions

The world biofuels industry is going from strength to strength as more and more countries jump onto the biofuels bandwagon. The global sugar industry has in the past tended to pay more attention to fuel ethanol when world sugar prices are under pressure. But the review and analysis presented in this paper suggests that there truly is a new dawn for fuel ethanol programmes, which will see ethanol use spread well beyond its traditional homes of the United States and Brazil. The framework offered for assessing commercial viability should help sugar industries around the world to assess the potential relevance of the fuel ethanol opportunity and to capitalise on the opportunities that it could offer.

ETANOL COMBUSTIBLE; POLÍTICAS, ESTRATEGIA DEL DESARROLLO Y LEGISLACIONES EN LA EU, EN PARTICULAR EN ESLOVAQUIA.

Forsthoffer Julius
Depto. de los Equipos para la Industria Química y Alimenticia, Universidad Técnica Eslovaca, Námestie Slobody 17, 81231 Bratislava, Eslovaquía, e-mail jufostar@stonline.sk

Resumen
Este trabajo trata sobre toda la información reciente que es necesario conocer para entender la situación de la producción de bioetanol en dependencia directa de los conocimientos acumulados hasta ahora en la industria de fuentes fósiles naturales y sus explotaciones, considerando las fuentes renovables con sus problemas en Unión Europea y especialmente en la economía nacional Eslovaca.
Bioetanol (de fuentes reciclables), en su aplicación directa (como alcohol libre) o en forma de sus éteres (ETBE) o ésteres de ácidos grasos (biodiesel) producidos de aceites vegetales u otras grasas es una posibilidad alterna, de aumentar el contenido de oxigeno en los carburantes. Algo muy importante a considerar es el de evaluar el potencial general de agricultura, empleo, vida rural, tecnologías e impacto ambiental.
Además trata sobre las tendencias en la aplicación de los bio-carburantes; las actividades que son realizadas por diferentes tipos de motivaciones y diferentes subsidios, igualmente las recomendaciones que establece la Unión Europea sobre el uso de bio-componentes en combustibles y las reglas aproximadas en la legislativa Eslovaca.
Estos antecedentes facilitan el evaluar la situación particular en Eslovaquia.
Palabras claves: regulaciones EU, potencia agrícola Eslovaca, producción de bio-carburantes,

1) Las recomendaciones y regulaciones que establece la Unión Europea en uso de bio-carburantes
2) La aproximación de las regulaciones EU en la legislativa Eslovaca
3) Potencia y la producción agrícola nacional en Eslovaquia
4) El problema con las producciones de bioetanol y de bioesteres en Eslovaquia

ALCOHOL: EL COMBUSTIBLE RENOVABLE DE BRASIL

Luiz Custódio Cotta Martins

Presidente

SIAMIG/SINDAÇÚCAR-MG

MINAS GERAIS / BRASIL

SUMARIO

1. **CRONOLOGÍA DEL ALCOHOL BRASILEÑO**
2. PERFIL DEL SECTOR SUCROALCOHOLERO BRASILEÑO
3. PERSPECTIVAS PARA EL ALCOHOL
4. EL SECTOR SUCROALCOHOLERO EN EL ESTADO DE MINAS GERAIS

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

1 - PROGRAMA DE ALCOHOL BRASILEÑO

IAA

- **Inicio de la década de 1930 – Creación de la Comisión de Estudios sobre el Alcohol Automotor (CEAM)**. Desarrollar un combustible alternativo y equilibrar la oferta y los precios del azúcar en el mercado interno.
- **1931 – Decreto ley 19.717, del 20 de febrero**. Obligaba la mezcla de 5% de alcohol anhidro en la gasolina importada y de 10% para los vehículos de propiedad del Estado.
- **1933 – Creación del Instituto de Azúcar y de Alcohol (IAA).** Establecimiento de cuotas de producción y precios de la caña, azúcar y alcohol.
  - Equilibrar el mercado del azúcar destinando parte de la materia prima a la producción de alcohol anhidro;

DÉCADA DE 1930 A 1970

ALCOHOL CON STATUS DE SUBPRODUCTO DEL AZÚCAR

USO DE LA MELAZA PARA PRODUCCIÓN DE ALCOHOL

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

1 - PROGRAMA DE ALCOHOL BRASILEÑO
PROÁLCOOL

- **Inicio de la década de 1970 – hechos que antecedieron al lanzamiento del Proalcool.**

  - Crisis de superproducción de azúcar;
  - Alta capacidad ociosa de las usinas;
  - 1ª Crisis del Petróleo (1973) y vulnerabilidad energética de Brasil – 80% del petróleo era importado;

- **1975 – Lanzamiento del Programa Nacional de Alcohol (PNA o Proálcool.**

  Objetivos

  - Economizar divisas;
  - Disminuir las importaciones de petróleo;
  - Garantizar la ocupación de la capacidad ociosa de las usinas.

INCENTIVO A LA IMPLANTACIÓN DE DESTILERIAS ANEXAS

SUSTITUCIÓN DEL TETRAETILO DE PLOMO EN LA MEZCLA CON LA GASOLINA

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

1 - PROGRAMA DE ALCOHOL BRASILEÑO
PROALCOOL – 2 FASES

1ª FASE: 1975 -1979

- Utilización de la infra-estructura existente;
- Implantación de destilerias anexas a las usinas;
- Producción de alcohol anhidro;
- Adición de 20% de alcohol a la gasolina.

Hecho: 2ª crisis del Petróleo (1979)

2ª FASE: 1979

- Implantación de gran número de destilerias autónomas;
- Aumento de la producción de alcohol hidratado;
- Expansión de la frontera de producción para regiones sin historia en el sector;
- Incentivo a la compra de carro de alcohol hidratado.

DÉCADA DE 80

EL ALCOHOL SE TORNA UN PRODUCTO DINÁMICO DEL SECTOR

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

1 - PROGRAMA DE ALCOHOL BRASILEÑO
DÉCADA DE 1980

1ª mitad

- **Ventas de vehículos de alcohol hidratado superan las ventas de vehículos de gasolina. En 1984 mas del 90% de los carros nuevos eran de alcohol hidratado;**
- **Bombas de combustibles de gasolina azul son sustituídas por las de E100. Llegada rápida del alcohol a todo el territorio brasileño;**
- **Aumento de la producción y de la demanda de alcohol.**

2ª mitad

- **Reversión de los precios internacionales del petróleo**;
- **1989 – Desabastecimiento de alcohol hidratado**. Importación de metanol para atender la demanda.

IMAGEN DEL ALCOHOL DESGASTADA

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

1 - PROGRAMA DE ALCOHOL BRASILEÑO
DESREGLAMENTACIÓN DEL SECTOR

- 1990 – El Instituto del Azúcar y del Alcohol es extinguido;
- Extinción de las cuotas de producción y eliminación del monopolio de comercialización;
- Destilerias autónomas eficientes diversifican su producción para el azúcar;
- Las exportaciones son liberadas;
- Liberalización de los precios del azúcar y del alcohol anhidro;
- Liberalización de los precios del alcohol hidratado y de la caña de azúcar;
- Caída de la venta de vehículos y de la demanda de alcohol hidratado generando grandes existencias y caídas significativas del precio;
- Cierre de gran número de unidades productoras ineficientes;
- Creación del Consejo Interministerial del Azúcar y del Alcohol (CIMA).

NECESIDAD DE LA AUTOGESTIÓN DEL SECTOR

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

1 - PROGRAMA DE ALCOHOL BRASILEÑO
AUTO-REGULACIÓN DEL SECTOR

- **Creación de mecanismos privados para elevar los precios del alcohol y limpiar las existencias de los productos.**
  - **enero/1999: Creación de la Brasil Alcohol –** retirar del mercado la producción excedente de alcohol;
  - **mayo/1999: Formación de la Bolsa Brasileña de Alcohol Ltda (BBA) –** actúa como correctora controlando la comercialización del producto de todos los asociados. Representaba 85% del mercado.
- **Creación de CONSECAÑA en el mayor Estado productor.** División de los riesgos entre usina y suministrador de caña. Pagos por la calidad de la materia prima de acuerdo con la producción y los precios de los productos en el mercado interno y externo;
- **Crecimento del sector basado en el azúcar para la exportación;**
- **Brasil se torna el principal *player* del mercado mundial de azúcar**

AZÚCAR COMO EL PROPULSOR DEL CRECIMIENTO DEL SECTOR

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

1 - PROGRAMA DE ALCOHOL BRASILEÑO
ACTUALIDAD

- **Marzo de 2003 – Lanzado el primer vehículo bi-combustible (flex) en el mercado;**
- **Petróleo - precio > US$ 60,00 el barril;**
- **Retomada del consumo del alcohol hidratado;**
- **Febrero de 2006 – Vehículos bi-combustibles ya representan 76% de la venta de nuevos carros en Brasil;**
- **Volkswagen anuncia para el final del año 100% de su línea flex;**
- **Crecimiento de la demanda por encima del crecimento de la oferta.**

NUEVO PARADIGMA: VEHÍCULO FLEX ALCOHOL O GASOLINA?

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

1 - PROGRAMA DE ALCOHOL BRASILEÑO
VEHÍCULOS DE ALCOHOL

Pruebas con la mezcla de alcohol anhidro con gasolina en 1925

Primer carro de alcohol hidratado
Fiat 147 1.3
Fabricado el
2 de julio de 1979

Primer carro bi-combustible
VW Gol 1.6
Marzo del 2003

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

SUMARIO

1. CRONOLOGÍA DEL ALCOHOL BRASILEÑO
2. **PERFIL DEL SECTOR SUCROALCOHOLERO BRASILEÑO**
3. PERSPECTIVAS PARA EL SECTOR
4. SECTOR SUCROALCOHOLERO EN EL ESTADO DE MINAS GERAIS

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

2 - PERFIL DEL SECTOR SUCROALCOHOLERO BRASILEÑO

BRASIL

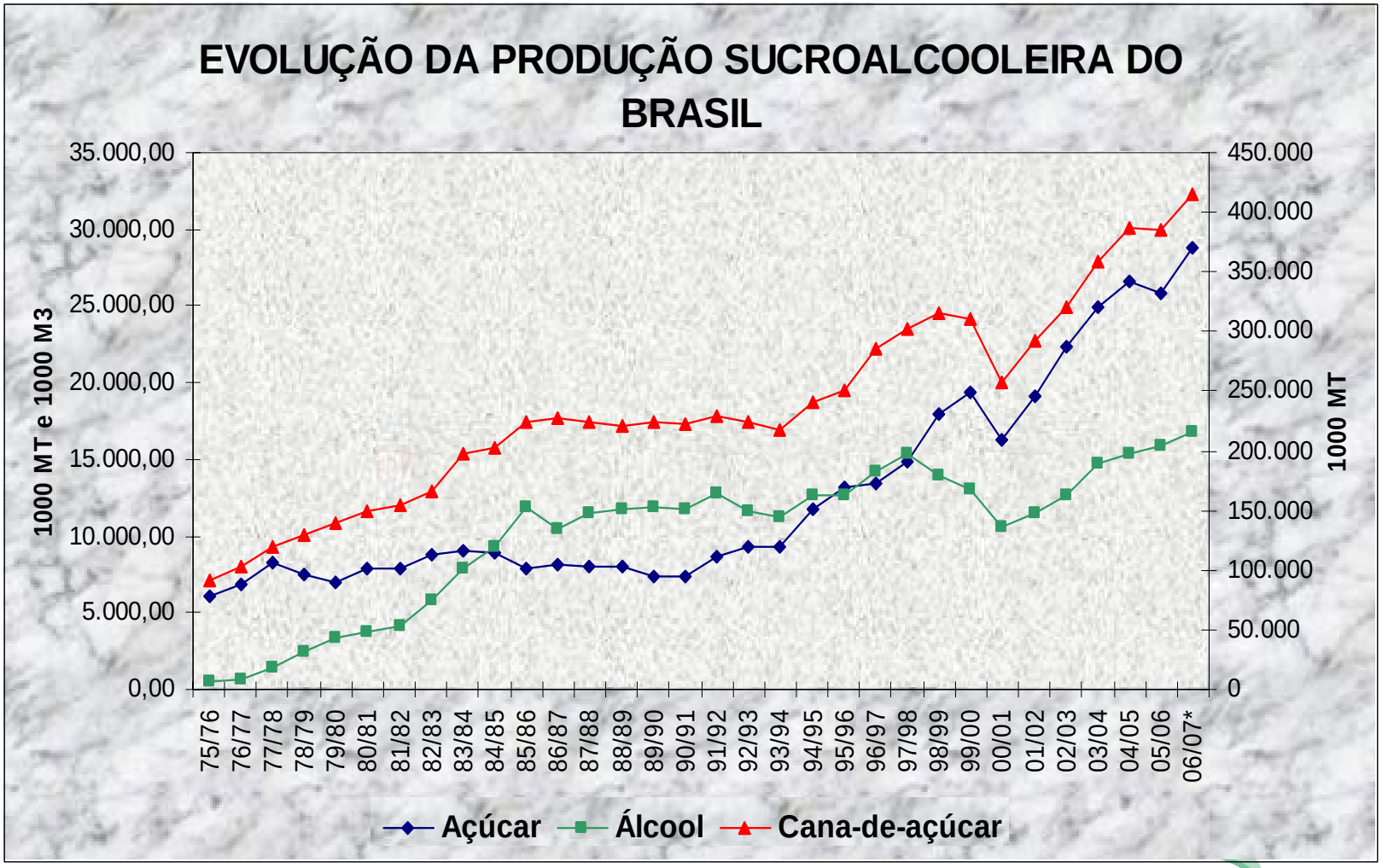
Características

- **Mas de 320 usinas y destilerias;**
- **Generación de mas de 1 millón de empleos directos e indirectos;**
- **Mercado libre: Libre producción y comercialización de los productos;**
- **Producción de dos productos derivados de la misma materia prima y con mercados distintos:**
  - **Azúcar: mercado externo fuerte (64% de la producción es exportada)**
  - **Alcohol: mercado interno fuerte (92% de la producción es para el mercado interno)**
- **Crecimento de los últimos 10 años sustentado por el azúcar para exportación;**
- **Producción concentrada en la Región Centro-Sur del País con cerca del 85% de la producción;**
- **Crecimiento del sector en áreas de pastos, granos etc... (cerrado brasileño).**

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

2 - PERFIL DEL SECTOR SUCROALCOHOLERO BRASILEÑO

EVOLUCIÓN DE LA PRODUCCIÓN



* Estimativa 2006/2007

Fonte: Elaboração própria a partir de Datagro.

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

2 - PERFIL DEL SECTOR SUCROALCOHOLERO BRASILEÑO

COMPETITIVIDAD DE LA PRODUCCIÓN*

*** Considerando cambio de R$ 2,30 / US$**

- **Alcohol:** costo medio de USD 0,87/galón PVU,

  - Costos de logística para condición FOB: USD 0,13/galón

  - Costo FOB: USD 1,00/galón

  - Bien abajo del precio de la gasolina en el mercado libre mundial: USD 1,50 – 2,20/galón.

- **Azúcar:** costo medio de USD 143/ton PVU = 6,50 cents/lb, o 8,26 cents/lb FOB estibado => Brasil es 'market-maker'.

- **Costos alcanzados después de 29 años de ganancias medias de productividad agroindustrial de 3,77% aa.**

- **Costos que serán reducidos aún mas con la valorización económica de los residuos de la caña, todavía mal aprovechados.**

Fonte: Datagro

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

2 - PERFIL DEL SECTOR SUCROALCOHOLERO BRASILEÑO
ÁREA SEMBRADA

- Área Sembrada (50-55 millones de ha):
  - **Caña de azúcar** **5,5 millones ha**
  - Soya 20 millones ha
  - Millo 13 millones ha
  - Floresta Sembrada 6,6 millones ha
  - **Brasil área total** **855 millones ha**
  - Pasto 150 millones ha

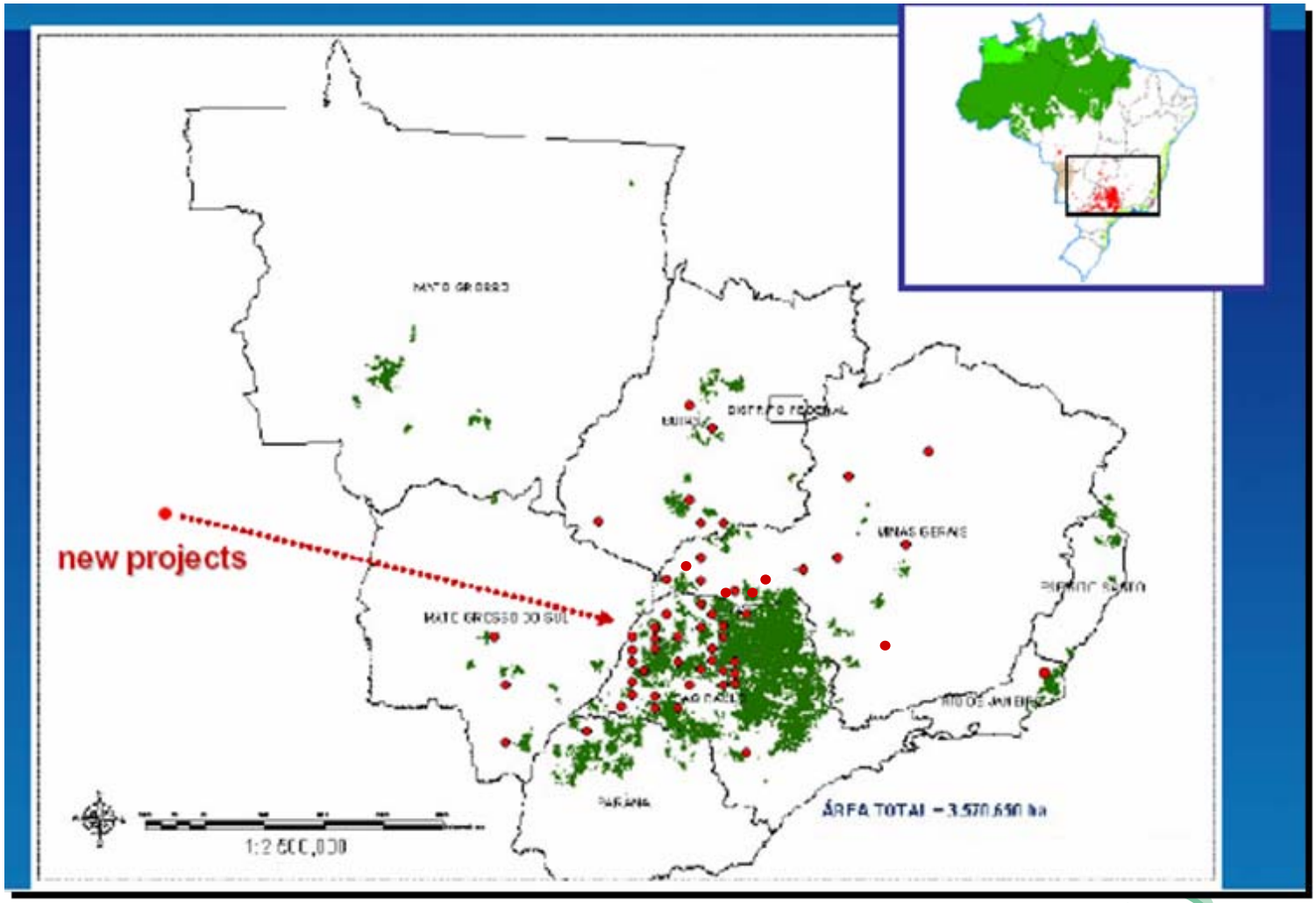
ÁREA DISPONIBLE SIN IMPACTOS
100-150 MILLONES HA

Fonte: MAPA

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

2 - PERFIL DEL SECTOR SUCROALCOHOLERO BRASILEÑO

EXPANSIÓN DEL SECTOR

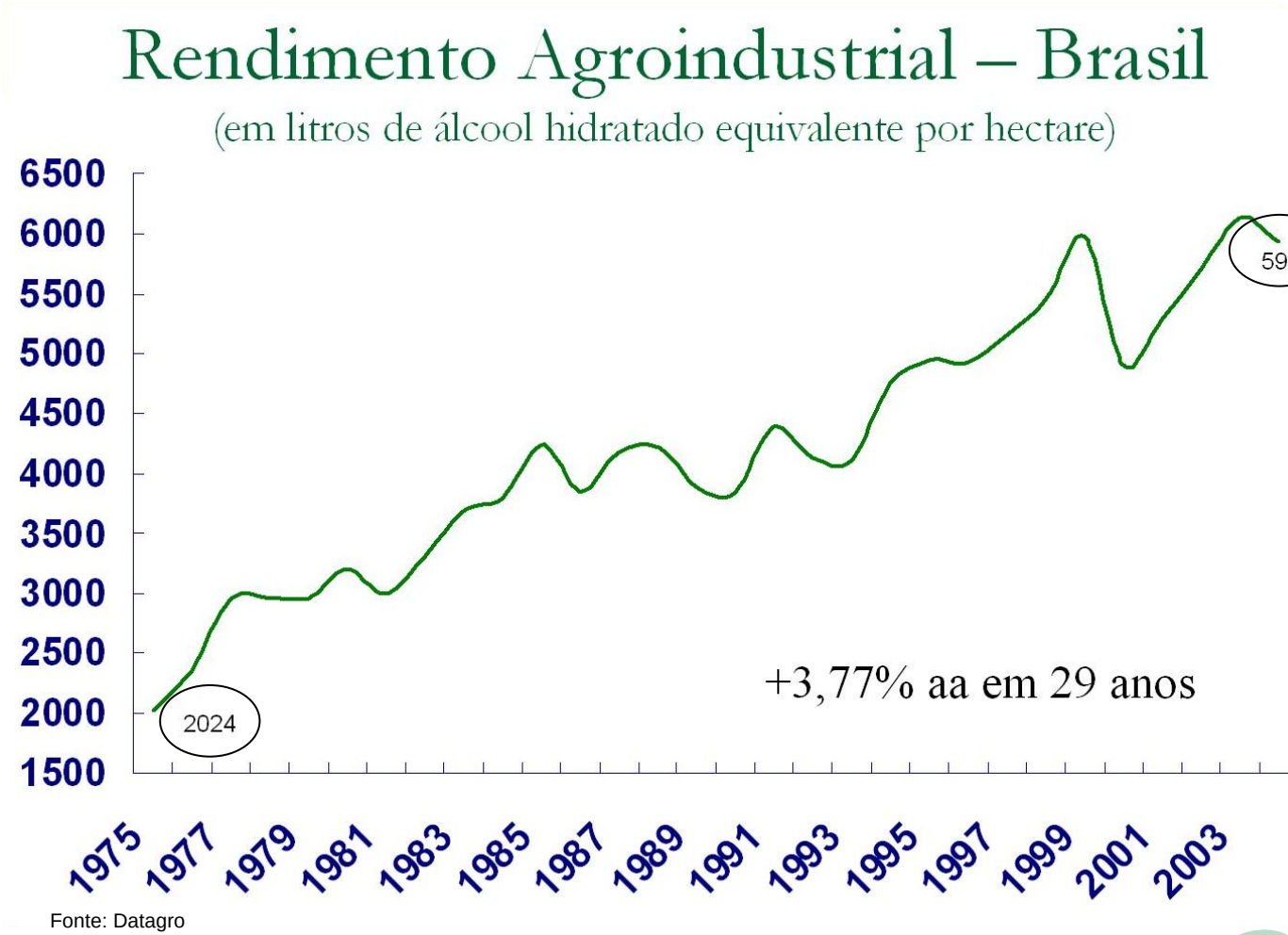


Fonte:Seminário 30 anos do Proalcool (Campinas nov/2005)

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

2 - PERFIL DEL SECTOR SUCROALCOHOLERO BRASILEÑO

RENDIMIENTO AGROINDUSTRIAL



Fonte: Datagro

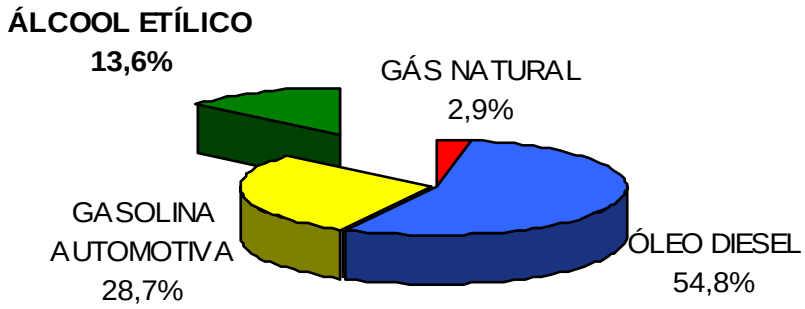
SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

2 - PERFIL DEL SECTOR SUCROALCOHOLERO BRASILEÑO
ALCOHOL = ENERGÍA

- **Brasil** se destaca como país donde el uso del alcohol representa parte importante del consumo de energía:
  - **13,6%** (en t.e.p.) del consumo de energía por el sector transporte automotor;
  - **40,4%** (en gasolina equivalente) del consumo total de combustibles de ciclo Otto (este % ya fue de 56,9% en 1988).
- En los **EUA**, el etanol representa apenas **2,5%** del consumo de combustibles de ciclo Otto.

BRASIL - 2004

CONSUMO FINAL - SETOR DE TRANSPORTE RODOVIÁRIO

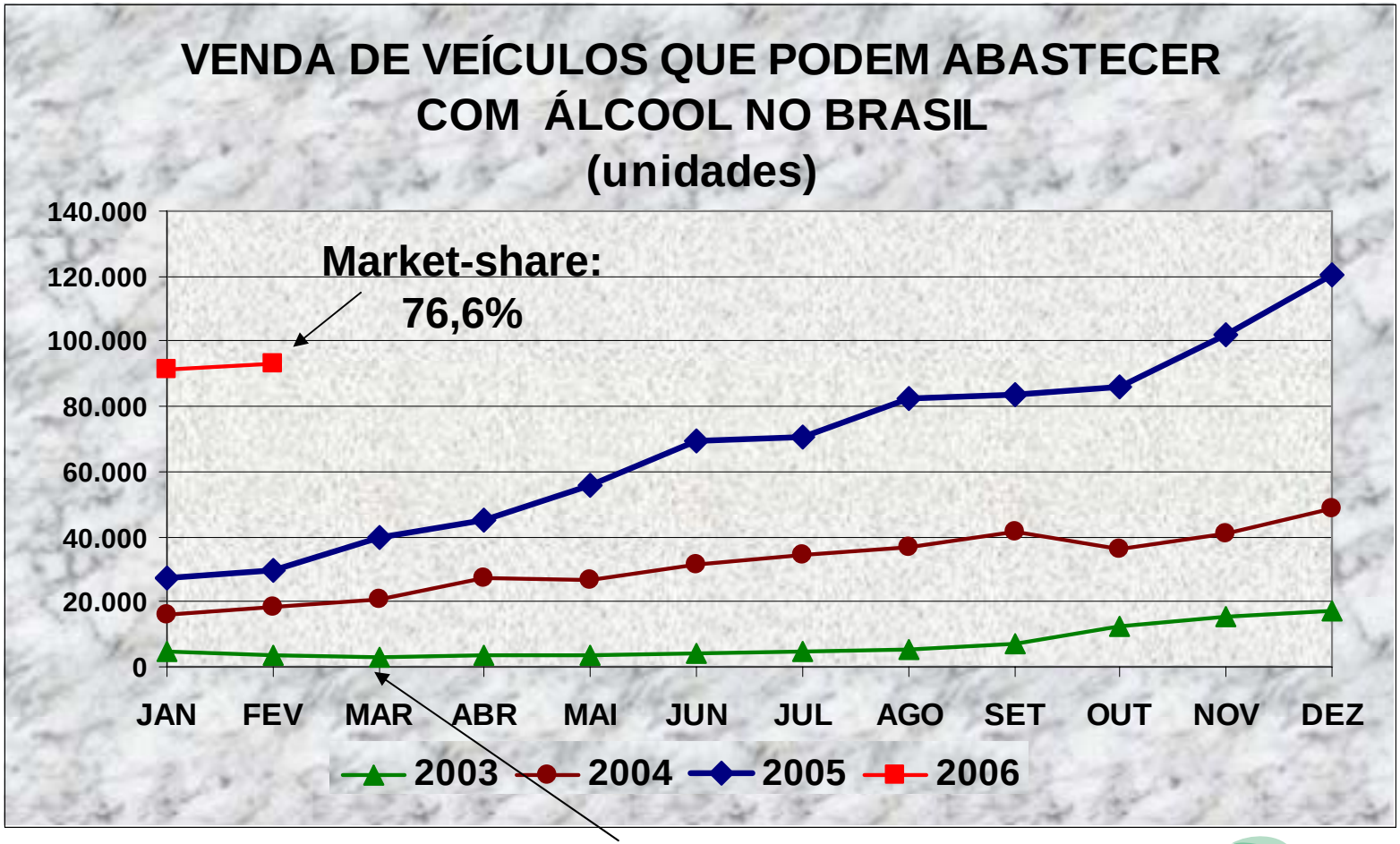


Fonte: BEN (2005)

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

2 - PERFIL DEL SECTOR SUCROALCOHOLERO BRASILEÑO

VEHÍCULOS BI-COMBUSTIBLES



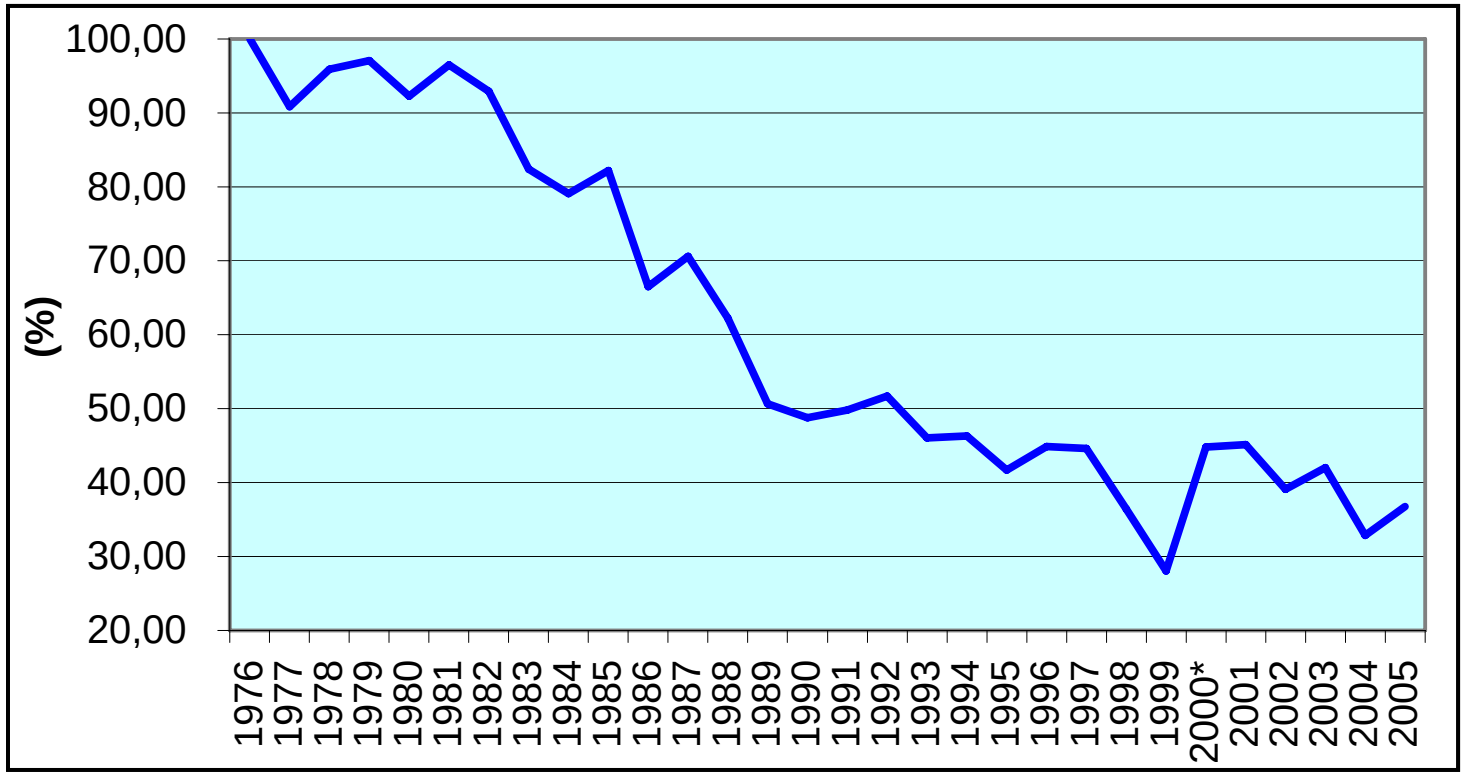
Fonte: Elaboração própria a partir de Anfavea.

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

2 - PERFIL DEL SECTOR SUCROALCOHOLERO BRASILEÑO

EVOLUCIÓN DE LOS PRECIOS DEL ALCOHOL

EVOLUÇÃO DO PREÇO DO ÁLCOOL



DEFLACIONADOS PELO IGP-DI - valores de julho de 2005

- Preços aos produtores sem impostos
- 1976 = base 100

(*) - momento de excesso de oferta

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

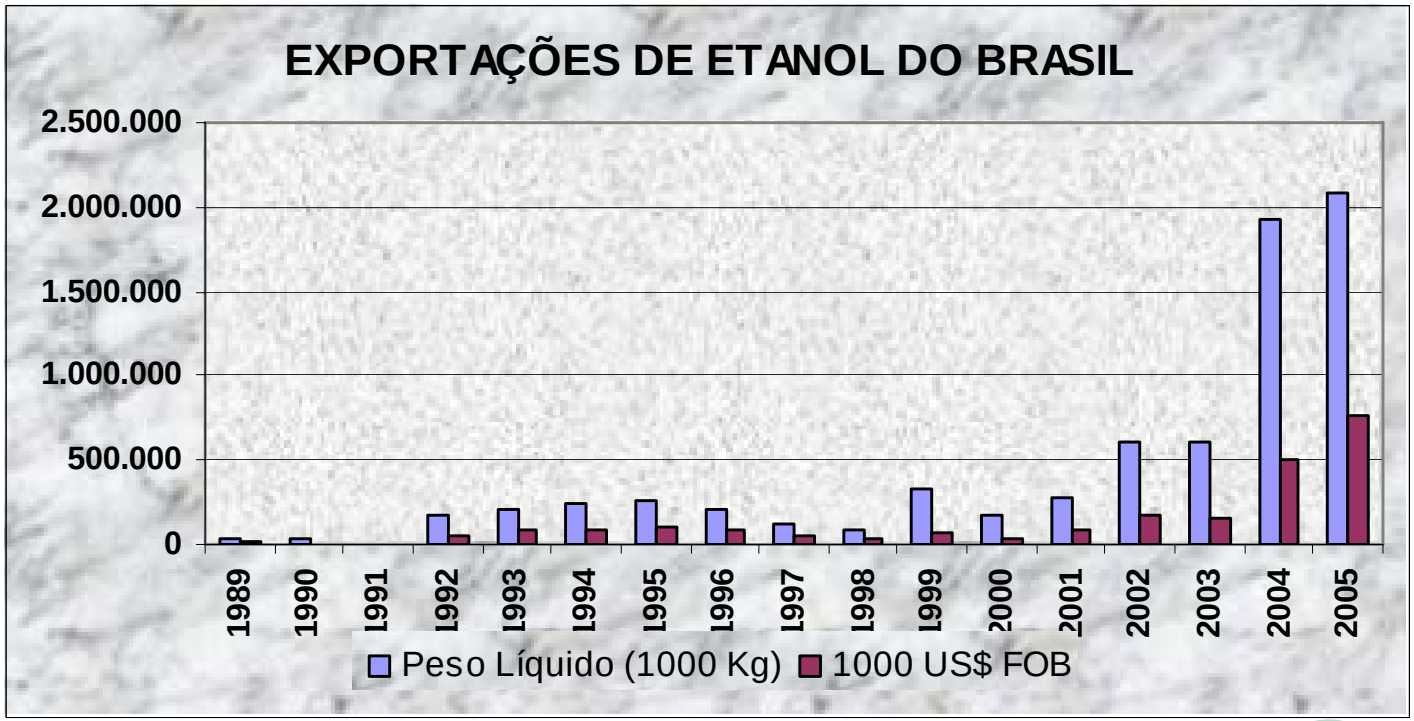
2 - PERFIL DEL SECTOR SUCROALCOHOLERO BRASILEÑO

EXPORTACIONES DE ALCOHOL

Total de exportación mundial de etanol en 2004: 4.655 millones de litros

Exportación de alcohol de Brasil en 2004: 2.300 millones de litros

Market-share: 50%



Fonte: Secex

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

2 - PERFIL DEL SECTOR SUCROALCOHOLERO BRASILEÑO

EVOLUCIÓN TECNOLÓGICA

	Inicio del PROÁLCOOL	Hoy
▪ Capacidad de molida (TCD)-6x78”	5.500	13.000
▪ Tiempo de fermentación (h)	24	4 - 6
▪ Tenor alcohólico del vino (ºGL)	7,5	10,0
▪ Rendimiento extracción (% az. caña)-6 ternos	93	97
▪ Rendimiento fermentativo (%)	80	91
▪ Rendimento de la destilación (%)	98	99,5
▪ Rendimiento Total (l alc.hidr./t caña)	66	86
▪ Consumo total de vapor (kg/t caña)	600	380
▪ Consumo de vapor- hidratado (kg/l)	3,4	2,0
▪ Consumo vapor-anhidro (kg/l)	4,5	2,8
▪ Caldera-Eficiencia (% PCI)	66	87
Presión (bar) / Temperatura (ºC)	21 / 300	85 / 530
▪ Bagazo excedente (%)-usina de alcohol	Hasta 8	Hasta 78
▪ Biometano a partir de vinaza (Nm^3/l alc)	-	0,1
▪ Producción de vinaza (l vinaza/l alcohol)	13	0,8

Fonte: Dedini Indústria de Base

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

2 - PERFIL DEL SECTOR SUCROALCOHOLERO BRASILEÑO

COGENERACIÓN DE ENERGIA

(MW)

Electricidad usada actualmente en el proceso de fabricación de azúcar y etanol	1.500
Producción excedente actual vendida para el sistema eléctrico	620
Potencial de corto plazo – tecnología actual	6.000 a 8.000
Potencial de largo plazo. Nuevas tecnologías y aumento de la producción de caña	15.000 a 22.000

Fonte: Aneel/Unica

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

2 - PERFIL DEL SECTOR SUCROALCOHOLERO BRASILEÑO
PRODUCCIÓN SUSTENTABLE

- **Vinaza y torta de filtro : reciclaje**
- **Uso de agua : 3 m^3/TC ⇒ < 1 m^3/TC**
- **Quema de caña : leyes que la eliminan**
- **Pesticidas : sustitución por control biológico**
- **Fertilizantes : vinaza y torta de filtro**
- **Herbicidas : cobertura de paja**

Fonte: Copersucar

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

SUMARIO

1. CRONOLOGÍA DEL ALCOHOL BRASILEÑO
2. PERFIL DEL SECTOR SUCROALCOHOLERO BRASILEÑO
3. **PERSPECTIVAS PARA EL SECTOR**
4. SECTOR SUCROALCOHOLERO EN EL ESTADO DE MINAS GERAIS

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

3 - PERSPECTIVAS PARA EL SECTOR

Azúcar:

- Aumento del market-share en el mercado mundial. Pérdida de la participación de la Unión Europea;

- Aumento del consumo industrial en el mercado interno brasileño.

Alcohol:

- Retomada del consumo interno de alcohol hidratado.

- Aumento de las exportaciones de alcohol. Varios países están interesados en el alcohol brasileño;

- Retorno de la alcoquímica: precios del petróleo en niveles de US$ 60,00 el barril.

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

3 - PERSPECTIVAS PARA EL SECTOR

- **Protocolo de Kyoto:**

  - Generación de créditos de carbono via proyectos de cogeneración de energía a través del bagazo de caña. Mecanismo de Desarrollo Limpio (MDL).

- **Cogeneración de energía**

  - Utilización de calderas de alta presión para la producción de energía con fines de comercialización.

- **Tecnología**

  - Avance en las investigaciones de producción de alcohol a través de material celulósico. Ej: DHR (Dedini Hidrólisis Rápida)

  - Mejor aprovechamiento de los residuos: puntas y paja.

  - CTC – Centro de Tecnología Cañera: investigación de nuevas variedades.

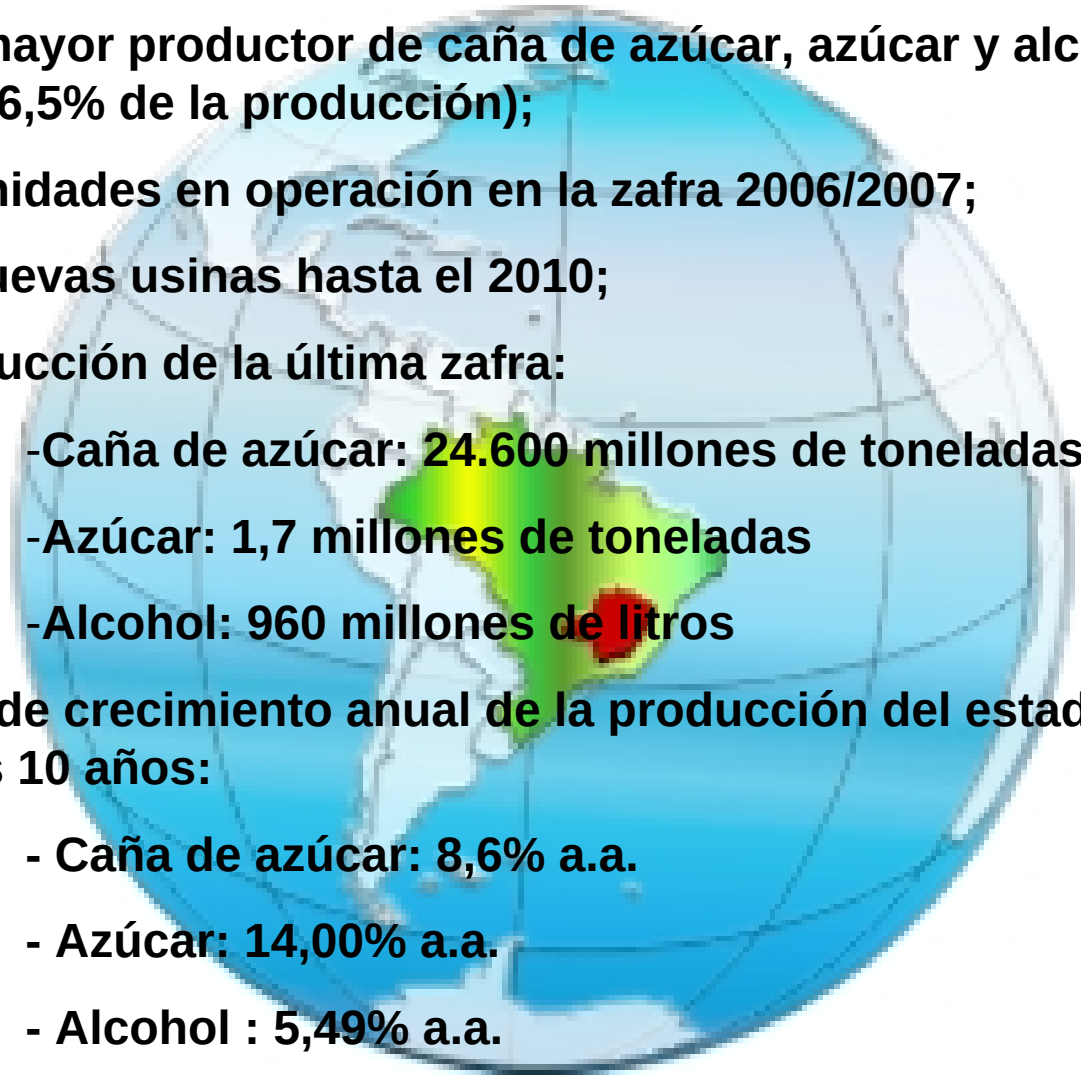
SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

SUMARIO

1. CRONOLOGÍA DEL ALCOHOL BRASILEÑO
2. PERFIL DEL SECTOR SUCROALCOHOLERO BRASILEÑO
3. PERSPECTIVAS PARA EL SECTOR
4. **SECTOR SUCROALCOHOLERO EN EL ESTADO DE MINAS GERAIS**

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

4 - SECTOR SUCROALCOHOLERO EN EL ESTADO DE MINAS GERAIS



- 3er mayor productor de caña de azúcar, azúcar y alcohol de Brasil (6,5% de la producción);
- 26 unidades en operación en la zafra 2006/2007;
- 10 nuevas usinas hasta el 2010;
- Producción de la última zafra:
  - -Caña de azúcar: 24.600 millones de toneladas
  - -Azúcar: 1,7 millones de toneladas
  - -Alcohol: 960 millones de litros
- Tasa de crecimiento anual de la producción del estado en los últimos 10 años:
  - - Caña de azúcar: 8,6% a.a.
  - - Azúcar: 14,00% a.a.
  - - Alcohol : 5,49% a.a.

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

GRACIAS

SINDICATO DE LA INDUSTRIA DE LA FABRICACIÓN DE ÁLCOHOL EN EL ESTADO DE MINAS GERAIS

SINDICATO DE LA INDUSTRIA DEL AZÚCAR EN EL ESTADO DE MINAS GERAIS

Av. DO CONTORNO, 4480 – CONJ. 1308 – 13º ANDAR

FUNCIONÁRIOS – CEP: 30110-028 - BELO HORIZONTE – MG

Tel: (55 31) 3284-5544 - Fax: (55 31) 3281-5511

WWW.SIAMIG.COM.BR

PRESIDENCIA@SIAMIG.COM.BR

SINDAÇÚCAR MG
SIAMIG

PANEL SOBRE POLÍTICAS NACIONALES PARA LA UTILIZACIÓN DEL ALCOHOL COMBUSTIBLE: COLOMBIA.

Julio Cesar Vera Díaz

(TRABAJO ENTREGADO TARDIAMENTE, NO DISPONIBLE EN LAS MEMORIAS)

POLÍTICAS Y MARCO LEGAL DEL ALCOHOL CARBURANTE EN COSTA RICA

Marco Chaves Solera

Director, Dirección Investigación y Extensión de la Caña de Azúcar (DIECA), Costa Rica. E-mail: mchavezs@laica.co.cr

ABSTRACT

Politics and Law Structure of Alcohol Fuel in Costa Rica. Costa Rica adds to the nations that trying to attend and to reduce the negative impact caused by the increment maintained of the international prices of the petroleum, on the general cost of life of its population, does efforts by implementing and to operate a National Program of Biofuels. The bioethanol obtained from the sugarcane maintains special importance virtue of its advantages, potential capacity and national antecedents. A gasohol program (E 20) was developed in 1981. It had partial covering and low acceptance by consumers. Ever since 1979 Costa Rica produces and since 1985 exports ethanol, that provides capacity, infrastructure, knowledge and experience to develop with success an initiative in that direction. The governmental disposition exists at present time and the favorable political environment, although not the promotional, regulatory, judicial structure and necessary stimulate for its implementation, which is not specific, for which should be created and/or to be adjusted. Turns out to be priority and imperative the promulgation of a support law on Biofuels. A regional Pilot Plan is already in process with a systematic character, from whose result expects to adopt the final decision to incorporate the bioethanol in the national energy headquarters. The using up of the biomass, the alternatives energies development and the employment of bioethanol as fuel is perfectly compatible and conciliator with the tradition environmentalist and of the ecological respect adopted, promoted and developed historically by the country; every associate with the social equity, the environmental sustainability and the economic efficiency in the results generated.

RESUMEN

Costa Rica se suma a las naciones que procurando atender y atenuar el impacto negativo provocado por el incremento sostenido de los precios internacionales del petróleo, sobre el costo general de vida de su población, hace esfuerzos por implementar y operar un Programa Nacional de Biocombustibles. El bioetanol obtenido a partir de la caña de azúcar mantiene especial relevancia virtud de sus ventajas, capacidad potencial y antecedentes nacionales. En 1981 el país desarrollo con poco éxito y baja aceptación un programa de gasohol (E 20) con cobertura parcial. Desde hace 27 años (1979) Costa Rica produce y 21 años (1985) exporta etanol, lo que provee capacidad, infraestructura, conocimiento y experiencia para desarrollar con éxito una iniciativa en esa dirección. Existe actualmente la disposición gubernamental y el ambiente político favorable, aunque no el marco jurídico regulatorio, promocional y de estimulo necesario para su implementación, el cual no es específico, por lo que debe crearse y/o ajustarse. Resulta prioritaria e imperativa la promulgación de una Ley Marco sobre Biocombustibles. Actualmente se desarrolla un Plan Piloto regional de carácter sistemático, a partir de cuyo resultado se espera adoptar la decisión definitiva de incorporar el bioetanol en la matriz energética nacional. El aprovechamiento de la biomasa, el desarrollo de energías alternativas y el empleo de bioetanol como combustible vehicular es perfectamente compatible y conciliadora con la tradición ambientalista y de respeto ecológico adoptada, promovida y desarrollada

históricamente por el país; todo asociado con la equidad social, la sostenibilidad ambiental y la eficiencia económica en los resultados generados.

Palabras Claves: Biocombustibles, Bioetanol, Alcohol Carburante, Etanol, Costa Rica.

INTRODUCCIÓN

La recurrente y permanente crisis energética mundial manifestada en la demanda creciente e insatisfecha de combustibles, la volatilidad y el incremento sostenido de los precios, el agotamiento de las reservas de petróleo, la dependencia internacional y los problemas geopolíticos y ambientales generados en torno a los combustibles de origen fósil, han enfocado la atención de muchos países hacia el desarrollo y empleo de combustibles alternativos de origen vegetal, como el bioetanol, el biogás y el biodisel (Chaves 2003).

Como está demostrado mundialmente, la biomasa representa una opción viable e interesante para producir con ventajas combustibles alternativos. Partiendo del hecho de que Costa Rica es un país que dispone de una producción diversa y apreciable de materias primas de origen agropecuario, resulta estratégico inducir su aprovechamiento y agregación de valor, atendiendo y procurando alcanzar con ello solución a problemas fundamentales en materia energética, ambiental, social, productiva, económica y de salud pública.

ANTECEDENTES

El interés costarricense por incorporar el etanol en su matriz energética no es un asunto de coyuntura actual, condicionada por los altos precios que han mantenido los combustibles fósiles en los últimos años; pues son varias las oportunidades en que las autoridades de gobierno han pretendido utilizar el gasohol como combustible nacional. Una revisión de lo actuado en los últimos 31 años (1975-2006), periodo coincidente con los problemas mundiales surgidos en torno a los bajos precios internacionales del azúcar y, complementariamente, a la reducción de la oferta y al incremento de los precios de los hidrocarburos que culminó en el año 1979 en la gran "*crisis internacional de los energéticos*", revela que han sido al menos tres los intentos nacionales formales por incursionar en el empleo del alcohol carburante (Chaves 1993, 2003).

El primer intento se dio a finales de los años 70 con la instalación en 1978 de una planta destiladora de alcohol anhidro en la región de Guanacaste, propiamente en la **Central Azucarera del Tempisque (CATSA)**, empresa en ese entonces estatal fundada en 1975 (FINTRA 1993). Obligados por la vertiginosa escalada de precios e incremento del costo general de vida en el país, inducidos por el alto valor de los combustibles, el Gobierno de la República decidió (SEPSA 1981) utilizar el alcohol disponible en CATSA para uso interno, y operó entre abril de 1981 y noviembre de 1982 un Programa de Uso de Gasohol con una mezcla etanol/gasolina en proporción de 20/80. Luego de 1983 como indica Ruiz (1987) *". .prácticamente se eliminó el uso de la mezcla, pasando únicamente al consumo del excedente existente."*

La iniciativa no rindió los resultados y aceptación esperados, lo que se dio por varios motivos. Señala Chaves (1993) al respecto, que *"El fracaso del Programa Nacional de Alcohol Carburante fue motivado según criterio de muchos conocedores, por razones como: ser opcional y no obligante, existencia de infraestructura deficiente (hidratación) principalmente en las plantas expendedoras (gasolineras), inseguridad en los efectos ocasionados sobre los vehículos, tecnología de modificación y ajuste de motores aparentemente poco desarrollada y desconocida en el país, y además, la fuerte campaña contraria promovida por otros grupos de interés"*. En referencia al mismo tema, Ruiz (1987) expresó que "*este primer intento fracasó debido a la falta de experiencia, cuando no se tomaron las medidas del caso para acondicionar los depósitos de las estaciones expendedoras, ni se dieron oportunamente las indicaciones básicas al consumidor sobre cuidos iniciales y posteriores de los motores de los diferentes vehículos."*

Un segundo intento también fallido que no pasó de las buenas intenciones aconteció en 1988, cuando no sólo de los altos precios internacionales del crudo, sino también motivados por el dinámico desarrollo tecnológico (agrícola, industrial y automotriz), y los buenos resultados y aceptación de la experiencia que desarrollaba Brasil con el etanol, el Gobierno de turno decidió incorporar una mezcla del 10% en todas las gasolinas nacionales, lo que en la práctica nunca ocurrió (Chaves 2003, Ruiz 1987, Shadid 1987).

El 2002 marca la intención más reciente y decidida del Gobierno de la República por procurar incorporar el etanol a las gasolinas. Con la convocatoria gubernamental a varias instituciones, se inició un largo periodo de análisis, valoración y discusión de la necesidad, el potencial y la viabilidad de impulsar esa alternativa energética en el país, lo cual culminó con la promulgación del **Decreto Ejecutivo N° 31087 MAG-MINAE**, en torno al cual se han desarrollado actividades en varias instancias (legales, económicas, ambientales, tecnológicas, productivas, comerciales) procurando definir, concertar e implementar una estrategia de producción nacional y uso de etanol en mezcla con las gasolinas. Como resultado de ese trabajo, se formuló, aprobó e implementó por parte de la **Comisión Nacional de Alcohol** y RECOPE el **Plan Piloto.**

La producción de alcohol carburante en el país tiene largos antecedentes, pues desde 1979 se reportan las primeras producciones de etanol en CATSA, habiéndose dado en 1985 la primera exportación dirigida a los EUA (Chaves 1993, 2003). Lo anterior demuestra que el sector azucarero costarricense produce alcohol desde hace 27 años y exporta hace 21 años, lo que denota la capacidad y experiencia adquiridas.

SITUACIÓN ACTUAL

Infraestructura Disponible

La agroindustria azucarera costarricense dispone actualmente de tres unidades: **CATSA, TABOGA y Punta Morales** donde fabrica y rectifica alcohol, las cuales se ubican en la costa pacífica (< 40 msnm). En Punta Morales LAICA posee una planta Deshidratadora asociada a otra Rectificadora de alcohol. La capacidad nominal actual de producción de dichas plantas es de 240 mil en el caso de CATSA y 150 mil en TABOGA para un total de 390 mil litros por día (103.175 galones) con una media aproximada de 100 días de operación por año. A ellas se suma Punta Morales con 440 mil litros/día (116.402 galones) para un total nacional de 830 mil litros/día (219.577 galones), que en la zafra 2004/2005 laboró durante 226 días.

Producción

El volumen de alcohol producido en Costa Rica según origen fue para la zafra 2004/05 TABOGA: 11.028.597 de litros (2.917.618 galones); CATSA: 9 millones de litros (2.380.952 galones) y Punta Morales: 98.911.850 litros (26.167.156 galones), todo para un total de 118.940.447 litros (31.465.726 galones).

Destinos del Etanol Nacional

El alcohol costarricense ha tenido y tiene actualmente como destino preferente Europa y los EUA. Las exportaciones realizadas a los EUA se acogen desde 1983 a los beneficios y ventajas otorgadas por la **Iniciativa de la Cuenca del Caribe (CBI)**, donde Costa Rica cuenta con acceso libre para 30 millones de galones de etanol obtenido a partir de materia prima importada (Chaves 1993, 2003).

PRODUCCIÓN DE ALCOHOL CARBURANTE

MARCO POLÍTICO

a) Estrategia AGRO 21

La **Estrategia AGRO 21** como documento sectorial orientador de la agricultura costarricense, define acciones específicas en materia de biocombustibles en los componentes de gestión y articulación, investigación y tecnología, agroindustria, cooperación y promoción (Estrategia AGRO 21 2004).

Como líneas de acción para el desarrollo de los biocombustibles, la estrategia establece:

1. Propiciar la inserción de los biocombustibles en la matriz energética nacional, aprovechando la capacidad de gestión y articulación política que derive en el bienestar nacional, conservación del ambiente y en el desarrollo socioeconómico.
2. Integrar esfuerzos con la participación de centros académicos, instituciones de investigación, gobierno e iniciativa privada, alrededor de la gestión de biocombustibles y la exploración de las fuentes de energías renovables de origen agropecuario.
3. Establecer lineamientos orientadores para el desarrollo de la capacidad instalada, la diversificación de fuentes renovables de energía y promoción de la inversión proyectada del sector agropecuario, para el aseguramiento y sostenibilidad de la oferta de biocombustibles.
4. Identificar mecanismos oportunos y adecuados para la cooperación y promoción de los biombustibles, con metas y objetivos claros.

Como argumento válido, se asegura que *"Las circunstancias que favorecerían la inserción del etanol anhidro y el biodiesel en la matriz energética de Costa Rica son: las condiciones de suelos, clima, así como la experiencia acumulada y la capacidad instalada para la producción agrícola, el fuerte arraigo de la actividad agropecuaria en la organización social del país y la acumulación de conocimiento y experiencia en tecnología para el procesamiento agroindustrial de biomasa con potencial energético."*

b) Plan Nacional Energético

Reconociendo que la energía representa un insumo vital para el desarrollo y la calidad de vida, y que el modelo de desarrollo actual, con sus hábitos de consumo, actividades productivas, comerciales y de servicios ha provocado un incremento acelerado de la demanda energética, el país coordinó, ajusto y formuló de manera integral, compartida y participativa con actores públicos, privados y civiles involucrados en la Cadena Energética, su **IV Plan Nacional de Energía** con visión para el periodo 2002-2016 (MINAE 2003).

Dicho Plan contiene la política energética que pretende influir positiva y significativamente en el proceso de desarrollo del sector y el país y promover un Desarrollo Sostenible, *"..entendido este como un proceso orientado a mejorar la calidad de vida de los ciudadanos en el presente sin comprometer las posibilidades de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades."* Tal desarrollo se enmarca en una relación tripartita: Sostenibilidad Ambiental, Equidad Social y Eficiencia Económica.

En ese proceso de concertación fueron identificadas importantes limitantes del sector energético nacional, cuyas causas se atribuyen en orden prioritario ha:

- ✓ Alto consumo de hidrocarburos en el sector transporte.
- ✓ Limitaciones en la capacidad de desarrollo del sector energético.
- ✓ Baja relevancia de fuentes alternas de energía en el consumo energético.
- ✓ Uso ineficiente de la energía.
- ✓ En el país, el marco legal y regulatorio que aplica al sector energía, contiene elementos que no permiten el desarrollo eficiente, oportuno y de calidad de las empresas y servicios que brinda el sector.

Todas las acciones y decisiones realizadas dentro del sector deben orientarse por cuatro principios básicos:

1. Asegurar que el desarrollo energético contribuya al equilibrio social, económico, político y ambiental.
2. Lograr que el sector energía contribuya al desarrollo sostenible y al mejoramiento de la calidad de vida.
3. Reducir la vulnerabilidad de la infraestructura energética y del abastecimiento externo.

4. Mantener el papel preponderante del Estado en las actividades relacionadas con el aprovechamiento de los recursos energéticos.

Con base en lo anterior y vinculado con el tema de los biocombustibles, la visión energética nacional para el 2016 indica que Costa Rica dispondrá de una oferta:

- ✓ Con participación creciente y sostenida de fuentes alternas renovables y menos contaminantes.

Entre las metas propuestas para cumplir el objetivo específico de *"Reducir el impacto ambiental perjudicial de los proyectos energéticos"*, el Plan establece que:

1. Al 2005, se elimina el uso del MTBE (Metil Terbutil Etileno).
2. Al 2003, se cuenta con una estrategia para oxigenar las gasolinas con etanol u otro producto que resulte ambiental y económicamente conveniente.

Para el cumplimiento y satisfacción del objetivo específico de *"Desarrollar proyectos con fuentes alternas."*, el Plan define lo siguiente:

Líneas de Acción:

1. Valoración de los recursos energéticos alternos.
2. Promoción del aprovechamiento de las fuentes alternas de energía.

Metas:

1. Al 2004, se cuenta con un estudio del potencial nacional de las fuentes renovables no convencionales.
2. Al 2005, se dispone de un diagnóstico integral de la fuente biomásica.
3. Al 2006, se cuenta con un estudio y con mecanismos que establecen incentivos para el uso de fuentes alternas de energía de alto potencial y de beneficio para el país.
4. Al 2007, se dispone de un estudio de factibilidad para la sustitución de combustibles fósiles por energías alternas.

El objetivo de *"Mantener y desarrollar racionalmente las fuentes tradicionales de energía"*, establece:

1. Al 2008, se dispone de una evaluación del potencial nacional de hidrocarburos, dentro del marco legal vigente.

El objetivo específico de *"Desarrollar infraestructura de importación, producción, almacenamiento, transporte, distribución y comercialización de los energéticos."*, define en una de sus metas que:

1. Al 2005, todas las estaciones de servicio del país están modernizadas y cumplen con los requerimientos ambientales.

El objetivo de demanda para *"Hacer eficiente el uso de energía en el sector transporte"*, establece que:

1. Se establecen criterios de eficiencia energética tanto para la importación como para la exoneración de vehículos a partir del 2003.
2. Al 2006, disminuye el consumo de los hidrocarburos en un 10%, con respecto a la demanda proyectada para ese año en 93.457 terajulios.

Con el objeto *de "Aumentar el ahorro y el uso racional de la energía en los macroconsumidores de energía."*, se definió como meta:

1. Para el 2004, está definido un plan para el uso de energéticos sustitutos en la flota de transporte automotor de los entes públicos.

Complementariamente, el Plan Energético establece otros objetivos específicos de carácter genérico, que tienen o pueden tener vinculación con los combustibles alternativos y con el etanol, como son:

- ✓ "Fortalecer la educación y la conciencia para el uso racional de la energía y disminución de la contaminación."
- ✓ "Mejorar la eficiencia de equipos e implementar un sistema de incentivos para el uso eficiente de la energía."
- ✓ "Fortalecer los programas externos e internos de eficiencia energética en los entes del sector."
- ✓ "Incrementar el uso de fuentes de energía alterna en los diferentes sectores."

Se infiere de todo lo anterior, que Costa Rica ha previsto el empleo e incorporación de los biocombustibles y las fuentes de energía alternativas en su Matriz Energética.

c) Programas de Gobierno

El Programa del Gobierno saliente (2002-2006) representado por el Partido Unidad Social Cristiana, establece específicamente en el tema de energía (Chaves 2003), lo siguiente:

"Impulsar el uso del etanol como aditivo de la gasolina sin plomo, con el objeto de sustituir el uso del MTBE que produce daños ecológicos irreparables en los mantos acuíferos demostrado en varias partes del mundo.

- *Importancia: El uso del etanol como sustituto del MTBE promoverá el desarrollo de actividades agrícolas e industriales en las zonas sur, norte y atlántica del país con el consiguiente beneficio para los pobladores de esas zonas.*

Promover el uso de combustibles alternos vehiculares como el biodiesel, el etanol, la electricidad, el gas licuado y el hidrógeno.

- *Importancia: Los sustitutos de las fuentes energéticas convencionales, además de promover el desarrollo de industrias nacionales, reducen la dependencia de las importaciones y generan importantes reducciones de costos para el país. El cultivo de palma africana en la zona atlántica y pacífica, para producción de aceite para el Biodiesel y el cultivo de granos, sorgo, en diferentes zonas del país para la producción de etanol y además mejorar las condiciones socioeconómicas de las zonas".*

La agrupación política (Partido Liberación Nacional) que dirigirá el país a partir del 08 de mayo por cuatro años (2006-2010), también ha dejado manifiesta su intención de apoyar las iniciativas orientadas a introducir el etanol en la matriz energética nacional, como expresara el nuevo Ministro de la cartera responsable, al señalar (Murillo 2006), que *"Una tarea primordial en el sector es reducir la dependencia del país del consumo de combustibles derivados del petróleo. Hay que desarrollar fuentes alternativas."*.

En adición a lo anterior, manifestó el mismo funcionario (Villalobos 2006), que *"Hay que asegurar un abastecimiento energético al país en condiciones que permitan un desarrollo humano sostenible. Primero hay que empezar a reducir la importación de petróleo en dos vías: la producción de fuentes de energía nacionales y lograr un uso más eficiente y racional de la energía.";* agregando respecto a la misma idea, que

"Dentro de esta política de reducción de las fuentes como el petróleo, pretendemos sustituirlo con fuentes nacionales, pero se no se haría nada solo porque tenga viabilidad económica. Todo debe de tener viabilidad social y viabilidad ambiental."

Como se infiere, existe el interés, conciencia de la necesidad y la disposición política de los partidos políticos en el poder por favorecer y promover la producción y el empleo de combustibles alternos a los hidrocarburos, lo que se enmarca en sus Programas de Gobierno.

d) Programa Nacional de Biocombustibles

De acuerdo con lo previsto desarrollar a futuro, una vez superadas las fases sistemáticas de estudio, evaluación, ajuste y adecuación necesarias y actualmente en avance, se procederá de resultar las valoraciones que se hagan viables y favorables en todos los sentidos: político, económico, energético, social, ambiental, productivo, con la implementación y operación de un Programa Nacional de Biocombustibles.

Hasta el momento, el Plan Piloto actualmente en desarrollo a estudiado el potencial y capacidad nacional de producción y uso del etanol, desarrollado valoraciones de rendimiento y eficiencia técnica del gasohol (E 5-10%) sobre los vehículos, evaluado la logística y estrategia de almacenamiento, manejo y distribución de la mezcla a nivel de plantel y estaciones de servicio, la cual finaliza en octubre del 2006, cuando se espera tomar una decisión definitiva sobre el empleo del bioenergético en el país. Ahora se cumple con los términos contenidos en el Decreto Ejecutivo N° 31087 MAG-MINAE del 06 de mayo del 2003.

e) Beneficios Esperados

Son muchos y de diversa índole (económicos, comerciales, ambientales, sociales, productivos) los beneficios que la implementación y puesta en marcha de un programa de gasohol puede generar, lo cual fue comentado por Chaves (2003) al señalar, que *"Los beneficios y ventajas que pueden derivarse para el país, el Sector Azucarero y la agricultura en general, de promulgarse una política específica y operarse un Programa de Alcohol Carburante, para sustituir el MTBE que se adiciona a la gasolina y también para complementar ésta, son de diversa naturaleza: económicos, ambientales, energéticos, políticos, productivos, sociales, tecnológicos y comerciales. Entre dichos beneficios pueden puntualizarse los siguientes:*

- *Reducción del consumo de gasolina y consecuentemente del Petróleo.*
- *Disminución de las importaciones de Hidrocarburos y sus derivados y con ello se combate la dependencia externa.*
- *Utilización de nuestros propios recursos naturales renovables.*
- *Se identifica y promueve un sustituto nacional (petróleo verde) para la gasolina.*
- *Se genera un importante ahorro de divisas por disminución de las importaciones, lo que favorece la Balanza de Pagos.*
- *Se promueven las inversiones en el país y en el sector agropecuario.*
- *Hay reactivación económica y productiva, sobre todo de zonas y actividades productivas deprimidas.*
- *Se crean nuevas fuentes de trabajo principalmente en el campo, lo que contrarresta la migración a las ciudades.*
- *La agricultura se reactiva y diversifica.*
- *Los sectores Público y Privado concertan intereses alrededor de un interés estratégico nacional (energético-ambiental-social-productivo).*
- *Se incorpora valor agregado a derivados de origen agropecuario (ej. Melazas).*
- *Se promueve el desarrollo tecnológico.*
- *Se reduce la ociosidad de la capacidad instalada industrial disponible en el país.*
- *Nueva infraestructura nacional es generada.*
- *Hay una importante disminución de la contaminación generada por causa de las emisiones poluentes a la atmósfera, principalmente en los centros urbanos.*
- *La salud pública y los gastos en esa área se ven consecuentemente reducidos.*

- *Puede aumentarse la seguridad de suministro de energía en tiempos de crisis.*
- *El Octanaje de las gasolinas puede verse mejorado.*
- *Se elimina el uso del MTBE y el TEL.*
- *En el caso de la agroindustria azucarera nacional, puede reducirse y hasta eliminarse el problema de precios bajos y deprimidos que afectan la rentabilidad del productor cañero.*

Son en realidad muchas las ventajas directas e indirectas que podría identificarse alrededor de un programa energético de ésta naturaleza, motivo por el cual sus alcances tienen una dimensión de estrategia nacional, por lo que es precisamente en ese contexto donde debe ser necesariamente conceptualizado y operado. ***El futuro y la estabilidad energética del país son un asunto de todos y no apenas de un sector o una actividad productiva****.*

En virtud de la relevancia e importancia que el tema ecológico tiene en todo éste asunto, seguidamente se anotan algunas de las ventajas y los beneficios que con el uso de etanol potencialmente se generan en el área ambiental:

- *Los gases de efecto invernadero (estufa) se ven disminuidos.*
- *Las emisiones de Monóxido de Carbono (CO) se reducen.*
- *Hay una reducción de los Óxidos de Sulfuro.*
- *La presencia de Óxidos de Nitrógeno en la atmósfera cae.*
- *Los Sólidos en Suspensión son más bajos."*

MARCO JURÍDICO

El marco regulatorio en que está sustentado actualmente el mercado de los combustibles en Costa Rica, es en el ámbito de la venta, comercialización, uso, fiscalización y control amplio y suficiente, pero no específico ni aplicable a los biocombustibles, lo que requiere un amplio trabajo de ajuste y armonización.

a) Principios Legales

Son varios los elementos jurídicos vinculados, en principio la **Constitución Política de la República de Costa Rica** establece en sus Artículos 21 y 50 derechos fundamentales:

"Artículo 21.- La vida humana es inviolable."

Una interpretación jurídica de dicho artículo por parte de la Sala Constitucional (Voto 3341-96) expresa que *"Es así como el artículo 21 de la Constitución Política señala: "La vida humana es inviolable" (…) Es de este principio constitucional de donde innegablemente se desprende el derecho a la salud"*. Ampliando al respecto, la misma Sala consideró (Voto 1915-92) que *"En cuanto al derecho a la salud (…) si bien nuestra Constitución Política no contempla en forma expresa ese derecho (…) no se puede negar su existencia, por ser derivado directo del derecho a la vida protegido en el artículo 21 de nuestra Constitución…"*

"Artículo 50.- El Estado procurará el mayor bienestar a todos los habitantes del país, organizando y estimulando la producción y el más adecuado reparto de la riqueza. Toda persona tiene derecho a un ambiente sano y ecológicamente equilibrado. Por ello está legitimada para denunciar los actos que infrinjan ese derecho y para reclamar la reparación del daño causado. El Estado garantizará, defenderá y preservará ese derecho. La ley determinará las responsabilidades y las sanciones correspondientes."

De acuerdo con la Sala Constitucional (Voto 3341-96) en referencia a ese artículo *"Se desprende entonces que en aras de garantizar el derecho a la salud y a la vida, se hace indispensable tutelar la protección al*

ambiente (…) salvaguardar el patrimonio al que tienen derecho las generaciones presentes y venideras. Se debe deducir entonces que la preservación y protección del ambiente es un derecho fundamental, y es obligación del Estado proveer esa protección…"

b) Decreto Ejecutivo N° 24865-MINAE

Publicado en La Gaceta N° 16 del 23 de enero de 1996, considera el suministro (distribución) de Combustible como un servicio público que satisface una necesidad de interés general. Proclama por ello, la actividad de la distribución de combustible como de interés público.

Dicho Decreto otorga a la **Dirección General de Transporte y Comercialización de Combustibles del Ministerio de Ambiente y Energía (DGTCC)**, la coordinación y dirección de las políticas del Poder Ejecutivo en materia de comercialización de combustibles. Dentro de esas políticas incluye:

- ✓ La elaboración y análisis de los estudios pertinentes para determinar la necesidad de incrementar o renovar el Sistema Nacional de Comercialización de Combustibles.
- ✓ La elaboración de las recomendaciones para la instalación de nuevos expendios, así como la remodelación de los existentes.
- ✓ El control de las operaciones de las estaciones de servicio, con el objeto de que se ajusten a la normativa que regula la materia.
- ✓ El control de la seguridad e higiene en la operación y funcionamiento de las estaciones de servicio.

c) Decreto Ejecutivo N° 26482-MEIC

Publicado en La Gaceta N° 232 del 02 de diciembre de 1997, contiene los términos del ***"Reglamento RTCR 245:1997 Productos del petróleo. Gasolinas para motores de encendido de chispa.".*** Procura armonizar, homologar y universalizar las políticas, criterios y normas técnicas que se emplean en esta materia por medio del aseguramiento de la calidad, en protección del consumidor, la salud, la seguridad y el medio ambiente.

Esta reglamentación técnica tiene por objeto establecer las especificaciones, características y requisitos que deben cumplir las gasolinas de uso nacional para motores de encendido de chispa. Su contenido define términos, clasifica y designa las gasolinas y cita sus características físico-químicas; así como también, refiere lo concerniente al muestreo, toma de muestras y métodos de análisis, aportando literatura de referencia.

Señala como requisitos generales en referencia a las gasolinas, que las mismas deberán estar compuestas esencialmente por mezclas de hidrocarburos líquidos derivados del petróleo, a las cuales se podrán agregar aditivos con el propósito de mejorarles sus características de comportamiento y/o su estabilidad de almacenamiento. Indica que las **Gasolinas Oxigenadas** *"son combustibles que consisten de una base de gasolina con adición de una cantidad apreciable de uno o más compuestos oxigenados, que pueden ser alcoholes o éteres."* El Decreto fija como grado máximo para oxigenados en las gasolinas costarricenses, un porcentaje masa (m/m) de O_2 de 2,8 que se traduce en equivalentes de etanol entre 6 y 8% en la mezcla; de tal manera, que si se pretende incorporar porcentajes de mezcla del 10% (E 10) o superiores, dicha especificación deberá ajustarse para cumplir con la norma.

d) Decreto Ejecutivo N° 31087 MAG-MINAE

El Gobierno de la República publicó luego de ser formulado interinstitucionalmente en el 2003, el **Decreto Ejecutivo N° 31087 MAG-MINAE** en La Gaceta N° 85, Alcance N° 24, del 06 de mayo.

En referencia directa a dicha normativa legal, asegura Chaves (2003) que *"..quedan plasmadas las intenciones e interés del Gobierno en el tema. Los aspectos más relevantes contenidos en la norma son:*

- *Se crea la Comisión Técnica de Trabajo MAG- MINAE- RECOPE- LAICA, cuya finalidad es formular, identificar y diseñar estrategias para el desarrollo del etanol anhidro.*

- *La Comisión Técnica queda integrada por: tres representantes del MAG, tres representantes de RECOPE, tres representantes de LAICA, un representante de MINAE, un representante de la DSE y un representante de SEPSA.*
- *Se pretende la mezcla del etanol en TODAS las gasolinas (Regular y Super); no se incluye al Diesel.*
- *El etanol previsto emplear en el Plan deberá necesariamente ser NACIONAL, destilado y producido utilizando materias primas locales (caña de azúcar, maíz, sorgo y otras fuentes renovables).*
- *Dicha producción deberá estimular y promover la vinculación y articulación del ambiente con los sectores energía y agropecuario nacionales.*
- *La Comisión deberá presentar a los ministros de MINAE y MAG en un plazo máximo de 4 meses (se cumplen el 06 de setiembre próximo), un Plan de Acción para el cumplimiento de las funciones asignadas a la Comisión; así como un informe mensual de las actividades realizadas y los puntos críticos que existan.*
- *Dicho Plan deberá integrar aspectos estratégicos de impacto ambiental, socioeconómico, agropecuario y agroindustrial, estructuras de costos, expansión de siembras, inversión en infraestructura, logística de aprovisionamiento, distribución y comercialización, mercado de consumidores, etc.*
- *La Comisión podrá cuando lo considere necesario y/o pertinente, invitar a participar a representantes de otras organizaciones públicas y privadas, nacionales o internacionales, vinculadas con el ambiente y los sectores energético y agropecuario y/o involucrado en la gestión de fuentes alternativas de combustibles.*
- *A partir del 01 de enero del 2005 se deberán comercializar todas las gasolinas mezcladas con etanol anhidro, destilado nacionalmente y producido utilizando materias primas locales.*
- *El Poder Ejecutivo indicará las proporciones de la mezcla a emplear.*
- *RECOPE y ARESEP deberán tomar las medidas necesarias para la distribución y comercialización de todas las gasolinas mezcladas con etanol.*
- *El Poder Ejecutivo anticipará antes del 01 de enero del 2005 las normas que serán exigidas para la mezcla de la gasolina con el etanol."*

Cabe señalar que el último punto (fecha prevista para la mezcla) fue impugnado y resuelto favorablemente para los proponentes de la iniciativa (Canales 2006), por la instancia judicial correspondiente (Sala Constitucional o Sala IV). Actualmente se ejecutan por parte de la **Comisión Técnica de Trabajo** los términos contenidos en el Decreto, correspondiendo sin embargo al Estado la definición y operación de muchos de los asuntos por definirse para operar la estrategia energética.

e) Decreto Ejecutivo N° 32812-COMEX-MINAE-MEIC

Dicho Decreto publicado en el Diario Oficial La Gaceta N° 245 del 20 de diciembre del 2005, contiene las nuevas especificaciones para los combustibles de la región Centroamericana, esto en virtud de que el pasado 26 de marzo entraron a regir los **Reglamentos Técnicos Centroamericanos (RTCA) para Hidrocarburos** que uniforman las normas y especificaciones de calidad para los combustibles, aprobados por el Consejo de Ministros de Integración Económica el pasado 26 de septiembre del 2005 en Managua, Nicaragua, como parte de los acuerdos de la **Unión Aduanera Centroamericana**. Ahora todas las naciones del Istmo contarán con especificaciones en materia de los productos derivados del petróleo iguales o mejores a las existentes hasta hoy en Costa Rica (RECOPE INFORMATIVO 2006a).

f) Directriz Presidencial 041-MP-H-MOPT-MINAE

En julio del 2005, el Gobierno de la República atendiendo razones de conveniencia y oportunidad para el bienestar común, la seguridad de la ciudadanía y la preservación del ambiente, envío la Directriz Presidencial N° 041 publicada en el Diario Oficial La Gaceta N° 134 del 12 de julio. Mediante la misma pone en ejecución de manera inmediata con motivo del incremento en el precio internacional del petróleo, acciones contenidas en el Plan de Contingencia para el Consumo Nacional de Combustibles

Se instruye (Artículo 12) a las autoridades de los Ministerios del Ambiente y Energía (MINAE), Agricultura y Ganadería (MAG) y RECOPE para que le den la prioridad debida a los estudios y el apoyo necesario a la utilización, con la brevedad requerida, de biocombustibles en el país, especialmente a la introducción de las mezclas de gasolina regular con etanol anhidro. También se solicita (Artículo 11) presentar una propuesta para promover la mejora del parque automotor y la introducción de tecnologías limpias. Esta acción ratifica el interés y decisión del Gobierno por desarrollar los biocombustibles.

g) **Ley de Biocombustibles**

El país no cuenta con una **Ley sobre Biocombustibles** vigente; sin embargo, su imperiosa necesidad viene gestándose con gran interés y necesidad, virtud de las enormes ventajas que aportaría al país y a los sectores interesados en desarrollar iniciativas en la materia. Se considera que caso se emita una ley específica, la misma debe ser Marco y de carácter general, con el fin de posibilitar la factibilidad de generar a partir y alrededor de ella, normativas específicas para las diferentes opciones energéticas derivadas.

A inicios del 2005 fue presentada a la corriente legislativa bajo el Expediente N° 15.853, un **Proyecto de Ley para Promocionar la Investigación, Desarrollo, Generación y Uso de Biocombustibles y Derivados Oleoquímicos**, el cual luego de ser sometido a consulta pública fue desestimado (se solicitó texto sustitutivo) por carecer de los elementos básicos requeridos para una legislación visionaria en la materia. Actualmente se trabaja en la formulación de una nueva propuesta de Ley sobre Biocombustibles.

Una Normativa de Ley específica sobre bioetanol debe en principio definir temas fundamentales relacionados con: producción; especificaciones de calidad; comercialización; uso carburante; modelo de fijación y regulación de precios; distribución del beneficio final; participación del Estado y órganos de dirección; fiscalización y mecanismos para garantizar suministro y abastecimiento nacional; mecanismos de soporte y apoyo (subsidios, rentas, impuestos, financiero, tecnológico, publicitario, etc.); política de estimulo e incentivo; manejo de residuos agroindustriales; regulaciones ambientales, entre otros.

MARCO INSTITUCIONAL

a) RECOPE

La **Refinadora Costarricense de Petróleo (RECOPE)**, es la empresa petrolera estatal responsable de regular y satisfacer eficientemente las necesidades del mercado de hidrocarburos derivados del petróleo, fuentes alternas y cementos asfálticos. Fue constituida mediante escritura pública el 16 de diciembre de 1961 como Sociedad Anónima de Capital Privado.

El 19 de abril de 1974 mediante **Ley N° 5508** (Gaceta N° 66), se ratifica el convenio suscrito entre Allied Chemical Interamerican, dueña del capital de RECOPE S.A. y el Gobierno de Costa Rica para el traslado de las acciones al Estado, quedando prohibido ceder, enajenar o dar en garantía ninguna acción representativa del capital de RECOPE S.A. Se le autoriza asimismo a: procurar financiamiento para modernizar o ampliar sus instalaciones permitiéndole realizar convenios con inversionistas nacionales o extranjeros; adoptar medidas que aseguren la distribución eficiente y económica de todos los derivados del petróleo, así como para su producción o importación; se le obliga a ir asumiendo directamente la distribución de los productos cuando venzan los contratos de las compañías petroleras de capital privado que operaban en Costa Rica.

Por medio de la **Ley N° 6588** del 13 de agosto de 1981 (Gaceta N° 154) se regula su actividad:

- ✓ Se definen como objetivos: refinar, transportar, comercializar a granel el petróleo crudo y sus derivados, mantener y desarrollar las instalaciones necesarias para ello y ejecutar, en lo que corresponda y previa autorización de la Contraloría General de la República, los planes de desarrollo del Sector Energía conforme al Plan Nacional de Desarrollo.

- ✓ Se le prohíbe otorgar préstamos, hacer donaciones, conceder subsidios o subvenciones y construir oleoductos interoceánicos sin previa autorización legal.
- ✓ Define (Artículo 6) como Actividades Ordinarias de RECOPE: a)- La venta de productos y b)- La compra, venta, fletamento e inspección de petróleo crudo y sus derivados.

El **Decreto Ejecutivo N° 14874-MIEM** (Gaceta N° 194) del 14 de octubre de 1983 reglamenta la Ley N° 6588, disponiendo que:

- ✓ Los productos expendidos por RECOPE deben cumplir las normas de calidad que fije el Poder Ejecutivo mediante Decreto.
- ✓ Se autoriza a RECOPE a comercializar petróleo y sus derivados en el exterior, siempre que el abastecimiento nacional esté garantizado, y a que fije las condiciones de venta de acuerdo con los mercados internacionales.

La **Ley N° 7356** del 06 de setiembre de 1993 (Gaceta N° 170), conocida como "**Ley del Monopolio**":

- ✓ Declara monopolio del Estado "la importación, refinación y distribución al mayoreo de petróleo crudo y sus derivados, que comprenden combustibles, asfaltos y naftas para satisfacer la demanda nacional."
- ✓ Concede la administración de ese monopolio a RECOPE en tanto su capital accionario pertenezca en su totalidad al Estado.
- ✓ Prohíbe al Estado enajenar y dar en garantía ninguna acción representativa del capital de RECOPE, reiterándose la disposición al respecto contenida en la Ley N° 5508.

Mediante la **Ley N° 7494** del 08 de junio de 1995 (Gaceta N° 110, Alcance 20), se promulga la **Ley de Contratación Administrativa** vigente a partir del 01 de mayo de 1996, reglamentada por el **Decreto Ejecutivo N° 25083-H** (Gaceta N° 62) del 28 de mayo de 1996).

- ✓ Dicha Ley regula toda la contratación de bienes y servicios hecha con fondos públicos, sin distinguir la naturaleza jurídica de la entidad que realiza la contratación, incluida la de RECOPE.

Por jurisprudencia de la Sala Constitucional ha quedado claramente definido que la relación contractual de RECOPE con quienes compran combustible en sus planteles, esta referido por el derecho privado.

b) ARESEP

La **Autoridad Reguladora de los Servicios Públicos (ARESEP)** creada por **Ley N° 7593** del 05 de setiembre de 1996 (Gaceta N° 169) y vigente desde el 05 de octubre de ese año, sustituyó las actividades del **Servicio Nacional de Electricidad (SNE)** en materia de fijación de precios y tarifas a los servicios públicos; velar además por el cumplimiento por parte de los entes reguladores de las normas de calidad, cantidad, confiabilidad, continuidad, oportunidad y prestación óptima del servicio fijadas por el Poder Ejecutivo.

Según la Ley 7593 (artículo N° 5, inciso d.1), RECOPE es el prestatario del servicio público de abastecimiento de combustibles y derivados de hidrocarburos. Corresponde a ARESEP fijar los precios de los combustibles, lo que hace mediante una "*Formula de Ajuste Automático*.". Caso se adopte el uso del etanol como combustible de uso público, corresponderá a la ARESEP definir el mecanismo para fijar los precios de compra al oferente, así como de venta y ajustes a los usuarios nacionales. Hay por tanto en el país un control y una regulación absoluta del Estado en la definición de los precios de los derivados del petróleo. La Fórmula Automática corresponde a una Fórmula de Paridad frente a la volatilidad de los precios internacionales del crudo, asegurando su ajuste inmediato y automático (Chaves 2006).

c) LAICA

La Liga Agrícola Industrial de la Caña de Azúcar (LAICA), es una Corporación no estatal, con personería jurídica propia, sometida al derecho público en el ejercicio de sus facultades y deberes de imperio; y al derecho privado en el ejercicio de las actividades de comercialización y las demás de carácter

empresarial que le otorga la ley. Dicha Corporación integra 16 ingenios azucareros activos y más de 10 mil productores independientes, registrados oficialmente como entregadores de caña. Fue creada por la **Ley N° 3579** del 04 de noviembre de 1965 y reorganizada por la **Ley N° 7818** del 22 de setiembre de 1998, **Ley Orgánica de la Agricultura e Industria de la Caña de Azúcar**, reglamentada por el **Decreto Ejecutivo N° 28665-MAG** del 27 de abril del 2000 (LAICA 1998, 2000).

Su objetivo fundamental (Artículo 1) es el de *"..mantener un régimen equitativo de relaciones entre los productores de caña y los ingenios de azúcar, que garantice a cada sector una participación racional y justa; asimismo, ordenar, para el desarrollo óptimo y la estabilidad de la agroindustria, los factores que intervienen tanto en la producción de la caña como en la elaboración y comercialización de sus productos."* La ley indica en su artículo 5, que *"Las actividades de comercialización se definen como: comercializar alcohol, azúcar, mieles y otros subproductos de la industrialización de la caña de azúcar, cuando así lo convenga la Corporación con los industriales nacionales o los adquiera de otra procedencia."*

Entre los Deberes y Facultades otorgadas por la Ley 7818 vinculados con el alcohol (Artículo 9), están:

g) Comercializar azúcar, mieles, y alcohol y prestar servicios de almacenamiento, exportación o importación de dichos productos, por medio de las instalaciones que operan con estos propósitos; asimismo, establecer el valor de dichos servicios.
h) Velar por el aprovechamiento total de las mieles y otros subproductos con valor comercial resultantes de la elaboración del azúcar; inspeccionar la producción y controlar el mercadeo, con sujeción al reglamento.
i) Producir, rectificar o transformar alcohol.
m) Realizar toda clase de actos y contratos lícitos necesarios para el cumplimiento de sus fines; colaborar dentro de sus posibilidades con las organizaciones del sector agroindustrial de la caña o los afines a él.

Por su condición de Corporación no estatal sometida al derecho público en el ejercicio de sus facultades y deberes de imperio, LAICA está según varias interpretaciones jurídicas, legalmente habilitada para vender por contratación directa etanol a RECOPE como parte de sus actividades ordinarias, y no necesariamente por licitación pública. Esta materia está definida por la **Ley N° 6227** del 02 de mayo de 1978, **Ley General de la Administración Pública** en su Artículo 2, inciso c). De acuerdo con Chaves (2003), *"Dicha potestad jurídica representa una importante ventaja para la agroindustria azucarera costarricense que no poseen otros grupos privados."*

COMISIÓN NACIONAL DE ALCOHOL

a) Plan Piloto

Luego de evaluar el rendimiento de la mezcla de gasolina con etanol anhidro al 10%, y sus efectos cualitativos en una prueba representativa realizada a 30 vehículos de diferente modelo, clase y condición técnica propiedad de RECOPE, durante varios meses del año 2005, se procedió a iniciar a partir del 10 de febrero del 2006 la venta de gasolina regular con una mezcla del 7,5% de etanol o alcohol anhidro en aproximadamente 64 estaciones de servicio de la región del Pacífico Central, provincias de Guanacaste y Puntarenas (Canales 2006b). Con esta acción, señala RECOPE INFORMATIVO (2006b), *"..culminaría la etapa de prueba, que incluye la evaluación de todo el sistema de distribución."*

Fueron seleccionadas para ese fin las gasolineras que se abastecen en la Terminal de Distribución ubicada en Barranca, Puntarenas, la cual cuenta con la ventaja de haber sido construida en los años 80, con la infraestructura necesaria prevista para favorecer el manejo de gasolina con etanol, motivo por el cual no se requirió mayor inversión en su acondicionamiento. El etanol se trasladara (no se almacenará) hasta el plantel de RECOPE donde se mezclará con la gasolina base (cuadro adjunto) para abastecer los camiones cisterna, que a su vez lo trasladarán a las estaciones de servicio para venta al público. Esta acción corresponde a la

segunda parte del **Plan Piloto** desarrollado con el fin de evaluar y estudiar la posibilidad de introducir en el país la gasolina mezclada con etanol, tal como lo establece el Decreto N° 31087-MAG-MINAE.

Especificaciones de la Gasolina y el Etanol Anhidro Empleados en Plan Piloto.

Parámetro	Gasolina	Etanol
Poder Calorífico (kj/kg)	43.000	26.700
Densidad (kg/litro)	0,72 - 0,78	0,792
Octanaje RON (Research Octane Number)	90 - 100	102 - 130
Octanaje MON (Motor Octane Number)	80 - 92	89 - 96
Calor Latente de Vaporización (kj/kg)	330 - 400	842 - 930
Relación Estequiométrica aire/combustible	14,5	9
Presión de Vapor (kPa)	40 - 65	15 - 17
Temperatura de Ignición (°C)	220	420
Solubilidad en Agua (% en volumen)	0	100

Fuente: RECOPE (2005)

El Plan fue aprobado por la Comisión Nacional de Alcohol en agosto del 2005 y *"..consiste en una evaluación de la logística del manejo del etanol anhidro y su mezcla con la gasolina, con el fin de medir la capacidad real de las operaciones que se involucran: transporte del etanol mezclado con gasolina, venta a granel, transporte al punto de consumo y grado de conformidad del cliente. Con la puesta en marcha del plan piloto se pretende simular, en forma real, la logística de procura, mezcla y venta de alcohol con gasolina regular."* (RECOPE 2005).

De acuerdo con las autoridades de RECOPE *"Dicho Plan pretende evaluar toda a cadena de distribución iniciando con una dosificación de 7,5% de etanol en la mezcla, que se aumentará gradualmente hasta llegar a concentraciones del 10% Las pruebas arrancan en la gasolina regular, pero la intención es lograr la sustitución total del MTBE, presente principalmente en la gasolina súper, proceso que se daría paulatinamente."* (RECOPE INFORMATIVO 2006b).

Los fines que pretende el Plan son:

OBJETIVO GENERAL:
Evaluar la logística y manejo de la gasolina con etanol, desde el mezclado en RECOPE hasta el punto de venta en las estaciones de servicio.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:
a) Cumplir con los estudios previos que exige la introducción del etanol como carburante referente a logística y manejo sobre, compra, mezcla y distribución en las estaciones de servicio.
b) Crear confianza en el producto.
c) Dotar de destrezas al personal encargado de las funciones administrativas, contractuales, operativas y de logística.
d) Determinar la necesidad o no de un marco regulatorio específico.

Como acciones complementarias, el Plan prevé desarrollar varias actividades dirigidas al cumplimiento de los objetivos planteados, entre las que están:
- ✓ Campañas de divulgación a los clientes y de educación al consumidor final.
- ✓ Divulgación a las asociaciones de mecánicos y al Instituto Nacional de Aprendizaje (INA) y a los vendedores de automóviles nuevos y usados.
- ✓ Campaña dirigida a los dueños, a los administradores de las estaciones de servicio y a los transportistas.

- ✓ Inspección de las estaciones de servicio y atención de disconformidades
- ✓ Acondicionamiento de la infraestructura de la Terminal de Distribución de Combustibles de Barranca.
- ✓ Preparación de los laboratorios de Control de Calidad.
- ✓ Contrato de Compra del etanol anhidro.

b) Requerimientos y Expectativas Futuras

La proyección de necesidades futuras de gasolina (super y regular), revela que el estimado previsto para satisfacer el periodo 2006-2010, basado en tendencias de consumo anteriores, se ubica entre 136 y 160 millones de galones de gasolina regular y 110 y 117 de super, para un global nacional de 246 a 276 millones de galones. El estimado de etanol requerido para suplir, mezclar y sustituir en una proporción del 10% (E 10) al hidrocarburo es por tanto de 24,7 a 27,6 millones de galones. Esa misma cantidad representa la gasolina desplazada y sustituida con su correspondiente ahorro en divisas (Chaves 2003).

CONCLUSIONES

De lo indicado y anotado anteriormente puede inferirse y concluirse lo siguiente:

1. La Matriz Energética Mundial requiere revertir con prontitud su tendencia de más de 150 años de expansión creciente en el uso del petróleo, por ello, el desarrollo de la energía renovable cobra potencial y mucha actualidad.
2. La coyuntura mundial actual y las perspectivas previstas en torno al futuro de los combustibles fósiles, obligan a los países a pensar seriamente en la producción y uso de biocombustibles. Podemos producir y sustituir lo que hoy importamos.
3. La experiencia mundial y el estado actual de la ciencia en cuanto al uso del etanol como carburante, ha demostrado de forma contundente las ventajas del biocombustible.
4. El empleo racional y con ventaja del etanol carburante, implica necesariamente disponer de la capacidad de producirlo de manera rentable en el país que pretenda utilizarlo.
5. Las energías alternativas y en particular los biocombustibles deben integrarse con carácter prioritario a la Matriz Energética Costarricense, como estrategia de Desarrollo Nacional.
6. Costa Rica cuenta con las condiciones necesarias y suficientes para desarrollar con éxito un programa de adición parcial de etanol en sus gasolinas.
7. El Gobierno de la República y la Asamblea Legislativa deben definir e impulsar con claridad y firmeza, las políticas y acciones necesarias para implementar en Costa Rica el Programa Nacional de Producción y Uso de Biocombustibles.
8. La decisión de implementar y desarrollar un Programa de Producción y Uso de Biocombustibles es más de índole político que técnico, razón por la cual, debe ser el Estado el gestor, promotor e impulsor de dicha iniciativa, con el apoyo decidido y efectivo de los sectores privado y civil.
9. La ejecución exitosa de un Programa Nacional de Uso de Alcohol Carburante en Costa Rica, requiere la integración, articulación, armonización y conciliación de políticas económicas, agrícolas, industriales, sociales, ambientales, energéticas y tecnológicas.
10. Debe crearse y/o acondicionarse el marco legal; así como desarrollarse y fortalecerse la institucionalidad en torno al incentivo de producción y uso de energías alternativas, en particular los biocombustibles.
11. Resulta imperativo promulgar una Ley Marco sobre Biocombustibles, que organice, establezca y defina los instrumentos de política y los estímulos que desarrollen y dinamicen esta iniciativa.
12. Resulta necesario establecer, concertar y cumplir etapas sucesivas y sistemáticas con metas prefijadas alcanzables y medibles, como estrategia operativa al introducir el etanol como carburante en el país.
13. La responsabilidad social y ambiental son áreas esenciales y prioritarias en la distribución del beneficio y la implementación de un programa de uso de energías alternativas en Costa Rica.
14. La orientación, capacitación y educación de toda la población, y no sólo los consumidores, resulta ser una medida necesaria y obligada para lograr el éxito de un programa de biocombustibles en el país.

15. Las ventajas de la producción de alcohol deben visualizarse no sólo en su empleo carburante, sino también dentro de las amplias perspectivas de empleo que ofrece la alcolquímica.

REFERENCIAS

1. Canales, D. 2006a. Vía libre a venta de etanol. Sala IV desestimó recurso contra distribución de carburante. Periódico La República. San José, Costa Rica. 28 de enero. p: 6.
2. Canales, D. 2006b. Arranca venta de etanol. Plan piloto se inicia en 66 gasolineras de Puntarenas y Guanacaste. Periódico La República. San José, Costa Rica. 10 de febrero. p: 8.
3. Chaves Solera, M.A. 1993. Antecedentes, Situación Actual y Perspectivas de la Agroindustria Azucarera y Alcoholera Costarricense. En: Congreso Nacional Agronómico y de Recursos Naturales, 9, San José, Costa Rica, 1993. Resúmenes. San José, Colegio de Ingenieros Agrónomos, octubre. 116 p.
4. Chaves Solera, M. 2003. Producción de Alcohol Carburante (Etanol) en Costa Rica: Consideraciones Sobre su Potencial Real de Uso. En: Congreso de ATACORI, 15, Carrillo, Guanacaste, Costa Rica, 2003. Memoria. San José, Asociación de Técnicos Azucareros de Costa Rica, setiembre. p: 1-17.
5. Chaves Solera, M. 2004a. La Caña de Azúcar como Materia Prima para la Producción de Alcohol Carburante. San José, Costa Rica. LAICA-DIECA, setiembre. 12 p.
6. Chaves Solera, M. 2004b. Etanol: un Biocombustible para el Futuro. San José, Costa Rica. LAICA-DIECA, setiembre. 38 p.
7. Chaves Solera, M. 2006. Resumen y Comentarios al Documento: "*Estudio de la Factibilidad Económica y Ambiental del Etanol como Oxigenante en la Gasolina de Costa Rica* (Versión N° 2 del 16/10/05)" Escrito por L. A. Horta Nogueira. San José, Costa Rica. LAICA-DIECA, enero. 54 p.
8. Estrategia AGRO 21: Competitividad, Sostenibilidad y Equidad de las Cadenas Agroproductivas. Secretaria Ejecutiva de Planificación Sectorial Agropecuaria. San José, C.R.: SEPSA, 2004. p: 55-58.
9. FINTRA. 1993. CODESA: Origen y Consecuencias. San José, C.R.: Lit. e Imp. LIL, S.A. p: 101-126.
10. LAICA. 1998. Ley Orgánica de la Agricultura e Industria de la Caña de Azúcar N° 7818 del 22 de setiembre de 1998. San José, Costa Rica. LAICA. 117 p.
11. LAICA. 2000. Decreto N° 28665 – MAG Reglamento Ejecutivo de la Ley Orgánica de la Agricultura e Industria de la Caña de azúcar N° 7818 de 22 setiembre de 1998. San José, Costa Rica. LAICA. 140 p.
12. Ministerio del Ambiente y Energía (MINAE). 2003. IV Plan Nacional de Energía 2002-2016. San José, Costa Rica. Dirección Sectorial de Energía (DSE), febrero. 31 p.
13. Murillo M., A. 2006. Óscar Arias propondrá nuevos planes para el ICE. Periódico La Nación. San José, Costa Rica. 06 de abril. p: 6A.
14. RECOPE. 2005. Plan Piloto: Evaluación de Logística Gasolina Regular con Etanol Anhidro Terminal Barranca. San José, Costa Rica. Refinadora Costarricense Petróleo, 22 de agosto. 25 p.
15. RECOPE INFORMATIVO. 2006a. Aprobadas Normas centroamericanas para calidad de combustibles. San José, Costa Rica. RECOPE, enero Año 2, N° 2.
16. RECOPE INFORMATIVO. 2006b. Gasolina con Etanol en el Pacífico Central y Norte. San José, Costa Rica. RECOPE, febrero Año 2, N° 3.
17. Ruiz, A. 1987. La Producción de Alcohol en Costa Rica, Como Alternativa Estratégica. Miami, Florida, setiembre. p: 483-487.
18. SEPSA. 1981. Lineamientos Básicos Para un Programa Nacional de Alcohol Carburante. San José, Costa Rica. DOC-SEPSA 58. 83 p.
19. Shadid Chaina, A. 1987. La Experiencia de Costa Rica en Materia de Alcohol Carburante. En: Alcohol Carburante: Posibilidades para el Desarrollo. GEPLACEA. Serie: Mercado y Estadística. p: 143-147.
20. Villalobos, C.A. 2006. Abogará por un ministerio coordinador: Roberto Dobles futuro Ministro de Ambiente y Energía. Periódico La Nación. San José, Costa Rica. 07 de abril. p: 8A.

PANEL SOBRE POLÍTICAS NACIONALES PARA LA UTILIZACIÓN DEL ALCOHOL COMBUSTIBLE: CUBA.

Luis O. Gálvez Taupier

(TRABAJO ENTREGADO TARDIAMENTE, NO DISPONIBLE EN LAS MEMORIAS)

NATIONAL POLICY FOR ETHANOL PRODUCTION IN MEXICO
POLÍTICA NACIONAL PARA LA PRODUCCIÓN DE ETANOL EN MÉXICO.

Manuel Enríquez Poy
CENTRAL MOTZORONGO, S.A. DE C.V
EJE CENTRAL LAZARO CARDENAS NO. 425 INT-101
COL. NARVARTE DELEGACIÓN BENITO JUAREZ C.P. 3020
MÉXICO, D.F.
poymanuel@prodigy.net.mx

ABSTRACT.

In front of the question: is there a promotional policy to use ethanol in México? The answer clearly is No!. Why will have to talk about the theme in this recognized International Forum? . The conclusion is easy: Oil doesn't support more, and it's necessary implant a new ecological culture for the earth, with an opportunity for the sugar cane biomass.

There are some antecedents about the promotion for use ethanol fuel in México(Enríquez,1999) , unfortunately, lack of policies and clear rules for the sugar cane agro industry, adding to the high level price for the raw material, referred only to theoretical sugar obtained in the factory, are the brakes for the project in the energetic agriculture.

Recently the Congress approved a ***Project of Law about "Bio Energetics"***, with the purpose to open the door to ethanol, and of course, helping that important sector of the Mexican agriculture.

RESUMEN

Ante la pregunta ¿ existe una política para la promoción del uso del etanol en México? La respuesta contundente es ¡no!; ¿Por què habríamos entonces de tocar el tema ahora en este reconocido Foro Internacional? La conclusión, por el contrario, es sencilla: El petróleo no aguanta más, requiriéndose cimentar una nueva cultura conservacionista para el planeta, oportunidad única e histórica para la biomasa cañera.

Existen antecedentes sobre la promoción del alcohol carburante en México(Enríquez,1999), desafortunadamente, la falta de una política y reglas claras para el agro sector de la caña de azúcar, aunado al elevadísimo precio de la materia prima y al quedar esta referida directa y únicamente a la sacarosa producida, han ocasionado el freno de la denominada agricultura energética.

Recientemente, el Legislativo aprobó un ***Proyecto de Ley de Bioenergéticos,*** con la que se pretende abrir la puerta, entre otras opciones, al etanol; y de paso, coadyuvar a salvar la crisis de la agroindustria más antigua del Continente.

INTRODUCCIÓN.

El aprovechamiento energético de la caña de azúcar ha significado para muchos países del Continente, salir de las amargas crisis recurrentes que han agobiado al sector desde tiempos inmemoriales. Brasil con su programa de ***etanol***, y más recientemente con la ***cogeneración*** asociada al proceso principal, representa sin duda ,la respuesta clara a los problemas de este noble y ancestral cultivo.

En México, donde la caña de azúcar se cultiva en condiciones muchas veces consideradas como de excepción, comparativamente con el resto de los países productores de la dulce vara, es posible encontrar plantaciones que van del nivel del mar, hasta 1,500 m.s.n.m; con una diversidad de suelos asombrosa, sin desmerecer el minifundio imperante, con índice promedio de la parcela cañera de aproximadamente 4 Ha / agricultor. El elevado costo agrícola ha incidido desfavorablemente para la promoción de alternativas de diversificación (valor comercial de la gramínea: 35 a 40 US$/tonelada métrica)

La producción de alcohol etílico hidratado (en ingenios), oscila alrededor de 50 millones de litros por zafra, con rendimiento industrial promedio de 235 l/t. miel empleada; consumiéndose combustóleo (adicional al bagazo) en el rango de: 0.3 a 1.0 l / l. Alcohol.

Los problemas asociados al desalojo de las vinazas y más recientemente los elevados precios de las mieles, tanto en los mercados nacional y de exportación, han ocasionado el cierre de gran cantidad de destilerías.

En la actualidad, únicamente dos plantas cuentan con columnas deshidratadoras (ciclohexano y tamiz molecular), para la producción de alcohol anhidro.

Por otra parte, la falta de una Política Energética que privilegie el empleo de la biomasa vegetal, se traduce en que la caña de azúcar apenas figure en la Matriz Energética Nacional (combustión de bagazo y autogeneración de electricidad).

A raíz del incremento de los precios del petróleo, producto de factores externos inducidos (injustas guerras en el Medio Oriente), muchos países azucareros empiezan a voltear hacia el ***etanol***, como paliativo al sobre costo de las importaciones del hidrocarburo, recurso con destino finito. México no es desde luego la excepción, aunque con grandes atrasos en el tema.

No debemos soslayar otra guerra: la de los edulcorantes, que nuestro país enfrenta con sus vecinos del Norte, con motivo de la introducción en el mercado de los denominados ***Jarabes de Maíz Ricos en Fructosa "HFCS",*** producto que a la fecha ha desplazado ya grandes volúmenes de sacarosa, obligándonos a su exportación hacia mercados en los cuales no somos competitivos, dadas las consideraciones antes detalladas.

El tácito incumplimiento de los acuerdos suscritos en el marco del ***TLCAN*** de parte de los Estados Unidos, al negarse a recibir los excedentes de azúcar Mexicana sin carga arancelaria alguna, nos ha obligado al envío del dulce con la afectación impositiva correspondiente (aplicación de la Ley Del Embudo); o bien hacia el mercado mundial con precios hasta hace poco sumamente deprimidos.

Estando directamente relacionado el precio de la caña al correspondiente al azúcar comercializada, se ocasionaron serias distorsiones que orillaron precios de la materia prima permanentemente al alza, haciendo prácticamente imposible la promoción de usos alternos para la caña. Para la zafra que corre (2005 / 06), el precio de referencia para el pago de la caña permaneció similar al cubierto en la zafra inmediata anterior, lo cual viene a representar un punto de inflexión en las relaciones cañero-industrial; sin dejar de lado el oneroso mantenimiento de inventario que se arrastra.

Ante el embate de las transformaciones internacionales por las que atraviesa la industria azucarera mundial, pareciera ser que las autoridades en turno empiezan a tomar más en serio la opción del combustible

ecológico, participando técnicos de Petróleos Mexicanos y de la Secretaría de Energía, en diversos Foros con la temática que nos ocupa.

Uno de los mayores desequilibrios económicos radica precisamente en el sector agropecuario; oportunidad magnifica para insertar ***el proyecto etanol***, mediante el análisis serio de los actores involucrados; incluyéndose aquí por supuesto, a otra importante gramínea de origen mesoamericano: ***el maíz***.

POLÍTICA ENERGÉTICA SOBRE HIDROCARBUROS

- Actualmente se producen gasolinas oxigenadas: ***PEMEX Magna*** y ***PEMEX Premium.***
- La venta de la primera es en las zonas metropolitanas del Valle de México, Monterrey y Guadalajara, en tanto que la segunda se distribuye en todo el país
- La oxigenación se hace por medio de componentes como: ***MTBE*** y ***TAME.***
- La especificación del contenido de oxígeno en las gasolinas es de 1 a 2% en peso.

La capacidad instalada para la producción de **MTBE** alcanza 9,500 barriles por día; y para el **TAME** 6,100 bpd., en seis plantas localizadas en diversas regiones del país.

Capacidad de plantas de MTBE y TAME

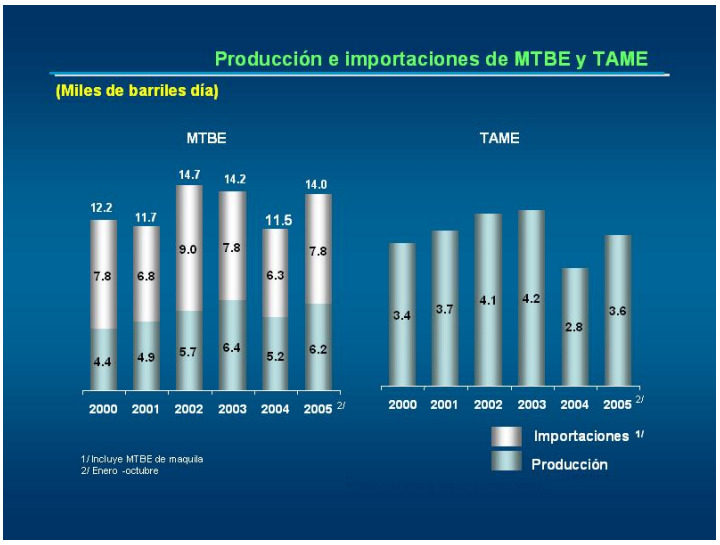
Miles de barriles por día

	MTBE (1)	TAME (2)
Madero	2.5	2.3
Cadereyta	2.9	0.0
Salamanca	1.1	0.0
Tula	2.3	2.3
Minatitlán	0.0	0.0
Salina cruz	0.7	1.5
Total	9.5	6.1

1.- Metil Terbutil Eter
2.- Teramil Metil Eter

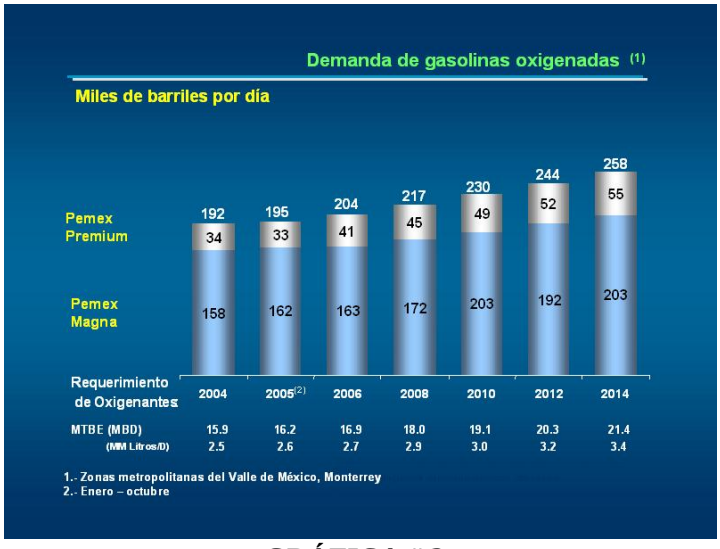
CUADRO # I

Las importaciones de ***MTBE*** ascendieron en los últimos cinco años aproximadamente al 60 % del consumo nacional; no siendo así con el ***TAME***, producido localmente en su totalidad (Bueno Torio, 2005).



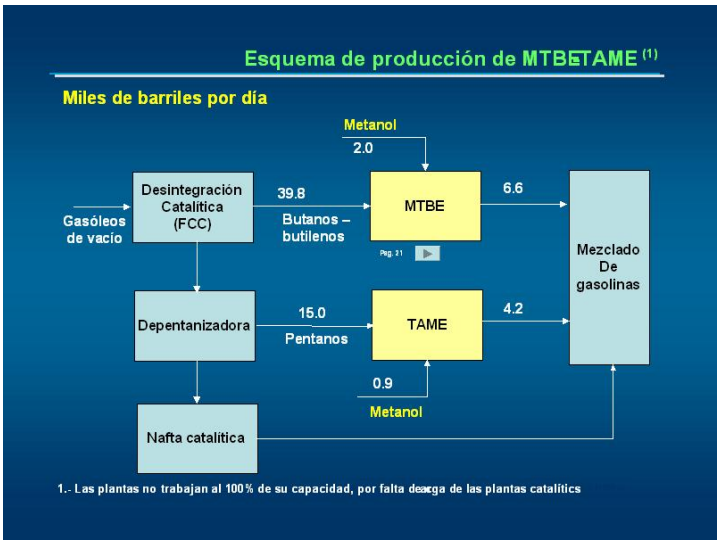
GRÁFICA # 1

La demanda de gasolinas oxigenadas en las principales ciudades ha ido en aumento, presentándose a continuación una gráfica que muestra la tendencia esperada hasta el año 2014.



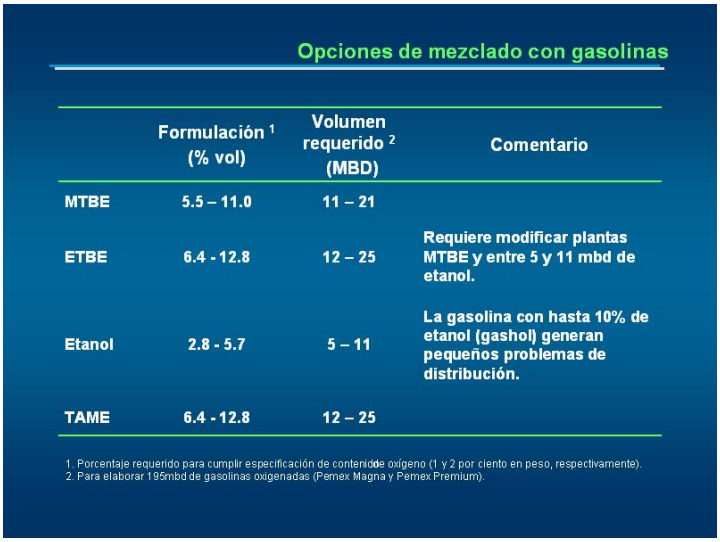
GRÁFICA # 2

La materia empleada por la ruta petroquímica para producir **MTBE** es el ***METANOL***, con capacidad en plantas para producción local.



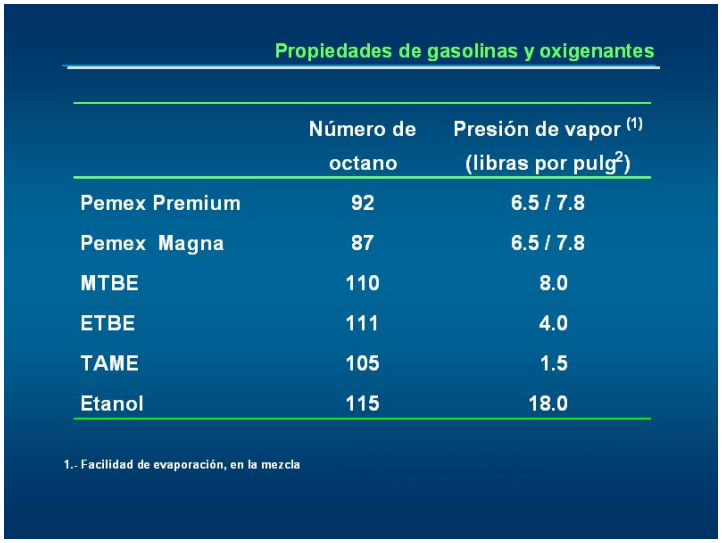
GRÁFICA # 3

Se presentan en el siguiente cuadro, las distintas opciones para la mezcla de oxigenantes en la gasolina (% en volumen):



CUADRO # II

Las características de los combustibles y oxigenantes producidos en el país (***el etanol solo se ha utilizado experimentalmente***), son indicadas como sigue:



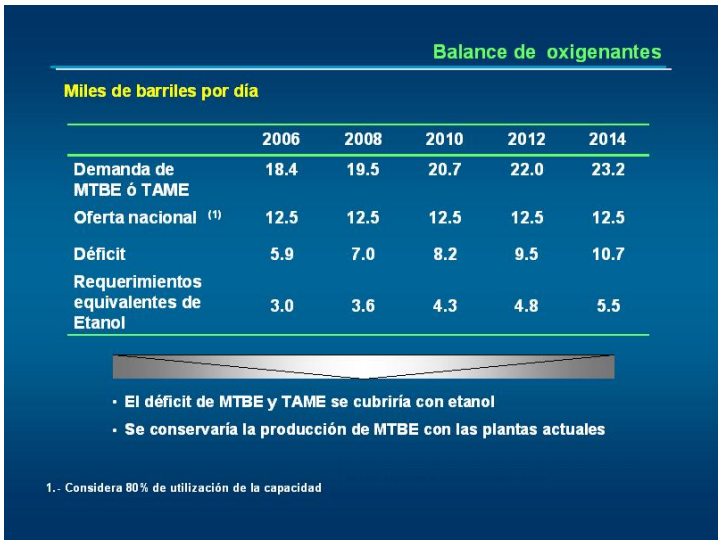
Propiedades de gasolinas y oxigenantes

	Número de octano	Presión de vapor (1) (libras por pulg^2)
Pemex Premium	92	6.5 / 7.8
Pemex Magna	87	6.5 / 7.8
MTBE	110	8.0
ETBE	111	4.0
TAME	105	1.5
Etanol	115	18.0

1.- Facilidad de evaporación, en la mezcla

CUADRO # III

Un análisis de la demanda probable de estos productos hasta el año 2014, manifiesta la fuerte dependencia de las importaciones; es aquí donde el ***etanol*** puede contribuir favorablemente en la ***Matriz Energética Nacional***, salvando los obstáculos del costo de producción actual..



Balance de oxigenantes

Miles de barriles por día

	2006	2008	2010	2012	2014
Demanda de MTBE ó TAME	18.4	19.5	20.7	22.0	23.2
Oferta nacional (1)	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
Déficit	5.9	7.0	8.2	9.5	10.7
Requerimientos equivalentes de Etanol	3.0	3.6	4.3	4.8	5.5

- El déficit de MTBE y TAME se cubriría con etanol
- Se conservaría la producción de MTBE con las plantas actuales

1.- Considera 80% de utilización de la capacidad

CUADRO # IV

PERSPECTIVA DEL ETANOL EN LA AGRO INDUSTRIA DE LA CAÑA DE AZÚCAR EN MÉXICO.

La importancia económica y social que para México tiene la agro industria azucarera, no sólo se refleja en su participación dentro del PIB agropecuario de ***8.2 %***, sino también, por el impacto que históricamente ha tenido en grandes capas de la población , principalmente rural, alejada siempre del progreso citadino.

El elevado precio de la materia prima, basado en la recuperación teórica de azúcar ***U$ 37-40/TM*** de caña, aunado a la carencia de un ***Plan Prospectivo Nacional*** para el agrosector, han sido impedimento para detonar planes energéticos a gran escala, partiendo de la biomasa.

PRODUCCIÓN DE ETANOL A PARTIR DE CAÑA DE AZÚCAR

- Se realiza tradicionalmente utilizando melaza como materia prima
- Se producen de 36 a 40 kg de miel final por cada tonelada métrica de caña

  Se obtienen en promedio 235 litros de alcohol por cada tonelada métrica de melaza
- Se han realizado diversos ensayos para la utilización de mieles ricas en las destilerías
- El rendimiento alcanzado con mieles "B", fue 275 litros por tonelada métrica.

INFORMACIÓN GENERAL CONSIDERADA

Superficie Industrializada	Mha	619.3
Rendimiento (caña/Ha)	TM	74
Caña Bruta	MMTM	45
Melaza Producida	MMTM	1.7
Alcohol Potencial	MMlitros	399.5
Alcohol Producido	MBD	7.03
Mieles “B” Producidas *	MMTM	2.475
Alcohol Potencial	MMlitros	680.6

* materia prima opcional.

En los últimos años, factores tales como: la contaminación provocada por las vinazas, los elevados precios del combustóleo y de la miel final; aunados a la importación masiva de alcoholes del exterior, inhibieron el aumento de la producción, estancándose esta en aproximadamente 500,000 ℓℓ por zafra.

CUADRO # V

Con el auspicio del Grupo de Países Exportadores de Azúcar ***GEPLACEA***$_{(1998)}$, se desarrolló un trabajo de investigación en el Instituto Mexicano del Petróleo ***IMP***, ensayándose con varias mezclas de alcohol anhidro; determinándose las emisiones en motores representativos del parque vehicular que corre en el Valle Metropolitano de la Ciudad de México " > 2000 msnm ". La experimentación arrojó que los mejores resultados (comparativamente con el **MTBE** AL 5%), corresponden a la mezcla con 6% de etanol anhidro.

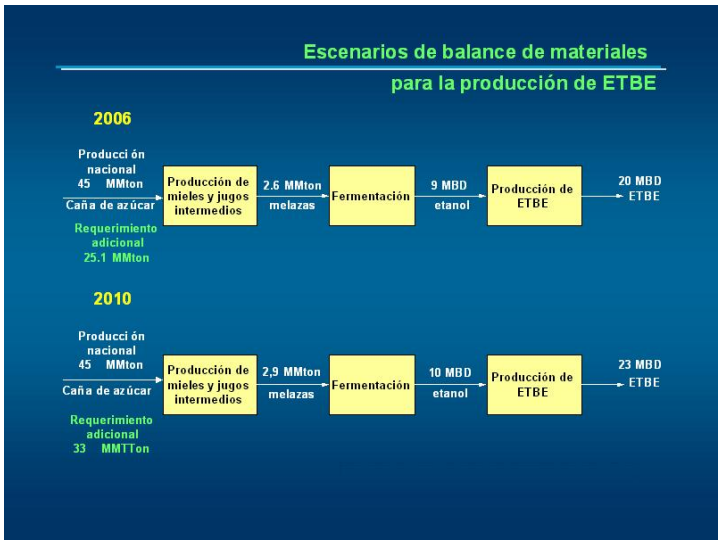
EMPLEO DE ETANOL C_2H_5OH EN MEXICO

(PRUEBAS COMO ALCOHOL-CARBURANTE)

DETERMINACIÓN	5% MTBE	3%ETANOL	6% ETANOL	10%ETANOL(*	ETANOL
PESO ESP. 20/4 ° C	0.7444	0.7436	0.7475	0.7488	0.7885
PVR, lb/pulg 2	7.27	7.58	7.69	8.03	1.92
RON	91.2	91.5	90.8	92.3	
MON	83.8	84	83.6	84.2	
(RON+MON)/2	87.5	87.8	87.2	88.3	
D-86					
AL 10% °C	64.8	62.7	58.1	57.1	79.3
AL 50 % °C	108.5	110	108.7	105.3	79.3
AL 90 % ° C	172	171.1	168.5	169.3	79.3
TFE	212.2	213.3	210	209.7	79.4
AZUFRE, ppm	690	640	640	580	
AROMATICOS % vol	25	25	24.8	27.1	
OLEFINAS %vol.	11.2	11.8	10.9	11.7	
BENCENO % vol.	1.1	1.2	1.1	1.1	
OXIGENO % vol.	1	1	2	3.7	
PODER CALORIFICO, Btu/lb	18498	18319	18140	17901	12536

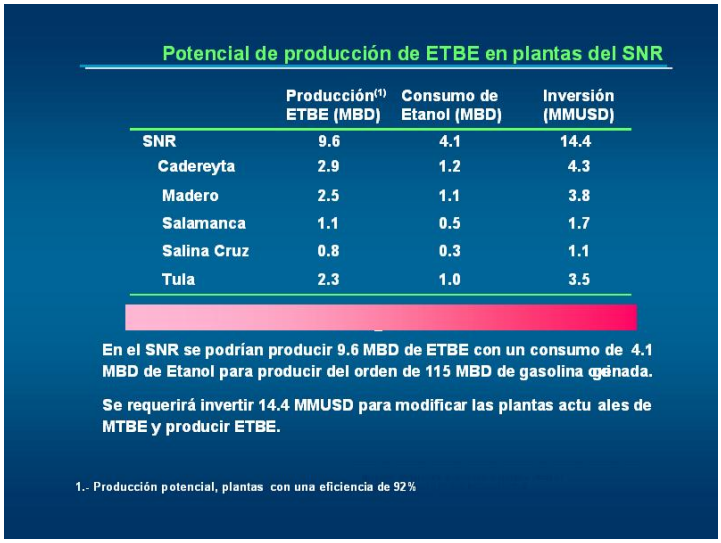
CUADRO # VI

A continuación se plantean los escenarios con los balances para el empleo del ***etanol*** como aditivo para las gasolinas **ETBE (2006 – 2010).**



GRÁFICA # 4

El monto de inversión requerido para modificar las plantas que actualmente producen **MTBE**, de acuerdo a un estudio preliminar de PEMEX REFINACIÓN, asciende a poco más de 14 MMUSD.



CUADRO # VII

Ante el problema provocado por el manejo de un inventario de azúcar excedente, hemos propuesto la conversión de las denominadas **mieles ricas "B",** en etanol; para las condiciones de nuestro país, se estima que dejarían de producirse hasta 450,000 tm de azúcar, generándose una oferta potencial de casi 7´000´000 lts. con ello, automáticamente se regularía la oferta interna (realineando el precio del dulce en el mercado interno), reduciéndose significativamente la exportación (con bajo ingreso). El destino opcional complementario de estas mieles sería: industrias de fermentación, aminoácidos, alimentos balanceados y aún la exportación, en tanto se cuente con la capacidad suficiente en destilerías.

Costo de Producción de Etanol.

materia prima U$/TM	U$/l.alcohol
30	0.10909091
35	0.12727273
40	0.14545455
45	0.16363636
50	0.18181818

combustóleo :	U$/l	U$/l.alcohol
lts.	0.155	
0.3		0.0465
0.5		0.0775
0.75		0.11625
1		0.155

mano de obra:	U$/l.alcohol
	0.025

productos químicos:	U$/l.alcohol
	0.01875

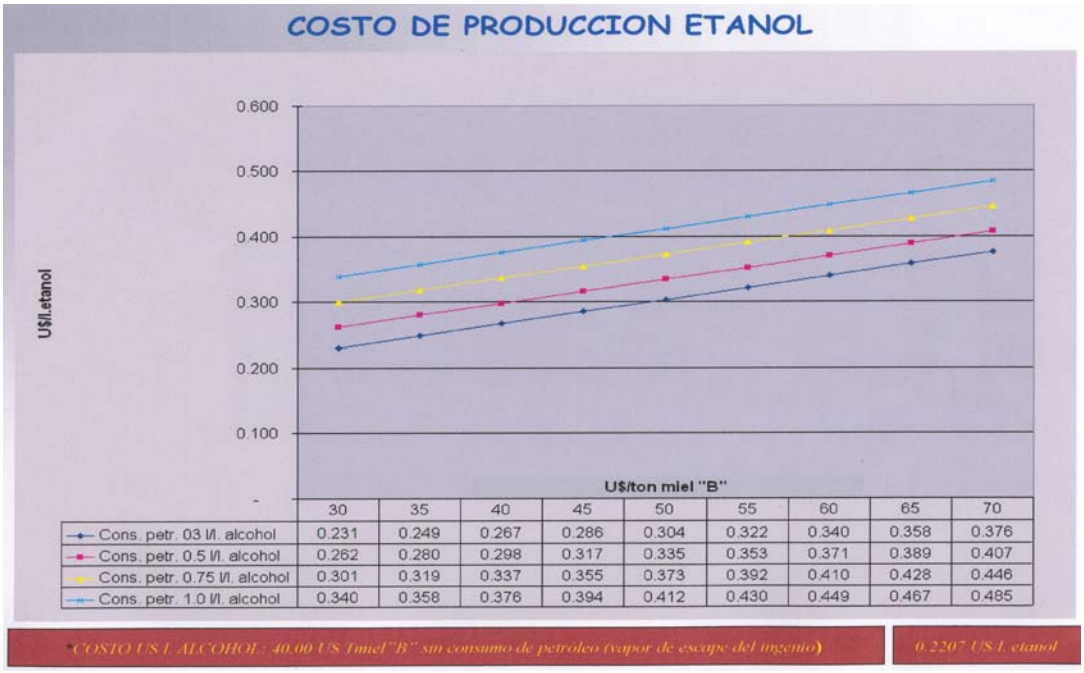
Agua y e. eléctrica:	U$/l.alcohol
	0.005

Desalojo vinazas:	U$/l.alcohol
	0.01

Depreciación: *	U$/l.alcohol
	0.01666667

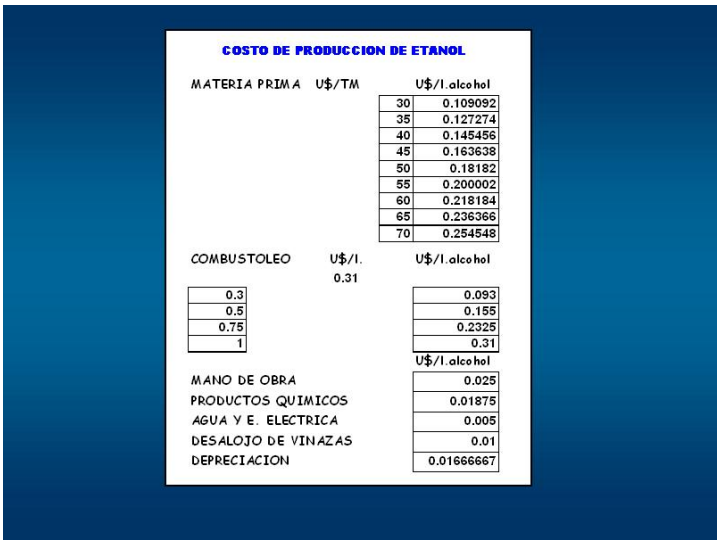
COSTO ANUAL: U$/l.alcohol

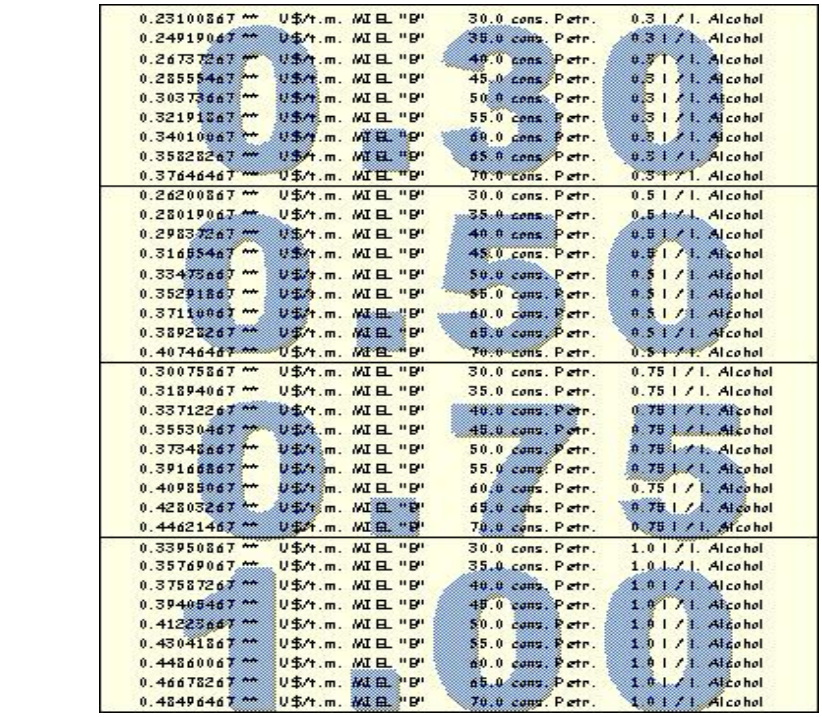
0.231007576	** U$/t.miel "B" 30.00;consumo petróleo 0.3l/l.alcohol.
0.249189394	** U$/t.miel "B" 35.00;consumo petróleo 0.3l/l.alcohol.
0.267371212	** U$/t.miel "B" 40.00;consumo petróleo 0.3l/l.alcohol.
0.28555303	** U$/t.miel "B" 45.00;consumo petróleo 0.3l/l.alcohol.
0.303734848	** U$/t.miel "B" 50.00;consumo petróleo 0.3l/l.alcohol.
0.321916667	** U$/t.miel "B" 55.00;consumo petróleo 0.3l/l.alcohol.
0.340098485	** U$/t.miel "B" 60.00;consumo petróleo 0.3l/l.alcohol.
0.358280303	** U$/t.miel "B" 65.00;consumo petróleo 0.3l/l.alcohol.
0.376462121	** U$/t.miel "B" 70.00;consumo petróleo 0.3l/l.alcohol.

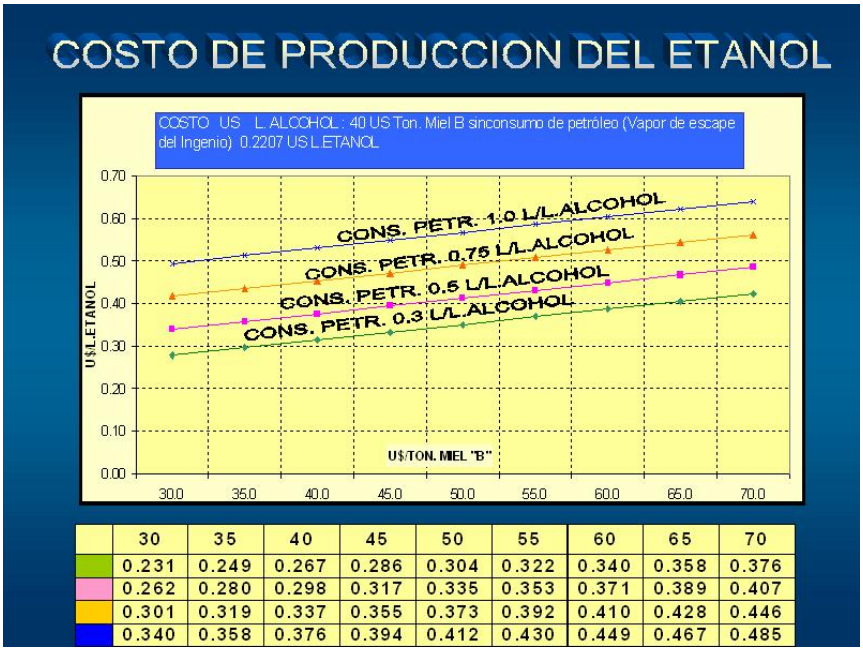


GRÁFICA # 5

El incremento desmedido de los precios del petróleo en los últimos meses, ha golpeado también severamente a nuestro país, no obstante ser uno de los principales productores del hidrocarburo; su impacto en el costo de producción de alcohol etílico, se presenta en los cuadros y gráfica que siguen:







	30	35	40	45	50	55	60	65	70
	0.231	0.249	0.267	0.286	0.304	0.322	0.340	0.358	0.376
	0.262	0.280	0.298	0.317	0.335	0.353	0.371	0.389	0.407
	0.301	0.319	0.337	0.355	0.373	0.392	0.410	0.428	0.446
	0.340	0.358	0.376	0.394	0.412	0.430	0.449	0.467	0.485

GRÁFICA # 6

CONCLUSIONES.

La aguda problemática por la que atraviesa la explotación de la caña de azúcar en México, agravada por el incumplimiento del **TLCAN** por parte de los vecinos del norte, además de los desmedidos aumentos del petróleo, no obstante ser uno de los principales exportadores del hidrocarburo, obligan a replantear objetivos para la competitividad.

El desarrollo industrial del país se ha orientado principalmente hacia la industria petroquímica, quedando rezagados otros sectores, como el agropecuario que nos ocupa. Ante el embate de las corrientes globalizadoras, se impone la modernización del agrosector, lo cual tiene necesariamente que ir de la mano de una transformación política estructural, que involucre la diversificación como tema toral.

Et trinomio ***azúcar-etanol-energía eléctrica***, sería sin duda la bujía para el logro de lo anterior, lográndose autosuficiencia con base en el aprovechamiento del bagazo como combustible renovable para este fin.

Las difíciles condiciones medioambientales del los principales centros urbanos, han dirigido las investigaciones principalmente hacia la mejora de los combustibles (gasolina y diesel), estando ausente del escenario el ***etanol***, por el elevado costo de producción.

Mientras nuestro principal socio comercial EUA, otorga grandes subsidios a las actividades agrícolas (maíz), nuestro gobierno da la espalda al campo, pretendiendo borrar el término del vocabulario económico nacional, incrementando la extracción irracional del hidrocarburo, para justificar la desnacionalización de dicha industria.

Técnicamente, es completamente factible la producción del ***etanol*** suficiente, ya sea para mezcla directa con la gasolina base; o bien, como aditivo **ETBE;** resta ahora demostrar la factibilidad económica de los proyectos, involucrándose la cogeneración como pilar de soporte para aumentar los ingresos obtenidos del proceso principal (explotación de los coproductos: bagazo y mieles).

Resulta imperativo que los gobiernos federal y estatales, coadyuven para expeditar instrumentos jurídicos y apoyos económicos para este fin.

REFERENCIAS

Bueno Torio, Juan (2005) “ PEMEX y el Etanol” Ponencia presentada en el foro “Etanol, Caña de Azúcar y Energía” Jalapa Ver.

Enríuez Poy, Manuel (1999) “¿Representa el Etanol una alternativa viable para la agroindustria de la caña de azúcar?” Geplacea, México pp28-33

Geplacea (1998) “Trabajo de Investigación desarrollado en el Instituto Mexicano de Petróleo” México D:F

PANEL SOBRE POLÍTICAS NACIONALES PARA LA UTILIZACIÓN DEL ALCOHOL COMBUSTIBLE (CONTINUACIÓN):VENEZUELA.

Víctor Carrizales

(TRABAJO ENTREGADO TARDIAMENTE, NO DISPONIBLE EN LAS MEMORIAS)

ETANOL Y MEDIO AMBIENTE.

Alexandre Betinardi Strapasson (Brasil)

(TRABAJO ENTREGADO TARDIAMENTE, NO DISPONIBLE EN LAS MEMORIAS)

LEVADURA TORULA, UNA ALTERNATIVA AL TRATAMIENTO DE LAS VINAZAS DE DESTILERÍA.

Gustavo Saura Laria. Dpto. Bioingeniería. ICIDCA. Cuba
gustavo.saura@icidca.edu.cu

Resumen
Las vinazas de destilerías pueden ser usadas en la producción de levadura forrajera en mezclas con mieles finales de caña u otros productos que puedan garantizar los requerimientos nutricionales de la *Candida utilis*. Los niveles de mezcla van desde 85:15 hasta 80:20, obteniéndose velocidades especificas de crecimiento del orden de 0.19 a 0.28 h-1.Esta tecnología no solo representa un adecuado sistema de tratamiento medioambiental de las vinazas, sino que ofrece una viabilidad económica importante al producir una levadura con un alto valor nutricional.

ABSTRACT

Distillery slops can be used for yeast propagation in mixtures with sugar cane molasses as source of carbon and energy. An ample range mixtures are possible to use, however, ratios slops:molasses (85:15 and 80:20) allow a more stable propagation stage able to ameliorate sharp changes in slops composition. Specific growth rates ranged from 0.19 to 0.284h-1, significantly lower than that obtained for molasses medium in our labs. Biomass-substrate yields on carbon source basis turned out to be lower as well but no significant differences were found in product composition and quality respect to molasses based yeast. This fact makes such a technology not only effective as alternative to reduce pollution problems from distillery slops but at the same time an economic option for single cell protein production.

1. Introducción

A lo largo de los siglos XIX y XX, la actividad humana ha transformado la composición química del agua y del aire en la Tierra, ha modificado la faz del propio planeta y ha alterado la vida misma. ¿Por qué este periodo de tiempo, más que ningún otro, ha generado cambios tan generalizados en el entorno? Las razones son múltiples y complejas. Pero sin lugar a dudas, uno de los factores más notables es la utilización de los combustibles fósiles, que ha suministrado mucha más energía a una población mucho mayor que en cualquier época anterior.

Hacia 1990, la humanidad ya empleaba una cantidad de energía 80 veces superior a la que utilizaba en 1800. La mayor parte de dicha energía procedía de los combustibles fósiles. La disponibilidad y capacidad de uso de esta nueva fuente de energía permitió a la humanidad aumentar los volúmenes de producción y de consumo. De forma indirecta, esta fuente de energía indujo un rápido crecimiento de la población por la utilización de tecnologías agrícolas mucho más eficientes. Hacia finales de la década de 1990, la población del planeta era aproximadamente seis veces la de 1800.

Durante cientos de miles de años, los seres humanos y sus predecesores en la cadena evolutiva han ido modificando, tanto deliberada como accidentalmente, su entorno de vida. Pero sólo en épocas

recientes, con la utilización de los combustibles fósiles, la humanidad ha provocado cambios profundos en la atmósfera, el agua, el suelo, la vegetación y los animales. Durante la década de 1970, el mundo empezó a ser consciente de la vulnerabilidad de los recursos energéticos. A largo plazo es posible que las prácticas de conservación de energía proporcionen el tiempo suficiente para explorar nuevas posibilidades tecnológicas. Mientras tanto el mundo seguirá siendo vulnerable a trastornos en el suministro de petróleo, que después de la II Guerra Mundial se convirtió en la principal fuente de energía.

Adicionalmente a ello, la verificación de los problemas medioambientales generados los oxigenantes empleados en la formulación de las gasolinas, como el MTBE, ETBE, etc, hizo que algunos países comenzaran una política de sustitución de los mismos por alcohol, dando lugar a regulaciones no solo en proporciones que oscilan desde el 5 hasta el 20 % de inclusión de alcohol en mezclas con gasolina, en algunos casos de manera obligatoria, como, Colombia, el estado de California en EU, etc. En paralelo, dispara la producción de alcohol carburante, cuyo pionero fue Brasil desde principios de la década del 70, El principal inconveniente del etanol como combustible, es el gran volumen y la agresividad ambiental de sus residuales, las vinazas, que conforman uno de los residuos industriales de mayor agresividad ambiental. Sin embargo, un análisis detallado de su composición muestra que, suplementadas adecuadamente, pueden aún ser útiles para la producción de biomasa de levadura. Aproximadamente, se producen 16 m^3 de vinazas por m^3 de etanol obtenido por destilación, con una carga orgánica equivalente a 60 Kg. /m^3 de materia orgánica químicamente degradable, y ha sido demostrado previamente, que en un cultivo discontinuo la levadura *Candida utilis* es capaz de crecer a partir de mezclas de vinazas-miel de caña en diferentes proporciones (Martinez *et al* 2004).

La reducción de la carga orgánica y la producción simultánea de un producto de alto valor es la gran ventaja de este proceso (Saura *et al* 2003).

Las levaduras, por su parte, han sido las grandes protagonistas de estas conversiones si se tiene en cuenta que solo algunas especies de estas familias de microorganismos están liberadas para el consumo humano, y dentro de ellas, la especie *Candida utilis* es particularmente atractiva si se tiene en cuenta su alto contenido de proteínas, excelente perfil aminoacídico y la versatilidad de su crecimiento en diferentes substratos (Otero *et al* 1983).

Así, la producción de levadura a partir de los residuales de la destilación alcohólica no solo conforma un método eficiente de tratamiento de residuales sino que al mismo tiempo genera un producto de alto valor intrínseco para la alimentación animal.

2. Levadura forrajera partir de vinazas de destilería

La **levadura forrajera a partir de vinazas** es un producto obtenido a partir de mezclas de vinazas residuales de destilería, como componente mayoritario del medio (80%) y mieles finales de caña (20%) u otro producto que garantice el balance de nutrientes en el medio de propagación. La levadura tiene un contenido de proteína bruta del orden de 45% es al mismo tiempo una fuente de aminoácidos esenciales y complejo de vitaminas.

La **levadura** es un producto indispensable en la industria moderna con aplicaciones alimenticias, farmacéuticas y químicas En dependencia de su destino final, la levadura puede ser producida a partir de una gran variedad de sustratos que contengan, azúcares, almidones u otros compuestos asimilables por la levadura como alcoholes etc

- ***Tecnología de producción***

La **tecnología** de la utilización de las vinazas para la producción de levaduras, fue desarrollada en el **ICIDCA** en la década de los 70 y ha sido implementada industrialmente en **tres plantas productoras de 5000 t/año** actualmente en operación en la República de Cuba y cuyo destino principal es constituir el núcleo proteico de una ración para la alimentación animal, básicamente cerdos. En la tabla I se muestra una caracterización de las vinazas de destilerías cubanas que operan a partir de mieles finales.

Este proceso permite además de la producción de levadura, una reducción de la carga contaminante de las vinazas desde **70-80 kg/m^3** hasta **10-15 kg/m^3** y simultáneamente obtener a partir de **60 m^3** de vinazas, **1.0 t** de levadura para raciones, los efluentes finales pueden emplearse para la producción de biogás u otros fines conocidos, como tratamiento final de los residuales. En la tabla I presenta la caracterización de vinazas de destilerías cubanas, donde se emplea en la producción de alcohol las mieles finales de caña.

TABLA I. CARACTERISTICAS DE LAS VINAZAS DE DESTILERIAS DE ALCOHOL, A PARTIR DE MIELES FINALES DE CAÑA

	Promedio	Desv. Estan	Xmáx	Xmín	n
DQOt g/L	71,20	29,27	168,4	26,4	49
DQOc g/L	49,94	7,68	63,3	38,4	14
pH	4,47	0,43	6,4	4	46
ST g/L	52,67	4,15	60,46	45,47	14
STF g/L	12,61	0,90	13,7	11,12	6
STV g/L	38,67	4,29	44,25	33,05	6
SST g/L	5,14	5,12	18,03	1,42	14
SSF g/L	3,39	2,91	8,89	0,91	6
SSV g/L	7,59	6,14	17,26	1,47	6
SDT g/L	41,97	8,11	52,54	30,7	6
SDF g/L	9,23	2,67	12,19	4,18	6
SDV g/L	31,08	8,24	40,38	19,1	6
CE mS/cm	8,36	2,86	13,41	6,6	5
Sulfatos g/L	15,81	29,53	76	2,893	6
Nitrógeno g/L	0,21	0,10	0,322	0,02	6
Fósforo g/L	0.21	0.10	0.41	0.15	6
Calcio g/L	0,55	0,34	1,2	0,26	6
STV/ST	0,75	0,02	0,77	0,73	6
SSV/SST	0,82	0,64	2,07	0,28	6

Dependiendo de los objetivos que se consideren más importantes, la tecnología permite minimizar el DQO de la vinaza hasta 85% de remoción o maximizar la producción de proteína (levadura) hasta valores de 3kg/m^3-hr.

Las destilerías asociadas actualmente a plantas de levadura sus capacidades son:

- **Antonio Guitarras** (Las Tunas) 850hl/d (en el programa de modernización su capacidad será 1000 hl/d).
- **Antonio Sánchez** (Cienfuegos) 1000hl/d.
- **Arquímedes Colina** (Granma). Capacidad 500hl/d. (vista de la instalación en el anexo)

La composición de la levadura forrajera de vinazas no tiene grandes diferencias de la obtenida de otros sustratos, la tabla II, muestra su comparación con la levadura tradicional de mieles finales y la harina de soja la fuente proteica más utilizada con esos propósitos actualmente. En la tabla III del anexo se presentan los índices de consumo generales para este tipo de producción.

TABLA II. CARACTERISTICAS DE LAS LEVADURAS Y SU COMPARACIÓN CON LA HARINA DE SOJA

Parámetro	**Levadura de vinazas**	**Levadura de mieles**	**Harina de soja**
Proteína bruta	45.0	47.0	44.0
Extracto etéreo	1.2	1.5	2.3
Fibra bruta	0.63	0.57	6.3
Aminoácidos	**Levadura de vinazas**	**Levadura de mieles**	**Harina de soja**
Arginina	2.04	1.98	3.45
Histidina	1.71	1.89	1.41
Isoleucina	1.95	2.00	1.98
Leucina	3.90	4.06	3.29
Lisina	4.07	4.05	2.90
Metionina + cistina	1.08	0.99	1.15
Fenilalanina + tirosina	3.24	3.89	3.63
Treonina	2.19	2.13	1.71
Triptófano	1.07	1.12	0.90
Valina	2.29	2.17	2.15

TABLA III. ÍNDICES DE CONSUMO PRINCIPALES POR TONELADA DE LEVADURA SECA

INDICES DE CONSUMO

Indice	um/ t
Electricidad	1250 – 1300 kw/h
Fuel oil	170 – 185 g
agua	115 m^3
antiespumante	10 kg
Miel final	1,0 t
Vinazas+miel final	60 m^3 +1,5 t
Sales nutrientes	
Fosfato de amonio	115-125 kg
Sulfato de amonio	330 – 360 kg
urea	20 – 40 kg
Ácido sulfúrico	200 –230 kg
Soluciones de limpieza	
Hidróxido de sodio	6 – 10 kg
Hipoclorito de sodio	0,5 l
Ácido nítrico	0,5 l

El esquema tecnológico en diagrama de bloques simplificado se recoge en el anexo, las áreas tecnológicas de la instalación, el equipamiento fundamental es:

- **Preparación de materias primas** (tanques de almacenamiento, sistemas de trasiego)
- **Fermentación** (fermentadores, sopladores, tanques)
- **Área de recuperación de producto** (separadoras, evaporadores, tanques, secadores)
- **Otras facilidades auxiliares** (agua, electricidad vapor)

- ***Economía del proceso tecnológico***

El **costo de producción** de la levadura a partir de vinazas, comparados con la producción empleando solamente mieles finales, se reduce significativamente al utilizar un 80% de un efluente cuyo valor es mínimo y los gastos que son necesarios para eliminarlos son altos.

En los países en que las regulaciones ambientales bonifican los esquemas de producción limpia, los costos se reducen aún más.

Una valoración medio-ambiental revela que por medio de este proceso dejan de emitirse a la atmósfera alrededor 80 kg de CO_2/m^3 de vinazas, por la degradación de la materia orgánica contenida en el residual alcoholero, con la consecuente reducción del efecto contaminante y la bonificación correspondiente.

En la producción de levadura tradicional de mieles finales, entre el 40% y el 50% de los costos de producción lo constituyen las materias primas y dentro de ellas la fuente de carbono y energía.

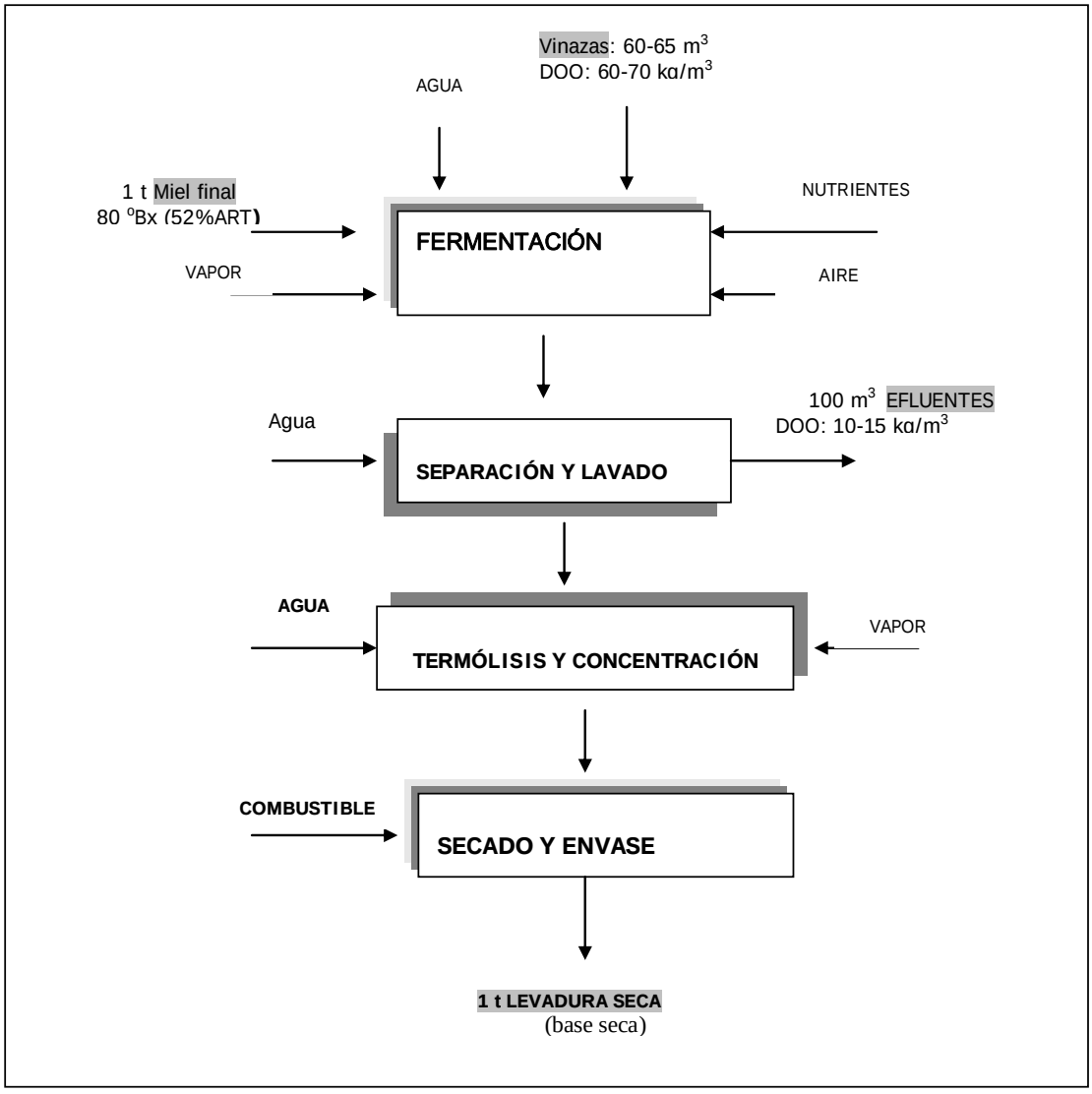
La combinación de estos factores muestra que se pueden alcanzar costos de producción competitivos, que estarán en dependencia de los costos de las empresas en particular y de los precios de los insumos y energía que se tengan.

En las condiciones cubanas se han alcanzado disminución del 50% de los costos de producción y simultáneamente una disminución significativa de la carga contaminante de los efluente en un 60 %.En la tabla IV se presentan los índices de consumos generales de esta producción.

TABLA IV. CARACTERIZACIÓN DE LOS EFLUENTES DE PLANTA DE LEVADURA TORULA UTILIZANDO COMO FUENTE DE CARBONO MAYORITARIA LAS VINAZAS DE DESTILERÍA.

	Media	Desv. Standard	Máx.	Min.
DQO (mg/l)	**19 670.33**	**13 724.64**	**18 081.00**	**3 996.00**
pH	**4.00**	**0.29**	**4.30**	**3.50**
N (mg/l)	**105.00**	**1.25**	**107.00**	**103.00**
Ca (mg/l)	**500.00**	**25.32**	**530.00**	**465.00**
Mg (mg/l)	**100.00**	**11.34**	**115.00**	**85.00**
Sólidos totales	**9 224.00**	**1 015.23**	**10 200.00**	**8 100.00**
Sólidos totales fijos	**2 416.00**	**715.67**	**3 000.00**	**1 500.00**
Sólidos totales volátiles	**6 808.00**	**823.45**	**8 000.00**	**5 900.00**

ESQUEMA GENERAL DE LA PRODUCCIÓN DE LEVADURA FORRAJERA



- ***Inversiones estimadas***

La Tecnología de Producción simultánea de levaduras y remoción de contaminante, es de una complejidad media y demanda de equipamiento e instalaciones que deben cumplir ciertos requerimientos y niveles de automatización**.**

El valor del equipamiento estará en función de la capacidad a instalar, los servicios existentes de que se puedan disponer, del suministro y del equipamiento que sea nuevo o de segunda mano.

Considerando estos factores se puede estimar lo siguiente:

DESTILERÍA DE ALCOHOL	PLANTA DE LEVADURA FORRAJERA
• Capacidad (hl/d): 1000 **(base 100^{o}Gl)**	Capacidad (t/d): 30 **(base 92% m.s.)**
• Vinazas generadas (m^3/d): 14000	Efluentes generados (m^3/d):3000
• DQO (kg/m^3): 60-70	DQO (kg/m^3): 10-15
VALOR DEL EQUIPAMIENTO TECNOLÓGICO: 4.0-10.0 MM US. Dollar	

3. Consideraciones generales

La producción de alcohol constituye, en general, un objetivo obligado en cualquier esquema de diversificación de la caña de azúcar, por diferentes motivos, entre los que se puede mencionar: conocimiento y tradición asociados, tendencias mundiales favorables, mercado nacional, producción de ron y aguardiente, y aumento de consumo vía alcohol carburante en los últimos años.

No obstante, la producción de alcohol, implica la producción de vinazas a un nivel de 15 l/l de alcohol con una alta carga orgánica, inaceptables para un esquema que respete medio ambiente, por lo que la búsqueda de sistemas de tratamiento de este residual, mas eficientes y con viabilidad económica, cada día ocupan un papel más importante, en las estrategias productivas propuestas, dado el crecimiento acelerado de esta producción, fundamentalmente con fines energéticos (carburante), por lo que esquemas como la producción de: levaduras, producción de energía vía biogás, producción de compost, enmienda orgánica de suelo o energía vía concentración y combustión, constituyen el centro de la atención de los productores de alcohol

Luego los esquemas mas evidente tienen las siguientes características: tiempo de molida extendido con operación estable, producción de alcohol y eventualmente bebidas, uso de los mostos en producción de levadura forrajera biogás, producciones de carne (res y/o cerdo) a partir de mieles, bagazo y levaduras y esquemas autoenergéticos con potenciales venta de sobrantes eléctricos.

El análisis presentado en este trabajo, pretende no solo llamar ala reflexión de lo que significan la producción de levadura forrajera, como alternativa de tratamiento de residuales y a la vez fuente de proteína de alto valor nutricional, sino lo que significa enfrentar este tipo de producciones de forma integrada, garantizando esquemas productivos con niveles de autosuficiencia energía y costos de producción altamente competitivos, que pudieran dar un vuelco económico favorable al sistema productivo en su conjunto.

4. Referencias

- ALMAZÁN, O. (1968) Utilización de los mostos residuales para la producción de levadura de forraje (torula) *sobre los deriv.* 2 (2):17
- SILLINGER, V.; ALMAZÁN, O. (1970) Producción de biomasa a partir de las mezclas mostos-miel. *Memorias de la 39 Conferencia de la ATAC*, pp. 422
- SAURA, G.; MARTÍNEZ, J.A. (1992) Modification in a distillery to produce yeast extract and animal feeding from marginal yeast (in spanish) *Advances in Modern Biotechnology* 1: 16
- SAURA, G.; OTERO, M. A.; MARTINEZ, J.A. (2001) Paquete tecnológico de levadura de vinazas. ICIDCA.
- SAURA, G; VALDÉS ,I; MARTÍNEZ, JA; FUNDORA, N; REYES, E; PASCUAL, A; OTERO, MA (2002) Tecnología de producción de levadura utilizando las vinazas de destilería como fuente mayoritaria de carbono y energía *Sobre los deriv* 36:18
- SAURA, G; OTERO, MA; VALDÉS,I; PEÑA. MA; MARTÍNEZ, JA; PASCUAL, A; (2002) Análisis operacional del complejo destilería-planta de levadura en el CAI Antonio Guiteras. Parte I *Sobre los deriv* 36 (1):28
- OTERO, MA; SAURA, G; VALDÉS, I; PEÑA. MA; MARTÍNEZ, JA; PASCUAL, A; (2002) Análisis operacional del complejo destilería-planta de levadura en el CAI Antonio Guiteras. Parte II *Sobre los deriv* 36 (2):24
- SAURA, G; OTERO, MA; MARTÍNEZ, JA; FUNDORA, N; REYES, E; VASALLO, MC; ALMAZÁN, OA (2003) Propagation of yeast biomass from distillery wastes. Process and product evaluation *Int Sugar J* 105 (1095) 38 .
- MARTÍNEZ, JA; VASALLO, MC; REYES, E; FUNDORA, N; OTERO, MA; SAURA, G; PEÑA, MA (2003) Kinetic behavior of *C. utilis* NRRL Y-660 grown on distillery slops-molasses *Int Sugar J* (in press)

TRATAMIENTO DE LAS VINAZAS CON PRODUCCIÓN DE BIOGAS.

Adrianus van Haandel (Holanda)

(TRABAJO ENTREGADO TARDIAMENTE, NO DISPONIBLE EN LAS MEMORIAS)

RAUDI – Presentación

Historia

Raudi ha intertido en investigación y desarrollo de tecnologías amigables con el medio ambiente para el aprovechamiento de subproductos de la industria de la caña, en dos campos principales:

- *Aprovechamiento de CO_2:* desde 1993 se ha enfocado en la producción de sales inorgánicas usando CO_2 renovable, desarrollando patentes propias. En 2003 inaugura su primera planta en Paraná (Brasil), produciendo bicarbonato de sodio por esta vía.
- *Biomasa:* desde 1990 desarrolla patentes de hidrolización y biodigestión de biomasa. En 1997 crea un JV con el IPT, desarrollando un conjunto de patentes para la gasificación de biomasa, partiendo de bagazo de caña de azúcar, con el objetivo de obtener gas de síntesis.

Visión de Raudi

En el proceso convencional de producción de alcohol a partir de la caña de azúcar, un 75% de la energía y más del 90% de la masa contenida en la caña es desperdiciada en forma de bagazo y de CO_2. Parte del bagazo se usa en la planta de cogeneración de energía eléctrica, mientras que el resto se acumula como desperdicio.

En la visión de Raudi para un ingenio productor de alcohol a partir de caña de azúcar, el bagazo de caña y el CO_2 son aprovechados integralmente, obteniendo varios subproductos, además de energía eléctrica. Este hecho presenta numerosas ventajas, tales como la gran cantidad disponible, la homogeneidad, la alta concentración geográfica, los bajos costos y, fundamentalmente, el hecho de tratarse de fuentes renovables, generando créditos de carbono.

Las patentes desarrolladas por Raudi permiten cambiar radicalmente el concepto de un ingenio de caña de azúcar, generando nuevas fuentes de valor:

	Materias primas	Productos Intermedios	Productos Finales
Práctica actual	• Caña de azúcar		• Azúcar o Etanol • Bagazo (excedente) • Electricidad estacional
Ruta Raudi	• Caña de azúcar • Hojas	• CO2 • Electricidad • Vapor • Pellets/ Biomasa • Agua industrial	• Azúcar o Etanol • Biocombustibles (Sintéticos) • Productos Quimicos • Sales • Gases industriales • Paneles particulados (MDF, HDF, OSB, aglomerados)

Disponibilidad de biomasa seca y CO_2: la fuente más importante de biomasa en Brasil es la industria de la caña de azúcar, presentando un potencial de 180 millones de toneladas por año de biomasa seca para el año 2010. Para esa fecha habrá más de 100 ingenios que

consumirán más de 2 millones de toneladas de caña por año, siendo este grupo el objetivo del proyecto. La gran concentración se encuentra en los estados de San Pablo y de Paraná. En un radio de 100km de la planta de Raudi de Maringá (Paraná) se alcanzará un volumen de 60 millones de toneladas de caña en el 2010, generando 18 millones de toneladas de bagazo seco, con 12 ingenios produciendo más de 300.000 ton/año.

Aplicaciones industriales de los desarrollos de Raudi

1) Planta de sales inorgánicas

En la producción convencional de bicarbonatos, se obtiene CO_2, su materia prima principal, por medio de un proceso termoquímico que usa combustibles fósiles, que también proveen vapor y energía eléctrica. En el proceso patentado por Raudi, usa el reemplaza este CO_2 por el generado en la producción de alcohol. Por otro lado, el bagazo es la fuente de energía para la fabricación de vapor y electricidad. Todas las emisiones de CO_2 son eliminadas.

Raudi inauguró una planta en Maringá, produciendo bicarbonato de sodio y amonio a partir de CO_2, energía y vapor renovables, en el esquema de CDM (mecanismo de desarrollo limpio)

2) Gasificación

Raudi, en JV con el IPT, desarrolló un gasificador para producir gas de síntesis biológico, en reemplazo de las fuentes más usadas en la actualidad, como gas natural o carbón, con las condiciones requeridas para los procesos actualmente disponibles de gas-to-liquids y Fischer-Tropsch. El gas de síntesis permite producir numerosas familias de productos, tales como amoníaco, metanol, gases industriales (CO_2 y H_2), DME y combustibles por el proceso de Fischer-Tropsch.

Con el proceso Raudi es posible construir en las inmediaciones de un ingenio azucarero una planta productos químicos o de combustibles, usando el bagazo como materia prima para la obtención de gas de síntesis. La planta también recibe energía y vapor renovables, obtenidos a partir de bagazo, por lo que todas las emisiones de CO_2 son eliminadas.

De esta manera, se reducen las pérdidas de la masa y la energía contenidas en la caña de azúcar: por ejemplo, en la producción de metanol por esta vía sólo se perderá el 10% de la energía contenida en la caña, comparado con el 75% del proceso actual.

Cuba

Todo esto puede tornar Cuba autosuficiente en diversos productos y combustibles renovables y tornar su industria de la caña la más moderna del mundo.
Con eso un desarrollo de diversas industrias es posible, con creación de renda y empleos.

PRODUCCIÓN DE BEBIDAS.

José Navarro Campa (CUBA)

(TRABAJO ENTREGADO TARDIAMENTE, NO DISPONIBLE EN LAS MEMORIAS)

QUALITY OF ALCOHOLIC BEVERAGES: TOWARDS CHEMICAL FINGERPRINT OF CACHAÇA AND RUM

Roni V. Reche, Olivia M. Sampaio, Benedito S. Lima-Neto, Daniel R. Cardoso, Douglas W. Franco*

Chemistry Institute of São Carlos, University of São Paulo, Av. Trabalhador São Carlense 400, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos-SP, Brazil, FAX + 55 16 33 73 99 76, *e-mail: douglas@iqsc.usp.br

Introduction

Cachaça has played a significant impact on Brazil's foreing trade, which can be demonstrated by the incrising of export from 0.5 to 20 millions of liters from 1995 to 2003 (Morgan, 2004).

Many people outside Brazil do consider cachaça as a rum varitety. Cachaça and rum are alcoholic beverages derived from sugar cane (Nicol, 2003; Lehtonen and Soumalainen, 1977), although cachaça is exclusively produced in Brazil (Nicol, 2003; Piggot, 2003), and rum is produced mainly in Central America and other countries wherever the climate is suitable for the cultivation of sugar cane (Nicol, 2003; Cardoso, Andrade-Sobrinho, Leite-Neto, Reche, Isique, Lima-Neto and Franco, 2004). Cachaça is produced only from the distillation of fermented sugar cane juice (Cardoso *et al*., 2004), while most rum is produced from blackstrap molasses. In the French Caribbean islands, agricultural rum (rum agricole) can be produced by fermentation of sugar cane juice (Piggot, 2003). Because of the similarity in the starting materials it is necessary for regulatory purposes that the beverages can be distinguished.

The formation of volatile compounds in spirits is determined by the fermentation conditions: raw material, yeast, and temperature (Nykänen and Nykänen, 1999). The occurrence of volatile compounds in the spirit is largely determined by the distillation process. In the case of rum, the distillation process is used to distinguish two types: heavy rums are usually produced by batch distillation or in a two-column continuous still, while light rums are normally produced by continuous distillation (Cardoso *et al*., 2004; Piggot, 2003). For cachaça, the distillation can be by a pot still (typical of small producers) or

continuous column still (large producers), and until now it has not been possible to determine what type of distillation has been used in the process.

During maturation of alcoholic beverages many complex reactions occur (Lehtonen and Soumalainen, 1977). Cachaça can be aged in oak (Boscolo, Andrade-Sobrinho, Lima-Neto and Franco, 2002), typically redundant barrels from whisky production (Faria, Franco and Piggott, 2004). White rum is generally not aged, and amber and dark rums are aged in wood barrels. Most commonly once-used Bourbon barrels are used, which may be charred before use (Piggot, 2003). Flavour components such as syringic acid, vanillin, syringaldehyde and gallic acid all have their origin in the lignin of oak barrels (Lehtonen and Soumalainen, 1977; Piggot, 2003). The content of these compounds can be affected by many things including the number of times the barrel has been used, degree of toasting, depth of char and maturation temperature (Piggot, 2003). In some cases, white and golden rums can be produced by aging for a specific time, then decolorizing with activated carbon which will also remove some volatile compounds, suppressing the original aroma (Nicol, 2003).

The metals content of spirits depends on local geology (inevitably as affected by the distillation), and reduction water where it is used to reduce ethanol concentration before bottling. Copper content particularly depends on the distillation process, and single-distilled pot-still products may have a relatively high content compared particularly with stainless steel column-still products (Cardoso *et al*., 2004).

Despite the fundamental similarities between cachaça and rum, a good discrimination between cachaça and rum has been described using analytical data for alcohols (methanol, propanol, isobutanol, and isopentanol), ethyl acetate, acetaldehyde, organic acids (octanoic acid, decanoic acid, and dodecanoic acid), polyphenols (gallic acid, protocatechuic acid, (-)-epicatechin, vanillic acid, syringic acid, syringaldehyde, vanillin, *p*-coumaric acid, coniferaldehyde, sinapaldehyde, ellagic acid, coniferyl alcohol, kaempferol, and quercetin) and the metal fraction (aluminum, calcium, cobalt, copper, chromium, iron, manganese, magnesium, nickel, sodium, strontium, and zinc).

Analytical Methods

The analytical methods used have been described previously (Cardoso *et al*., 2004). Alcohols, acetaldehyde and ethyl acetate were analysed by gas chromatography (GC) with flame ionization detection (Boscolo, Bezerra, Cardoso, Lima-Neto and Franco, 2000), in duplicate with an internal standard. Organic acids (Nascimento, Cardoso, Lima-Neto and Franco, 1998) were pre-concentrated by solid phase extraction (SPE) and analyzed by GC with mass selective detection, again in duplicate with an internal standard. Polyphenols (Bettin, Isique, Franco, Andersen, Knudsen and Skibsted, 2002) were determined by high pressure liquid chromatography with diode array detector, after extraction of spirit samples by SPE, in duplicate with an external standard; non-aged samples were previously evaporated and re-dissolved in a small volume of ethanol. Minerals (Nascimento, Bezerra, Furuya, Schultz, Polastro, Lima-Neto and Franco, 1999) were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy after digestion with HNO_3, in triplicate with external standards, and checked by standard addition.

Statistical methods

The results from the chemical analysis of 21 cachaça and 42 rums (15 Cuban and 27 non-Cuban) and a set o six blind samples (A, B, C, D, E, and F) were organized in a matrix form, and examined by Principal Component Analysis, Hierarchical Cluster Analysis and K-nearest neighbor analysis, Canonical Discriminant Analysis, and Partial least squares regression (PLS) using the MatLab r13. PCA transforms a data matrix by calculating components (linear combinations of variables) which explain as much of the variance in the data as possible (Piggott and Sharman, 1986). Similarly, PLS calculates components from the predictor (X) data matrix, but they are calculated to explain maximum variance in the dependent (Y) data (Martens and Martens, 1986). *k*-Nearest Neighbors (KNN) is a memory-based model defined by a set of objects known as examples (also known as instances) for which the outcome are known (i.e., the examples are labeled). Each example consists of a data case having a set of independent values labeled by a set of dependent outcomes. The independent and dependent variables can be either continuous or categorical. For continuous dependent variables, the task is regression; otherwise it is a

classification. Thus, KNN can handle both regression and classification tasks (Cardoso *et al*., 2004). Canonical discriminant analysis is a dimension-reduction technique related to principal component analysis and canonical correlation called canonical discriminant analysis. It derives the canonical coefficients parallels that of one-way MANOVA and it finds linear combinations of the quantitative variables that provide maximal separation between the classes or groups in much the same way that principal components summarize total variation (Piggott and Sharman, 1986).

Results

Aiming the differentiation between rum and cachaça, the analytical data of each group of compounds were analyzed by the PCA method. The PCA scores plots for alcohols showed that propanol, isobutanol, and isopentanol tended to differentiate cachaca from rum. For the 11 metals analyzed only copper, manganese, and magnesium leaned to distinction; for the polyphenols only protocatechuic acid favored separation. The PCA scores plots for octanoic acid, decanoic acid, and dodecanoic acid did not allow a distinction between rum and cachaca. Thus, a PCA was performed only with the compounds that tended to separation, that is, protocatechuic acid, propanol, isobutanol, isopentanol, copper, manganese, and magnesium, considering them possible chemical discriminators.

The PCA method was applied using the analytical data for the chemical descriptors previously cited. From the scores plot in Figure 1 with two PCs accounting for 66.9 % of the total variance of the original data, a clear separation between cachaca and rum can be verified (PC1 versus PC2), indicating that the above selected compounds are promising descriptors to distinguish cachaca from rum.

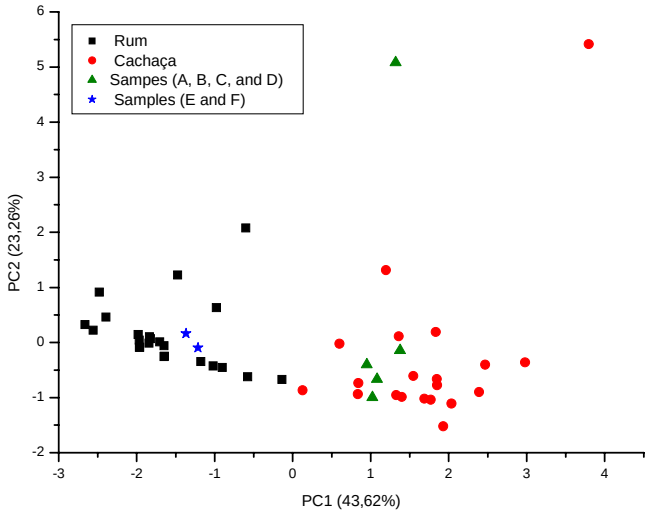


Figure 1. PCA score Plot of cachaça and rum samples using the variables protocatechuic acid, propanol, isobutanol, isopentanol, copper, magnesium, and manganese.

Examination of the PC loadings that PC1 (43.6 % of original information) was strongly correlated with the alcohols and copper, whereas manganese and magnesium were the main contributors to PC2 (23.3 % of total variance).

To assess this statement, the HCA of the selected variables produced the grouping revealed in the dendogram (Figure 2). Two clusters were found at a similarity level of 0.3, where the first cluster includes rum samples and the second one includes cachaça samples. The rum cluster presents three sub clusters, which were further analyzed as follow.

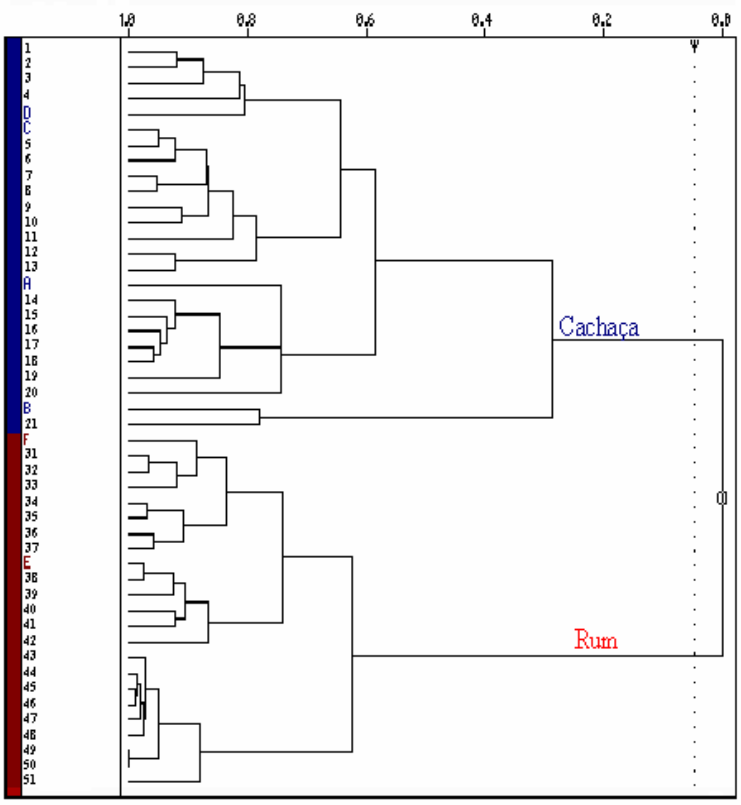


Figure 2. HCA dendogram for cachaca and rum samples: data preprocessing, autoscale; clustering technique, incremental.

The reliability of the use of these seven discriminators to distinguish cachaça from rum was assessed by the KNN with three nearest neighbors, using an external set of six new samples (A, B, C, D, E, and F). The very same results were obtained by the discriminant method PLS-DA with one factor for each class, and also using PCA and HCA as shown in Figure 1 and 2. Remarkably, the use of these seven chemicals could ascribe 95 % certainty to the nature of these samples.

According to the present data, the method described has shown to be useful to accurately determine whether the sample is either cachaça or rum, which is of prime economic importance to producing countries and distillers. Furthermore, it provides the consumer with the correct product and may be recommended as a routine method for forensic purposes.

Furthermore, the sub clustering of rum samples is being studied in our Laboratory and the preliminary results obtained by mineral chemical composition treated by CDA (Canonical Discriminant Analysis) are shown.

Thus, performing CDA analysis on the mineral chemical composition of the rum sample studied, it was observed that considering the content of strontium, manganese, iron, calcium, and sodium as chemical descriptors it is possible to differentiated Cuban rums from rums produced in other places.

Figure 3 illustrate the differentiation of Cuban rums and non-Cuban rums using the CDA analysis of the mineral composition. An exploratory view of the CDA (Figure 3) score plot shows the Cuban rum samples generally to the right of the scatter plot.

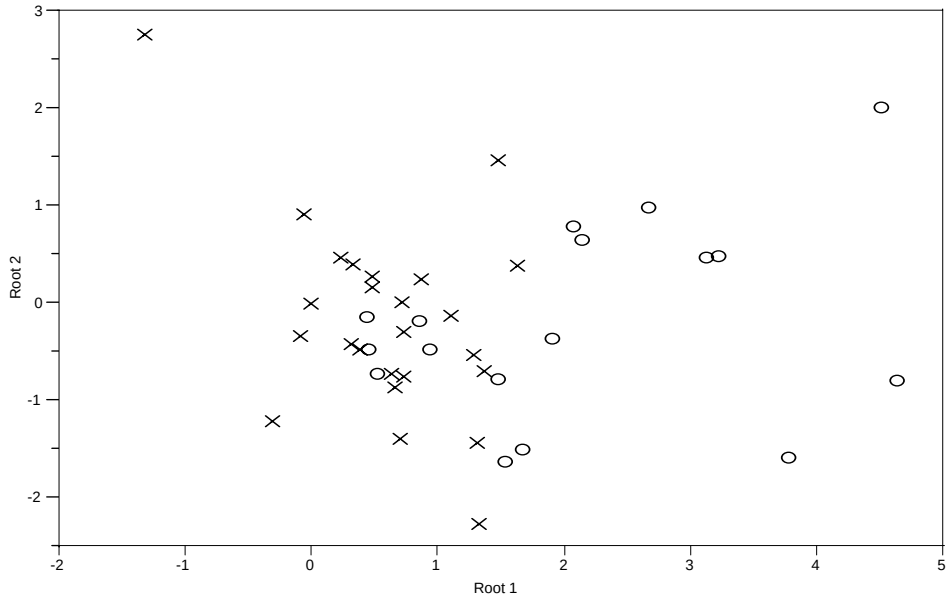


Figure 3. CDA score Plot of cachaça and rum samples using the variables strontium, manganese, iron, calcium, and sodium.

Table 1 shows the accuracy in percentage obtained for the separation of the two groups of rums using CDA analysis of the mineral composition.

It is observed that the result obtained by CDA using the variables strontium, manganese, iron, calcium, and sodium as chemical descriptors has accuracy over 80 %. This result may be considered reasonable at the moment due to the solely use of the mineral chemical composition. There may be other compounds which could provide more reliable discrimination between Cuban and non Cuban rums, possibly based on the distinction between the raw materials and distillation practices. This discrimination using other descriptor such as ethyl carbamate, aldehydes, esters, ketones, phenols, and caramel is in study in our Laboratory and will be reported soon.

Table 1. Spirit classification obtained by CDA analysis of the rums sub clusters.

	True Group	
	Cuban	**Non-Cuban**
Cuban	12	5
Non-Cuban	3	22
Total	15	27
Correct assigned	12	22
Percentage (%)	**80,0**	**81,5**
Total of samples	42	
Total of samples correct assigned	34	
% of correct samples assigned	**80,9**	

References

Morgan, Brian. http://www.american.edu/TED/cachaca.htm

Nicol, D.A. (2003) Rum. In: *Fermented Beverage Production, Edition 2°.* Edited by Lea, A.G.H. and Piggott, J.R., Kluwer Academic/Plenum Plubishers, New York, pp. 263-287

Lehtonen, M., and Soumalainen, H. (1977) Rum. In: *Economic Microbiology, Vol. 1. Alcoholic beverages.* Edited by Rose, A.H. Academic Press, New York, NY, pp. 595-633

Piggot, R. (2003) Production of heavy and light rums: fermentation and maturation. In: *The Alcohol Textbook. A Reference for the Beverage, Fuel and Industrial Alcohol Industries. Edition 4°.* Edited by Jacques, K.A, Lyons, T.P. and Kelsall, D.R. Nottingham University Press, Nottingham, UK, pp. 247-253

Cardoso, D.R., Andrade-Sobrinho, L.G., Leite-Neto A.F., Reche, R.V., Isique, W.D., Lima-Neto, B.S. and Franco, D.W. (2004) Comparison between cachaça and rum using pattern recogntion methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **52**: 3429 - 3433

Nykänen, L. and Nykänen, I. (1999) Distilled beverages. In: *Volatile Compounds in Foods and Beverages.* Edited by Maarse, H., Marcel Dekker, New York, pp. 547-575

Boscolo, M., Andrade-Sobrinho, L.G., Lima-Neto, B.S. and Franco, D.W. (2002) Spectrophotometric determination of caramel content in spirits aged in oak casks. *JAOAC International* **85**: 744 - 750

Faria, J.B., Franco, D.W.and Piggott, J.R. (2004) The quality challenge: "Cachaça" for export in the 21st century. In: *Distilled Spirits: Tradition and Innovation.* Edited by Bryce, J.H. and Stewart, G.G. Nottingham University Press, Nottingham, UK, pp. 215-222

Boscolo, M., Bezerra, C.W.B., Cardoso, D.R., Lima-Neto, B.S. and Franco, D.W. (2000) Identification and dosage by HRGC of minor alcohols and esters in Brazilian sugar-cane spirit. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **11**: 86 - 90

Nascimento, R.F., Cardoso, D.R., Lima-Neto, B.S. and Franco, D.W. (1998) Determination of acids in Brazilian sugar cane spirits and other alcoholic beverages by HRGC-SPE. *Chromatographia* **48**: 751-758

Nascimento, R.F., Bezerra, C.W., Furuya, S.M.B., Schultz, M.S., Polastro, L.R., Lima-Neto, B.S. and Franco, D.W. (1999) Mineral profile of Brazilian cachaças and other international spirits. *Journal of Food Composition and Analysis* **12**: 17-25

Bettin, S.M., Isique, W.D., Franco, D.W., Andersen, M.L., Knudsen, S. and Skibsted, L.H. (2002) Phenols and metals in sugar-cane spirits. Quantitative analysis and effect on radical formation and radical scavenging. *European Food Research and Technology* **215**: 169 - 175

Piggott J.R. and Sharman K. (1986) Methods for multivariate dimensionality reduction. In: *Statistical Procedures in Food Research*. Edited by Piggott, J.R., Elsevier Applied Science, London, pp. 181-232

Martens, M. and Martens, H. (1986). Partial least squares regression. In: *Statistical Procedures in Food Research*. Edited by Piggott, J.R., Elsevier Applied Science, London, pp. 293-359

CALIDAD DE ALCOHOLES Y RONES

Autor: María del Carmen Vasallo, María Dora González y Miguel Vázquez

ICIDCA, ***Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar. Vía Blanca No. 804. Apartado 4026. CP 11000. La Habana. Cuba. E-mail:*** ceralbe@icidca.edu.cu

Resumen

Las regulaciones nacionales de los diferentes países pueden diferir en el tiempo y forma de añejamiento, en los tipos de ron y hasta en la graduación alcohólica, pero todos, en especial América Latina y el Caribe coinciden que la caña de azúcar resulta esencial en la definición de ron

Acciones sistemáticas y permanentes se imponen en la producción y comercialización de rones y alcoholes, para evitar que puedan afectar o afecten la vida, la salud, la seguridad y la economía de los consumidores o impliquen engaño, respecto a las características y calidades de los productos. El sistema de inocuidad de alimentos (HACCP) se ha convertido en un proceso de previsión y prevención de estos productos, sustituyendo la inspección y comprobación a los productos finales.

Summary

The national regulations of the different countries can be different according to the time and the way to mellow, besides in run types and even in the alcoholic graduations, but all countries, especially Latin America and Caribbean are agree that that in definition of the run, the sugar cane is essential

Systematic and constant actions are impose in the productions and market of runs and alcohols in order to avoid negative after marks to consumers´ s life, health, security and money. Besides this actions are necessary to eliminate deceits according to products characteristics and qualities the food safety (HACCP) has become a prevention and revision process of the products, and it has changed the inspection to final products.

Palabras claves: calidad, inocuidad, regulaciones, ron, alcohol

INTRODUCCIÓN

Hablar de la calidad de los productos alimenticios en estos tiempos no es tarea fácil. Cada día, los consumidores se vuelven más exigentes y los productores deben cumplir todas sus exigencias, sin perder la esencia del producto en cuestión.

El alcohol es probablemente la droga más antigua que se conoce. Así:

- Una tablilla cuneiforme del 2200 a.C. recomienda la cerveza como tónico para las mujeres en estado de lactancia. El código del rey babilónico Hamurabi amparaba a los bebedores de cerveza y vino de palma, y hacía ejecutar a la tabernera que rebajara la calidad de la bebida.
  – Los griegos rendían culto a Dionisio y ofrecían bebidas alcohólicas a sus dioses y a los soldados antes de que estos entraran en combate. También ellos las utilizaban para facilitar sus relaciones: constituían el eje de los denominados symposia (banquetes celebrados con fines recreativos en los que

intercambiaban ideas filosóficas, políticas, etc., mientras ingerían vino, cerveza e hidromiel).

- En la Biblia, el vino aparece en los episodios de Noé.
  – Los romanos apreciaron enormemente el vino y contribuyeron a la difusión de la vid por toda Europa, así como a afianzar la reglamentación de la viticultura.
  – Parece ser que fueron los árabes quienes descubrieron la destilación y de cuya mano se introdujo este proceso en el continente europeo.
  – El consumo de bebidas alcohólicas se asoció durante la Edad Media con salud y bienestar. De hecho, el alcohol adoptó ese nombre a finales del siglo XVI pues hasta entonces se lo conocía con el elocuente apelativo de aqua vitae.
  – Será a partir de la Revolución Industrial del siglo XIX cuando el consumo de esta sustancia alcance niveles hasta entonces desconocidos y que se verán notablemente incrementados desde la segunda mitad de esta centuria. (González y Vázquez, 2002)

Motivados por la competencia y la conquista del mercado interno y externo, los productores de bebidas destiladas, cada vez más, quieren contar con las características particulares de sus productos típicos, lo cual les permite defenderlos frente a otros que se comercializan en el mercado internacional, así como la definición de sus parámetros de calidad. Tal es el caso de la Cachaza, la cual no hace falta decir que es de Brasil, el Tequila de México, los norteamericanos que reclaman el Bourbon y el uso del centeno y los irlandeses el Scotch, los franceses el Champagne y el Cognac, los japoneses el Sake, los rusos el Vodka y los holandeses la Ginebra.

Sin embargo, ¿que sucede con el ron o los aguardientes?

El Arte de Hacer Ron.

El fascinante proceso de elaboración del destilado de caña podría abrumar a cualquiera. La tecnología de punta, la práctica artesanal y el factor humano se combinan para transformar el jugo de caña de azúcar en melaza, más tarde en alcohol y, luego, en ron.

Las nuevas generaciones, acaso rompiendo con la costumbre de las anteriores, en las que se primaba el consumo sobre otras bebidas espirituosas, están apostando cada vez más por el consumo de ron, bebida que, sobre todo combinada, permite muchas variaciones y resulta fácil de beber, por su característico dulzor, una vez que uno se acostumbra al nuevo sabor.

Algunos Maestros roneros han planteado que primero que todo, uno sueña un ron, diseña ese ron mentalmente y posteriormente viene todo un proceso de engranar piezas para llegar a ese producto final que, como el antes soñado, está asociado básicamente a sensaciones visuales, olfativas y gustativas.

A la gente del Caribe le gusta pensar, por buenas razones históricas, que son expertos en esta bebida alcohólica. Por ejemplo, aunque en la mayor parte de los países de América Latina y el Caribe una base de caña de azúcar resulta esencial para una definición de ron, hay al menos una descripción en la que el "ron" puede ser una bebida alcohólica basada solamente en alcohol destilado.

Existen regulaciones nacionales en los países productores que difieren en cuanto a la graduación alcohólica y a los requisitos de añejamiento. Para complicar aún más este tema, los tipos de ron reconocidos por las regulaciones nacionales no son tampoco uniformes. En Argentina hay Blanco, Dorado, Ligero y Ligero Extra. En Barbados está el Blanco (White), Overproof y Añejo (Matured); en Brasil el ron es Ligero, Fuerte o Añejo; en México es Añejo, Reserva o Saborizado; y en Perú es Ambar o Blanco. En los Estados Unidos hay Ron, Licor de Ron y Ron Saborizado y muchos más.(Codex Alimentarius, Decreto ley Colombia, 1994, Reglamento Europeo,2005, Ley Alimentaria Cuba,2005, Decreto Federa Brasil,2002)

Según la Ley Alimentaria Cubana**.- Ron:** es la bebida alcohólica con una graduación mínima de 35 °C, **obtenida exclusivamente de la fermentación alcohólica y destilación especial del jugo de caña de azúcar o de las melazas o jarabes de la misma, o mezcla de ambas**, no privadas de aquellos principios aromáticos a los que el producto debe sus caracteres organolépticos específicos, madurada en recipiente de roble u otra madera adecuada. (Ley Alimentaria Cuba,2005)

Según Colombia- : **Ron.** Es el aguardiente **obtenido por destilación especial de mostos fermentados de zumo de la caña de azúcar, sus derivados o subproductos**, añejados por un tiempo adecuado, de acuerdo con su clasificación en recipientes de roble en tal forma que al final posea el gusto y el aroma que le son característicos. También puede obtenerse por mezclas de rones entre si. (Decreto ley Colombia, 1994)

Definiciones semejantes se encuentran en las regulaciones de Venezuela, Nicaragua, Guatemala , España y otros países.

En el peor de los casos, no llegar a una definición común le abriría el camino a la aparición de una serie de bebidas alcohólicas imitadores que dicen ser ron, como es el caso del infame Ron Verschnitt, reconocido en la UE, y que al decir de los conocedores de ron del Caribe no se merece el nombre que lleva.(AEC, 2002)

Entonces, para lograr un producto que se destaque habría que preguntarse lo siguiente:

1- ¿Con la calidad actual, cómo proceder a mejorarla?

2- ¿Cómo satisfacer las expectativas de los consumidores?

En esencia se preservaría la naturaleza del ron, definiéndolo como un producto basado únicamente en la caña de azúcar y excluyendo para ser calificado como ron a los productos que no estén basados en la caña de azúcar.

En sus características químicas y sensoriales influyen fundamentalmente:

- Materias primas
- Características de la fermentación alcohólica
- Sistema de destilación
- Añejamiento
- Formulación

Todos estos aspectos, forman parte de la trazabilidad del producto final y deben ser contemplados en un sistema general para poder dar respuesta a todas las regulaciones y exigencias actuales, donde las grandes empresas de bebidas tienen el sello de la globalización e imponen en cada momento más regulaciones a los países subdesarrollados y a las pequeñas empresas.

En este contexto mundial, el ron que se produce en Brasil, Cuba, Australia, Guyana, Guatemala, Jamaica y República Dominicana, utilizan sus mieles para las destilerías, pero en el resto de los países productores, se importan la mayoría de las mieles que se fermentan.¿ Se pueden llamar rones típicos de esos países a los producidos por ellos? o en el peor de los casos, rones que se importan y solamente se embotella y rotulan. (Anthony ,2004)

La industria ronera, muchas veces se encuentra afectada por cambios en la industria azucarera como son: las variedades de caña, las especies de levaduras empleadas y los sistemas de clarificación, lo cual trae como resultado la búsqueda de mezclas diferentes de destilados para lograr características sensoriales similares en el producto terminado.(Blanco,2005)

Las mieles finales de caña, con excepción de la materia nitrogenada, aportan los elementos necesarios para el desarrollo de la fermentación alcohólica.

Se utilizan dos tipos de procesos fermentativos en la industria alcoholera actual: Proceso discontinuo y proceso continuo. La diferencia entre uno y otro estriba, en que en el primer caso, en cada cuba de fermentación se produce el proceso completo de alcohogénesis (siembra, llenado, fermentación, muerte y destilación de la cuba) desde el principio hasta el final, mientras que en el proceso "continuo" cada cuba permanece en una fase diferente del proceso de forma estacionaria, manteniendo un volumen y caudal constante de alimentación y descarga.(Villena,2005)

La formación del bouquet es de gran importancia en la calidad del producto final. Algunos componentes provienen de la materia prima, pero la mayoría aparecen durante el proceso de la fermentación En general se recomienda:

- Rreposo de 24 a 40 horas después de concluida la fermentación.
- Gran importancia tiene la concentración de ácidos y ésteres. Su formación es mediante la biosíntesis de ácidos monocarboxílicos alifáticos en las células de partida. Por vía química al reaccionar los ácidos con los alcoholes.
- Temperaturas de fermentación bajas al final de la fermentación, favorecen la concentración de ésteres
- En pH bajos se encuentran mayor concentración de ésteres.

El método empleado para la destilación varía de un país a otro, incluso, muchas veces se usan de forma combinada, así como la obtención de alcoholes de diferentes cosechas para ser envejecidos en barricas diferenciadas. En Cuba, se utiliza la destilación continua, al igual que en la mayoría de los países.(González y Vázquez, 2002)

Añejamiento

Ese tiempo que se deja envejecer a la bebida en barriles de roble durante el cual se producen un conjunto de procesos y reacciones físicas, físico-qimícas y químicas es de gran importancia en la calidad del producto final.
Este proceso se puede llevar a cabo de forma natural o acelerada por varios métodos como son:

- Calor y presión
- Oxígeno
- Tratamiento con virutas
- Exposición a rayos actínicos
- Tratamiento electrolítico
- Vibraciones ultrsónicas

y también por la combinación de ambos. Muchos países prohiben el uso del añejamiento acelerado, aunque se ha demostrado que no produce efectos dañinos a la salud y si se obtiene un producto de mayor calidad, aún, cumpliendo los requisitos del tiempo de añejamiento exigido por los países.

No se permitirán la adición de esencias artificiales con el fin de modificar las características organolépticas, así como la adición de productos químicos que traten de imitar procesos de añejamiento

El ron, está compuesto fundamentalmente por aguardiente, alcohol y agua y contiene un conjunto de congéneres, llamados ¨ componentes secundarios ¨ (cetonas, ésteres, aldehídos,

fenoles, ácidos, alcoholes y aminoácidos.) en concentraciones variables. Su identificación y cuantificación son de gran importancia, pues precisamente son los responsables de las características peculiares de cada bebida.(González y Vázquez,2000)

Puede suceder también, que un ron tenga en su composición sustancias que son nocivas a la salud, aún cuando las mismas no afectan las características organolépticas del mismo (color, olor y sabor) y por el contrario, estar libre de estas sustancias dañinas a la salud o indeseables, es decir, químicamente aprobada, pero si el color, olor o sabor no agradan al consumidor, entonces es rechazada.

Diversas organizaciones internacionales (GATT, OCDE, UE, FAO, OMS e ISO) dedicadas a eliminar obstáculos técnicos al comercio y a garantizar la seguridad e inocuidad de los productos han establecido de conjunto criterios objetivos para evaluar la competencia de los laboratorios que intervienen en el control oficial de las importaciones y las exportaciones de rones y alcoholes.(Codex Alimentarius,2001)

Los laboratorios que intervienen en el control de las importaciones y exportaciones de alimentos deben adoptar los siguientes criterios de calidad:

- Cumplir con los criterios generales para laboratorios de ensayo que figuran en la Norma ISO 17025:2000 "Requisitos generales de competencia para laboratorios de calibración y ensayo";
- Participar en planes apropiados de pruebas de competencia para el análisis de alimentos, que se ajusten a los requisitos enunciados en el "Protocolo Internacional Armonizado de Pruebas de Competencia para Análisis de Laboratorio Analíticos (Químicos)"
- Aplicar, siempre que se disponga de ellos, métodos de análisis que se hayan validado con arreglo a los principios establecidos por la Comisión del Codex Alimentarius y a la norma vigente;
- Emplear procedimientos de control interno de la calidad, tales como los descritos en "Harmonized Guidelines for Internal Quality Control in Analytical Chemistry Laboratories"
- Estimar la incertidumbre para los métodos de ensayo. (ISO 17 025,2000)

¿ Qué sucede?

En general, la legislación vigente para el comercio de estos productos se basa en parámetros como:

- Grado Alcohólico
- Acidez
- Aldehídos como acetaldehído
- Alcoholes superiores
- Metanol
- Esteres
- Extracto seco
- Tiempo e permanganato
- Presencia de furfural
- Aspecto

- Evaluación Sensorial

Sin embargo, agrupamos datos publicados de estudios realizados a rones producidos en diferentes países, con el objetivo de verificar su aptitud para el consumo. Los parámetros de calidad medidos fueron: grado alcohólico, acidez total, aldehídos, ésteres, metanol y alcoholes superiores y se compararon con las Normas Cubanas de Especificaciones de Calidad. El 15,4 % de las muestras presentó al menos un parámetro fuera de recorrido de las especificaciones de calidad de estas normas.

Esto demuestra, que cada país tiene sus propias especificaciones y normas y deben ser evaluados por las mismas a la hora del comercio. No se puede pretender que un ron cubano tenga especificaciones similares a un ron de Venezuela, ni el ron de Venezuela cumpla con las del ron de Jamaica y así sucesivamente. Este aspecto, tiende a confundir a los consumidores.

El control de los componentes secundarios, no solo garantiza la calidad del producto desde el punto de vista sanitario o el del cumplimiento de las regulaciones nacionales, garantiza a los productores minimizar las fluctuaciones de las propiedades organolépticas lote a lote (Otero, 2001)

Sin embargo, ya se están comenzando a considerar la presencia de ciertas sustancias como es el caso de: Carbamato de etilo, hidrocarburos policiclicos aromáticos, presencia de iones cianato, Dimetil sulfóxido y Propano ditiol (Cardoso, 2004)

En Cuba, las Destilerías y las Fábricas de Licores no sólo deben responder a las normas de carácter general, sino también a las siguientes:

1. Los locales destinados a la elaboración de bebidas alcohólicas destiladas, los de licores y los depósitos de las mismas y sus primeras materias deberán estar separados por divisiones fijas.

2. Los fabricantes de bebidas alcohólicas están obligados a exhibir los libros de elaboración y ventas a los inspectores de la autoridad sanitaria cuando éstos lo soliciten, en el desempeño de sus funciones.

4- Los alcoholes y las bebidas alcohólicas, deberán ser expendidos en envases bromatológicamente aptos, cerrados y rotulados

5- Para estas bebidas, quedan autorizados los calificativos que corresponden a las características organolépticas del producto y/o sus antecedentes (origen, elaboración y añejamiento) tales como: Reserva, Reserva Especial, Reserva Selección, Gran aroma, Sabor suave y otros similares que, a juicio de la autoridad sanitaria competente, pueden ser aprobados

6- Los rótulos de las bebidas alcohólicas deberán llevar, con caracteres destacables y en un lugar visible, la graduación alcohólica correspondiente a su contenido. Asimismo, deberán consignarse las siguientes leyendas: "BEBER CON MODERACION" - "PROHIBIDA SU VENTA A MENORES DE 18 AÑOS". Los productos importados considerados bebidas alcohólicas, deberán indicar su tenor alcohólico en volumen o en grados GL.

7- En los rótulos podrá hacerse mención del tiempo de añejamiento o de maduración.

8- En el rótulo de las Bebidas Alcohólicas Destiladas que se comercialicen en el ámbito del Territorio Nacional y que se elaboren a partir de un solo ingrediente no será obligatoria la declaración de los ingredientes". Como excepción, queda autorizada la coloración con caramelo, sin declaración en el rotulado". (Guía Sanitaria,2005, Guía 67, 2005)

Del Control de la Calidad

Todas las fábricas de alimentos deben contar con un sistema de control y aseguramiento de la calidad, el cual debe ser esencialmente preventivo y cubrir todas las etapas de procesamiento hasta el producto terminado, debiendo ajustarse a lo establecido en las normas de la familia ISO 9000.
Como mínimo el sistema debe considerar:

- Especificaciones sobre materias primas.
- Especificaciones de productos terminados.
- Criterios de aceptación y rechazo de materias primas y productos.
- Evaluación de proveedores.
- Documentación sobre planta, equipos y proceso (manuales, guías e instrucciones normas de productos y procesos).
- Planes de muestreo.
- Procedimientos de laboratorio.
- Métodos de ensayo reconocidos oficialmente.

El sistema de calidad abarcará todas las etapas del proceso e involucra a todo el personal de la fábrica, estableciendo una estrecha relación entre los factores y diferentes departamentos, incluidos los departamentos de proyecto, compras, planificación, administración, proceso de producción, ventas y distribución, retroalimentación con los clientes y otros.

A medida que los productos son diseñados, producidos, distribuidos, utilizados y eliminados pueden surgir preocupaciones de la sociedad relacionadas con ellos. Una preocupación muy frecuente es simplemente saber si el producto es lo que aparenta ser. Las preocupaciones pueden referirse a ciertos atributos de los productos, tales como la seguridad, la salud o los impactos ambientales, la durabilidad, la compatibilidad, la idoneidad para el fin previsto o para unas condiciones determinadas, y a otras consideraciones similares.(ISO 9001, 2000)

Ocuparse de estas preocupaciones a través de la certificación de productos sirve a un doble propósito:
a) los usuarios y los consumidores pueden tomar mejores decisiones en relación con los productos en el mercado;
b) demostrando conformidad, los proveedores pueden lograr más eficazmente la aceptación del mercado.

El tipo de actividad llevada a cabo para demostrar la conformidad del producto con los requisitos está a menudo determinado por las consecuencias del no-cumplimiento. Cuando las consecuencias son insignificantes o no son graves, la sociedad puede (requerir) esperar poca o ninguna demostración de la conformidad del producto, ya que los problemas generados puede ser fácilmente tratado y resueltos después de que ocurren. En estos casos, una declaración del proveedor puede ser suficiente pero pueden complementarse con una certificación voluntaria de producto de tercera parte. Sin embargo, cuando las consecuencias de una no conformidad son significativas, la sociedad puede requerir que se lleven a cabo actividades de demostración de la conformidad con los requisitos antes de permitir que el producto salga al mercado, en el momento que éste aparece en el mercado, o en ambos casos. Un método para proveer dicha garantía es a través de la certificación de productos.

La evaluación de la conformidad de los productos se lleva a cabo de muchas maneras y por muchas partes diferentes (primera, segunda y tercera parte).

¿Qué es la Certificación del Producto?

La certificación de productos es un medio por el cual una tercera parte asegura que un producto está conforme con las normas y otros documentos normativos especificados.
Dicho en otras palabras, un procedimiento por el cual se asegura que un producto, proceso, sistema o servicio se ajusta a las normas, lineamientos o recomendaciones de organismos dedicados a la normalización, nacionales o internacionales

Objetivos de la certificación de productos
Es de esperar que la certificación de productos se aplique principalmente a aquellas preocupaciones de la sociedad cuya importancia requiere la participación de un organismo independiente. El uso de la certificación de productos confirma esta observación ya que generalmente se aplica sólo a preocupaciones importantes (por ejemplo, la seguridad, salud o protección ambiental).
La certificación de productos también puede ser utilizada por los proveedores (fabricantes, comerciantes minoristas, depósitos, otros proveedores de servicios, etc.) para mejorar la aceptación de sus productos por el mercado.

Se destacan los siguientes tres propósitos fundamentales de la certificación de productos:
− la certificación de productos debe poner fin a las preocupaciones de los consumidores, usuarios y, en forma más general, todas las partes interesadas, infundiendo confianza en el cumplimiento de los requisitos;
− la certificación de productos debe ser utilizada por los proveedores para demostrar al mercado la participación de la tercera parte;
− la certificación de productos no debe requerir recursos excesivos que resulten en costos del producto más elevados de los que la sociedad en general está dispuesta a pagar.

En general, la certificación de productos debe infundir confianza en quienes tienen interés en que se cumplan los requisitos, y debe proporcionar suficiente valor de modo que los proveedores puedan comercializar los productos eficazmente. La certificación de productos alcanza el mayor éxito cuando proporciona la confianza requerida empleando la menor cantidad posible de recursos, es decir, maximizando el valor.

¿Porqué es importante certificar un producto de conformidad con la(s) norma(s) oficial(es) vigente(s) y aplicable(s)?
Para garantizar:

- Protección a los usuarios y a sus instalaciones, verificando que los productos sean seguros y adecuados para su uso (Normas de Seguridad).

- Protección a los recursos naturales y al medio ambiente (Normas de Eficiencia Energética).

· ¿Quiénes deben certificar sus productos?
Todo fabricante o importador que comercialice sus productos.
¿Quiénes deben vigilar el cumplimiento con las normas oficiales?

Autoridades, Comerciantes, Distribuidores, Consumidores, Compradores, Instaladores y Unidades de verificación (ISO/IEC Guía 67, 2005)

Análisis de Riesgo.

Inocuidad Alimentaria en el contexto de la Globalización

Se puede decir que la concentración del mercado de alimentos se reúne en 500 corporaciones que controlan más del 70 % del comercio mundial de alimentos (primario + industrial) y el mayor % del comercio (importación – exportación) de alimentos se da entre países desarrollados, todo bajo el concepto clásico del control de la calidad de los alimentos. y el concepto integrado de calidad agroalimentaria:

- Calidad higiénico-sanitaria
- Calidad sensorial
- Calidad nutricional
- Calidad en el servicio
- Criterio de sustentabilidad

Sin embargo, el conjunto de países en desarrollo ha evolucionado hacia posiciones más importadoras que exportadoras en su balanza comercial agrícola, con un aumento del peso relativo de los productos transformados respecto a los primarios, frente al total del comercio agrícola mundial.

Varios países han desarrollado normas nacionales para el suministro de alimentos inocuos y determinadas compañías y grupos del sector de los alimentos han desarrollado también sus propias normas o programas para auditar a sus suministradores
Más de 20 esquemas diferentes en el mundo generan riesgos y confusión en los requisitos de diferentes niveles de inocuidad alimentaria e incrementos en los costos y complicaciones para los suministradores que quedan obligados a cumplir múltiples programas Ej: Sistema Mc Donalds. EuropeGaps, Duch HACCP y otros. Entre los esquemas mas conocidos se encuentran:

- **Certificación GFSI** (Global Food Safety Initiative) para planes de seguridad alimentaria y mejoramiento de la cadena en todas las etapas de suministro alimentario.
- **Certificación BRC** (British Retail Consortium) para productos agroalimentarios en cualquiera de sus fases posteriores a la producción primaria (preparación, fabricación, transformación, envasado, almacenamiento, transporte, distribución, manipulación y/o venta o suministro al consumidor).
- **SQF:** Fue escrita en Australia, pero se utiliza hoy en Estados Unidos que adquirió los derechos de la norma (El FMI factura 350 MMUSD al año en alimentos).

La inocuidad de alimentos, es un concepto que implica que los alimentos no causarán daño al consumidor cuando se preparan y/o consumen de acuerdo con el uso previsto

Todas las empresas del sector alimentario, deberán implantar y cumplir métodos de control de acuerdo con los principios en que se basa el Sistema de Análisis de Peligros y Puntos Críticos de Control (HACCP), así como orientar sus actividades en el cumplimiento de los Códigos de Práctica de higiene recomendados por el Codex Alimentarius.

El sistema HACCP puede aplicarse a lo largo de toda la cadena alimentaria, desde el productor primario hasta el consumidor final, y su aplicación deberá basarse en pruebas científicas de peligros para la salud humana. Además de mejorar la inocuidad de los alimentos, la aplicación del Sistema de HACCP puede ofrecer otras ventajas significativas, facilitar asimismo la inspección por parte de las autoridades de reglamentación y promover el comercio internacional al aumentar la confianza en la inocuidad de los alimentos
El peligro de un alimento no es más que el agente biológico, químico o físico presente en un alimento, o la condición en que éste se halla, que puede ocasionar un efecto adverso para la salud.

El término “peligro” no se debe confundir con el término “riesgo” el cual, en el contexto de la inocuidad de los alimentos, significa una función de la probabilidad de que se produzca un efecto adverso para la salud (por ejemplo enfermar) y la gravedad de ese efecto (muerte, hospitalización, baja laboral, etc.) cuando estamos expuestos a un peligro especificado.

Si bien aquí se ha considerado la aplicación del sistema HACCP a la inocuidad de los alimentos, el concepto puede aplicarse a otros aspectos de la calidad de los alimentos.(ISO 22 000, 2005)

. **Requerimientos de Seguridad Alimentaria**

1. No se comercializan los alimentos que no sean seguros.

2. Se considera que un alimento no es seguro cuando:

    a) Sea nocivo para la salud.
    b) No sea apto para el consumo humano.

3. A la hora de determinar si un alimento no es seguro deberá tenerse en cuenta lo siguiente:

    a) Las condiciones normales de uso de los alimentos por los consumidores y en cada fase de la producción, la transformación y la distribución.
    b) La información ofrecida al consumidor, incluida la que figura en la etiqueta, u otros datos a los que el consumidor tiene por lo general acceso, sobre la prevención de determinados efectos perjudiciales para la salud que se derivan de un determinado alimento o categoría de alimentos.

4. A la hora de determinar si un alimento es nocivo para la salud, se tendrán en cuenta:

    a) Los probables efectos inmediatos y a corto plazo de ese alimento, no sólo para la salud de la persona que lo consume, sino también para la de sus descendientes.
    b) Los posibles efectos tóxicos acumulativos.
    c) La sensibilidad particular de orden orgánico de una categoría especifica de consumidores, cuando el alimento esté destinado a ella.
    d) A la hora de determinar si un alimento no es apto para el consumo humano, se tendrá en cuenta si el alimento resulta inaceptable para el consumo humano de acuerdo con el uso para el que está destinado, por estar contaminado por una materia extraña o de otra forma, o estar putrefacto, deteriorado o descompuesto.
    e) Cuando un alimento que no sea seguro pertenezca a un lote o a una remesa de alimentos de la misma clase o descripción, se presupondrá que todos los alimentos contenidos en ese lote o en esa remesa tampoco son seguros, salvo que una evaluación detallada demuestre que no hay pruebas de que el resto del lote o de la remesa no es seguro.
    f) El alimento que cumpla las disposiciones específicas que regulan la inocuidad de los alimentos se considerará seguro por lo que se refiere a los aspectos cubiertos por esas disposiciones.
    g) La conformidad de un alimento con las disposiciones específicas que le sean aplicadas no impedirán que las autoridades competentes puedan tomar las medidas adecuadas para imponer restricciones a su comercialización o exigir su retirada del mercado cuando existan motivos para pensar que, a pesar de su conformidad, el alimento no es seguro.
    h) A falta de disposiciones específicas, se considerará seguro un alimento si es conforme a las disposiciones específicas de la legislación alimentaría nacional. (Guía de Alimentos,2005)

Bibliografía

- Anthony P. Maingot. “Rum, Revolution and Globalization. Past, Present and Futre of a Caribbean Product”. Florida, International University, maech 25, 2004
- Blanco, I. XVI Forum Provincial de Ciencia y Técnica, La Habana, 2005
- Cardoso,D; Andrade-Sobrinho, L; Leite-Neto, A; Reche, R; Isique, W; Ferreira, M; Lima-Neto,B and Franco, D. Comparison between Cachaca and Rum Using Pattern Recognition Methods. J Agric. and Food Chemestry, 52, 3429-3433, 2004
- Comisión de las Comunidades Europeas. Reglamento del Parlamento Europeo y del Consejo Relativo a la Definición, Designación, presentación y Etiquetado de Bebidas, Bruselas, 15.12.2005
- Conversaciones Sobre el Ron. Comité de Comercio de la AEC, 17 de junio 2002
- Decreto Federal; Brasil N 4. 072, , art. 91, enero 3, 2002
- Decreto Ley 3192 de Colombia. Modificaciones .Diario Oficial No. 41.220, del 11 de febrero de 1994

-Guía Didáctica para Impartir Educación Sanitaria en Higiene de los Alimentos. Ministerio de Salud Pública , Viceministerio de Higiene y Epidemiología, Instituto de Nutrición e Higiene de los Alimentos, 2005

- González, M.D y Vázquez, M.A.. Curso Añejamiento de Rones, ICIDCA, 2000
- González, M.D y Vázquez, M.A.. Curso Producción de Rones, ICIDCA, 2002
-
- ISO / IEC 17 025:00 Requisitos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y Calibración
- ISO 22 000:05. Sistema de gestión de la inocuidad de los alimentos – Requisitos para cualquier organización en la cadena alimentaria

- ISO/IEC Guía 67: 2005. Evaluación de la Conformidad- Elementos Fundamentales de la certificación de Productos. (ISO/IEC GUÍA 67:2004 (TRADUCCIÓN CERTIFICADA), IDT)
- ISO 9001:2000, Sistemas de gestión de la calidad – Requisitos
- Otero, E; Fernández, I ; Arias J; Vega, L y Moreno, O.L. Calidad de Varios Rones Cubanos. Rev Cubana Alimentación y Nutrición, 15 (2):96-100, 2001
- Proyecto de Ley Alimentaria Cubana. Recomendaciones FAO, febrero, 2005
- Sitios de referencia en la red: www.iso.org; http://www.codexalimentarius.net
- Textos Básicos sobre Higiene de los Alimentos del *Codex Alimentarius*. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, Organización Mundial de la Salud, Roma, 2001
- Villena, M; Rudkowsky, R y Ballester, A.Calidad de Rones y Alcoholes. Revista de Investigación en Gestión de la Innovación y Tecnología, LA I+D QUE TENEMOS_ Número 31, septiembre 2005

NUEVAS PROPUESTAS Y MODIFICACIONES DE LAS RECOMENDACIONES EU SOBRE BEBIDAS ALCOHOLICAS, SUS TIPOS Y OBLIGATORIOS EN ETIQUETAS.

Forsthoffer, Julius

Depto. de los Equipos para la Industria Química y Alimenticia, Universidad Técnica Eslovaca, Námestie Slobody 17, 81231 Bratislava, Eslovaquía, e-mail jufostar@stonline.sk

Unión Europea tiene más regulaciones sobre bebidas alcohólicas, sus tipos y obligatorios en etiquetas. Después del recibo de nuevos miembros y según los cambios actuales en el mercado mundial fue observada la necesidad revisar y actualizar las regulaciones vigentes e integrar todo lo específico de nuevos países.
Es un proceso largo, complicado y difícil. Existen varias opiniones entre los miembros protegiendo a veces especialidad, tradición u origen de la producción nacional, tanto como sus intereses comerciales. Difícil está resolver las diferencias en nombramiento de productos casi parecidos o idénticos, pero conocidos bajo de diferentes nombres en diferentes idiomas nacionales.
Esta contribución quisiera ofrecer informaciones más detalladas a los participantes de evento.

Palabras claves: bebidas alcohólicas, nomenclatura, marcas geográficas, EU- regulaciones,

EN

Consolidated TEXT

produced by the CONSLEG system

of the Office for Official Publications of the European Communities

CONSLEG: 1989R1576 — 01/05/2004

Number of pages: 25

Office for Official Publications of the European Communities

This document is meant purely as a documentation tool and the institutions do not assume any liability for its contents

►**B**

COUNCIL REGULATION (EEC) No 1576/89

of 29 May 1989

laying down general rules on the definition, description and presentation of spirit drinks

(OJ L 160, 12.6.1989, p. 1)

Amended by:

		Official Journal		
		No	page	date
►**M1**	Council Regulation (EEC) No 3280/92 of 9 November 1992	L 327	3	13.11.1992
►**M2**	Regulation (EC) No 3378/94 of the European Parliament and of the Council of 22 December 1994	L 366	1	31.12.1994
►**M3**	Regulation (EC) No 1882/2003 of the European Parliament and of the Council of 29 September 2003	L 284	1	31.10.2003

Amended by:

►**A1**	Act of Accession of Austria, Sweden and Finland	C 241	21	29.8.1994
	(adapted by Council Decision 95/1/EC, Euratom, ECSC)	L 1	1	1.1.1995
►**A2**	Act concerning the conditions of accession of the Czech Republic, the Republic of Estonia, the Republic of Cyprus, the Republic of Latvia, the Republic of Lithuania, the Republic of Hungary, the Republic of Malta, the Republic of Poland, the Republic of Slovenia and the Slovak Republic and the adjustments to the Treaties on which the European Union is founded	L 236	33	23.9.2003

Corrected by:

►**C1** Corrigendum, OJ L 223, 2.8.1989, p. 27 (1576/89)

▼B

COUNCIL REGULATION (EEC) No 1576/89

of 29 May 1989

laying down general rules on the definition, description and presentation of spirit drinks

THE COUNCIL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES,

Having regard to the Treaty establishing the European Economic Community, and in particular Articles 43 and 100a thereof,

Having regard to the proposal from the Commission ([1]),

In cooperation with the European Parliament ([2]),

Having regard to the opinion of the Economic and Social Committee ([3]),

Whereas at the moment there are no specific Community provisions governing spirit drinks, in particular as concerns the definition of these products and the requirements relating to their description and presentation; whereas, given the economic importance of these products, it is necessary, in order to assist the functioning of the common market, to lay down common provisions on this subject;

Whereas spirit drinks constitute a major outlet for Community agriculture; whereas this outlet is largely the result of the reputation which these products have acquired throughout the Community and on the world market; whereas this reputation can be attributed to the quality of traditional products; whereas a certain quality standard should therefore be maintained for the products in question if this outlet is to be preserved; whereas the appropriate means of maintaining this quality standard is to define the products in question taking into account the traditional practices on which their reputation is based; whereas, moreover, the terms thus defined should be used only for products of the same quality as traditional products so as to prevent their being devalued;

Whereas Community rules should reserve, for certain territories among which certain countries may, by way of exception, appear, the use of geographical designations referring to them, provided that the stages of production during which the finished product acquires its characteristics and definitive properties are completed in the geographical area in question; whereas, by thus conferring exclusive rights on the producers concerned, the Community rules will ensure that the designations in question continue to serve as indications of provenance and will prevent them from entering the public domain and becoming generic terms; whereas the designations in question also perform the function of informing the consumer as to the provenance of products characterized by the raw materials used or by the special processes employed in their manufacture;

Whereas the normal and customary means of informing the consumer is to include certain information on the label; whereas the labelling of spirit drinks is subject to the general rules laid down in Council Directive 79/112/EEC of 18 December 1978 on the approximation of the laws of the Member States relating to labelling, presentation and advertising of foodstuffs ([4]), as last amended by Directive 86/197/EEC ([5]); whereas, in view of the nature of the products in question and so that the consumer may have fuller information, specific provisions additional to these general rules should be adopted and whereas, in particular, there should be incorporated, in the definition of products, concepts relating to maturation and minimum alcoholic strength for release for human consumption;

([1]) OJ No C 189, 23. 7. 1982, p. 7 and OJ No C 269, 25. 10. 1986, p. 4.
([2]) Opinion published in OJ No C 127, 14. 5. 1984, p. 175 and Decision of 24 May 1989 (not yet published in the Official Journal).
([3]) OJ No C 124, 9. 5. 1983, p. 16.
([4]) OJ No L 33, 8. 2. 1979, p. 1.
([5]) OJ No L 144, 29. 5. 1986, p. 38.

▼B

Whereas, although Directive 79/112/EEC requires the printing of certain particulars on the labelling, it is somewhat lacking in clarity as regards the place of manufacture; whereas this concept is of particular importance in the sector of the drinks concerned owing to the fact that the consumer often makes an association between the drinks in question and the place of its manufacture; whereas the absence of such an indication may give the consumer the impression of a false origin; whereas this danger should be avoided by making it obligatory, in certain cases, to state the place of manufacture on the labelling;

Whereas additional requirements should, in certain cases, also be laid down; whereas, in particular, when ethyl alcohol is used it should be required that it be solely of agricultural origin, as is already customary in the Community, so as to continue to ensure a major outlet for basic agricultural products;

Whereas Council Directive 80/778/EEC of 15 July 1980 relating to the quality of water intended for human consumption ([1]), and Council Directive 80/777/EEC of 15 July 1980 on the approximation of the laws of the Member States relating to the exploitation and marketing of natural mineral waters ([2]), as last amended by the Act of Accession of Spain and Portugal, lay down the characteristics of the water which may be used in foodstuffs; whereas reference should be made thereto:

Whereas ►C1 Council Directive 88/388/EEC ◄ of 22 June 1988 on the approximation of the laws of the Member States relating to flavourings for use in foodstuffs and to source materials for their production ([3]) puts forward definitions of various terms liable to be used in connection with flavouring: whereas the same terminology should be used in this Regulation;

Whereas specific provisions should be adopted concerning description and presentation for imported spirit drinks, bearing in mind the Community's commitments in its relations with third countries;

Whereas, in order to defend the reputation of Community products on the world market, the same rules should be extended to exported products, except where there are contrary provisions, bearing in mind traditional habits and practices;

Whereas it is preferable to act by way of a Regulation in order to ensure the uniform and simultaneous implementation of the measures in question;

Whereas, to simplify and expedite the procedure, the Commission should be entrusted with adopting implementing measures of a technical nature; whereas, for this purpose, provision should be made for a procedure whereby the Member States and the Commission can cooperate closely within an implementation committee;

Whereas transitional measures are necessary to facilitate the changeover to the system introduced by this Regulation,

HAS ADOPTED THIS REGULATION:

Article 1

1. This Regulation lays down the general rules on the definition, description and presentation of spirit drinks.

2. For the purposes of this Regulation spirit drink shall mean an alcoholic liquid:

— intended for human consumption,

— having particular organoleptic qualities and, except in the case of the products listed under point I of Annex III, a minimum alcoholic strength of 15 % vol, and

([1]) OJ No L 229, 30. 8. 1980, p. 11.
([2]) OJ No L 229, 30. 8. 1980, p. 1.
([3]) OJ No L 184, 15. 7. 1988, p. 61.

▼B

— produced

— either directly by the distillation, with or without added flavourings, of natural fermented products, and/or by the maceration of vegetable substances and/or the addition of flavourings, sugars or other sweetening products listed in paragraph 3 (a) and/or other agricultural products to ethyl alcohol of agricultural origin and/or to distillate of agricultural origin and/or to spirit as defined in this Regulation

— or by the mixture of a spirit drink with:

— one or more other spirit drinks,

— ethyl alcohol of agricultural origin, distillate of agricultural origin or spirit,

— one or more alcoholic drinks,

— one or more drinks.

However, drinks falling within CN codes 2203 00, 2204, 2205, 2206 00 and 2207 shall not be considered spirit drinks.

3. Preliminary definitions

For the purposes of this Regulation, the following terms shall have the meanings indicated:

(a) sweetening:

using one or more of the following products in the preparation of spirit drinks:

semi-white sugar, white sugar, refined white sugar, dextrose, fructose, glucose syrup, liquid sugar, invert liquid sugar, invert sugar syrup, rectified concentrated grape must, concentrated grape must, fresh grape must, burned sugar, honey, carob syrup, or using other natural carbohydrate substances having a similar effect to the above products.

'Burned sugar' means the product obtained exclusively from the controlled heating of sucrose without bases, mineral acids or other chemical additives;

(b) mixing:

combining two or more different drinks to make a new drink;

(c) addition of alcohol:

adding ethyl alcohol of agricultural origin to a spirit drink;

(d) blending:

combining two or more spirit drinks belonging to the same category and distinguished only by minor differences in composition due to one or more of the following factors:

— the methods of preparation themselves,

— the stills employed,

— the period of maturation or ageing,

— the geographical area of production.

The spirit drink so produced belongs to the same category as the original spirit drinks before blending;

(e) maturation or ageing:

allowing certain reactions to develop naturally in appropriate containers, thereby giving the spirit drink in question organoleptic qualities previously absent;

(f) flavouring:

using in the preparation of spirit drinks one or more of the flavourings defined in Article 1 (2) (a) of Directive 88/388/EEC;

(g) colouring:

using one or more colorants in the preparation of spirit drinks;

(h) ethyl alcohol of agricultural origin:

ethyl alcohol which possesses the properties listed in Annex I to this Regulation and has been obtained by the distillation, after

▼B

alcoholic fermentation, of agricultural products listed in Annex II to the Treaty, excluding spirit drinks as defined in paragraph 2. Where reference is made to the raw material used, the alcohol must be obtained solely from that raw material;

(i) distillate of agricultural origin:

an alcoholic liquid which is obtained by the distillation, after alcoholic fermentation, of agricultural products listed in Annex II to the Treaty but which does not have the properties of ethyl alcohol as defined in (h) or of a spirit drink but still retains the aroma and taste of the raw materials used. Where reference is made to the raw material used, the distillate must be obtained solely from that raw material;

(j) alcoholic strength by volume:

the ratio of the volume of pure alcohol present in the product in question at 20 ºC to the total volume of that product at the same temperature;

(k) volatile substances content:

the quantity of volatile substances other than ethyl and methyl alcohol contained in a spirit drink obtained exclusively by distillation, as a result solely of the distillation or redistillation of the raw materials used;

(l) place of manufacture:

the place or region in which there took place that stage in the process of manufacturing the finished product which conferred on the spirit drink its character and essential definitive qualities;

(m) category of spirit drinks: all spirit drinks covered by the same definition.

4. Definition of different categories of spirit drinks

For the purposes of this Regulation the following terms shall have the meanings indicated:

(a) Rum:

(1) A spirit drink produced exclusively by alcoholic fermentation and distillation, either from molasses or syrup produced in the manufacture of cane sugar or from sugar-cane juice itself and distilled at less than 96 % vol so that the distillate has the discernible specific organoleptic characteristics of rum.

(2) The spirit produced exclusively by alcoholic fermentation and distillation of sugar-cane juice which has the aromatic characteristics specific to rum and a content of volatile substances equal to or exceeding 225 grams per hectolitre of alcohol of 100 % vol. This spirit may be marketed with the word 'agricultural' qualifying the designation 'rum' accompanied by any of the geographical designations of the French Overseas Departments as listed in Annex II.

(b) *Whisky* or *whiskey*:

A spirit drink produced by the distillation of a mash of cereals

— saccharified by the diastase of the malt contained therein, with or without other natural enzymes,

— fermented by the action of yeast,

— distilled at less than 94,8 % vol, so that the distillate has an aroma and taste derived from the raw materials used,

and matured for at least three years in wooden casks not exceeding 700 litres capacity.

(c) Grain spirit:

(1) A spirit drink produced by the distillation of a fermented mash of cereals and having organoleptic characteristics derived from the raw materials used.

'Grain spirit' may be replaced by *Korn* or *Kornbrand*, for the drink produced in Germany and in regions of the Community

▼B

where German is one of the official languages provided that this drink is traditionally produced in these regions and if the grain spirit is obtained there without any additive:

— either exclusively by the distillation of a fermented mash of whole grains of wheat, barley, oats, rye or buckwheat with all their component parts,

— or by the redistillation of a distillate obtained in accordance with the first subparagraph.

(2) For a grain spirit to be designated 'grain *brandy*', it must have been obtained by distillation at less than 95 % vol from a fermented mash of cereals, presenting organoleptic features deriving from the raw materials used.

(d) Wine spirit:

A spirit drink

— produced exclusively by the distillation at less than 86 % vol of wine or wine fortified for distillation or by the redistillation of a wine distillate at less than 86 % vol,

— containing a quantity of volatile substances equal to or exceeding 125 grams per hectolitre of 100 % vol alcohol, and

— having a maximum methyl alcohol content of 200 grams per hectolitre of 100 % vol alcohol.

Where this drink has been matured, it may continue to be marketed as 'wine spirit' if it has matured for as long as, or longer than, the period stipulated for the product referred to in (e).

(e) *Brandy* or *Weinbrand*:

A spirit drink

— produced from wine spirit, whether or not blended with a wine distillate distilled at less than 94,8 % vol provided that the said distillate does not exceed a maximum of 50 % by volume of the finished product,

— matured for at least one year in oak receptables or for at least six months in oak casks with a capacity of less than 1 000 litres,

— containing a quantity of volatile substances equal to or exceeding 125 grams per hectolitre of 100 % vol alcohol, and derived exclusively from the distillation or redistillation of the raw materials used,

— having a maximum methyl alcohol content of 200 grams per hectolitre of 100 % vol alcohol.

(f) Grape marc spirit or grape marc:

(1) (a) A spirit drink

— produced from grape marc fermented and distilled either directly by water vapour, or after water has been added; a percentage of lees that is to be determined in accordance with the procedure laid down in Article 15 may be added to the marc, the distillation being carried out in the presence of the marc itself at less than 86 % vol. Redistillation at the same alcoholic strength is authorized,

— containing a quantity of volatile substances equal to or exceeding 140 grams per hectolitre of 100 % vol alcohol and having a maximum methyl alcohol content of 1 000 grams per hectolitre of 100 % vol alcohol.

(b) However, during the transitional period provided for Portugal in the 1985 Act of Accession, subparagraph (a) shall not preclude the marketing in Portugal of grape marc spirit produced in Portugal and having a maximum methyl alcohol content of 1 500 grams per hectolitre of 100 % vol alcohol.

(2) The name 'grape marc' or 'grape marc spirit' may be replaced by the designation *grappa* solely for the spirit drink produced in Italy.

▼A2

(3) The name ‘grape marc’ or ‘grape marc spirit’ may be replaced by the designation *Zivania* solely for the spirit drink produced in Cyprus.

(4) The name ‘grape marc’ or ‘grape marc spirit’ may be replaced by the designation *Pálinka* solely for the spirit drink produced in Hungary.

▼B

(g) Fruit marc spirit:

A spirit drink produced by the fermentation and distillation of fruit marc. The distillation conditions, product characteristics and other provisions shall be established in accordance with the procedure laid down in Article 15.

(h) Raisin spirit or *raisin brandy:*

A spirit drink produced by the distillation of the product obtained by the alcoholic fermentation of extract of dried grapes of the ‘Corinth Black’ or ‘Malaga muscat’ varieties, distilled at less than 94,5 % vol, so that the distillate has an aroma and taste derived from the raw material used.

(i) Fruit spirits:

(1) (a) Spirit drinks

— produced exclusively by the alcoholic fermentation and distillation of fleshy fruit or must of such fruit, with or without stones,

— distilled at less than 86 % vol so that the distillate has an aroma and taste derived from the fruits distilled,

— having a quantity of volatile substances equal to or exceeding 200 grams per hectolitre of 100 % vol alcohol, and

— having a maximum methyl alcohol content of 1 000 grams per hectolitre of 100 % vol alcohol, and

— in the case of stone-fruit spirits, having a hydrocyanic acid content not exceeding 10 grams per hectolitre of 100 % vol alcohol.

(b) Derogations from the provisions of the third, fourth and fifth indents of subparagraph (a) may be adopted in accordance with the procedure laid down in Article 15, in particular where the manufacture and sale of traditional products provide a substantial proportion of the income of certain fruit producers in the Community.

(c) Drinks thus defined shall be called ‘spirit’ preceded by the name of the fruit, such as: cherry spirit or *kirsch*, plum spirit or slivovitz, mirabelle, peach, apple, pear, apricot, fig, citrus or grape spirit or other fruit spirits. They may also be called *wasser,* with the name of the fruit.

The name *Williams* may be used only to describe pear spirit produced solely from pears of the ‘Williams’ variety.

Whenever two or more fruits are distilled together, the product shall be called ‘fruit spirit’. The name may be supplemented by that of each fruit, in decreasing order of quantity used.

(d) The cases and conditions in which the name of the fruit may replace the name ‘spirit’ preceded by the name of the fruit in question shall be determined in ►C1 accordance with the procedure ◄ laid down in Article 15.

(2) The name ‘spirit’ preceded by the name of the fruit may also be used for spirit drinks produced by macerating, within the minimum proportion of 100 kilograms of fruit per 20 litres of 100 % vol alcohol, certain berries and other fruit such as raspberries, blackberries, bilberries and others, whether partially fermented or unfermented, in ethyl alcohol of agricultural

▼B

origin or in spirit or distillate as defined in this Regulation, followed by distillation.

The conditions for using the name 'spirit' preceded by the name of the fruit with a view to avoiding confusion with the fruit spirits in point 1 and the fruit in question shall be determined by the procedure laid down in Article 15.

(3) The spirit drinks obtained by macerating unfermented whole fruit such as that referred to in point 2 in ethyl alcohol of agricultural origin, followed by distillation, may be called '*geist*', with the name of the fruit.

▼A2

(4) The name 'fruit spirit' may be replaced by the designation *Pálinka* solely for the spirit drink produced in Hungary and for apricot distillates produced solely in the following counties of Austria: Niederösterreich, Burgenland, Steiermark and Wien.

▼B

(j) Cider spirit, cider *brandy* or perry spirit:

Spirit drinks

— produced exclusively by the distillation of cider or perry, and

— satisfying the requirements of the second, third and fourth indents of subparagraph (i) (1) (a) relating to fruit spirits.

(k) Gentian spirit:

A spirit drink produced from a distillate of gentian, itself obtained by the fermentation of gentian roots with or without the addition of ethyl alcohol of agricultural origin.

(l) Fruit spirit drinks:

(1) Spirit drinks obtained by macerating fruit in ethyl alcohol of agricultural origin and/or in distillate of agricultural origin and/or in spirit as defined in this Regulation and within a minimum proportion to be determined by means of the procedure laid down in Article 15.

The flavouring of these spirit drinks may be supplemented by flavouring substances and/or flavouring preparations other than those which come from the fruit used. These flavouring substances and flavouring preparations are defined respectively in Article 1 (2) (b) (i) and (c) of Directive 88/388/EEC. However, the characteristic taste of the drink and its colour must come exclusively from the fruit used.

(2) The drinks so defined shall be called 'spirit drinks' or 'spirit' preceded by the name of the fruit. The cases and conditions in which the name of the fruit may replace those names shall be determined by means of the procedure laid down in Article 15.

However, the name *Pacharán* may be used solely for the 'fruit spirit drink' manufactured in Spain and obtained by macerating sloes *(prunus espinosa)* within the minimum proportion of 250 grams of fruit per litre of pure alcohol.

(m) Juniper-flavoured spirit drinks:

(1) (a) Spirit drinks produced by flavouring ethyl alcohol of agricultural origin and/or grain spirit and/or grain distillate with juniper *(juniperus communis)* berries.

Other natural and/or nature-identical flavouring substances as defined in Article 1 (2) (b) (i) and (ii) of Directive 88/388/EEC and/or flavouring preparations defined in Article 1 (2) (c) of that Directive, and/or aromatic plants or parts of aromatic plants may be used in addition, but the organoleptic characteristics of juniper must be discernible, even if they are sometimes attenuated.

(b) The drinks may be called *Wacholder, ginebra,* or *genebra*. Use of these names is to be determined in accordance with the procedure laid down in Article 15.

▼B

(c) The alcohols used for the spirit drinks called *genièvre, jenever, genever* and *peket*, must be organoleptically suitable for the manufacture of the aforementioned products and have a maximum methyl content of 5 grams per hectolitre of 100 % vol alcohol and a maximum aldehyde content expressed as acetaldehyde of 0,2 grams per hectolitre of 100 % vol alcohol. In the case of such products, the taste of juniper berries need not be discernible.

(2) (a) The drink may be called '*gin*' if it is produced by flavouring organoleptically suitable ethyl alcohol of agricultural origin with natural and/or nature-identical flavouring substances as defined in Article 1 (2) (b) (i) and (ii) of Directive 88/388/EEC and/or flavouring preparations as defined in Article 1 (2) (c) of that Directive so that the taste is predominantly that of juniper.

(b) The drink may be called 'distilled *gin*' if it is produced solely by redistilling organoleptically suitable ethyl alcohol of agricultural origin of an appropriate quality with an initial alcoholic strength of at least 96 % vol in stills traditionally used for gin, in the presence of juniper berries and of other natural botanicals provided that the juniper taste is predominant. The term 'distilled *gin*' may also apply to a mixture of the product of such distillation and ethyl alcohol of agricultural origin with the same composition, purity and alcoholic strength. Natural and/or nature-identical flavouring substances and/or flavouring preparations as specified at (a) may also be used to flavour distilled *gin. London gin* is a type of distilled *gin*.

Gin obtained simply by adding essences or flavourings to ethyl alcohol of agricultural origin shall not qualify for the description 'distilled *gin*'.

(n) Caraway-flavoured spirit drinks:

(1) Spirit drinks produced by flavouring ethyl alcohol of agricultural origin with caraway *(Carum carvi L.)*.

Other natural and/or nature-identical flavouring substances as defined in Article 1 (2) (b) (i) and (ii) of Directive 88/388/EEC and/or flavouring preparations as defined in Article 1 (2) (c) of that Directive may additionally be used but there must be a predominant taste of caraway.

(2) (a) The spirit drinks defined in point 1 may also be called *akvavit* or *aquavit* if they are flavoured with a distillate of plants or spices.

Other flavouring substances specified in the second subparagraph of point 1 may be used in addition, but the flavour of these drinks is largely attributable to distillates of caraway and/or dill *(Anethum graveolens L.)* seeds, the use of essential oils being prohibited.

(b) The bitter substances must not obviously dominante the taste; the dry extract content may not exceed 1,5 grams per 100 millilitres.

(o) Aniseed-flavoured spirit drinks:

(1) Spirit drinks produced by flavouring ethyl alcohol of agricultural origin with natural extracts of star anise *(Illicium verum)*, anise *(Pimpinella anisum),* fennel *(Foeniculum vulgare),* or any other plant which contains the same principal aromatic constituent, using one of the following processes:

— maceration and/or distillation,

— redistillation of the alcohol in the presence of the seeds or other parts of the plants specified above,

— addition of natural distilled extracts of aniseed-flavoured plants,

— a combination of these three methods.

▼B

Other natural plant extracts or aromatic seed may also be used, but the aniseed taste must remain predominant.

(2) For an aniseed-flavoured spirit drink to be called '*pastis*' it must also contain natural extracts of liquorice root *(Glycyrrhiza glabra),* which implies the presence of the colorants known as 'chalcones' as well as glycyrrhizic acid, the minimum and maximum levels of which must be 0,05 and 0,5 grams per litre respectively.

Pastis contains less than 100 grams of sugar per litre and has a minimum and maximum anethole level of 1,5 and 2 grams per litre respectively.

(3) For an aniseed-flavoured spirit drink to be called '*ouzo*' it must:

▼A2

— have been produced either exclusively in Greece or exclusively in Cyprus,

▼B

— have been produced by blending alcohols flavoured by means of distillation or maceration using aniseed and possibily fennel seed, mastic from a lentiscus indigenous to the island of Chios *(Pistacia lentiscus Chia or latifolia)* and other aromatic seeds, plants and fruits; the alcohol flavoured by distillation must represent at least 20 % of the alcoholic strength of the *ouzo*.

That distillate must:

— have been produced by distillation in traditional discontinuous copper stills with a capacity of 1 000 litres or less,

— have an alcoholic strength of not less than ►C1 55 % vol and not more than 80 % vol. ◄

Ouzo must be colourless and have a sugar content of 50 grams or less per litre.

(4) For an aniseed-flavoured spirit drink to be called *anis*, its characteristic flavour must be derived exclusively from anise *(pimpinella anisum)* and/or star anise *(illicium verum)* and/or fennel *(foeniculum vulgare)*. The name 'distilled *anis*' may be used if the drink contains alcohol distilled in the presence of such seeds, provided such alcohol constitutes at least 20 % of the drink's alcoholic strength.

(p) Bitter-tasting spirit drinks or *bitter*:

Spirit drinks with a predominantly bitter taste produced by flavouring ethyl alcohol of agricultural origin with natural and/or nature-identical flavouring substances as defined in Article 1 (2) (b) (i) and (ii) of Directive 88/388/EEC and/or flavouring preparations as defined in Article 1 (2) (c) of that Directive.

The drinks may also be marketed as 'amer' or *bitter* with or without another term.

This provision shall not affect the possible use of the terms 'amer' for *bitter* for products not covered by this Article.

(q) Vodka:

A spirit drink produced by either rectifying ethyl alcohol of agricultural origin or filtering it through activated charcoal, possibly followed by straightforward distillation or an equivalent treatment, so that the organoleptic characteristics of the raw materials used are selectively reduced. The product may be given special organoleptic characteristics, such as a mellow taste, by the addition of flavouring.

(r) Liqueur:

(1) A spirit drink:

— having a minimum sugar content of 100 grams per litre expressed as invert sugar, without prejudice to a different

▼B

decision taken in accordance with the procedure laid down in Article 15,

— produced by flavouring ethyl alcohol of agricultural origin or a distillate of agricultural origin or one or more spirit drinks as defined in this Regulation or a mixture of the above, sweetened and possibly with the addition of products of agricultural origin such as cream, milk or other milk products, fruit, wine or flavoured wine.

(2) The name 'crème de' followed by the name of a fruit or the raw material used, excluding milk products, shall be reserved for liqueurs with a minimum sugar content of 250 grams per litre expressed as invert sugar.

The name 'crème de cassis' shall, however, be reserved for blackcurrant liqueurs containing at least 400 grams of sugar, expressed as invert sugar, per litre.

▼A1

(3) The name 'Jägertee', 'Jagertee' and 'Jagatee' shall be reserved for the liqueur originating in Austria and prepared from ethyl alcohol of agricultural origin, essences of certain spirit drinks or tea, with the addition of several natural flavouring substances such as those defined in Article 1 (2) (b) (i) of Directive 88/388/EEC. The alcoholic strength shall be at least 22,5 % vol. The sugar content, expressed as invert sugar, shall be at least 100 grammes per litre.

▼B

(s) Egg liqueur/ *advocaat/avocat/Advokat:*

A spirit drink whether or not flavoured, obtained from ethyl alcohol of agricultural origin, the ingredients of which are quality egg yolk, egg white and sugar or honey. The minimum sugar or honey content must be 150 grams per litre. The minimum egg yolk content must be 140 grams per litre of the final product.

(t) Liqueur with egg:

A spirit drink whether or not flavoured, obtained from ethyl alcohol of agricultural origin, the ingredients of which are quality egg yolk, egg white and sugar or honey. The minimum sugar or honey content must be 150 grams per litre. The minimum egg yolk content must be 70 grams per litre of the final product.

▼A1

(u) Väkevä glögi — Spritglögg:

A spirit drink produced by flavouring ethyl alcohol of agricultural origin with natural or nature identical aroma of cloves and/or cinnamon using one of the following processes: maceration and/or distillation, redistillation of the alcohol in the presence of parts of the plants specified above, addition of natural or nature identical flavour of cloves or cinnamon or a combination of these methods.

Other natural or nature identical plant extracts of flavours in conformity with Directive 88/388/EEC may also be used, but the flavour of the specified spices must be predominant. The content of wine or wine products may not exceed 50 percent.

▼B

Article 2

Subject to Articles 3, 4 and 12, in order to be marketed for human consumption under one of the names listed in Article 1 (4) a spirit drink must comply with the definition and requirements applicable to the category to which it belongs.

Article 3

1. With the exception of juniper-flavoured spirit drinks as defined in Article 1 (4) (m) (1), for the spirit drinks listed below, the minimum alcoholic strength by volume for release for human consumption in the Community under one of the names listed in Article 1 (4), with

▼B

the exception of certain specific products whose alcoholic strength is indicated in Annex III, shall be as follows:

— 40 %	*whisky/whiskey* *pastis*
— 37,5 %	rum *Rum-Verschnitt* wine spirit grape marc spirit fruit marc spirit raisin spirit fruit spirit ►C1 cider spirit, cider *brandy* and perry spirit ◄ gentian spirit *gin*/distilled *gin* *akvavit/aquavit* vodka *grappa* *ouzo* *Kornbrand*
— 36 %	*brandy/Weinbrand*
— 35 %	grain spirit/grain brandy *anis*
— 32 %	*Korn*
— 30 %	caraway-flavoured spirit drinks (except *akvavit/aquavit*)
— 25 %	fruit spirit drinks
— 15 %	aniseed-flavoured spirit drinks (except *ouzo, pastis, anis)* the other products referred to in Article 1 (4) and not listed above.

2. National provisions may set a minimum alcoholic strength by volume which is higher than the values referred to in paragraph 1 for the spirit drinks listed in Annex II. Member States shall notify the Commission of such alcoholic strengths within three months of:

— either the entry into force of this Regulation, in the case of existing provisions,

— or their adoption, in the case of any provisions which may be adopted after this Regulation comes into force.

The Commission shall ensure that they are published in the 'C' series of the *Official Journal of the European Communities*.

3. The Council, acting by a qualified majority on a proposal from the Commission, may fix minimum alcoholic strengths by volume for categories of drinks other than those referred to in paragraph 1.

4. Before 31 December 1992, the Council will review the minimum alcoholic strength of *whisky/whiskey* on the basis of a market study by the Commission.

Article 4

1. Without prejudice to provisions adopted pursuant to paragraphs 2 to 5, if any substance other than those authorized by Community legislation or, failing that, by national provisions is added, the spirit drink in question shall lose the right to the reserved name.

▼B

2. The list of authorized food additives, the directions for their use and the spirit drinks concerned shall be determined by the procedure laid down in Council Directive 89/107/EEC of 21 December 1988 on the approximation of the laws of the Member States on the additives which may be used in foodstuffs ([1]).

3. The list of authorized processing aids, the directions for their use and the spirit drinks concerned may be determined by the procedure laid down in Article 15.

4. Without prejudice to the more restrictive provisions of Article 1 (4), the colouring of spirit drinks shall be authorized in accordance with the national rules established pursuant to the Council Directive of 23 October 1962 on the approximation of the rules of the Member States concerning the colouring matters authorized for use in foodstuffs intended for human consumption ([2]), as last amended by the Act of Accession of Spain and Portugal.

5. Only natural flavouring substances and preparations as defined in Article 1 (2) (b) (i) and Article 1 (2) (c) of Directive 88/388/EEC may be used in the preparation of the spirit drinks defined in Article 1 (4), except in the case of those defined in Article 1 (4) (m), (n) and (p).

However, nature-identical flavouring substances and preparations as defined in Article 1 (2) (b) (ii) of Directive 88/388/EEC shall be authorized in liqueurs except those mentioned below:

(a) Fruit liqueurs (or crèmes):

— pineapple,
— blackcurrant,
— cherry,
— raspberry,
— mulberry,
— bilberry,
— citrus fruit,

▼A1

— cloudberry,
— arctic bramble,
— cranberry,
— lingonberry,
— sea buckthorn;

▼B

(b) plant liqueurs:

— mint,
— gentian,
— aniseed,
— génépi,
— vulnerary.

6. In the preparation of spirit drinks, the addition of water, possibly distilled or demineralized, shall be authorized, provided that the quality of the water conforms to the national provisions adopted in implementation of Directives 80/777/EEC and 80/778/EEC and that the water added does not change the nature of the product.

7. (a) The ethyl alcohol used in the preparation of spirit drinks may not be of any origin other than agricultural.

(b) The ethyl alcohol used to dilute or dissolve colorants, flavourings or any other authorized additives used in the preparation of spirit drinks must be ethyl alcohol of agricultural origin.

([1]) OJ No L 40, 11. 2. 1989, p. 27.
([2]) OJ No 115, 11. 11. 1962, p. 2645/62.

▼B

(c) Without prejudice to more restrictive provisions laid down in Article 1 (4) (m) (1), the quality of the ethyl alcohol of agricultural origin must meet the specifications set out in Annex I.

8. Detailed rules, including the methods to be used for analyzing spirit drinks, shall be adopted in accordance with the procedure laid down in Article 14.

The lists of liqueurs appearing in the second subparagraph of paragraph 5 may be supplemented by the Council acting by a qualified majority on a proposal from the Commission.

Article 5

1. Without prejudice to measures adopted pursuant to Article 6, use of the names referred to in Article 1 (4) shall be restricted to the spirit drinks defined therein, account being taken of the requirements laid down in Articles 2, 3, 4 and 12. These names must be used to describe the said drinks.

Spirit drinks which do not meet the specifications laid down for the products defined in Article 1 (4) may not bear the names assigned therein to those products. They must be described as: 'spirit drinks' or 'spirits'.

2. The names listed in paragraph 1 may be supplemented by geographical indications other than those in paragraph 3, provided that they do not mislead consumers.

3. (a) The geographical designations listed in Annex II may replace the designations referred to in paragraph 1 or supplement them, forming composite designations. These designations, whether composite or not, may if necessary be accompanied by additional particulars provided that the latter are regulated by the Member State of production.

By way of derogation from the preceding subparagraph, the words *marque nationale luxembourgeoise* shall replace the geographical designation and may supplement the names of the spirits produced in the Grandy Duchy of Luxembourg as listed in Annex II.

(b) These geographical designations shall be reserved for spirit drinks in the case of which the production stage during which they acquired their character and definitive qualities took place in the geographical area indicated.

(c) Member States may apply specific national rules on production, movement within a Member State, description and presentation to products manufactured within their territories, in so far as they are compatible with Community law. Where they are applied in pursuit of a quality policy, such rules may restrict production in a given geographical area to quality products complying with the specific rules concerned.

▼A2

Poland may require that for the production of vodka on its territory labelled as 'Polish Wodka/Polska Wódka' solely specific raw materials of Polish origin are used or following traditional specifications and within the context of a quality policy pursued by Poland.

▼B

Article 6

1. Special provisions may govern indications used in addition to the sales description, i.e.:

— the use of terms, acronyms or signs,

— the use of compound terms including any of the generic terms defined in Article 1 (2) and (4).

▼B

2. Special provisions may govern the names of mixtures of spirit drinks and those of mixtures of drinks and spirit drinks.

3. The provisions referred to in paragraphs 1 and 2 shall be adopted in accordance with the procedure laid down in Article 15. They shall be designed in particular to prevent the creation of confusion by the names referred to in those paragraphs, especially regarding products in existence when this Regulation enters into force.

Article 7

1. In addition to complying with national legislation adopted in accordance with Directive 79/112/EEC, the labelling, presentation and advertising of spirit drinks defined in Article 1 (4) intended for the final consumer shall comply with paragraphs 2 and 3.

2. (a) The name under which the products referred to in Article 1 (2) and (4) are sold shall be one of the names to be used exclusively for such products under Articles 5 and 6 (2).

(b) Where the labelling indicates the raw material used to produce the ethyl alcohol of agricultural origin, each agricultural alcohol used must be mentioned in descending order of quantity used.

(c) The name under which the spirit drinks referred to in paragraph 1 are sold may be supplemented by the term 'blend' where the product has undergone blending.

(d) Saving exceptions, a maturation period may be specified only where it refers to the youngest alcoholic component and provided that the product was aged under revenue supervision or supervision affording equivalent guarantees.

▼M1

(e) As from 1 January 1993, spirit drinks covered by this Regulation may not be held with a view to sale or placed on the market in containers fitted with closing devices covered by lead-based capsules or foil. However, the disposal of spirit drinks in bottles fitted before that date with such capsules or foil shall be authorized until stocks are used up.

▼B

3. The following may, in the case of the products referred to in Article 1 (4), be determined in accordance with the procedure laid down in Article 14:

(a) the conditions under which the labelling may specify a maturation period and those relating to the raw materials used;

(b) the conditions governing the use of sales descriptions which imply that the product has been matured, together with any exceptions and the conditions for equivalent controls;

(c) the special provisions governing the use of terms referring to a certain property of the product, such as its history or the method by which it is prepared;

(d) the rules governing the labelling of products in containers not intended for the final consumer, including any derogations from the labelling rules to take account in particular of warehousing and transport.

4. The particulars provided for in this Regulation shall be given in one or more official languages of the Communities in such a way that the final consumer can readily understand each item, unless purchasers are provided with the information by other means.

5. The geographical designations listed in Annex II, the terms in italics in Article 1 (4) and the designations *Rum-Verschnitt*►A2 and *Slivovice* ◄ must not be translated.

However, at the request of the Member State of consumption, it may be decided, by the procedure laid down in Article 14, that the said terms in italics and, in particular, *raisin brandy* shall be supplemented by equivalent terms so that consumers of the said Member State are not misled.

▼B

6. In the case of products originating in third countries, use of an official language of the third country in which the product has been made shall be authorized if the particulars provided for in this Regulation are also given in an official language of the Communities in such a way that the final consumer can readily understand each item.

7. Without prejudice to Article 12, in the case of products originating in the Community and intended for export the particulars provided for in this Regulation may be repeated in another language; this does not apply to the particulars referred to in paragraph 5.

8. In accordance with the procedure laid down in Article 15, the Commission may determine the cases and/or the spirit drinks for which a reference to the place of manufacture and/or the origin and/or the source shall be compulsory, as well as the attendant rules.

Article 8

In order to be marketed for human consumption, spirit drinks produced in the Community may not be described by ►C1 associating word or phrases such as 'like', 'type', 'style', ◄ 'made', 'flavour' or any other similar indications with any of the sales descriptions mentioned in this Regulation.

Article 9

1. The spirit drinks listed below:

— rum,

— *whisky* and *whiskey*,

— grain spirit/grain *brandy*,

— wine spirit and *brandy*,

— grape marc spirit,

— raisin spirit,

— fruit spirit other than products defined in Article 1 (4) (i) (2),

— cider spirit, cider *brandy* and perry spirit

may not bear in any form whatsoever in their presentation the generic name reserved for the above drinks if they contain added ethyl alcohol of agricultural origin.

2. However, paragraph 1 shall not prevent marketing, for human consumption in the Community, of the product manufactured in Germany and obtained by mixing rum and alcohol. A minimum proportion of 5 % of the alcohol contained in the final product called *Rum-Verschnitt* must come from rum. Where this product is sold outside the German market, its alcoholic composition must appear on the label.

As regards the labelling and presentation of the product *Rum-Verschnitt,* the word *Verschnitt* must appear on the packaging (on the bottle or wrapping) in characters of the same type, size and colour as, and on the same line as, the word *Rum* and, in the case of bottles, on the front label.

▼A2

3. However, paragraph 1 shall not prevent the marketing of the spirit drink named '*Slivovice*' produced in the Czech Republic and obtained by the addition to the plum distillate, before the final distillation, of a maximum proportion of 30 % by volume of ethyl alcohol of agricultural origin. This product must be described as 'spirit' or 'spirit drink' within the meaning of Article 5 and may also use the name *Slivovice* in the same visual field on the front label. If this Czech *Slivovice* is marketed in the Community, its alcoholic composition must appear on the label. This provision is without prejudice to the use of the name *Slivovice* for fruit spirits according to Article 1(4)(i).

▼B

Article 10

1. The Member States shall take the measures necessary to ensure that Community provisions relating to spirit drinks are complied with. They shall appoint one or more agencies to monitor compliance with these provisions.

In the case of the products listed in Annex II, it may be decided in accordance with the procedure laid down in Article 14 that such supervision and protection shall be effected, for the purposes of movement within the Community, by means of commercial documents verified by the administration and by the keeping of appropriate registers.

2. For the spirit drinks listed in Annex II and exported, the Council, acting by a qualified majority on a proposal from the Commission, shall establish a system of authentication documents to eliminate fraudulent practices and counterfeits. This system is intended to replace the existing national system. It must offer at least the same degree of certainty as those national systems, subject to Community rules and in particular those relating to competition.

Until such time as the system referred to in the preceding subparagraph has been introduced, the Member States may retain their own authentication systems provided that these comply with Community rules.

3. The Council, acting by a qualified majority on a proposal from the Commission, shall adopt the necessary measures for the uniform application of Community provisions in the spirit drinks sector, particularly with regard to controls and relations between the competent bodies of the Member States.

4. Member States and the Commission shall communicate to each other the information necessary for implementing this Regulation. Detailed rules for the communication and distribution of such information shall be adopted in accordance with the procedure laid down in Article 14.

Article 11

1. Subject to paragraph 2, to be marketed for human consumption within the Community, imported spirit drinks bearing a geographical designation or a name other than those referred to in Article 1 (4) may, subject to reciprocal arrangements, qualify for the supervision and protection referred to in Article 10.

The first subparagraph shall be implemented by agreements to be negotiated and concluded with the third countries concerned under the procedure laid down in Article 113 of the Treaty.

Detailed rules and the list of products referred to in the first subparagraph shall be adopted in accordance with the procedure laid down in Article 15.

2. This Regulation shall be without prejudice to the importing and marketing for human consumption within the Community under their names of origin of specific spirit drinks originating in third countries for which tariff concessions are granted by the Community either under GATT or under bilateral agreements and the conditions for the admission of which have been laid down in Community regulations.

▼M2

Article 11a

1. Member States shall adopt all measures necessary to permit those concerned to prevent, under the conditions laid down in Articles 23 and 24 of the Agreement on Trade-Related Aspects of Intellectual Property Rights, the use within the Community of a geographical designation identifying products covered by this Regulation for products which do not originate in the place referred to by the geographical designation in question, including in cases where the actual origin of the product is indicated or where the geographical designation is given in translation or accompanied by expressions such as ‘like’, ‘type’, ‘style’, ‘imitation’ or other.

▼M2

For the purposes of this Article, 'geographical designation' shall mean any indication identifying a product as originating in the territory of a third country which is a member of the World Trade Organization, or in a region or locality of that territory, where a quality, reputation or other specific characteristic of that product can essentially be attributed to that geographical origin.

2. Paragraph 1 shall apply notwithstanding Article 11 of this Regulation and other provisions of Community legislation laying down rules for the description and presentation of products covered by this Regulation.

3. Detailed rules for the application of this Article, where necessary, shall be adopted in accordance with the procedure laid down in Article 15.

▼B

Article 12

1. Spirit drinks intended for export must comply with the provisions of this Regulation.

2. However, the Member States may decide on derogations as regards the provisions of Article 4 (2), (3), (4) and (6) but not in respect of the spirit drinks listed in Annexes II and III or spirit drinks with reserved descriptions.

3. Derogations from the provisions in Article 3 relating to the alcoholic strength for release for human consumption may also be decided on in the case of:

— spirit drinks covered by Article 1 (2) and (4),

— spirit drinks covered by Annex II, in particular where this is required under the law of the importing third country,

at the request of the producer Member State in accordance with the procedure laid down in Article 14.

4. Derogations from rules on designation and presentation, other than the names provided for in Article 1 (2) and (4) and in Annexes II and III and without prejudice to Articles 8 and 9 may be authorized by the Member States:

— where the legislation in force in the importing third country so requires,

— in cases which are not covered by the first indent, with the exception of some indications to be decided on in accordance with the procedure laid down in Article 14.

5. The derogations authorized by the Member States shall be notified to the Commission and to the Member States.

▼M3

Article 13

1. An Implementation Committee for Spirit Drinks, hereinafter referred to as 'the Committee', is hereby set up.

2. The Committee shall adopt its rules of procedure.

Article 14

1. Where reference is made to this Article, Articles 4 and 7 of Decision 1999/468/EC [1] shall apply, having regard to the provisions of Article 8 thereof.

The period laid down in Article 4(3) of Decision 1999/468/EC shall be set at one month.

---

[1] Council Decision 1999/468/EC of 28 June 1999 laying down the procedures for the exercise of implementing powers conferred on the Commission (OJ L 184, 17.7.1999, p. 23).

▼M3

Article 15

Where reference is made to this Article, Articles 5 and 7 of Decision 1999/468/EC shall apply, having regard to the provisions of Article 8 thereof.

The period laid down in Article 5(6) of Decision 1999/468/EC shall be set at three months.

▼B

Article 16

The committee may consider any other question referred to it by its chairman, either on his own initiative or at the request of the representative of a Member State.

Article 17

1. In order to facilitate the changeover from the present arrangements to those introduced by this Regulation, transitional measures shall be adopted in accordance with the procedure laid down in Article 14.

2. Such transitional measures shall be applicable for not more than two years from the date of implementation of this Regulation.

Article 18

This Regulation shall enter into force on the third day following its publication in the *Official Journal of the European Communities*.

It shall apply from 15 December 1989, with the exception of Articles 13 to 16, which shall apply as from the entry into force of this Regulation.

This Regulation shall be binding in its entirety and directly applicable in all Member States.

▼B

ANNEX I

Characteristics of ethyl alcohol of agricultural origin as referred to in Article 1 (3) (h)

1. Organoleptic characteristics	No detectable taste other than that of the raw material
2. Minimum alcoholic strength by volume	96,0 % vol
3. Maximum level of residues	
— Total acidity, expressed in grams of acetic acid per hectolitre of alcohol at 100 % vol	1,5
— Esters expressed in grams of ethyl acetate per hectolitre of alcohol at 100 % vol	1,3
— Aldehydes expressed in grams of acetaldehyde per hectolitre of alcohol at 100 % vol	0,5
— Higher alcohols expressed in grams of methyl-2 propanol-1 per hectolitre of alcohol at 100 % vol	0,5
— Methanol expressed in grams per hectolitre of alcohol at 100 % vol	50
— Dry extract expressed in grams per hectolitre of alcohol at 100 % vol	1,5
— Volatile bases containing nitrogen expressed in grams of nitrogen per hectolitre of alcohol at 100 % vol	0,1
— Furfural	Not detectable

▼B

ANNEX II

SPIRIT DRINKS

Geographical designations referred to in Article 5 (3)

Category	Geographical designation
1. Rum	Rhum de la Martinique Rhum de la Guadeloupe Rhum de la Réunion Rhum de la Guyane (these names may be supplemented by the word '►C1 traditionnel ◄') Ron de Malaga Ron de Granada Rum da Madeira
2. (a) *Whisky*	Scotch Whisky Irish Whisky Whisky español (these designations may be supplemented by the words 'Malt' or 'Grain')
(b) *Whiskey*	Irish Whiskey Uisce Beatha Eireannach/Irish Whiskey (these designations may be supplemented by the words 'Pot Still')
3. Grain spirit	Eau-de-vie de seigle, marque nationale luxembourgeoise
4. Wine spirit	Eau-de-vie de Cognac Eau-de-vie des Charentes Cognac (this designation may be accompanied by one of the following descriptions: — Fine — Grande Fine Champagne — Grande Champagne — Petite Fine Champagne — Petite Champagne — Fine Champagne — Borderies — Fins Bois — Bons Bois) Fine Bordeaux Armagnac Bas-Armagnac Haut-Armagnac Ténarèse Eau-de-vie de vin de la Marne Eau-de-vie de vin originaire d'Aquitaine Eau-de-vie de vin de Bourgogne Eau-de-vie de vin originaire du Centre-Est Eau-de-vie de vin originaire de Franche-Comté Eau-de-vie de vin originaire du Bugey Eau-de-vie de vin de Savoie Eau-de-vie de vin originaire des Coteaux de la Loire Eau-de-vie de vin des Côtes-du-Rhone Eau-de-vie de vin originaire de Provence Faugères or eau-de-vie de Faugères Eau-de-vie de vin originaire du Languedoc Aguardente do Minho Aguardente do Douro Aguardente da Beira Interior Aguardente da Bairrada Aguardente do Oeste Aguardente do Ribatejo Aguardente do Alentejo Aguardente do Algarve

▼**B**

Category	Geographical designation
5. Brandy	Brandy de Jerez Brandy de Penedés Brandy italiano *Brandy* Αττικής/Attica *Brandy* *Brandy* Πελοποννήσου/Peloponnese *Brandy* *Brandy* Κεντρικής Ελλάδας/*Brandy* from Central Greece Deutscher Weinbrand ►**A1** Wachauer Weinbrand Weinbrand Dürnstein ◄ ►**A2** Karpatské brandy špeciál ◄
6. Grape marc spirit	Eau-de-vie de marc de Champagne ou marc de Champagne Eau-de-vie de marc originaire d'Aquitaine Eau-de-vie de marc de Bourgogne Eau-de-vie de marc originaire du Centre-Est Eau-de-vie de marc originaire de Franche-Comté Eau-de-vie de marc originaire de Bugey Eau-de-vie de marc originaire de Savoie Marc de Bourgogne Marc de Savoie Marc d'Auvergne Eau-de-vie de marc originaire des Coteaux de la Loire Eau-de-vie de marc des Côtes du Rhône Eau-de-vie de marc originaire de Provence Eau-de-vie de marc originaire du Languedoc Marc d'Alsace Gewürztraminer Marc de Lorraine Bagaceira do Minho Bagaceira do Douro Bagaceira da Beira Interior Bagaceira da Bairrada Bagaceira do Oeste Bagaceira do Ribatejo Bagaceira do Alentejo Bagaceira do Algarve Orujo gallego Grappa di Barolo Grappa piemontese or del Piemonte Grappa lombarda or di Lombardia Grappa trentina or del Trentino Grappa friulana or del Friuli Grappa veneta or del Veneto Südtiroler Grappa/Grappa dell'Alto Adige Τσικουδιά Κρήτης/Tsikoudia from Crete Τσίπουρο Μακεδονίας/Tsipouro from Macedonia Τσίπουρο Θεσσαλίας/Tsipouro from Thessaly Τσίπουρο Τυρνάβου/Tsipouro from Tyrnavos Eau-de-vie de marc marque nationale luxembourgeoise
7. Fruit spirit	Schwarzwälder Kirschwasser Schwarzwälder Himbeergeist Schwarzwälder Mirabellenwasser Schwarzwälder Williamsbirne Schwarzwälder Zwetschgenwasser Fränkisches Zwetschgenwasser Fränkisches Kirschwasser Fränkischer Obstler Mirabelle de Lorraine Kirsch d'Alsace Quetsch d'Alsace Framboise d'Alsace Mirabelle d'Alsace Kirsch de Fougerolles Südtiroler Williams/Williams dell'Alto Adige Südtiroler Aprikot or Südtiroler Marille/Aprikot dell'Alto Adige or Marille dell'Alto Adige Südtiroler Kirsch/Kirsch dell'Alto Adige Südtiroler Zwetschgeler/Zwetschgeler dell'Alto Adige Südtiroler Obstler/Obstler dell'Alto Adige Südtiroler Gravensteiner/Gravensteiner dell'Alto Adige Südtiroler Golden Delicious/Golden delicious dell'Alto Adige Williams friulano or del Friuli Sliwovitz del Veneto

▼B

Category	Geographical designation
	Sliwovitz del Friuli-Venezia Giulia Sliwovitz del Trentino-Alto Adige Distillato di mele trentino or del Trentino Williams trentino or del Trentino Sliwovitz trentino or del Trentino Aprikot trentino or del Trentino Medronheira do Algarve Medronheira do Buçaco Kirsch or Kirschwasser Friulano Kirsch or Kirschwasser Trentino Kirsch or Kirschwasser Veneto Aguardente de pêra da Lousa Eau-de-vie de pommes marque nationale luxembourgeoise Eau-de-vie de poires marque nationale luxembourgeoise Eau-de-vie de kirsch marque nationale luxembourgeoise Eau-de-vie de quetsch marque nationale luxembourgeoise Eau-de-vie de mirabelle marque nationale luxembourgeoise Eau-de-vie de prunelles marque nationale luxembourgeoise ►A1 Wachauer Marillenbrand ◄ ►A2 Szatmári zilvapálinka Kecskeméti barackpálinka Békési szilvapálinka Szabolcsi almapálinka Bošácka Slivovica ◄
8. Cider spirit and perry spirit	Calvados du Pays d'Auge Calvados Eau-de-vie de cidre de Bretagne Eau-de-vie de poiré de Bretagne Eau-de-vie de cidre de Normandie Eau-de-vie de poiré de Normandie Eau-de-vie de cidre du Maine Aquardiente de sidra de Asturias Eau-de-vie de poiré du Maine
9. Gentian spirit	Bayerischer Gebirgsenzian Südtiroler Enzian/Genziana dell'Alto Adige Genziana trentina or del Trentino
10. Fruit spirit drinks	Pacharán navarro
11. Juniper-flavoured spirit drinks	Ostfriesischer Korngenever Genièvre Flandres Artois Hasseltse jenever Balegemse jenever Péket de Wallonie Steinhäger Plymouth Gin Gin de Mahón ►A2 Vilniaus džinas Spišská borovička Slovenská borovička Juniperus Slovenská borovička Inovecká borovička Liptovská borovička ◄
12. Caraway-flavoured spirit drinks	Dansk Akvavit/Dansk Aquavit ►A1 Svensk Aquavit/Svensk Akvavit/Swedish Aquavit ◄
13. Aniseed-flavoured spirit drinks	Anís español Évora anisada Cazalla Chinchón Ojén Rute
14. Liqueur	Berliner Kümmel Hamburger Kümmel Münchener Kümmel Chiemseer Klosterlikör Bayerischer Kräuterlikör Cassis de Dijon

▼B

Category	Geographical designation
	Cassis de Beaufort Irish Cream Palo de Mallorca Ginjinha portuguesa Licor de Singeverga Benediktbeurer Klosterlikör Ettaler Klosterlikör Ratafia de Champagne Ratafia catalana Anís português ►A1 Finnish berry/fruit liqueur Großglockner Alpenbitter Mariazeller Magenlikör Mariazeller Jagasaftl Puchheimer Bitter Puchheimer Schloßgeist Steinfelder Magenbitter Wachauer Marillenlikör ◄ ►A2 Allažu Ķimelis Čepkelių Demänovka bylinný likér Polish Cherry Karlovarská hořká ◄
15. Spirit drinks	Pommeau de Bretagne Pommeau du Maine Pommeau de Normandie ►A1 Svensk Punsch — Swedish Punsch ◄
▼A1 16. Vodka	Svensk Vodka — Swedish Vodka Suomalainen Vodka — Finsk Vodka — Vodka of Finland ►A2 Latvijas Dzidrais Rīgas degvīns LB degvīns LB vodka Originali Lietuviška degtinė Laugarício vodka Polska Wódka/Polish Vodka Herbal vodka from the North Podlasie Lowland aromatised with an extract of bison grass /Wódka ziołowa z Niziny Północnopodlaskiej aromatyzowana ekstraktem z trawy żubrowej ◄
▼A2 17. Bitter-tasting spirit drinks	Riga Black Balsam or Rīgas melnais Balzāms, Demänovka bylinná horká

▼B

ANNEX III

Exceptions to the general rules of:

1. Article 1 (2):

   egg liqueur/ *advocaat/avocat/Advokat:* minimum alcoholic strength: 14 % vol.

2. Article 5 (3) (non-complying geographical designations):

   Königsberger Bärenfang,

   Ostpreußischer Bärenfang.

Pantaleon

Monte Rosa

Créditos de Carbono:
Una fuente de recursos financieros con el Mercado MDL

Humberto Solís
hsolis@pantaleon.com
Departamento de Gestión Ambiental

PLAN DE DESARROLLO ENERGÉTICO MONTE ROSA

- Monte Rosa ha iniciado un fuerte impulso al desarrollo energético desde el año 2000, con la instalación de 15 MW y otras nuevas inversiones en el área energética.
- Desde la zafra 2001 se ha convertido en un agente del mercado eléctrico, vendiendo sus excedentes de energía al mercado spot.
- Se propone la Ampliación de la Planta de Generación Eléctrica existente en 45 MW de potencia instalada, para la venta al mercado de ocasión.
- El proyecto evitará emisiones equivalentes en 1,533,242 TM de CO2 durante los tres periodos de créditos, y serán comercializadas en certificados de carbono por medio del Mecanismo de Desarrollo Limpio.
- Para el 2008 la meta es subir desde 26 MW instalados hasta 55 MW, de los cuales 32 MW serían para la venta al mercado eléctrico.

Total de CER's generados por el proyecto

Pantaleon

Monte Rosa

1st Crediting Period	(Phase 1) 2001	2002	2003	(Phase 2) 2004	2005	2006	2007	Total CERs
Total CO_2 emissions reductions, tCO2e/year	10,882	24,241	29,589	64,097	78,213	78,675	83,169	**368,866**

2nd Crediting Period	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Total CERs
Total CO_2 emissions reductions, tCO2e/year	83,169	83,169	83,169	83,169	83,169	83,169	83,169	**951,059***

3rd Crediting Period	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	Total CERs
Total CO_2 emissions reductions, tCO2e/year	83,169	83,169	83,169	83,169	83,169	83,169	83,169	**1,533,242***

Cambio en Generadores

Pantaleon

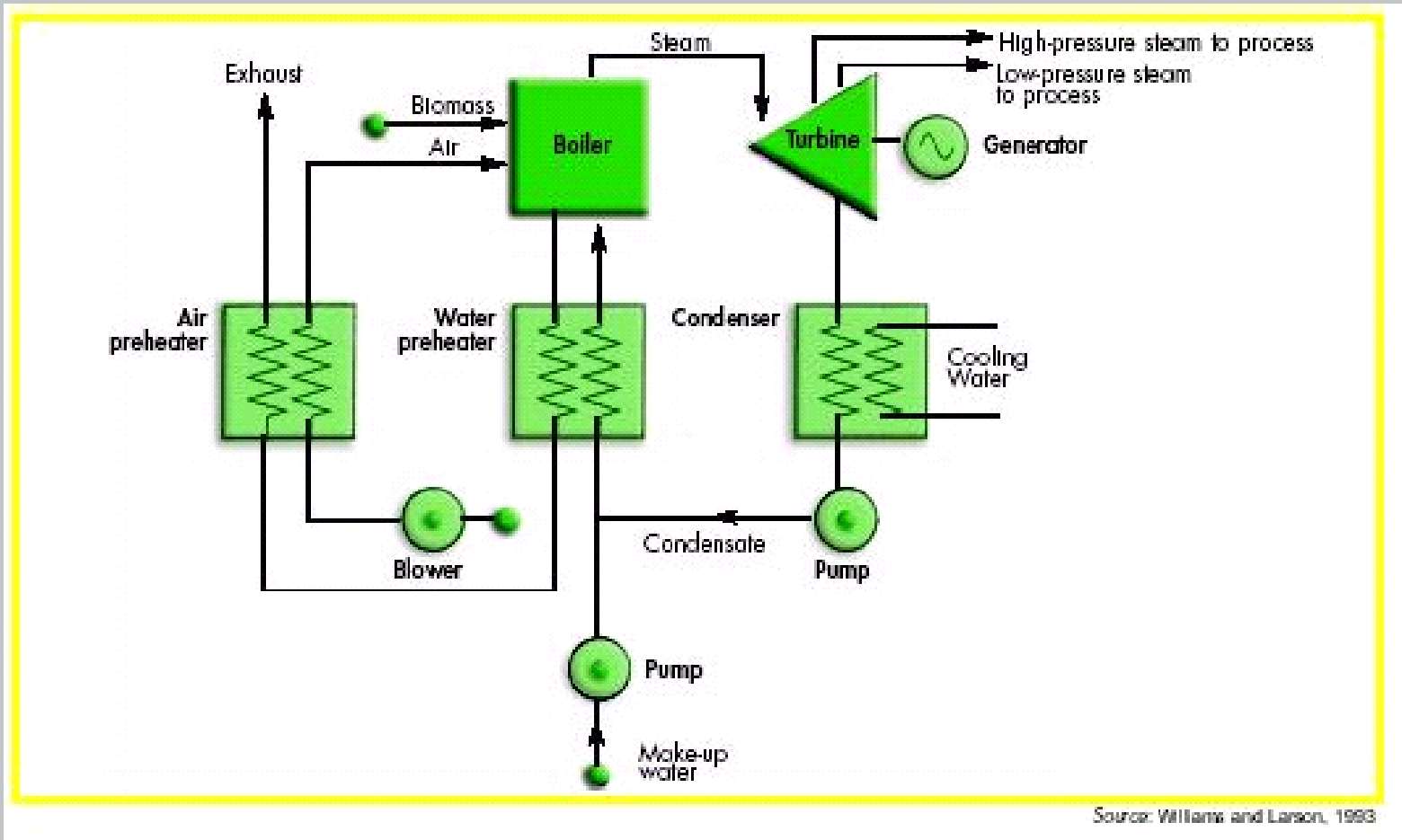
	Active / Activating				Stand by/ Deactivated			
Monte Rosa								
Before the Expansion Plan	One 1.5 MW turbo generator	One 2 MW turbo generator	One 3 MW turbo generator					
Phase 1 2001/2002	One 15 MW extraction turbo generator				One 2 MW turbo generator	One 3 MW turbo generator		
Phase 1 2002/2003	One 15 MW extraction turbo generator				One 3 MW turbo generator	Two 4MW turbo generator	One 2 MW turbo generator	
Phase 1 2003/2004	One 15 MW extraction turbo generator				Two 4MW turbo generator	One 3 MW turbo generator		
Phase 2 2004/2005	One 7 MW extraction turbo generator	One 20 MW extraction turbo generator	One 15 MW condensing turbo generator		Two 4MW turbo generator	8 MW from extraction turbo generator	One 3 MW turbo generator	
Phase 2 2005/2006 2006/2007	One 15.455 MW extraction turbo generator	One 15.5 MW condensing turbo generator	One 15.455 MW extraction turbo generator		Two 4MW turbo generator	4.545 MW from one extraction turbo generator	4.545 MW from another extraction turbo generator	One 3 MW turbo generator
Phase 2 2007/2008	One 19 MW extraction turbo generator	One 15.455 MW condensing turbo generator	One 15.455 MW extraction turbo generator		1 MW from one extraction turbo generator	4.545 MW from another extraction turbo generator	Two 4MW turbo generator	One 3 MW turbo generator

- FASE I: Desde Rio hasta Kioto (1992 – 97)
  - Fase piloto AIJ/JI
  - Pocas transacciones:< 20 operaciones, <$50 millones
  - Standard en $/tC no $/tCO2
  - Precios:
    - $20/tC ($5.50/tCO2) de referencia en Costa Rica
    - $1-2/tC en otros proyectos
    - Se esperaba poder financiar todo el proyecto con carbono
  - Latinos pioneros en proyectos(Costa Rica, Bolivia, ..)
  - Oficinas nacionales, pocas experiencias
  - Registro más importante; USIJI (liderazgo EEUU)
  - Adicionalidad: un proyecto no rentable se podía hacer rentable con carbono

Producción de energía en Monte Rosa

Pantaleon

Monte Rosa



- FASE II: De Kioto a Marrakech (1998 - 2001)
  - Nace el MDL (art. 12), asi como el JI, ET
  - PCF – $145 millones, primeros compradores institucionales
  - Nuevos brokers, mercados electronicos, trading interno (bp)
  - Ciclo de proyecto (PIN, PCN, PDD) se establece
  - Certificadores comienzan a tener un rol importante
  - Operaciones: aprox 25, ca. $350 millones
  - Precios: $3 - 5.50/tCO2 de PCF de referencia, privados mas bajos
  - Primeros contratos de largo plazo,
  - Primeras licitaciones (ERUPT/CERUPT, Climate Trust…)
  - Latinos pioneros en estructurar proyectos MDL (Brasil, Chile, ..)
  - Oficinas nacionales, tomando importancia y asumiendo funciones
  - Registros varios, pero aun falta el “oficial’
  - Adicionalidad: ambiental y financiera
  - Aprox. 40 paises ratifican Kioto (casi todos los paises latinos)

– COP6 => RETIRO DE EEUU DE KIOTO

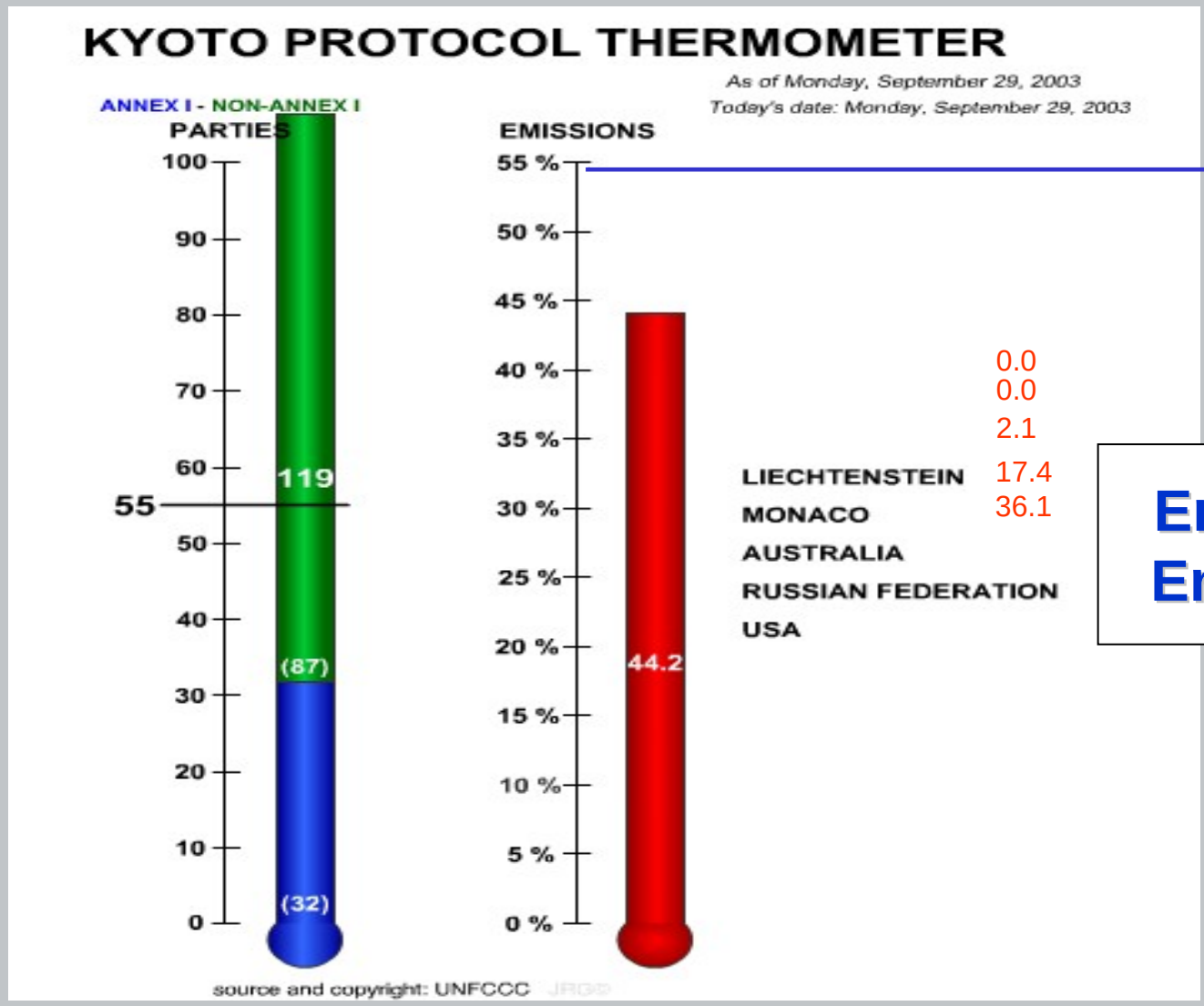
- FASE III: Nace el Executive Board (2001 -)
  - Se constituye el Executive Board
  - Holanda lanza varios esquemas y "carbon facilities" - señal mundial de demanda!
  - Varios fondos de carbono, se experimenta con nuevos esquemas
  - Players institucionales juegan papel preponderante
  - Entidades Operacionales solicitan su "permiso"
  - Operaciones: ya muchas (> 50), $500 millones +
  - Precios: $3 - 9/tCO2, mercados voluntarios mas bajos
  - CAF pionero como banco regional en America Latina
  - Oficinas nacionales, ESTABLECIDAS
  - Nuevas metodologías, controversias (>50% de la region)
  - Adicionalidad: Se aplican las nuevas reglas de Marrakech
  - EUROPA, JAPON, CANADA RATIFICAN KIOTO (104 paises)

- Fase IV: Protocolo Ratificado (2004-2008)
  - Rusia ratifica Kioto???
  - Europa lanza mercado continental en 2005, precios repuntan inicialmente pero se ve un equilibrio del orden de € 8-10
  - Liquidez de mercados, fungibilidad CERs, ERUs, AAUs
  - Se consolida el mercado EEUU debido a varios estados del Noreste
  - Segundo Período de compromiso se negocia
  - 'Mecanismo puente' entre Kioto y EEUU => oportunidad para America Latina
  - Autoridades Nacionales se vuelven reguladores
  - Contabilidad financiera del crédito de carbono, transición al sector privado
  - Japon lanza mercado paralelo a Europa
- REGISTRO INTERNACIONAL MDL ESTABLECIDO

- Fase V: Primer Período (2008 – 2012)
  - Nuevas tecnologías (celdas quimicas ó fuel cells) se establecen ya como ‘normales’
  - Créditos de carbono maximizan su valor
  - Oportunidades de mercado de capital importantes – salida de los inversionistas venture capital
  - EEUU ‘harmoniza’ con el resto del mundo
  - Mercado dominado por la iniciativa privada

Pantaleon

Monte Rosa



Entrada En Vigor

Pantaleon

Monte Rosa

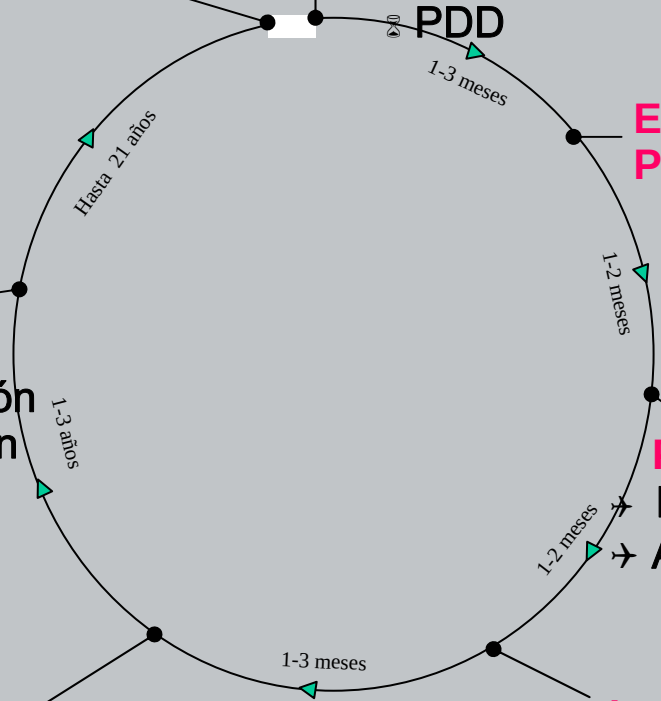
INICIATIVAS DEL INGENIO PARA ESTUDIAR ENTRAR AL MERCADO MDL

- El Grupo Pantaleón considera al MDL, como un mercado que originará ingresos lo que permitirá reinvertir aún más en áreas ambientales y sociales.
- Ha sido elaborado el Plan de Negocios y la formulación del Project Idea Note para MDL.
- Se ha convocado a empresas internacionales especializadas a presentar ofertas, para eventual venta de los Certificados de Emisiones de Carbono CER'S. 3 Empresas ofrecieron servicios.

CICLO Y DOCUMENTACIÓN DEL PROYECTO

Pantaleon

Monte Rosa



Preparación y revisión de proyecto

- PIN, ONDL da endoso gubernamental
- PCN
- PDD

Estudio de la Línea de Base y el Plan de Monitoreo y Verificación

- PDD
- Línea de Base
- Protocolo de Monitoreo y Verificación

Proceso de Validación

- Protocolo de Validación e Informe
- Aval Gubernamental

Negociación del Acuerdo de Compra

- Evaluación de toda la documentación del Proyecto
- Acuerdo de Compra de Reducción de Emisiones
- MoE entre País huésped y comprador (cuando corresponda)

Construcción e inicio del proyecto

- Informe de Verificación Inicial

Verificación periódica y Certificación

- Informe de Verificación
- Informe de Validación
- Informe Certificación

Culminación del proyecto

Registro y acreditación CER´s

Pantaleon

Monte Rosa

GENERACION DE EMPLEOS

- Durante la fase de construcción de la Ampliación de la Planta Eléctrica del Ingenio se generarán numerosos empleos tanto de mano de obra calificada, obreros y profesionales. El montaje de los diferentes equipos electromecánicos, requiere de un componente alto de utilización de mano de obra calificada, la cual está disponible en el país. La construcción de las obras civiles, sería realizada con fuerza de trabajo local.

- De manera directa se estiman necesarios, cuatro cargos como personal administrativo treinta obreros y técnicos calificados de manera permanente para la operación de los tres turnos de ocho horas. Esto significa que en nuevos salarios directos se erogarán anualmente unos US$ 160,000, lo cual es significativo para la economía local de la zona del proyecto. En el campo se estima se generarán 150 empleos permanentes con la siembra y cultivo de la ampliación de 2,500 hectáreas de caña. En Nicaragua se generan dos empleos indirectos por cada empleo directo, lo cual implicaría mejora en ingresos en unas 100 familias adicionales.

IMPACTO AMBIENTAL

- Todo proyecto mayor de 5 MW según la Ley 272, deber desarrollar un estudio de impacto ambiental según términos de referencia de acuerdo a las normas del MARENA.

- Podríamos adelantar que en el caso de una planta de biomasa, contamos con emisiones de gases y cenizas. Los gases emitidos por la combustión, finalmente son capturados por las plantas de caña de azúcar el mismo ciclo agrícola siguiente, por lo que se considera que a nivel global su efecto en la atmósfera es nulo, sin embargo hay que cuidar que dicha combustión sea correcta para evitar la emisión de otros gases GEI de mayor impacto.

- Por otro lado tenemos que cuidar de los efectos negativos que puedan causar a la población cercana de los alrededores de la planta, para ello se deben estudiar el tamaño de la chimenea, dirección del viento durante el año y otros factores que podrían disminuir cualquier impacto negativo. Para el tratamiento de las aguas servidas deberán diseñarse tanques sépticos, o lagunas de oxidación si el tamaño lo amerita. Las cenizas residuales de los hornos de las calderas deben ser recolectadas diariamente y depositadas en sitios adecuados que no contaminen aguas superficiales o saturen los suelos agrícolas.

- El estudio de impacto ambiental ya realizado en la fase anterior ha tomado en cuenta las medidas de mitigación de los posibles efectos negativos del proyecto. De hecho existe una inspección periódica de parte del MARENA para evaluar el cumplimiento de este plan. Esta experiencia acumulada, permite a la empresa una definición precisa del nuevo plan de mitigación que contemplará el Estudio de Impacto Ambiental, por ejemplo los equipos de separación de gases en la chimenea de la caldera, el tratamiento de las cenizas, etc.

EMISIONES DE CO2

- Cabe destacar el gran significado que tiene para nuestro país contribuir con el esfuerzo mundial de mejorar la calidad de nuestra atmósfera, y es a través de la promoción de energías limpias uno de los caminos con resultados a más corto plazo. Este proyecto evitará emisiones equivalentes a las 1,533,242 Toneladas Métricas de CO2 anualmente.

AHORRO DE DIVISAS

- La utilización de bagazo reducirá la necesidad de importar petróleo a Nicaragua y mejorara la balanza de pagos nacional. En otras palabras, la producción anual de Monte Rosa de 98,200 MWh anualmente reducirá la importación de petróleo en unos 119,800 barriles, lo que significara un ahorro de 3.5 millones de dólares.

INCERTIDUMBRES Y RIESGOS

- Límites del SIN
- Marco regulatorio y Mercado eléctrico
- Cambios climáticos
- Precio del spot
- Financiamiento
- Capacidad humana actual

Monte Rosa

Lo que se piensa

- Precios actuales hasta $6/ton
- Estrategia es vender un % (~ 50%) en contrato de carbono (ERPA) de largo plazo y buscar mejores precios en 2005 – 2008
- Costos: trabajos técnicos + servicios comercialización

MUCHAS GRACIAS

DIVERSIFICACION 2006

Congreso Internacional sobre Azúcar y Derivados

TALLER NACIONAL

PRODUCCIÓN Y USOS DEL ETANOL

DESHIDRATACIÓN DE ETANOL MEDIANTE TAMICES MOLECULARES 3A Y ZEOLITA NATURAL

ETHANOL DEHYDRATION USING 3A AND NATURAL ZEOLITE MOLECULAR SIEVES

Alberto García*, Juan F. Rodríguez**, Ignacio Gracia** , Rafael Cañete*, Amaury Alvarez*

*ICIDCA, Instituto de los Derivados de la Caña de Azúcar Via Blanca 804, 11000 La Habana, Cuba
alberto.garcia@icidca.edu.cu
**Universidad de Castilla-La Mancha, Facultad de Ciencias Químicas, 13004 Ciudad Real, España
juanfco@uclm.es

RESUMEN

Se presenta una evaluación de dos tamices moleculares en relación a su capacidad de adsorción con el propósito de obtener alcohol anhidro. Partiendo de etanol natural a 95^0 C se realizaron experiencias para determinar el equilibrio mediante el cálculo de las isotermas de adsorción de agua a 20^0 C mientras que la regeneración se realizó a 120 y 300^0 C. Los resultados experimentales se ajustaron a las isotermas de Langmuir y de Freundlich para lo que se utilizó la herramienta Solver. Con el objetivo de estimar la influencia del transporte externo en la adsorción de agua con la zeolita natural cubana, se determinó la cinética de adsorción del adsorbente *tamiz molecular 3A* el cual presenta una capacidad mayor que la *zeolita natural cubana*.

De los resultados de los análisis BET, asi como los de difracción de Rayos X realizados se desprende que las causas de la mayor capacidad del *tamiz molecular 3A* son su mayor pureza y cristalinidad, siendo el principal factor que juega a su favor la baja relación Si/Al de su composición en comparación con la zeolita natural. No obstante resultar superior la zeolita sintética, es viable técnicamente el secado de etanol hasta $99,5^0$ utilizando como adsorbente la zeolita cubana de Tasajeras si esta es previamente tratada mediante un proceso térmico y mecánico.

Palabras clave: etanol anhidro, tamiz molecular, zeolita 3 A

ABSTRACT

The breakthrough curves and the equilibrium isotherms at 20^o C for the adsorption dehydration of ethanol in liquid phase using commercial zeolite 3 A and Cuban natural zeolite TSJ-1 were determined experimentally, natural ethanol 95° gl was used as starting material for the test. The results obtained were fitted to the isotherms of Langmiur and Freundlich by means of the program Solver. The regeneration was performed at 120 and 300°C. With the purpose of calculate the influence of the external transport in the adsorption of water, the adsorption kinetics of both molecular sieves were compared, and the main finding was that the zeolite 3 A posses higher adsorption capacity than the natural zeolite TSJ.

The analysis BET and X Ray Diffraction of both molecular sieves shows that the fact of the better adsorption capacity of the synthetic zeolite 3 A in relation with the natural one, is the higher purity and cristalinity, being the low ratio of the composition Si/Al of the zeolite 3 A an advantage in comparison with the natural zeolite. Nevertheless the higher quality of the zeolite 3A the natural zeolite is able to dry ethanol up to $99,5^O$ if it is previously treated by a thermal and mechanical process.

Key words: anhydrous ethanol, molecular sieve, zeolite 3A

INTRODUCCIÓN

El Alcohol anhidro posee aplicaciones industriales como disolvente y carburante automotor. Este último uso fue demostrado por primera vez en los años posteriores a la primera guerra mundial cuando en el Reino Unido funcionaron automóviles con mezclas etanol-gasolina. En 1935 Henry Ford fabricó un carburador adecuado para etanol, gasolina o mezclas de ambos, adelantándose 60 años a los actuales vehículos flexibles (FFV). Después de la Seguna Guerra Mundial, al convertirse el petróleo en una materia prima barata y abundante, se abandonó el uso del alcohol. Actualmente la situación es inversa por lo que ha aumentado el empleo de etanol como carburante automotor, ya sea puro o en mezclas con gasolina y diésel, o transformado a ETBE (etilterbutil éter) que contiene 45% de etanol. Entre las ventajas de este en el transporte automotor están el incremento del octanaje en las gasolinas y la disminución de las emanaciones de gases nocivos. Ortiz , (2004). Para una mejor comprensión del creciente interés en el uso del etanol para el sector del transporte, la Unión Europea ha fijado que los biocarburantes alcancen un 5,75% del total para el 2010 y 8% para el 2020, mientras que en Estados Unidos estas cifras son de un 4% para el 2010 y llegarán a 20% para el 2030. En el caso de Brasil ya es obligatorio al menos un 25% de Bioetanol en las gasolinas. De los 19 millones de toneladas de alcohol carburante (anhidro) producidos en el 2003, un 53% de este volumen corresponde a Estados unidos y 43% a Brasil, Appa (2005), Comisión E. (2004).

Para la deshidratación de etanol se emplean varios procesos entre los que se encuentran como los más antiguos la destilación azeotrópica con benceno, ciclohexano etc., mientras que mas recientemente se ha experimentado la destilación extractiva con glicoles, disolventes mas compatibles con el medio ambiente; sin embargo en los últimos años se han expandido nuevas tecnologías mediante procesos de deshidratación con membranas de preevaporación y por adsorción con tamices moleculares, Bakoyannakis (2001), Kupiec (2003), alternativa que ya se explota a nivel industrial Sowerby (1988). Los tamices tamices moleculares del tipo 3 A poseen microporos selectivos, Carmo (1997), Carton (1987), lo cual permite que las moléculas de agua sean adsorbidas.

En el presente trabajo se evalúan aspectos químico-físicos básicos del proceso de deshidratación de etanol con dos tipos de tamices moleculares, zeolita sintética 3 A y zeolita natural cubana TSJ-1. Se obtienen las isotermas de adsorción que caracterizan el equilibrio asi como las curvas de rotura experimentales de la operación de secado de etanol y se realiza una comparación de los resultados obtenidos con ambos tamices para conocer cual de los dos presenta mayor capacidad de adsorción de agua. Mediante Difractometría con Rayos X se comparan las carácterísticas de ambos adsorbentes, mientras que se evalúan diferentes temperaturas de regeneración (100 y 300° C). Por último se tratará de mejorar la capacidad de la zeolita natural moliéndola y haciendo pellets para facilitar el transporte interno del material.

MATERIALES Y MÉTODOS

Adsorbentes

a) Tamiz molecular sintético:

Se trata de una zeolita que se presenta en forma esférica, su diámetro medio es de 0.205 cm y su diámetro de poro es de 3Å. Según el análisis realizado, su superficie específica BET es 25.139 m^2/g y su diámetro medio de poro de 6.555 Å. En el presente trabajo se hará referencia a este adsorbente indistintamente con los nombres de tamiz molecular, tamiz sintético o tamiz 3 A.

b) Zeolita cubana Tasajeras TSJ-1 02:

Es una zeolita natural que se presenta en forma de partículas de geometría irregular fruto de la trituración de la piedra original, proveniente del yacimiento de Tasajeras, Sancti Spíritus. Presentan una longitud entre 1.5 y 2.5 mm aproximadamente, Figura 2.

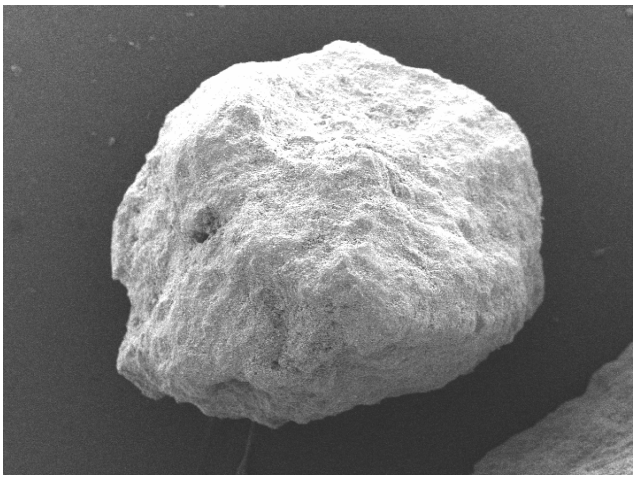


Figura 1. Microscopía óptica de la zeolita Natural TSJ-1

Adsorbato.

Se utilizaron los siguientes productos:

- Etanol natural fino A de 95º gl
- Etanol absoluto de 99.8% de pureza
- Agua desionizada.

Cálculo de las isotermas de equilibrio.

Se obtienen manteniendo un volumen fijo de etanol natural en agitación durante 24 horas a 20° C con un peso constante del adsorbente. La concentración en la fase adsorbida se obtiene por un balance de materia cuya expresión es:

$$n_i = \frac{V}{W} \cdot (C_{0i} - Ci) \cdot 0{,}556$$

- ni : Concentración de equilibrio en la fase adsorbida del soluto i (meq/g).
- W : Peso de adsorbente (g).
- V : Peso de la disolución (g).
- C_{0i} : Concentración inicial de soluto i en la disolución (% en peso).
- 0,556 : Factor de conversión de unidades de % en peso a meq/g.
- C_i : Concentración de soluto i en equilibrio al finalizar el experimento (% en peso)

La determinación de agua en etanol se realizó en un sistema de titración automática Karl-Fischer.

Curvas de rotura.

Se carga el lecho con una cantidad conocida de adsorbente. Mediante una bomba se alimenta la disolución alimento de etanol y agua de concentración conocida a un determinado caudal. En cada experimento se miden las siguientes variables:

- C_0 : Concentración inicial de agua en disolución (% peso).
- C_i : Concentración de la disolución en la corriente efluente a tiempo t (% peso).
- t : Tiempo (segundos).

- Q : Caudal de alimentación (ml/min).
- W : Peso de adsorbente (g).

Síntesis de Pellets de zeolita natural; debido a la baja capacidad de adsorción que arroja la zeolita natural, se elaboraron pellets para facilitar el transporte interno

- Tamizado: Se utilizarán las partículas que pasen por un tamiz de luz 1 mm.
- Molienda; en molino de mortero modelo RM-100, (Retsch)
- Formación de la masa: disolución de celulosa y agua
- Extrusión: diámetro de salida de aproximadamente 4 mm
- Primer calentamiento: 120ºC 2 horas
- Calentamiento definitivo: 300ºC durante 8 horas
- Corte de los pellets: pellets de 4 mm de longitud y 3.5 mm de diámetro.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de las zeolitas

Las principales características de los dos adsorbentes aparecen en el aparado 4. En la tabla 1 se apuntan las más interesantes:

Tabla 1. Características de los adsorbentes

	Zeolita natural Tasajeras	***Tamiz molecular sintético***
Tamaño de poro (Å)	6,39	6,55
Forma	Irregular	Esférica
Granulometría (mm)	2.5	2,05

Tamiz molecular sintético 3 A. Este adsorbente está formado por partículas esféricas de 0.205 cm. de diámetro medio. Se realizó un análisis BET para determinar las características del sólido y un análisis de difracción de rayos X. La información que se obtuvo es la siguiente:

Tabla 2. Resumen de los datos obtenidos en el análisis BET del *tamiz molecular 3A.*

Área superficial a P/P_0 de 1,0423475 (m^2/g)	25.059
Área superficial BET (m^2/s)	25.139
Ärea de microporos (m^2/s)	0.7158
Área superficial acumulativa de adsorción BJH en poros entre 17 y3000 Å de diámetro (m^2/g).	28.489
Área superfilal acumulada de desorción BJH en poros de diámetro entre 17 y 3000Å ($m^{2/}/s$)	29.193
Volumen total de poros de diámetro menor que 1831,5 Å a P/P_0 = 0,989 (cm^3/g)	0.1445
Volumen de microporos (cm^3/g)	0,001486
Volumen de poro de adsorción BJH de poros con diámetro entre 17 y 3000 Å (cm^3/g)	0.1452
Volumen de poro de desorción BJH de pros con diámetro entre 17 y 3000 Å (cm^3/g)	0.1452
Diámetro de poro promedio (Å)	229.9
Diámetro de poro promedio de adsorción BJH (Å)	201.4
Diámetro de poro promedio de desorción BJH (Å	198.9
Volumen máximo de poro a presión relativa 0.01273	0.00815
Diámetro de poro medio (Å)	6.555

Se muestra en las figuras 2 y 3 los difractogramas correspondientes al tamiz molecular 3 A y la *Zeolita natural cubana TSJ-1:* Este material se presenta en forma de roca triturada en partículas de geometría irregular de longitudes comprendidas entre 1.5 y 2.5 mm aproximadamente.

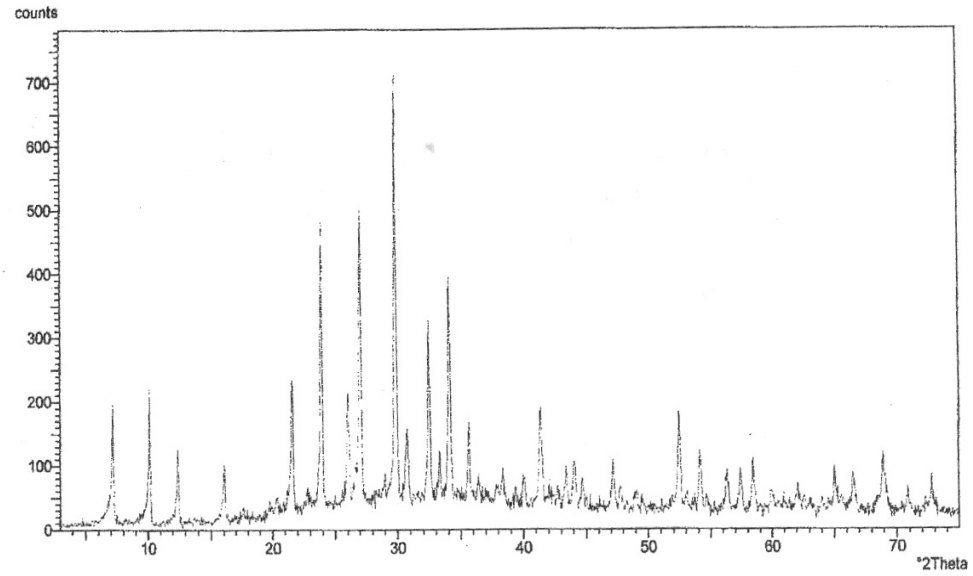


Figura 2. Difracción de rayos X para tamiz molecular 3 A

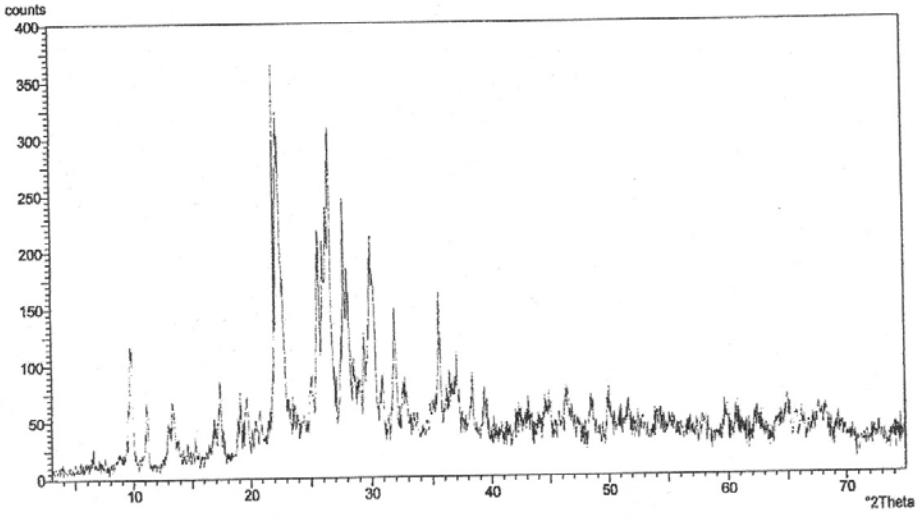


Figura 3. Difracción de rayos X para zeolita natural TSJ-.1

De los difractogramas mostrados se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La *zeolita comercial 3A* está constituida por silicato de aluminio y sodio, de fórmula $Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}$. Puede observarse en su difractograma la elevada cristalinidad de la muestra ya que los picos de difracción poseen una elevada intensidad y simetría, apreciándose asimismo muy poco ruido de fondo, lo que indica la ausencia de material amorfo.
- El difractograma de la *zeolita natural cubana* muestra la baja cristalinidad del material, dado el elevado ruido de fondo del difractograma. La comparación con datos de difracción existentes indican que el componente mayoritario es cuarzo (SiO_2), acompañado en menor medida de Heulandita, de fórmula

$CaAl_2Si_7O_{18}$-$6H_2O$. La variada composición química de la zeolita natural y la elevada presencia de cuarzo junto con las características texturales provocan que la capacidad de retención de agua sea mucho menor que la del material sintético

- El parámetro más importante que determina el que una zeolita adsorba preferentemente moléculas de agua es la relación Si/Al, que conviene que sea lo más baja posible. Esta relación es menor en el caso del *tamiz molecular sintético*, siendo probablemente ésta la razón de la mayor capacidad de adsorción de dicho material.

Isotermas de adsorción:

Tabla 3. Valores de capacidad máxima de adsorción alcanzada en los experimentos de equilibrio.

		n_e (g/g)
Zeolita natural	*desecado a 120ºC*	0.0265
	desecado a 300ºC	0.0684
Tamiz molecular 3A	*desecado a 100ºC*	0.0306
	desecado a 300ºC	0.1860

Comentarios de la Tabla 3; para ambos adsorbentes, el valor máximo de la concentración de agua en la fase adsorbida se encuentra en los experimentos en los que el tamiz fue desecado a 300ºC, siendo mayor para el caso del *tamiz molecular sintético*.Las isotermas de los experimentos con adsorbente desecado a temperaturas en torno a 100-120 ºC presentan una tendencia al equilibrio menos favorable

El *tamiz molecular sintético* presenta una capacidad máxima de adsorción mayor que la *zeolita natural cubana* cuando ambos se han desecado a 300 ºC, lo cual demuestra que, o bien a esta temperatura el grado de regeneración alcanzado es mayor para ese adsorbente o simplemente siendo igual el grado de regeneración alcanzado, la capacidad de adsorción del tamiz 3A es muy superior.

Análisis del equilibrio de adsorción mediante diferentes modelos teóricos.

Se han ajustado los resultados experimentales a las isotermas de Langmuir y Freundlich expresadas de forma convencional:

$$n = \frac{Q \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \qquad \text{(Langmuir)}$$

$$n = b \cdot C^{1/e} \qquad \text{(Freundlich)}$$

En las figuras 4 y 5 se muestran de forma gráfica los ajustes de las isotermas a los modelos de Langmuir y Freundlich, figurando en la Tabla IV los parámetros de las expresiones de las isotermas. Los parámetros de Langmuir han sido calculados linealizando la expresión y haciendo el posterior ajuste, mientras que los parámetros de Freundilich se han calculado con la herramienta Solver.

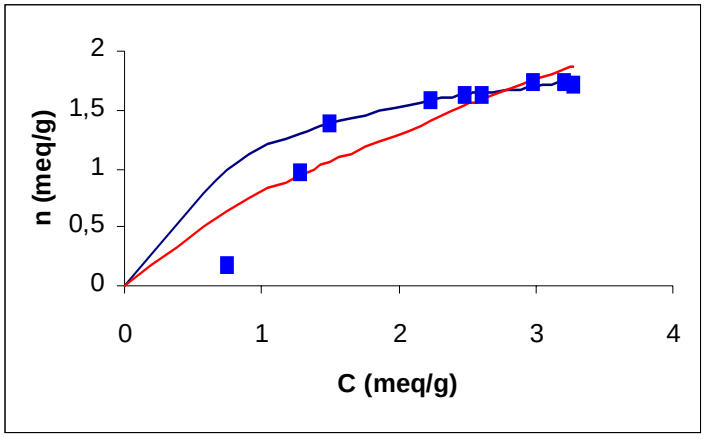


Figura 4. Ajuste según Langmuir (—) y Freundlich (—) para tamiz molecular 3A desecado a 100ºC

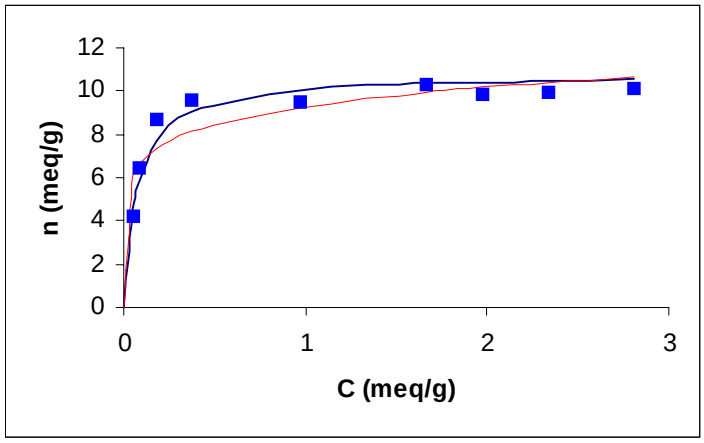


Figura 5. Ajuste según Langmuir (—) y Freundlich (—) para tamiz molecular 3A desecado a 300ºC

Tabla 4. Parámetros de ajuste de las isotermas de adsorción en su forma convencional.

		Langmuir		Freundlich	
		Langmuir K	**Q**	**B**	**Freundlich e**
Zeolita natrual	*desecado a 120ºC*	0.003	147.88	0.326	0.737
	desecado a 300ºC	1.519	4.37	2.608	3.266
Tamiz Mol. 3A	*desecado a 100ºC*	1.100	2.220	0.784	1.364
	desecado a 300ºC	13.906	10.802	9.281	7.380

Cinética de adsorción:

Con la idea de estimar la influencia del transporte externo en la adsorción de agua con la zeolita natural cubana, se buscaron las mejores condiciones para la realización de experimentos que permitieran hacer un seguimiento del proceso. El objetivo es evaluar la variación de la cinética al cambiar la velocidad de agitación del lecho. Con el fin de obtener la difusividad intraparticular del tamiz molecular, se ajustan los datos experimentales a la siguiente expresión:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-\frac{Deff \cdot t}{R^2}}$$

C : concentración de soluto en disolución (% peso)
C_0 : concentración inicial (% peso)
R : Radio de la partícula de adsorbente (m)
D_{eff} = Difusividad efectiva intraparticular (m^2/s)

Se utiliza la herramienta Solver de Excel para calcular el parámetro D_{eff}, obteniéndose un valor de $6.55*10^{-10}$ m^2/s, Figura 6.

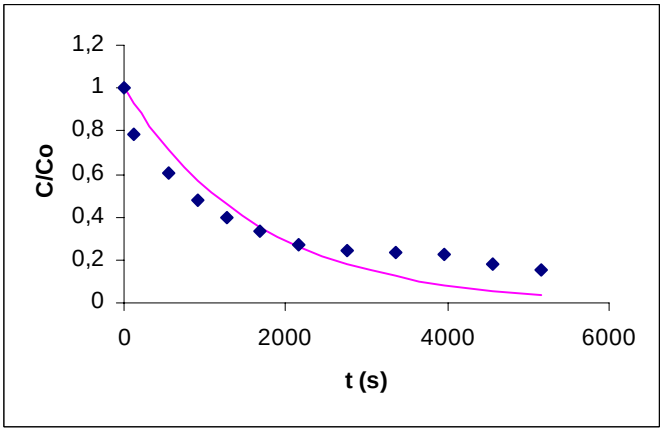


Figura 6.- Cinética de adsorción experimental (◆) y teórica (—) para el *tamiz molecular sintético. Curvas de rotura experimentales.*

La capacidad de adsorción en cada experimento queda reflejada en la Tabla . Para hallar este parámetro, es necesario conocer el área sobre la curva de rotura (*s*)

$$n_0 = \frac{Integral(s) \cdot Caudal\ másico\ H_2O(g/s)}{Peso\ adsorbente(g)} \qquad)$$

Tabla 5 Capacidad de adsorción en curvas de rotura.

		Integral (s)	Caudal másico de agua (g/s)	Peso de adsorbente (g)	n (g/g)
Zeolita natural	*desecada a 150ºC*	3591.3	0,0085	350	0,0871
	Desecada a 300ºC	4468.7	0,0100	367.5	0,1216
Tamiz Molecular 3A	*desecado a 100ºC*	1076,4	0,0608	359,4	0,1821
	desecado a 300ºC	2021,7	0,0408	355,2	0,2321

Los resultados que se obtienen coinciden con lo comentado en el apartado anterior para los experimentos de equilibrio: el adsorbente *tamiz molecular 3A* presenta una capacidad de adsorción más alta que la *zeolita natural cubana* cuando se regenera a 300ºC. Además, el primero adsorbe mayor cantidad de agua cuando se ha regenerado a 100ºC que la zeolita natural habiéndose regenerado ésta a 50ºC más.

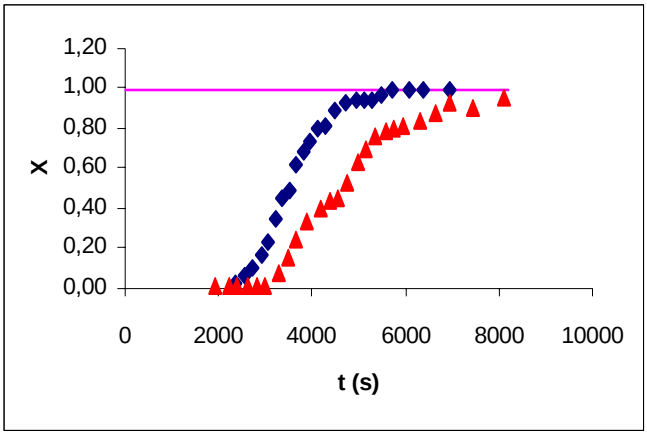


Figura 7. Representación de las curvas de rotura obtenidas en laboratorio con *zeolita natural cubana* desecada a 150ºC (◆) y a 300ºC (▲). Q = 0.72 l/h

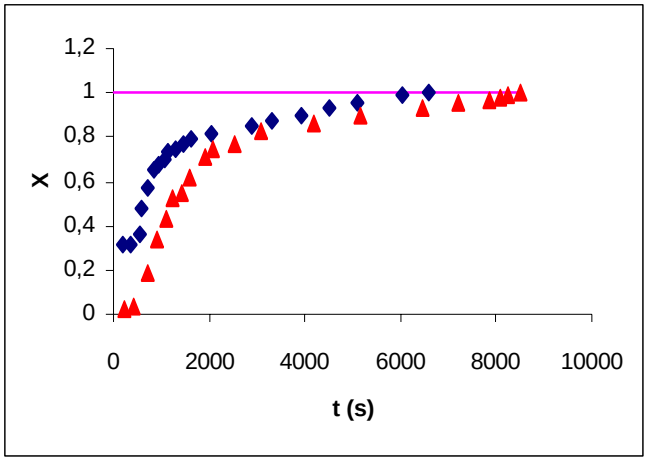


Figura 8. Representación de las curvas de rotura obtenidas en laboratorio con *tamiz molecular 3A* desecado a 100ºC (◆) y a 300ºC (▲).
Q = 3.6 l/h para Td = 100ºC
Q = 2.91 l/h para Td = 300ºC

Q = caudal de etanol en l/h a través del lecho con el tamiz
Td = temperatura de desecación

Se observa que se consigue siempre obtener etanol absoluto excepto en el caso del tamiz molecular sintético regenerado a 100ºC, lo cual se debe a que el caudal ha sido demasiado alto. Con un caudal menor, el tiempo de residencia de la disolución de etanol y agua en el lecho sería mayor consiguiéndose etanol absoluto, pues se consigue con la zeolita natural teniendo ésta menor capacidad.

Las conclusiones comparativas son: ambos adsorbentes tienen mayor capacidad cuando han sido regenerados a 300ºC, siendo la capacidad del tamiz molecular sintético mayor que la de la zeolita natural en todos los casos incluso habiéndose regenerado el material natural a 50ºC más que el tamiz sintético. (Figuras 7 y 8).

CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un procedimiento experimental para la evaluación de tamices moleculares para deshidratar etanol. Mediante la información obtenida a partir de las curvas de rotura se evidencia que el *tamiz molecular sintético 3 A* posee una capacidad de adsorción mayor que la zeolita natural cubana TSJ-1 en las diferentes condiciones de los experimentos que se han desarrollado, aunque es viable técnicamente obtener etanol absoluto a partir de alcoholes de menor grado (95-96^{O}GL) utilizando como adsorbente la zeolita natural, ya que puede mejorarse la capacidad de adsorción de este última haciendo pellets a partir del adsorbente molido, con lo que se consigue reducir la resistencia al transporte interno, mientras que la capacidad máxima de adsorción se obtiene también cuando se desecan a 300^{O}C, siendo mayor en todos los casos la del *tamiz molecular 3 A.* Esta información coincide con la literatura (página web de Sigma-Adrich) que indica que estos tamices se regeneran en el intervalo de temperaturas 175^{O}C a 300^{O}C.

Del análisis de difracción de rayos X realizado a ambos adsorbentes se desprende que las causas de la mayor capacidad del *tamiz molecular 3 A* son la mayor pureza y cristalinidad de éste, siendo el principal factor que juega a su favor la baja relación Si/Al de su composición en comparación con la zeolita natural.

BIBLIOGRAFÍA

APPA & Price Water House Corp (2005). Una estrategia de Biocarburantes para España según la Directiva 2003/30/CE.

Bakoyannakis, D.N., Zamboulis, D. (2001). The effect of preparation on the catalytic activity of amorfous aluminas in ethanol dehydration. Journal of Chemical tech. and Biotech. 76 (11): 1159-1164, November.

Carmo, M.J., Gubulin, J.C. (1997). Ethanol-Water adsorption on commercial 3 A zeolites; kinetics and thermodinamic data. Vol. 14, No. 03 september, pp. 217-224.

Carton, A., González, G., Torres, A.I. (1987). Separation of ethanol-water mixtures using 3 A molecular sieve. J. Chem. Tech. Biotechnology, 39, 125-132.

Comisión, E. (2004). The Clean Air for Europe (CAFE) Programme: towards a Thematic Strategy for Air Quality.EC: Bruseles p. 15.

Kupiec, K., Rakocy, J., Mirek, J. (2003). Determination and analysis of breakthrough curves for ethanol dehydration by vapour adsorption in zeolites. Inzyenieria Chemiczna I Procesowa, 24 (2): 93-310.

Ortiz, M.S., Fernández G., M. (2004). El bioetanol como carburante alternativo, análisis financiero y económico. VII Congreso de Ingenieria de Organización, Leganés, 9 y 10 de septiembre, Madrid.

Sowerby, B. and Crittenedm, B. D. Scale up of Vapor Phase Adsorption Columns for breaking the ethanol-water azeotrope. I. Chem. Symposium Series 118, (1988).

SÍNTESIS, OPTIMIZACIÓN Y PRODUCCIÓN A NIVEL DE PLANTA PILOTO DE ÉSTERES ETÍLICOS DE ÁCIDOS GRASOS

Autores: M. C. A. Lorenzo[1]; R.C. Sanabría[1]; M. D. Vasallo[1]; V. P. Durán[1]; R. Cañete[2], E. Manganelli[2], M.V. Orta[1]

[1-] Departamento de química, ICINAZ (Instituto Cubano de Investigaciones Azucareras), Ciudad Habana, Cuba, CP 19830, Teléfono: 260-2366, fax: 260-9549 E-mail: malfonso@icinaz.co.cu

[2-] Planta Piloto, ICIDCA (Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar)

RESUMEN– Los ésteres alquílicos de ácidos grasos han adquirido un significado comercial importante, como producto intermedio de varias síntesis orgánicas de la Oleoquímica. Se utilizan en la obtención de tensioactivos, poliésteres de sacarosa (sustitutos idóneos e hipocalóricos de las grasas comestibles), ésteres sulfonados. Se está utilizando este compuesto con el nombre de BIODIESEL para sustituir el diesel en mezclas que van desde el 5 % hasta su sustitución total (al 100 %), y como aditivo (entre 0,1-5 %) en las mezclas alcohol-diesel. En el desarrollo del presente trabajo se muestra la optimización de las condiciones de esta síntesis hasta obtener rendimientos superiores a 97 % con el empleo de metanol como solvente (valores similares a los reportados), y entre 85-95 % con el empleo del etanol como solvente. Se introducen mejoras novedosas en la purificación cuando se trabaja con etanol donde no siempre la separación de fases ocurre de forma espontánea.

Palabras Claves: Oleoquímica, alcohol anhidro, Biodiesel, ésteres etílicos de ácidos grasos

Synthesis, optimization and production of Fatty Acid alkyl Ester at a Pilot Plant Level.

ABSTRACT- Fatty Acid alkyl Ester has acquired an important commercial meaning, like intermediate product of several organic syntheses of the Oleo chemistry. They are used in the obtaining of surfactants, sucrose polyesters (suitable and hypocaloric substitutes of eatable fats), sulphonated esters. This compound with the name of BIODIESEL is being used to replace the diesel engine in mixtures that go from 5 % to their total substitution (to 100 %), and as additive (between 0,1-5 %) in the mixtures alcohol-diesel engine. In the development of the present work the optimization of the conditions of this synthesis was carried out until yields higher than 97 % was obtained with the employment of methanol as solvent (values similar to the reported in the literature), and between 85-95 % with using in this case, ethanol as a solvent. Novel improvements in the purification were introduced working with ethanol where not always the separations of phases take place in a spontaneous form.

Key words: Oleo chemistry, ethanol, Biodiesel, Fatty acid alkyl ester.

1. INTRODUCCIÓN

Las reservas de petróleo se están agotando y ello obliga a buscar fuentes de energías alternativas que sean renovables y con efectos inocuos o beneficiosos para el medio ambiente. El Biodiesel es un combustible de origen vegetal, elaborado a partir del aceite de cultivos oleaginosos, que reúne estos requisitos y que además su fabricación podría contribuir a fortalecer y agregarle valor a la producción primaria de la economía. Ya en estos momentos los precios alcanzados por el petróleo hacen atractivo, desde el punto de vista económico, el uso de estas fuentes en países con producciones importantes de aceites vegetales. Para países como Cuba, donde no se produce en cantidades apreciables aceites, no es viable su uso como sustituto directo de los combustibles; pero

si como un aditivo en proporciones bajas (entre 0.1 y 5 %) en mezclas diesel-etanol permitiendo aumentar la cantidad de etanol en el diesel.
Las ventajas principales del uso de combustibles alternativos, como el etanol y el Biodiesel, radican en:

- Ser combustibles a partir de fuentes renovables (aceites, grasas y biomasa).
- Disminuir significativamente la contaminación ambiental (CO_2 (entre 20-78%), SOx, NOx, material particulado (47-69 %).
- Beneficiar un desarrollo viable y sostenible del sector agrícola (cultivo de plantas oleaginosas, caña de azúcar, maíz, etc.).
- Poder usar los mismos motores de diesel sin modificación alguna, cuando se usa este compuesto al 100 %, o cuando se usa en las mezclas etanol-diesel como aditivos para mejorar la lubricidad y disminuir el deterioro de partes del motor.

Desde hace varias décadas se ha trabajado en emulsiones de combustibles con objetivos medioambientales, por contribuir a la disminución de la concentración de CO_2 ambiental (Harriman, 2001), y además por lograr un aumento en la eficiencia de la combustión, que provoca a su vez una disminución de otros contaminantes: como el material partículado. En sus inicios el uso de estas mezclas implicaron un deterioro de partes de los motores de combustión interna, como los eyectores y bombas de inyección en los motores de diesel (Informe Tecpar, 2002).

La aplicación de estas tecnologías requiere del uso de aditivos que logran entre otras cosas: la estabilidad de la emulsión, no contaminar el medio-ambiente y contribuir a evitar el deterioro de partes de los equipos (Ahmed, 2000). Los esteres alquílicos de los ácidos grasos han sido probados como aditivos para estas mezclas y para producirlo se utiliza una reacción de transesterificación donde se hace reaccionar un aceite vegetal o una grasa animal con hidróxido de Sodio o Potasio disuelto en alcohol absoluto (alcoxido correspondiente) dando como resultado una mezcla de los esteres etílicos (Schuchard,V. et al, 1998).

Procedimientos existentes para obtener los ésteres alquílicos de ácidos grasos

En general estos compuestos se pueden producir en presencia de solventes y libre de ellos. Según la fuente de ácidos grasos se realiza uno u otro tipo de procedimiento (Tabla I).

Tabla I- Tipos de procedimientos de acuerdo a la fuente de ácidos grasos

Fuente	Procedimiento	Subproductos
- Ácidos grasos libres	Esterificación directa (catálisis ácida)(Bonner,et al,1971).	Agua
-Aceites o Grasas refinadas (triglicéridos, N° de acidez <1)	Transesterificación por catálisis ácida o alcalina (Osborne,1971) (Schmid , et al,1985)	Glicerina
-Aceites o Grasas sin refinar (Triglicéridos, N° de acidez >1)	1er Paso: Esterificación directa (con un catalizador líquido ó sólido acidificado) 2 doPaso: Transesterificación por catálisis ácida o alcalina. (Lepper, et al,1987; Lepper, et al 1986).	Agua Glicerina

Como catalizadores para la transesterificación se pueden emplear:

- Catalizadores básicos (hidróxidos, alcoholatos, óxidos o carbonatos alcalinos o intercambiadores de aniones).
- Catalizadores ácidos (ácidos minerales, ácido p-toluensulfónico, trifluoruro bórico o intercambiadores de cationes).
- Enzimas (lipasas). Preferiblemente se emplean catalizadores solubles en la mezcla de reacción. Estos forman una mezcla homogénea y aseguran altas velocidades de descomposición y condiciones benignas de reacción.

Situación en el mercado

En el año 1992 se produjeron en el mundo 13 millones de toneladas de BIODIESEL, en el 2002, 21 millones de toneladas y se estima una producción de 40 millones de toneladas para el 2012. Sólo en E. U. en el año 2002 se produjeron 2 millones de toneladas a partir devarios tipos de aceites vegetales y sobre todo del aceite residual de las compañías que lo utilizan en la cocción de alimentos (Boletín F.O.Lich , 2003).

Cada año se celebra una Conferencia Mundial de Biocombustibles, donde se presentan conferencias sobre temas estratégicos del mercado de los biocarburantes jugando un papel preponderante los relacionados con el uso del etanol y del BIODIESEL.

Temas más importantes tratados:

El mercado de los biocarburantes en el mundo (situación en Estados Unidos, Unión Europea, Brasil y la India).
El mercado de las materias primas para la producción de los biocarburantes (el mercado mundial del azúcar y las melazas, del maíz, etc.).
Los biocarburantes: perspectivas del cliente (industria del petróleo, los vehículos de combustible flexible).
El impacto de los biocarburantes en el medio ambiente (efecto positivo del bioetanol y del Biodiesel en el medio ambiente).
I+D en el Bioetanol (hidrólisis enzimática, hidrólisis ácida diluida, gasificación).
Subproductos y aplicaciones (el mercado alimentario mundial y el posible impacto de los biocarburantes, impacto de la producción de biodiesel en el mercado de la glicerina).
En muchos países que poseen altos niveles de producción de aceites vegetales, se están instalando plantas de producción de Biodiesel, por ejemplo: en Argentina (1 de 60,000.0 tn/día de aceite de soja), Bolivia (1 de 30,000.0 TN/día de aceite de soja), Alemania (de aceite de colza), EU. (Aceite de soja, girasol, algodón, de residuos de plantas procesadoras de alimentos, etc.), India, Brasil (aceite de soja), etc. En Brasil en febrero del 2005 se inauguró una planta para la producción de 92 millones de litros anuales de BIODIESEL a partir de etanol y aceite de soja, que se utilizará mezclado con el diesel al 5 %. En Cuba casi todo el aceite que se consume es importado a precios relativamente altos, por tanto, a corto plazo no se prevé la introducción del Biodiesel, como un sustituto del diesel, con una viabilidad económica adecuada. En principio se propone su uso como aditivo en las mezclas alcohol-diesel y además fomentar el cultivo de algunas plantas oleaginosas adecuadas para nuestras condiciones climáticas, con esto se podría incorporar el uso de las mezclas al 20 % de etanol en el diesel, logrando reducir la contaminación ambiental y el costo del combustible.

El objetivo del trabajo fue desarrollar un proceso de síntesis y purificación a nivel de laboratorio utilizando etanol como solvente, para ser escalado posteriormente en la producción de alrededor de media tonelada de este aditivo a nivel de planta piloto y así corroborar las condiciones óptimas obtenidas.

Antecedentes.

Previamente se ha trabajado en la síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos (Alfonso, 2001) y se logró optimizar el proceso. Como materiales se utilizaron: metanol (calidad reactivo), KOH como catalizador y aceite de soja refinado. Los resultados de la optimización de la síntesis aparecen a continuación.

Tabla II- Resultados del modelo cuadrático 3^2 con catálisis alcalina y metanol como solvente.

Exp.	Cantidad metanol	Cantidad catalizador	Rendimiento (%)	
			1	2
3	-1	1	86,9	86,6
2	0	1	96,98	97,03
4	1	0	99,26	99,3
5	0	0	97,6	97,5
6	-1	0	82,11	83
7	1	-1	98	98,1
8	0	-1	95,3	95,27
1	1	1	97,95	97,85
9	-1	-1	81,67	81,54

Del análisis de regresión múltiple se obtuvo la siguiente ecuación:

R=97,01+1,25667*ccat+7,23167*cmet-1,34*cmet*ccat-5,84833*cmet*ccat

Donde:

Cmet- Cantidad de metanol.

Ccat- Cantidad de catalizador.

R- Rendimiento.

Esta ecuación relaciona la influencia de las variables independientes estudiadas sobre el rendimiento que es la variable dependiente en el diseño 3^2.

Los resultados expuestos anteriormente sirvieron de base para optimizar la síntesis donde se utiliza el etanol como reaccionante y solvente. Al reproducir las condiciones que dieron mejor con el uso de metanol, no resultó adecuado por disminuir apreciablemente el rendimiento. Con KOH no se logró la separación de fases por la disminución del rendimiento por lo que se realizó un cambio por NaOH, resultando más adecuado.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Estudio a nivel de laboratorio.
Las materias primas utilizadas fueron: Alcohol absoluto con un grado alcohólico de 99.9; Hidróxido de Sodio, calidad reactivo como catalizador; Aceite de Soya Refinado con un índice de Acidez: 1,16, Índice de refracción: 1.4711 e índice de peróxido de 7.
En un baño termostatado se coloco un balón de tres bocas, con un agitador mecánico, y un condensador de reflujo, con agua de enfriamiento, en el cual se añadió el catalizador previamente disuelto en la cantidad de etanol utilizada para cada síntesis, la cantidad de aceite y al comenzar el reflujo de la mezcla se comenzó a cronometrar el tiempo de la reacción, al concluir el mismo, la mezcla es trasvasada a un embudo separador, donde se separan las diferentes fases, en la fase inferior se obtiene la glicerina con restos del catalizador y alcohol y en la fase superior la mezcla de esteres etílicos con pequeñas impurezas de etanol, las mismas fueron pesadas, evaporadas y llevadas hasta peso constante. Con este peso final de la fase superior se determino el rendimiento en cada uno de los casos. La cantidad de aceite de soya refinada fue de 100 g y fue fijo en todas las experiencias
En un primer diseño a escala de laboratorio se partió del estudio de la influencia en el rendimiento de las siguientes variables independientes: el tiempo de reacción, la relación de catalizador:aceite y la relación alcohol:aceite, con valores mínimos y máximos para cada una de las variables que ofreció un diseño factorial del tipo 2^3, donde fue necesario la realización de 8 experiencias.

Síntesis de los ésteres etílicos de aceite de soja en planta piloto
Las síntesis se realizaron en la Planta piloto del ICIDCA, en un reactor de vidrio de 100 litros, con posibilidades de reflujo, vacío, agitación y destilación, además se dispuso de un roto evaporador con capacidad para 20 litros, con control de temperatura y vacío, para la preparación del etóxido de sodio, pertenecientes a la planta piloto.
La producción piloto se realizó utilizando la metodología desarrollada y optimizada a escala de laboratorio con un agitador mecánico, calentamiento con vapor mediante un serpentín de vidrio.
Se miden 50 litros de aceite de soya que son trasvasados al reactor, se le añade el catalizador previamente disuelto en la cantidad de alcohol requerida y se comienza el calentamiento, la temperatura fue controlada por el reflujo del alcohol, al comenzar la reacción la mezcla se pone de un color carmelita oscuro turbio y a los pocos minutos de comenzar el calentamiento y la agitación a la mezcla muestra un color carmelita transparente, al cabo de las dos horas tiempo de la reacción, la mezcla es enfriada.
Se determina el % de Glicerina total por la Norma Internacional ISO 1066-1975 (E).
La densidad se mide con un picnómetro.
La viscosidad fue realizada en un Viscosímetro Capilar marca SCHOTT GERATE.

Foto 1- Reactor de 100 litros

Foto 2- Roto evaporador de la planta piloto utilizado para preparar catalizador

3. RESULTADOS Y DISCUSION.

Resultado de los estudios a nivel de laboratorio.

Tabla III- Resultados del diseño factorial 2^3 con catálisis alcalina y etanol como solvente.

Pto	Tiempo	Relac aceite:solv.	Relac aceite:catal.	Rend
1	1	1	1	81.6
2	1	-1	1	57.26
3	1	1	-1	98.34
4	1	-1	-1	-
5	-1	1	1	71.02
6	-1	-1	1	54.5
7	-1	1	-1	87
8	-1	-	-1	40

Se obtuvo el mejor valor de rendimiento con el nivel superior de las variables tiempo y relación aceite:solvente y con el mínimo de la relación aceite: catalizador.

Etapa de síntesis y purificación en la planta

Se realizaron alrededor de 12 síntesis para obtener aproximadamente 600 litros de ésteres etílicos de ácidos grasos. El rendimiento de las síntesis osciló entre 86 y 91 %. Las condiciones para realizar las síntesis son las del punto 3 del diseño de experimentos realizado a nivel de laboratorio. Existieron cambios en la calidad de la materia prima al variar el índice de peróxido de 7 en los ensayos de laboratorio hasta 44 cuando se comenzó el trabajo en planta piloto. Esta razón provocó una disminución en el rendimiento y cambios en la etapa de purificación. A pesar de estos cambios en la calidad de la materia prima se realizó la producción y se obtuvo un producto con calidad. El índice de refracción del producto final osciló entre 1.4576 y 1.4538 similar a los reportados. La viscosidad del producto fue de 5.9 cp a 40^0 C. El % de glicerina total de 0.15, por debajo del máximo admisible para estos productos que es de 0.24 (% masa, según norma ASTM D 6584). La densidad fue de 0.8929 g/ml.

Se llevaron muestras del producto obtenido en Planta piloto, a un Laboratorio de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad de San Carlos en Brasil, y se le midió el poder calórico que resultó ser de 38 900 kj/kg, resultando ser superior a los obtenidos a partir de otras fuentes de ácidos grasos y etanol en ese país (BIODIESEL de Mamoma- 36 420 kj/kg y BIODIESEL de NIM (semilla africana)- 38 467 kj/kg).

El producto es un líquido que presenta un color amarillo claro y transparente como se observa en la foto 3.

Foto 3-Apariencia del producto obtenido

Cambios de la etapa de purificación cuando existe deterioro del aceite

Es importante destacar las dificultades que se presentaron en la separación de fases cuando el solvente empleado es el etanol, esta situación se torna aún mas difícil cuando el aceite presenta cierto grado de deterioro, por ello fue necesario desarrollar un método de separación que incluyo fundamentalmente la adición de un solvente barato para lograr este fin.
Un estudio del deterioro del aceite almacenado durante el almacenamiento indicó un aumento del índice de peróxido de valores de 7 al inicio de la compra (existente en las condiciones del estudio de laboratorio) hasta valores de 44 en las últimas síntesis, donde el proceso de separación de fases no ocurrió de forma espontánea.

4. CONCLUSIONES

- Se logró optimizar la síntesis con etanol y aceite de soja con rendimientos superiores al 86 %.
- Se comprobó que existen diferencias notables entre la síntesis con etanol y con metanol pues el tiempo de reacción se cuadruplica y es necesario aumentar las cantidades de etanol y de catalizador para mantener los mismos valores de rendimiento.
- Existe una influencia notable del deterioro del aceite en el rendimiento de la síntesis y en la variación de los procedimientos de purificación del producto final.

Recomendaciones

Estudiar la influencia del deterioro del aceite en la síntesis y purificación de los ésteres etílicos de ácidos grasos.

5. REFERENCIAS

1- Ahmed, Diesel fuel composition Patente USA 6.017,369. 2000.
2- Alfonso, Marlen C. Tesis de Maestría. Titulo: Síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos. 2001.
3- Bonner, William A. y Castro, Albert J. ¨Química Orgánica Básica¨. 2da Edición. 1971.
4- Boletín F.O.Lich World Biofuels 2003 y Boletin F.O.Lich World Ethanol & Biofuels Report 2003.
5- D.R. Osborne and P. Voogt; ¨The analysis of nutrients in foods¨. Academia press, cap.5. Epígrafe 5.5.,1978
6- M.Harriman, G.Blancoy M. Cordovés. Monografía Alcohol Carburante: Consideraciones ambientales, problemática internacional y posibilidades económicas en Cuba. ICIDCA.2001
7- Informe de TECPAR (Instituto de Tecnología de Paraná, Brasil). Mezclas alcohol-diesel en Brasil. 2002.
8- Lepper,et al. Process for the production of fatty acid alkyl esters. U.S. Patent.4, 652, 406. 1987.
9- Lepper,et al.Process for the production of fatty acid esters of short-chain aliphatic alcohols from fats and/or oils containing free fatty acids. Patente USA 4,608,202,1986
10-Schuchardt, V,Sercheli,R,;Vargas,M.J. Braz. Chem. Soc., Vol. 9, No. 1, 199-210, Soc. Bras. Química, 1998.
11- Schmid , et al.. Process for the fatty acid esters having improved processing properties U.S. Patent 4, 552,702. ,1985.

PRODUCCIÓN DE ÉSTERES ALCOHÓLICOS POR SÍNTESIS ENZIMÁTICA EN SISTEMAS NO ACUOSOS

ALCOHOLIC ESTERS PRODUCTION BY ENZYMATIC SYNTHESIS IN NON AQUEOUS SYSTEM

Georgina Michelena*, Agustín López Munguía**, Edmundo Castillo**.

*ICIDCA, Vía Blanca 807 esq. a Carretera Central, P.O. Box 4026, C. Habana, Cuba; georgina.michelena@icidca.edu.cu
**IBT/ UNAM, Apdo. 510-3, Cuernavaca, Morelos 62250, México; agustin@ibt.unam.mx

RESUMEN

La síntesis enzimática en medios no acuosos se ha enfocado en general a la síntesis de nuevos productos difícilmente sintetizados en medios acuosos. En este trabajo se estudió la esterificación de un alcohol, específicamente un poliol con aceite industrial (rico en ácido oleíco) para la obtención de mono y diglicéridos a partir de la lipasa comercial Lyposyme 435 en dos sistemas de solventes (2-metil-2butanol y n-hexano). Se demostró la posibilidad de sintetizar monoleato de glicerol a partir de aceite comercial, con rendimientos superiores a 50 % y en medio de solvente usando 2M2B. El rendimiento de monoésteres obtenidos a través de la reacción de glicerólisis enzimática es superior al del método químico.

Palabras clave: éster de poliol, ingeniería enzimática, sistemas no acuosos.

ABSTRACT

Enzymatic synthesis in non aqueous system has been focused in general to new products difficultly synthesized in aqueous phases. In this work the esterification between a polyol and commercial oil was studied for mono and diglycerides production from Lyposyme 435 in two solvent systems (2-methyl-2butanol and n-hexan). Yield higher than 50% using 2M2B solvent was obtained. The enzymatic glycerolizes reaction is advantageous when comparing with the chemical method.

Key words*: polyol esters, enzymatic engineering, non aqueous system*

INTRODUCCION

Durante los últimos años, la utilización de células microbianas o de enzimas en el área de la producción de productos de interés industrial ha conocido grandes avances. Entre las principales razones de este rápido desarrollo podemos citar el hecho que las enzimas, conocidas como catalizadores biológicos, presentan una alta especificidad por su substrato y funcionan en condiciones fisicoquímicas poco drásticas. Estas características las hacen interesantes desde un punto de vista industrial pues, a diferencia de los catalizadores químicos, éstas permiten la obtención específica de moléculas de interés implicando un ahorro energético considerable.

Tradicionalmente, estos tipos de aplicaciones fueron limitados a un cierto número de reacciones que podían efectuarse solamente en medios de reacción acuosos. Sin embargo, esta idea es modificada a raíz del conocimiento que ciertas enzimas muestran la posibilidad de efectuar reacciones de síntesis en medios de reacción diferentes al agua (Zaks y otros, 1985). Se ha demostrado ampliamente que, en este tipo de sistemas de reacción las grandes propiedades catalíticas de las enzimas no solo son conservadas, sino que incluso en muchos de los casos son ampliamente mejoradas (Silveira, 1999; Castillo, 1994, 1996, 1997, 1998; Bellot, 2001).

Por otra parte, existe un interés creciente por la síntesis y el uso de ésteres alcohólicos menos contaminantes, económicos y sobre todo más versátiles en la industria química y alimenticia. La principal característica de estos agentes de superficie es su poder de emulsionar dos fases totalmente inmiscibles. Esta capacidad de emulsionar un sistema aceite-agua inmiscible, es posible gracias a que dichas moléculas poseen al mismo tiempo un extremo hidrofílico (interactúa con la fase acuosa, hidrofílica) y una cola hidrofóbica (interactúa con la fase aceite, hidrofóbica). Los ésteres de alcoholes, fundamentalmente los polioles como el glicerol, han sido por tradición los emulsionantes mas utilizados en la industria alimentaria, farmacéutica y de cosméticos (López –Munguía, 2000).

La alta disponibilidad y el interés comercial de las materias primas para la producción de ésteres alcohólicos se ven reforzadas por el hecho de ser productos renovables y sobre todo fácilmente biodegradables. Si además a todo esto, sumamos la posibilidad de un proceso alternativo de síntesis en condiciones menos agresivas y energéticamente mas atractivo, como los procesos enzimáticos, la propuesta global resultaría por demás interesante.

A pesar del creciente número de aplicaciones y del gran potencial que presentan la enzimología en medios de reacción no convencionales se tiene en la actualidad que, pocos procesos enzimáticos de síntesis han sido desarrollados a niveles industriales.

Como consecuencia del trabajo que se plantea, las estrategias evaluadas deberán permitir el diseño de medios de reacción adecuados a reacciones enzimáticas donde se involucren sustratos polares en medios de reacción hidrofóbicos en la producción de ésteres de alcoholes con propiedades emulsionantes.

MATERIALES Y METODOS

Procedimiento de síntesis enzimática del éster en medio no acuoso

Se absorbió 1 g de glicerol por cada gramo de sílica gel hasta obtener un polvo fluido. Se secó en estufa a 100 ^{o}C, cuidando que el sólido no se queme y hasta obtener un polvo cristalino seco. La reacción fue desarrollada en vasos cerrados que contienen 0.1 g de Lyposyme 435, 0.25 mmol de trioleína, 0.092 g de glicerol absorbido en sílica gel (equivalente a 0.5 mmol de glicerol) y 5 ml de solvente o mezcla de solvente. La reacción fue incubada a 45 ^{o} C y agitada a 200 rpm con agitador magnético. Se extrajeron muestras de 100 uL y centrifugadas para separar las fases líquido:enzima-sustrato. Con el objetivo de monitorear el progreso de la reacción, las muestras fueron diluidas 1:10 en n-hexano y analizadas cuantitativamente por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC). El método requirió un controlador de flujo Waters

600E con control de temperatura ajustado a 45 ^{o}C, un detector UV/VIS Waters 486 a 206 nm (Waters, Milford, MA. USA), una columna C_{18} de fase reversa Spherisorb 80-15 ODS-2 (5µm, 250 x 4.6 mm) (Macherey- Nagel; Düren, Alemania). La columna fue eluida con el siguiente gradiente de flujo tiempo (min) 0, 2, 5, 12, 14, 18, 23 y flujo (ml/min) 0.5, 0.5, 0.5, 0.5, 3.0, 3.0, 0.5 y la fase fue acetona: acetonitrilo 50:50, 50:50, 40:60, 40:60, 40:60, 50:50.

RESULTADOS Y DISCUSION

Para evaluar el efecto del cambio de polaridad del medio sobre el perfil de productos sintetizados se probaron dos solventes (2-metil-2butanol y n-hexano) y la mezcla 50:50 de ellos, utilizando una lipasa sn-1,3-específica.
En medios de reacción polares se observó la síntesis preferencial de monoésteres y una fracción minoritaria de diésteres y ésteres superiores. De esa forma, se observa que en presencia de 2M2B y decreciendo en la medida que éste disminuye su concentración hasta llegar a n-hexano puro, se forma mayoritariamente monoglicéridos y desaparecen la mancha de los triglicéridos. Por el contrario, en condiciones altamente hidrofóbicas (n-hexano mayoritariamente) la proporción de monoésteres disminuye notablemente favoreciéndose la acumulación de ésteres superiores.
Tal como se observa en la Fig. 1 a través del método fue posible la detección de ácido oleíco, monooleína y la separación de los dos isómeros de dioleína (sn-1,2- dioleína y sn-1,3- dioleína).

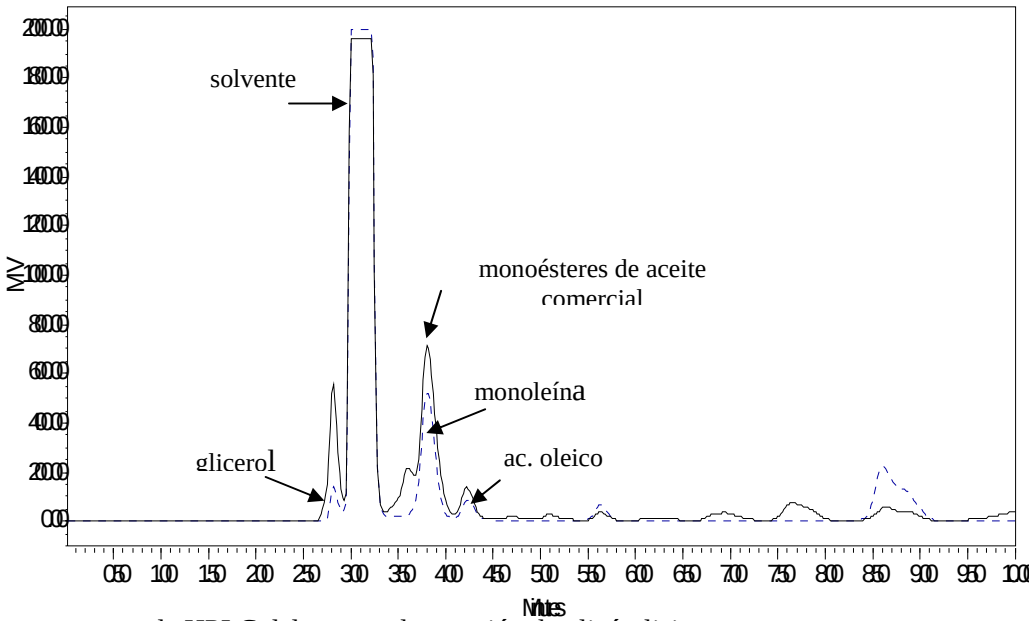


Fig. 1 Cromatogramas de HPLC del avance de reacción de glicérolisis.

La tabla 1 muestra el monoleato de glicerol obtenido en cada condición reaccionante a la hora 22. Como puede observarse los mayores rendimientos se lograron con el uso del 100 % de 2M2B, favoreciéndose el rendimiento con el uso del aceite comercial.

Tabla 1. Rendimiento en la obtención de monoleato de glicerol a partir de las variantes de síntesis enzimática utilizando sistemas de solventes.

Variantes	**Mooln mM**	**Rendimiento**
VI. Trioleína+2M2B	45.2	30
VII. Aceite + 2M2B	80.0	53
VIII. Aceite + n-hexano	13.2	9
VIV. Aceite + 2M2B:n-hexano	18.0	20

La importancia económica del resultado es haber validado la posibilidad de realizar la síntesis del monoleato de glicerol a partir de una materia prima de bajo costo y comercial y disponible en Cuba, con rendimientos por encima de 50 % de monoglicéridos, 10 % por encima del requerido para obtener características surfactantes adecuadas.

CONCLUSIONES

Se demostró la posibilidad de sintetizar monoleato de glicerol con características antiespumantes a partir de aceite comercial, con rendimientos superiores a 50 % y en medio de solvente usando 2M2B con enzima Lipozyme 435. El rendimiento obtenido de monoésteres a través de la reacción de glicerólisis enzimática es superior al del método químico (44-45 % de rendimiento).
El uso de medio solvente 2M2B favoreció la obtención de monoésteres, por encima del n-hexano.
Los rendimientos obtenidos a partir de aceite comercial fueron superiores a cuando se utilizó trioleína pura como substrato.

BIBLIOGRAFÍA

Bellot J. C, Luc C., Castillo E. (2001) *Enz. Microb. Technol.* 28, 362-369.
Castillo E., A. Marty, D. Combes and J.S. Condoret. (1994) *Biotechnol. Lett.* 6, 169-174
Castillo E., Alain M., J. Stéphane C. and Didier C. (1996) Ann. N.Y. Acad. Sci. 799; pp: 206-211.
Castillo E., Dossat V., Combes D. and Marty A., (1998) *Journal of the American Oil Chemistry Society* 75, 309-313.
Castillo E., Valérie D., Alain M., J. Stéphane C. and Didier C. (1997) *Journal of the American Oil Chemistry Society* 74, 77-86.
López-Munguía A. (2000) Cleaner biotechnologies and the oil agroindustry in: Enviromental Biotechnology and Cleaner Bioprocesses (Taylor & Francis ed.) London, England pp: 265-274.
Silveira, M.; Wisbeck, E.; Lemmel, C.; Erzinger, G.; Lopes da Costa, J.P.; Bertasso, M.; Jonas, R. *J. Biotechnol.,* 75, 99-103.
Zaks, A. Klibanov, A.M. (1985) Enzyme-catalyzed processes in organic solvents PNAS-USA. Vol. 82:5 pp: 3192-3196.

ETHANOL PRODUCTION FROM MOLASSES BY *ZYMOMONAS MOBILIS* IMMOBILIZED IN LENTIKATS

Rebroš Martin[1], Rosenberg Michal[1], Stloukal Radek[2], Forsthoffer Július[2]

[1]*Department of Biotechnology, FChPT-STU, Radlinského 9, Bratislava, Slovakia; e-mail: martin.rebros@stuba.sk*
[2]*MEGA a.s., Pod Vinicí 83, Stráž pod Ralskem, Czech republic,* www.mega.cz

During last three decades there is an increased interest in the research of immobilized living cell systems. Very effective and useful matrices for microorganisms entrapment is polyvinyl alcohol (PVA). It is a basic material for lens-shaped capsules LentiKats®, produced by a new simple gelification technique at room temperature. This type of immobilizates can be applied for ethanol fermentation process with both, *Saccharomyses cerevisiae* and bacteria *Zymomonas mobilis* - which produce ethanol close to theoretical yields.
The advantages of both microorganisms and the perspectives of their application in immobilized form on molasses medium will be discussed in presentation.

This work was supported by MEGA a.s. (Czech Republic) (www.mega.cz) and following VEGA Grants: 1/2391/05 and 1/2390/05.

ETHANOL PRODUCTION FROM SUGARCANE JUICES-MOLASSES MIXTURES.

PRODUCCIÓN DE ETANOL A PARTIR DE MEZCLAS DE JUGOS DE CAÑA-MELAZAS

Miguel A. Otero[1*], Gustavo Saura[1], María C. Pérez[2], Roxana García[1]. Julio A. Martínez[1], María C. Vasallo[1], Daniel Bello[1]

1 Cuban Institute for Research on Sugarcane By-Products (ICIDCA) Vía Blanca 804 11000 Havana Cuba, Phone: (537) 557015 Fax: (537) 98 8243 * miguel.otero@icidca.edu.cu
2 Institute for Sugar Research (ICINAZ) Santa Clara, Villa Clara

ABSTRACT

Ethanol production by *Saccharomyces cerevisiae* Turbo (Gert Strand AB) from mixtures of secondary cane juices *i.e.* diluted (DJ) and filter mud (FMJ), supplemented with small amounts of molasses and nutrient salts was evaluated. Ethanol production decreases as total reducing sugars (TRS) from FMJ increases from 50 to 100 % suggesting that apparent purity of substrate is a major factor in ethanol production by fermentation. Ethanol concentration was over 7 % in volume in all experiments but higher at lower FMJ contribution. The regression analysis for process efficiency showed that a concentration of about 113 gL^{-1} of TRS was the optimum for ethanol bioconversion at cell concentration tested (100 million of cell mL^{-1}). Results demonstrated that the conversion of molasses-based distilleries into juice ones is not only possible with minimal investment but also increases installation exploitation and ethanol outputs.

Key words: ethanol, sugar cane, secondary juices, *S. cerevisiae*, Turbo yeast, fermentation

RESUMEN

Se evaluó la producción de etanol con *Saccharomyces cerevisiae* Turbo (Gert Strand AB) a partir de mezclas de jugos secundarios i.e. diluidos (JD) y jugos de los filtros de cachaza (JFC), suplementados con pequeñas cantidades de melazas y sales nutrients. La producción de etanol decrece en la medida que los azúcares reductores totales (ART) aportados por los JFC se incrementan desde 50 hasta 100 % sugiriendo que la pureza aparente del sustrato es un factor de importancia en la producción de etanol. La concentración de etanol en el medio superó los 7 % en volumen pero inversamente proporcional al aporte de los JFC. El análisis de regresión para la eficiencia del proceso reveló que una concentración de 113 gL^{-1} de ART fue óptima para la concentración celular presente (100 millones de células mL^{-1}). Los resultados demostraron que la conversión de la producción de etanol de melazas en etanol de jugos no es solo posible con inversiones mínimas sino que incrementa la explotación de las instalaciones y la producción de etanol.

Palabras clave: etanol, caña de azúcar, jugos secundarios, *S. cerevisiae*, Turbo, fermentación.

INTRODUCTION

There is an extended feeling that the use of bioethanol as a fuel, involving five per cent doping of petrol with ethanol, would be viable only in the event of additional bioethanol being produced directly from sugarcane juice (Damodaran 2002).
About what is Cuba's concern, with the current production of sugarcane in our country, the total annual production of molasses comes to be insufficient to support the increasing demand of ethanol. Considering that one tonne of molasses generates roughly about 250 litres of ethanol, the maximum output through the ethanol route (assuming the entire molasses is used up) will be limited by molasses production.
According to this, a better alternative would be to promote the production of ethanol directly from sugarcane juice, instead of relying on the molasses alternative. A tonne of sugarcane milled roughly contains 160 kg of sucrose, of which 83 % (133 kg) are recovered in the production of sugar, with the remaining 27 kg going into the molasses. Thus, if a sugar mill were to mill 100 tonnes of sugarcane, it would obtain 16 tonnes of sugar and about 1 110 litres of ethanol by processing 4.5 tonnes of molasses.
If secondary juice, (approximately 40 % of the sugars) were to be used directly for producing ethanol, so that 4,8 tonnes of sucrose gets fermented, almost 2 666 litres of ethanol would be generated, let along that a better sucrose quality would be obtained in the sugar mill, as well as, important amounts of surplus bagasse.
The sugarcane-secondary-juice route would yield 42 % more ethanol than that could be produced from molasses. If the former is promoted and mills derivate a certain amount of their juice for direct fermentation, it would also help tackle the current excess production of sugar.
Cuban molasses contains about 45 per cent sucrose plus 13-15 per cent of inverted sugars and it is precisely these sugars that get fermented into ethanol. One kg of sucrose can theoretically give 0.644 litres of absolute or anhydrous ethanol (almost 100 per cent pure), which, after accounting for 88 per cent fermentation efficiency and, say 98 per cent distillation, yields 0.555 litres of ethanol (Buchanan 2002). These amounts could easily be surpassed if direct juice fermentation is accomplished (Goldemberg and Macedo 1994).
Present paper shows an alternative of secondary juice fermentation from classic batch ethanol fermentation without yeast recycling, adding small amounts of molasses as a source of pro-biotic compounds.

MATERIALS AND METHODS

Microorganism *Saccharomyces cerevisiae* Turbo Yeast (Gert Strand AB, Malmö. Sweden) was mixed with culture broth at directly without any previous swelling or activation. Two gram of yeast powder was dissolved into 2 L of molasses-based medium containing: 70 gL^{-1} of Total Reducing Sugars (TRS), 1.68 gL^{-1} of diammonium phosphate, 1.59 gL^{-1} of diamonium sulphate and 0.76 gL^{-1} of urea. The culture was let to propagate under vigorous stirring (600 min^{-1}) and aeration (1.2 air volume per medium volume per minute) at 34 ºC and pH 4.5 in a 2 L BIOTEC fermenter. After 6 hours, 90 mL (100 millions cells mL^{-1}) were taken to inoculate 1 L flasks for ethanol fermentation.
Secondary juices Cane preparation and milling station was composed by a set of knives, four rolls shredder and a tandem of three rolls mills. The first extracted juice from the shredder was sent to sugar manufacture, and the mixed juice from the three mills plus the juice coming from mud filter were sent to the annex distillery.
Fermentation trials One litre non-sterile flasks containing fermentation medium at 17.5 ºbx were inoculated for ethanol fermentation. Medium composition varied according to sugar cane juice solid content (expressed as ºbx). In all cases, cane juices were supplemented with enough molasses to take up running brix to 17.5. Molasses contribution ranged from 2.47 % to 3.94 % of TRS in fermentation broth. Ammonium phosphate and sulphate, as well as urea, was added at 0.1 gL^{-1} concentrations. Flasks were immersed in a vigorously stirred water bath at 34 ºC for 20 hours.

Substrates The composition of molasses used in all experiments is shown in Table 1. The majority of sugars were contributed by mixed juice from the tandem second to four mills and previously clarified as follows. One thousand mL were heated up to 100 ºC and then 5 mg of flocculant QZ-400 (Quimizuk, Havana, Cuba) were added. The juice was let to floccule and decanted (diluted juice). The slurry containing the sediment was then filtered (filter mud juice) and the following mixtures prepared: 0.5 Diluted Juice (DJ)/0.5 Filter Mud Juice (FMJ); 0.3 DJ/0.7 FMJ; 0.2 DJ/0.8 FMJ; 0.1 DJ/0.9 FMJ and 1.0 FMJ. Juice composition is shown in Table 2.

Table 1 Composition of sugar cane molasses used as TRS supplement in secondary cane juice fermentation

Solids, ºbx	86.82
Total Reducing Sugars, %	60.00
Free Reducing Sugars, %	21.90
Sucrose, %	39.52
Non Fermentable Sugars, %	3.65
Sedimentable solids, %	10.57
pH	5.51

Table 2 Characterization of sugar cane juices used in fermentation trials

Juice	**Solids, ºbx**	**Polarization**	**Purity, %**
Primary	19.66 ± 0.11	16.99 ± 0.12	86.36 ± 0.37
Secondary (mills 2-4)*	14.85 ± 0.14	12.77 ± 0.12	86.12 ± 0.17
Filter mud juice	13.63 ± 0.30	11.53 ± 0.19	81.46 ± 0.36

*4-mills tandem in sugar factory

The above samples were analyzed for solid content as brix and TRS and fermentation media prepared with enough molasses to reach running brix.

Analysis Ethanol degree after fermentation was determined by distillation. An aliquot of 250 mL plus 50 ml of water is distilled and collected in a 250 mL volumetric flask to which 10 mL of distilled water were previously added. Distillation is finished when about 10 mL of original fermented broth left and the distillate is taken up to the mark with distilled water. Ethanol concentration is measured with an ethanolmeter and correction for temperature made. TRS were estimated according to Eynon-Lane method (Lane and Eynon 1923) and solid content (ºbx) by densitometry. Other distillate components were determined by Gas-liquid chromatography according to (Anon 1985).

RESULTS AND DISCUSSION

Yeast propagation

The seeding of ethanol fermentation requires a previous step of cell propagation under aerobic conditions to promote biomass production for a further vat inoculation. *Saccharomyces spp* derivate certain amounts of glucose to ethanol bioconversion even under aerobic conditions due to the Crabtree effect (Klibansky 1986). However, some of the enzymes involved in fermentation pathway are inducible-type (Lehninger 1977) and therefore, their activation will require a certain time interval to reach the needed concentration for growth under anaerobiosis. At industrial scale it will affect the efficient exploitation of the installed equipment, so it

is preferred to conduct propagation step with an excess of sugar in such a way that those enzymes be always present.
Fig 1 shows the growth pattern of *S. cerevisiae* Turbo propagated on a molasses-based medium. Cell concentration goes slightly over 4 gL^{-1} and about 100 millions cells per mL, yielding a μmax = 0.319 h^{-1}. Ethanol degree during propagation reached 4.5 gL^{-1}, which evidenced a partial anaerobic growth. Remnant TRS account for about 4 % after 6 hours. At current industrial practice in our country the whole pre-fermenter volumes is discharged in fermentation vats with an inoculation ratio of 12-14 % of the total vat volume. In present experiments, however, a slightly lower ratio (10 %) was applied.

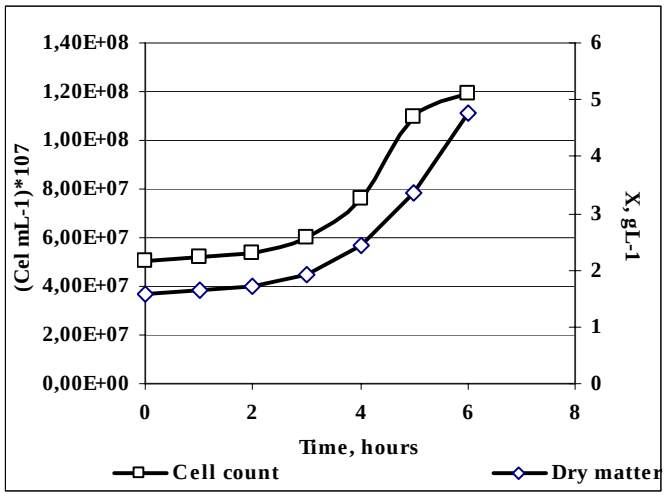


Fig 1 Growth and multiplication curves of *Saccharomyces cerevisiae* (Turbo yeast) propagated on cane molasses at 70 gL^{-1} of TRS. Supplemented with ammonium phosphate and sulphate, urea and 0.03 gL^{-1} of MGE QZ-350. Other culture conditions: temperature 34 ºC; pH 4.0; aeration 1.2 vvm

Ethanol fermentation

Cuban distilleries dated back from the first half of twentieth century and operate under old fermentation conditions. Melle-Boinot method for yeast recycling is not used and classic batch mode is generally employed. A modernization of those installations would require huge amounts of money not available at present. However, there are several measures that can be implemented that could enhance fermentation efficiency and ethanol production without large investment.
A list of measures that can be introduced includes: vat cooling, drastic reduction of molasses contribution by their substitution by cane juices and the use of new yeast strains more suitable for ethanol production.
Sugars in molasses (Table 1) comprise for 70 % of solids present. Among the remaining 30 %, there are several compounds that do not contribute to fermentation process, as they are non-fermentable substances (Munene 2002). Even more, most are potential inhibitors of cell growth, including some components of sludge and ashes (Otero et al 1993, Otero et al 1994). Cane juice, on the contrary, exhibit a much higher sugar content (Table 2) that reaches up to more than 90 % if inverted sugars (Otero unpublished results), also converted into ethanol by yeast cells, are taken into account. Fig 2 shows the trend of ethanol concentration and yield as functions of filter mud juice contribution to fermentation broth. As FMJ fraction becomes higher, both ethanol concentration in fermented broth and product-substrate yield decreases. These results suggested that as the source of sugar shifted to less pure compounds, even at low concentration, bioconversion turned out to be limited due to the presence of potential inhibitory compounds. Yield differences ranged from 45.2 to 51.4 % that represents 6.2 surplus mL of ethanol per 100 g of sugars, if FMJ

is reduced from 100 % to 50 % of juice sugars contribution. These figures mean that a 50 000 L day^{-1} distillery working with a FMJ contribution of 50 % to total juice sugars will produce roughly, 20 574 L more of ethanol in a 300-days campaign than if it used the FMJ as the unique source of juice.

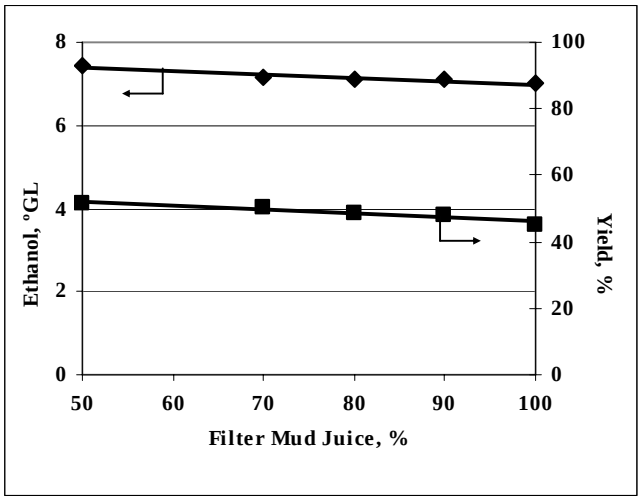


Fig 2 Profile of ethanol concentration and efficiency in fermentation trials in 1 L flasks. Broths were supplemented with ammonium phosphate, ammonium phosphate and urea at 0.1 gL^{-1} respectively as well as, 0.03 gL^{-1} of MGE QZ-350 at 34 ºC and pH 4.5. Cell concentration 100 million per mL

Bioconversion efficiency

Efficiency is a parameter of paramount importance due to economy implications since substrate purchasing is a major factor in operation cost. Fermentation efficiency will depend on the rate of utilization of sugars, as ethanol production is the main process objective.
Fig 3 offers the dependence of process efficiency as a function of TRS in fermentation broth.
The 20-hours cycle imposed in experimental runs is not enough to utilize all sugars present. The main limitation is cell density which does not surpasses 100 million of cell mL^{-1}. Brazilian experience about continuous juice fermentation with cell recycling, accounts for almost 90 % of efficiency in less than 12 hours (Goldemberg and Macedo 1994). However, cell density is keeping in vats al 35 gL^{-1}, which warrants ethanol concentrations well over 9 ºGL. Under our conditions, with an equivalent 3.5-4 gL^{-1} cell density, fermentation time would have to be extended for more than 30 hours to reach a similar efficiency value, which at the same time would drastically reduce process productivity. However, there is an alternative measure to increase fermentation efficiency, *i.e.* the reduction of TRS in fermentation broth to allow a complete depletion of sugars in a reasonable time. Assuming that efficiency as a function of TRS keeps itself constant beyond the studied range, the regression value for 90 % efficiency, would be 113,6 gL^{-1} of TRS in fermentation medium.

Productivity and consumption indexes

Ethanol productivity as a function of FMJ contribution to fermentation broth was also calculated from the collected data. Table 3 shows these values. Productivity ranges from 3.77 to 3.52 gL^{-1}-h for 50 % and 100 %

FMJ contribution to total TRS from juice, which represents a 7 % reduction. Such a reduction means a surplus ethanol produced of about 500 L in a 100 m^3 vat in 20 hours of fermentation.

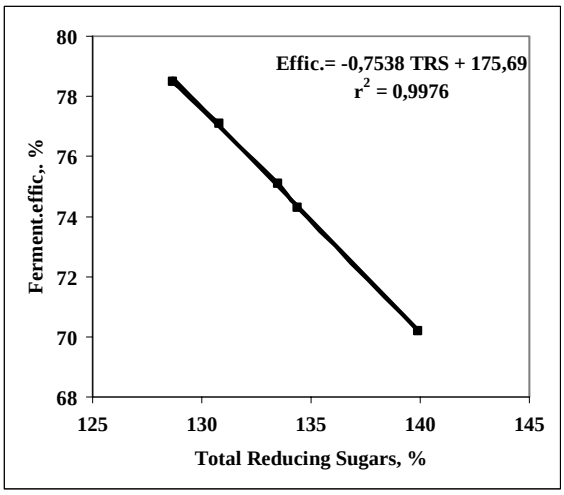


Fig 3 Efficiency of sugar utilization during the fermentation of cane juice-molasses mixtures. Broths were supplemented with ammonium phosphate, ammonium phosphate and urea at 0.1 gL^{-1} respectively as well as, 0.03 gL^{-1} of MGE QZ-350 at 34 ºC and pH 4.5. Cell concentration 100 million per mL

Table 3 Productivity and consumption indexes as a function of the sugar contribution from filter mud juice to fermentation broth. Fermentation conditions as in Fig 2.

Filter mud juice, %	Etanol productivity, mL-L-h	Molasses equiv, G 100 mL^{-1}	Ethanol yield, L $tonne^{-1}$ of cane
50	3.774	374	61.9
70	3.612	381	60.8
80	3.584	398	58.2
90	3.564	402	57.6
100	3.515	425	54.4

Concerning to consumption indexes, the molasses equivalent of TRS in fermentation broth (considering a TRS in molasses of 52 %) drops from 374 to 425 kg per 100 L of ethanol, a highly significant difference. On the other hand, those results lead to a yield of ethanol per tonne of cane ranging from 61.9 to 54.4 L t^{-1}, which can be considered excellent in our experimental conditions.

Table 4 Composition of distillates from lab scale fermentation of sugar cane juice-molasses mixtures by *S. cerevisiae* Turbo yeast. Fermentation conditions as in Figure 2. All values in % (w v^{-1}) of absolute ethanol

FMJ %	Acetaldehyde	Ethyl-acetate	Propanol	Iso-butanol	Isoamyl-alcohol	Fusel oil*
50	13.30	60.94	57.67	23.92	125.32	206.91
70	14.00	68.11	60.27	26.40	139.66	226.33
80	14.16	61.35	61.31	29.12	139.27	229.74
90	14.24	73.40	62.70	33.39	137.80	233.89
100	15.21	72.00	64.00	37.10	137.36	238.46

* ∑ Propanol + isobutanol + isoamyl alcohol

Quality of ethanol

Ethanol produced at lab scale was directly distilled and analyzed for distillate composition. Table 4 shows these results. The concentration of every compound detected, increases as FMJ contribution to TRS increases. The slight increase in minor compounds as a function of apparent purity decrease was expected according to previous results in this paper.

The fusel alcohols are important flavour compounds in yeast-derived food products and beverages. The formation of these compounds from branched-chain amino acids is generally assumed to occur via the Ehrlich pathway, which involves the concerted action of a branched-chain transaminase, a decarboxylase, and an alcohol dehydrogenase (Derrick and Large 1993, Ter Schure et al 1998) (1993). However, during ethanol fermentation for raw spirit purposes their production is an undesirable factor due to the off-flavours in final product.

It should be noticed, nevertheless that differences between individual components are below 20 % a non-significant variation if the intrinsically low concentrations of such minor components. The only exception is isoamyl alcohol, which accounts, from 50 % to 100% of FMJ in distilled ethanol, for slightly more than 50 %.

REFERENCES

Anon. Determination of major components in rums. Methods of essay. Cuban Standard 1985; (NC) 63-02-8. CDU 663.543.1:006.354 (729.1)

Buchanan EJ. Production of ethanol by a sugar mill. Sugar J 2002;65: 11, 14-7

Damodaran H. Ethanol from cane juice a better alternative, says user industry. Financial Daily Tuesday 2002; April 22nd

Derrick S, Large PJ**.** (1993) Activities of the enzymes of the Ehrlich pathway and formation of branched-chain alcohols in *Saccharomyces cerevisiae* and *Candida utilis* grown in continuous culture on valine or ammonium as sole nitrogen source. J Gen Microbiol 1993; 139:2783-92.

Goldemberg J, Macedo IC. Brazilian alcohol program: an overview. Energy for Sustainable Development 1994; 1:17-22

Klibansky MM. Screening, productive and composition evaluation of yeast strain for human consumption. PhD Thesis 1986; National Centre for Scientific Research, MES, Cuba

Lane J, Eynon L. Determination of reducing sugar by cooper reagent. Int Sugar J 1923; 87:10-5

Lehninger AL. Biochemistry. Molecular basis of structure and cell function Editorial Pueblo y Educacion, Havana, Cuba. 1977

Munene CN, Kampen WH, Njapau H. (2002) Effects of altering fermentation parameters on glycerol and bioethanol production from cane molasses. J Sci Food Agric 2002; 82:309-14.
Otero MA, Reyes A, Carrera E, Leon MA. Composition and properties of sugar cane molasses from northeastern Cuba Int Sugar J 1993; 95:(1129):4-7
Otero MA, Reyes A, González J, Peña, MA. The influence of Maillard`s reaction in sugar cane molasses on the kinetic fermentation parameters of *C. utilis* NRRL Y-660. Acta Biotechnol 1994; 14:53-9
Ter Schure EG, Flikweert MT, Van Dijken JP, Pronk JT, Verrips CT. Pyruvate Decarboxylase Catalyzes Decarboxylation of Branched-Chain 2-Oxo Acids but Is Not Essential for Fusel Alcohol Production by *Saccharomyces cerevisiae*. Appl Environ Microbiol 1998; 64:1303-1307

POSIBILIDADES TÉCNICO ECONÓMICAS DE PRODUCCIÓN DE ELECTRICIDAD MEDIANTE HIDRÓGENO OBTENIDO DE BIOETANOL DE CAÑA DE AZÚCAR

THE TECHNICIAN-ECONOMIC POSSIBILITIES OF ELECTRICITY PRODUCTION BY MEANS OF HYDROGEN OBTAINED OF BIOETANOL OF SUGAR CANE

Marlén Morales Zamora[1], Erenio González Suárez[2], Luís Manuel Peralta Suárez[3], Viatcheslav Kafarov[4].

[1,3] Departamento de Ing. Química. Facultad de Química-Farmacia. UCLV.Cuba
[2] Centro de Análisis de Procesos. UCLV. Cuba.
[4] Centro de Investigaciones en Simulación y Control de Procesos. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Colombia.
Email: marlenm@uclv.edu.cu

RESUMEN

Dada la crisis existente en el mercado del petróleo, el modelo energético mundial está tomando un nuevo rumbo hacia la búsqueda de nuevas alternativas ecoeficientes, el hidrógeno es el combustible en quien descansa esa posibilidad, en la cogeneración de electricidad y calor a través de pilas de combustible.
En el trabajo se realiza un análisis preliminar de las posibilidades técnico-económicas de producción de electricidad mediante hidrógeno obtenido de bioetanol de caña de azúcar. La utilización del bioetanol de caña de azúcar, para la producción de energía eléctrica empleando pilas de combustible alimentadas con hidrógeno producido a partir del reformado con vapor de agua de bioetanol, se considera una alternativa prometedora a partir de una materia prima disponible y renovable, si se considera el desarrollo importante de los derivados azucareros con marcada sustentabilidad energética y compatibilidad ambiental si se tiene en cuenta que, el uso del bietanol no incrementa el CO_2 en la atmósfera uno de los principales gases responsable del efecto invernadero, el aumento del precio del petróleo y el agotamiento inevitable de sus reservas.

Palabras clave: bioetanol, hidrógeno, reformado con vapor, pilas combustible

ABSTRACT

Given the existing crisis on the petroleum market, the energetic world model is taking a new course towards the search of new alternatives coefficients; the hydrogen is the fuel in which it rests this possibility, in the cogeneration of electricity and heat across fuel cells.
In the work there is realized a preliminary analysis of the technical - economic possibilities of production of electricity by means of hydrogen obtained of bioetanol of sugar cane. The utilization of the bioetanol of sugar cane, for the production of electric power using fuel cells fed on hydrogen produced from reformed with water steam of bioetanol, it is considered to be a promising alternative from an available and renewable raw material, if energetic and environmental compatibility is considered to be the important development of the sugar derivatives with marked sustentabilidad if there is born in mind that, the use of the bioetanol does not increase the CO2 in the atmosphere one of the principal gases person in charge for the greenhouse effect, the increase of the price of the petroleum and the inevitable depletion of his reservations.

Key words: bioetanol, hydrogen, steam reformed, fuel cell.

INTRODUCCIÓN

La disminución progresiva de las reservas de combustibles fósiles (petróleo, carbón, gas natural) y los problemas de contaminación ambiental asociados a su combustión, han atraído la atención de los investigadores hacia la búsqueda de nuevas fuentes de energías limpias y renovables. Una de las tecnologías con mayor potencial en este campo es la de la utilización de hidrógeno como fuente de energía.
El hidrógeno no es una fuente de energía primaria, sino un portador o vector energético, no contamina y sus reservas son inagotables. El hidrógeno como combustible, tiene dos tipos de utilizaciones: para la generación de calor (quemador catalítico) y para la cogeneración de electricidad y calor, a través de motores de combustión interna, turbinas de gas y pilas de combustible. Es importante hacer notar que, según la evaluación del WEC (World Energy Counsil) se estima que las energías alternativas (en primer lugar, a partir de biomasa), representaran el 25.4% del consumo mundial en 2030, el 40% en el 2050 y el 80% en el 2080(Charles, 2004).
La utilización de bioetanol como materia prima renovable es una alternativa posible si consideramos el agotamiento de los recursos fósiles, en particular para regiones con extensas plantaciones de maíz y caña de azúcar y zonas forestales. Adicionalmente, el etanol como fuente de hidrógeno para combustible, tiene ventajas gracias a su facilidad de transporte y almacenamiento, presenta bajas emisiones de CO y SOx, se puede obtener a partir de recursos renovables, y el hecho de obtenerse a partir de biomasa en crecimiento reutiliza el CO2 generado en el proceso de reformado. (Benito, et.al, 2005)
Nuestro país no se mantiene exento al desarrollo que viene alcanzando el bietanol como fuente de hidrógeno para la generación de energía eléctrica a partir de pilas de combustible, es por ello que se motiva el interés de los investigadores hacia esa temática considerando el desarrollo de tecnologías más limpias, con beneficios ambientales a partir de energías renovables. Por tanto, el objetivo del trabajo consiste en, valorar las posibilidades técnico-económicas de producción de electricidad mediante hidrógeno obtenido de bioetanol de caña de azúcar.

MATERIALES Y MÉTODOS

Desarrollo de tecnologías de obtención de hidrógeno

El hidrógeno es un portador de energía como la electricidad y puede producirse a partir de una amplia variedad de fuentes de energía tales como: el gas natural, el carbón, la biomasa, el agua, etc., así como de las aguas negras, de los residuos sólidos, llantas y desechos de petróleo. (Kafarov, 2005; Charles, 2000)
El hidrógeno es un combustible que posee varias ventajas, como una alta densidad energética por unidad de masa (H_2:120MJ\Kg, gas natural: 50MJ\Kg y Nafta: 44.5MJ\Kg). Es un combustible limpio cuando se quema con aire y produce emisiones no contaminantes, excepto para algunas relaciones H_2/aire donde la temperatura elevada de la llama produce concentraciones significativas de NO_x en la combustión. En la actualidad, prácticamente el 95% del hidrógeno que se produce se hace a partir de combustibles fósiles, entre los principales métodos de obtención se encuentra:

- ✓ Reformado con vapor (steam reforming): Con este procedimiento el hidrógeno se obtiene a partir de hidrocarburos, fundamentalmente del gas natural. El principal componente del gas natural es metano CH_4 y la reacción consiste básicamente en separar el carbono del hidrógeno.
- ✓ Oxidación parcial de combustibles fósiles con defecto de O_2: Se obtiene una mezcla de hidrógeno que posteriormente se purifica. Las cantidades de oxígeno y vapor de agua son controlados para que la gasificación continúe sin necesidad de aporte de energía.
- ✓ Electrólisis del agua: El paso de la corriente eléctrica a través del agua, produce una disociación entre el hidrógeno y el oxígeno, componentes de la molécula del agua H2O. El hidrógeno se recoge en el cátodo (polo cargado negativamente) y el oxígeno en el ánodo. El proceso es mucho más caro que el reformado con vapor, pero produce hidrógeno de gran pureza. Este hidrógeno se utiliza en la industria electrónica, farmacéutica o alimentaria.

Existen diferentes métodos de producción de hidrógeno, a partir de combustibles fósiles los cuales producen grandes cantidades de contaminantes, y a partir de energías renovables los cuales toman cada día mayor importancia.(Mariño, 2002; Laborde, 2004) A continuación se muestra un resumen de las principales tecnologías.

NUEVAS TECNOLOGÍAS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

HIDROCARBUROS	BIOMASA
✓ Proceso auto térmico	✓ Gasificación con vapor
✓ Reformado con CO_2	✓ Pirolisis
✓ Pirolisis	✓ Fermentación
✓ Captura de CO_2	✓ Empleo de microorganismos
✓ Pequeños reformadores	

La obtención de hidrógeno a partir de biomasa es una nueva tecnología prometedora para el futuro, debido a que la materia prima que se utiliza es de carácter renovable (a diferencia del gas natural). Las tecnologías que se conocen en la actualidad, para la producción de hidrógeno a partir de biomasa se dividen en dos categorías, obtención directa: la gasificación y la pirolisis, y obtención indirecta vía alcoholes: la oxidación parcial y el reformado con vapor de agua.
El reformado con vapor de metanol y etanol, son tecnologías que llevan algunos años de estudio. Para el reformado de metanol, se han realizado una amplia cantidad de experiencias a nivel mundial, aunque esta tecnología no se encuentra disponible comercialmente aún. Este proceso se realiza a presión atmosférica y a temperaturas entre los 250 y 300^{o}C. El reformado de etanol es una tecnología en desarrollo, y este proceso se lleva a cabo a presión atmosférica y a temperaturas superiores a los 300^{o}C. (Laborde, 2004)

Obtención de energía eléctrica a partir de bioetanol mediante reformado a hidrógeno y a pilas de combustible

Las pilas de combustible son celdas electroquímicas que convierten eficientemente energía química de combustibles ricos en H_2 en energía eléctrica, sin etapas de combustión, prácticamente tienen emisión cero de NOx y SO_X y su eficiencia teórica de 0.83. (Fuel Cell, 2000, Fuel Cell 2002)
La fuente de hidrógeno puede ser un combustible fósil como gas natural o gasolina. Para extraer hidrógeno puro, los combustibles fósiles deben pasar primero por un reformador. Algunos tipos de celdas de combustible aceptan incluso una mezcla de H_2 y CO que puede ser producida a partir de los combustibles fósiles disponibles. Otros tipos de celdas de combustible exigen hidrógeno relativamente puro como el combustible principal de la celda. Para lograr tales niveles de pureza, estos combustibles fósiles deben ser sometidos a procesos adicionales, más allá de un simple reformado. El proceso de reformado puede producir emisiones de CO e hidrocarburos inquemados, pero sólo muy bajos niveles. (Mariño, 2002).
En la actualidad se han realizado investigaciones orientadas hacia el desarrollo de pilas de combustible que pueden ser alimentadas directamente con combustibles diferentes al hidrógeno (alcoholes e hidrocarburos livianos) debido a las dificultades de almacenamiento y transporte de esta sustancia, pero las eficiencias alcanzadas por estos sistemas son muy bajas aún (< 40%) y tienen el inconveniente de la formación de CO_2**.**
De aquí que, se considere como una alternativa eficiente, implementar un sistema de reformado previo para el combustible antes de alimentarse a la pila.
La alternativa de producir energía eléctrica a partir de bioetanol mediante reformado a hidrógeno y pilas de combustible se ha estudiado por algunos autores, desde los puntos de vista, energético y exergético. A diferencia de los procesos de generación de energía eléctrica convencionales donde se emplea combustión,

las pilas de combustible permiten la conversión directa de la energía química del combustible alimentado a energía eléctrica vía electroquímica, con menos pérdida tanto energéticas como exergéticas comparadas con los sistemas que utilizan combustión. (Kafarov, 2005; Douvartzides, et, al. 2003)
Teniendo en cuenta las tecnologías de producción de hidrogeno a partir de bioetanol puede desarrollarse un proceso conjunto tal y como se presenta en la figura 1.

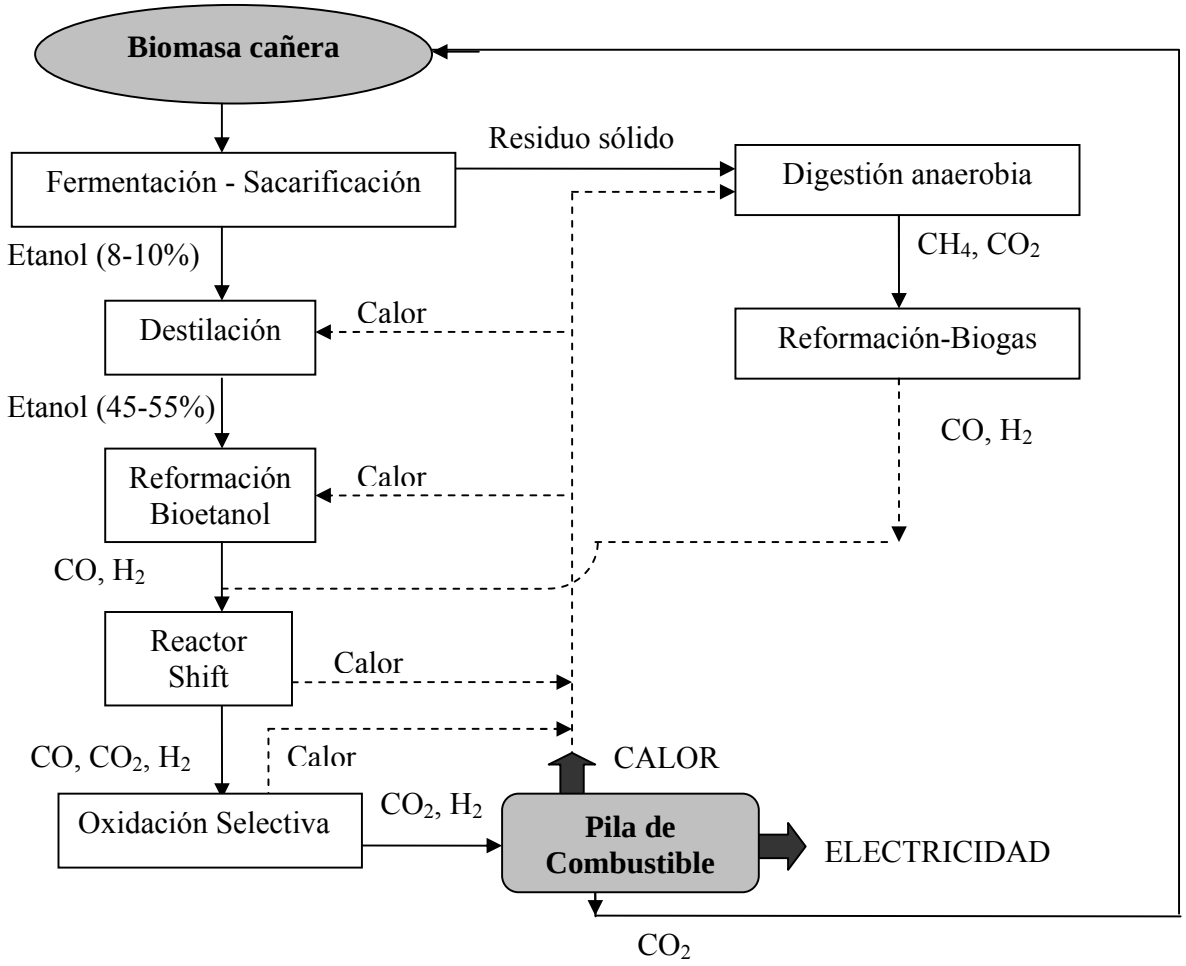


Figura 1. Esquema desarrollado de generación de electricidad a partir de la biomasa cañera

Adicionalmente, el etanol como fuente de hidrógeno para combustible, tiene ventajas gracias a su facilidad de transporte y almacenamiento, presenta bajas emisiones de CO y SOx, facilidad de apagado en caso de incendio, ausencia de toxicidad en caso de derrames, se puede obtener a partir de recursos renovables, y el hecho de obtenerse a partir de biomasa en crecimiento reutiliza el CO2 generado en el proceso de reformado. (Benito, et.al, 2005) Se plantea que con cada tonelada de etanol utilizada en reemplazo de combustibles tradicionales, se logra una disminución de 2.3 toneladas de emisión de CO_2.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis preliminar de las posibilidades técnico económicas de producción de electricidad a partir de bioetanol.

Considerando la importancia del desarrollo de los derivados de la industria azucarera, se realiza un análisis preliminar de de las posibilidades existentes. La principal materia prima para la planta piloto es el bioetanol, el cual podría ser suministrado por las plantas de alcohol a partir de caña de azúcar que actualmente están funcionando en el territorio, tal es el caso de la destilería anexa al CAI Heriberto Duquesne de la provincia de Villa Clara, con una producción de alcohol de 550 Hl./día.

Si tenemos en cuenta que, según (Kafarov, 2005), para calcular la cantidad de etanol-agua alimentado al reformador se necesita conocer el hidrógeno necesario para producir la energía deseada. La cantidad de hidrógeno para generar 10 Kw de energía se calcula a partir de las correlaciones de circuitos de corriente continua y las leyes de Faraday aplicadas al sistema de celdas de combustible, para esto se necesita conocer el voltaje de operación de la celda, el cual puede ser estimado mediante las ecuaciones (2.2) a (2.6) y la eficiencia de la celda, la cual es generalmente superior a 40%.

A la celda de combustible se alimenta hidrógeno y oxígeno llevándose a cabo la siguiente reacción electroquímica:

$$H_2 + \tfrac{1}{2}\, O_2 \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta G^o = 273.1 \text{ kJ/mol} \text{ y } \Delta H^o = 285.8 \text{ kJ/mol} \qquad (2.1)$$

$$\eta_{celda} = \frac{\text{Energia Util}}{\Delta H} \qquad (2.2)$$

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 0.83 \qquad (2.3)$$

Suponiendo que $\eta ideal \approx \eta^o$ ideal y combinando las ecuaciones 2.2 y 2.3 tenemos:

$$\eta_{celda} = \frac{\text{Energia Util}}{\Delta H} = \frac{\text{Potencia Util}}{(\Delta G/0.83)} = \frac{V_{actual} * I}{V_{ideal} * I/0.83} = \frac{(0.83) * V_{actual}}{V_{ideal}} \qquad (2.4)$$

Partiendo de un voltaje conservativo de celda de 0,6 V y para la reacción (2.1), la eficiencia de la celda es:

$$\eta_{celda} = \frac{0.83 * V_{celda}}{V_{idael}} = \frac{0.83 * V_{celda}}{1.229} = 0.675 * V_{celda} = 40.5\ \% \qquad (2.5)$$

donde, $V_{idael\,25\,°C,1\,atm} = 1.229\ V$

Para un arreglo en paralelo (voltaje de pila igual a voltaje de celda y corriente total de la pila igual a *n* veces la corriente de celda), la corriente se calcula con la ecuación (2.6):

$$I = \frac{P_C}{V} = 16666{,}667\ A \qquad (2.6)$$

donde, $P_C = 10000$ W ; V = 0,6 V

El flujo molar de hidrógeno será igual a:

$$F_{H_2} = 16666.667\,A\left(\frac{1C/s}{1A}\right)\left(\frac{1mol\ e^-}{96487C}\right)\left(\frac{1mol\,H_2}{2\,mol\ e^-}\right)\left(\frac{3600s}{1h}\right) = 310.923\ \frac{mol\,H_2}{h} \qquad (2.7)$$

Para el anterior flujo de hidrógeno, con rendimiento global a hidrógeno de 97,31 %, son necesarios 53,25 mol etanol/h equivalente a 479,277 mol mezcla (etanol+agua)/h con una relación (S/C) de 4. Para efectos de diseño se alimentan 500 mol mezcla/h (10,887 L/h) a condiciones ambientales (30 ºC, 1 atm), produciendo 324,23 mol H_2/h.

Ahora bien, si se analiza el cálculo del proceso contrario, es decir calculando la cantidad de energía eléctrica que es posible obtener para una cantidad de etanol determinada y considerando las correlaciones anteriores desarrolladas para una eficiencia de la celda de 45%, tenemos que:

Si se toma como base la producción de etanol de 550 Hl/día, es decir 55000 L/día se tiene que:

$FH_2 = 68292.93$ mol H_2/h

$$F_{H_2} = I\left(\frac{1\text{C/s}}{1\text{A}}\right)\left(\frac{1\text{mol e}^-}{96487\text{C}}\right)\left(\frac{1\text{mol H}_2}{2\text{mol e}^-}\right)\left(\frac{3600\text{s}}{1\text{h}}\right)$$

$I = FH_2 / 0.01865$

$I = 3661819.33$ A

$P = I * V$

$P = 3661819.33\text{ A} * 0.45 = 16478187.7\text{ w} = 1647.82\text{ Kw} = 1.65\text{ Mw/ día}$

Si calculamos el stack de celdas para esas condiciones se obtiene que:

Según, Handbook Fuel Cell, 5ta Edition, en la fig 3.7, el punto de operación de una celda de membrana polimérica (PEM) se encuentra a una densidad de corriente de $i = 290\text{mA/cm}^2$ a 700 mV.

Para un área de celda $A_{celda} = 1\text{ m}^2$ se tiene que:

$V_{celda} = efc / 0.675$

$I_{stack} = P_{stack} / V_{cel}$

$A_{stack} = I_{stack} / i$

$N_{celda} = A_{stack} / A_{celda}$

Siendo: $V_{celda:}$ voltaje de la celda (V)

$I_{stack:}$ corriente del stack de celdas (A)

$P_{stack:}$ potencia del stack de celdas (Kw)

$A_{stack:}$ área del stack de celdas (m^2)

$N_{celda:}$ número de celdas acopladas en el stack.

Para el cálculo de ejemplo nos queda:

$I_{stack} = 2471.73$ A

$N_{celda} = 8.5 \approx 9$ celdas

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se obtiene alrededor de 1.65 Mw/ día, en un stack de celdas de 9 celdas acopladas, para una producción de 55000 litros de etanol /día, lo cual representa un resultado alentador si valoramos las necesidades crecientes de generación de energía eléctrica que tiene el país, encontrando alternativas ecoeficientes y ambientalmente compatibles.

Sin embargo, la barrera principal para comercializar y desarrollar la tecnología de las celdas de combustible es su costo de producción. Hoy día, el costo de fabricación de cualquier sistema de celdas de combustible es más alto que el de equipos equivalentes con tecnología convencional. Esto se debe a diferentes factores como son: las unidades que se están produciendo son de baja potencia comparada con los sistemas convencionales, lo que resulta en una pobre economía de escala, la complejidad de los sistemas de celdas de combustible y los dispositivos requeridos para operarlas presentan complicaciones de diseños que contrastan con la simplicidad propia de las celdas de combustible, materiales de alto costo, especialmente el uso de metales preciosos para catalizar las reacciones internas, son excesivamente caros, operan óptimamente con hidrógeno puro, sin embargo, deberían ser capaces de utilizar combustibles de hidrocarburos fósiles para que se constituyan en un producto comercial viable.

Por ejemplo: para incrementar la flexibilidad de uso de combustible se requieren reformadores más eficientes e innovaciones que reduzcan el costo del proceso tradicional de reformado de combustibles; se requieren inversores de potencia y de tecnologías de conexión a red de bajo costo, fiables y eficientes, inversores de corriente para convertir la corriente continua producida por las celdas de combustible en corriente alterna para las redes existentes. Complementariamente, deben ser aplicadas tecnologías de control para obtener una operación confiable y económica de las celdas de combustible y para producir energía de alta calidad. A su vez, deberá considerarse la optimización y los costos de elementos tales como bombas, válvulas, conductos, controles y electrónica de potencia.

La inestabilidad de los precios del petróleo están forzando a muchos países a estimular una economía menos dependiente de este energético, mientras que, a su vez, países compradores del petróleo ven en las celdas de combustible una solución a la búsqueda de independencia energética a corto y mediano plazos. Por ejemplo, el Departamento de Energía de los Estados Unidos proyecta que si 10% de los autos de ese país usaran celdas

de combustible, se reducirían unos 800 mil barriles diarios de las importaciones de petróleo (alrededor de 13% del total que ese país importa).

CONCLUSIONES

- La utilización del bioetanol, para la producción de energía eléctrica empleando pilas de combustible alimentadas con hidrógeno producido a partir del reformado con vapor de agua de bioetanol, se considera una alternativa prometedora a partir de una materia prima disponible y renovable, con marcada sustentabilidad energética y compatibilidad ambiental si se tiene en cuenta que, el uso del bietanol no incrementa el CO_2 en la atmósfera uno de los principales gases responsable del efecto invernadero, y el aumento del precio del petróleo y el agotamiento inevitable de sus reservas.
- Del análisis preliminar de las posibilidades de generación de energía eléctrica a partir de bioetanol se obtiene alrededor de 1.65 Mw/ día, en un stack de celdas de 9 celdas acopladas, para una producción de 55000 litros de etanol /día, lo cual representa un resultado a valorar considerando las necesidades energéticas de desarrollo del país.
- La aplicación en Cuba de esta tecnología dependerá de: la masificación y mayor desarrollo que se experimenten en países desarrollados y pioneros en el uso de esta tecnología, de la velocidad de asimilación de tecnologías de producción de hidrógeno como fuente alternativa para la generación de energía eléctrica y de la búsqueda de alternativas económicamente competitivas, energéticamente sustentables y ambientalmente sostenibles para la producción de hidrógeno a partir de bietanol.

REFERENCIAS

1. Benito, M. et al. (2005) "Biethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production". Journal of Power Sources. Article in press. 2005

2. Charles, JP (2000)." About sustainable development. Pollutions. Energies and politics. CIURE 2004, Cali, Colombia.

3. Douvartzides, S.L. et. Al. (2003) On the systematic optimization of ethanol fed SOFC- based electricity generating systems in terms of energy and exergy. Journal of Power Sources. 2003. Vol.114.pp 203-212

4. Dunbar, WR, et al. (1994) Combustion Science and Technology. 1994. Vol 103. pp 41-61.

5. Laborde, M. (2004) El hidrógeno como combustible. Universidad de Campinas.2do Workshop Internacional de Células a Combustivel. Brasil. 2004 (presentación magistral)

6. Comas J, Mariño F, Laborde M, Amadeo N. (2004) Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al2O3 catalyst. Chem. Eng. J. 2004, 98 61-68.

7. Fuel Cell Handbook (Fifth Edition).(2000) EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation.

8. Fuel Cell Handbook (Sixth Edition).(2002) EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation.

9. Mariño F., Baronetti Graciela T., Amadeo Norma E., Laborde Miguel A. (2002) Producción de Hidrógeno por Reformado de Etanol con Vapor. Cartagena

10. Kafarov, V. (2005). Pilas de combustible a hidrógeno producido de bioetanol. Informe anual. Universidad Industrial de Santander. Reunión CYTED IV.21

COPRODUCCIÓN DE ALCOHOL, ENDOPOLIGALACTURONASA Y BIOMASA: UNA ALTERNATIVA PARA LA DIVERSIFICACIÓN DE LA INDUSTRIA ALCOHOLERA

ALCOHOL, ENDOPOLYGALACTURONASE AND BIOMASS COPRODUCTION: AN ALTERNATIVE TO THE DIVERSIFICATION OF THE ALCOHOL PRODUCTION INDUSTRY

Manuel Serrat[1], Rosa C. Bermúdez[1], Miladis Camacho[1] y Tomás G. Villa[2]

[1] Centro de Estudios de Biotecnología Industrial, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad de Oriente. Ave. Patricio Lumumba s/n, Santiago de Cuba 90500, Cuba. Email: mserrat@cebi.uo.edu.cu
[2] Departamento de Microbiología y Parasitología, Facultad de Farmacia, Universidad de Santiago de Compostela. Campus Universitario Sur, 15706 Santiago de Compostela, España.

RESUMEN

El alcohol, por sus múltiples usos, en particular como combustible renovable, ha devenido motivo de numerosas investigaciones en los últimos años con el propósito de mejorar la eficiencia económica de su producción. Una de las alternativas exploradas está relacionada con la diversificación de la industria alcoholera. Este trabajo aborda el estudio de la coproducción de alcohol, endopoligalacturonasa (endoPG) y biomasa por una cepa de *Kluyveromyces marxianus* en cultivo discontinuo en un fermentador de 100 litros. El potencial nutricional de la biomasa es también examinado. Se utilizaron medios basados en glucosa y melaza de remolacha azucarera. Se encontró que la levadura coproduce eficazmente etanol y endoPG a 30 °C y pH 5,0. Las mejores productividades de etanol y enzima se obtienen en el medio que utiliza glucosa como fuente carbono, siendo estas de 1,94 g/Lh y 1,07 U/mLh, respectivamente. La fermentación cesa a las 24 horas con acumulados de etanol y enzima de 39,4 g/L y 17 U/mL, respectivamente. La biomasa producida presenta un contenido de proteína verdadera próximo al 50 %, con una digestibilidad *in vitro* del 95,8 %. Otros indicadores como grasa bruta, cenizas y ácidos nucleicos se encuentran dentro del rango descrito para otras levaduras forrajeras. La utilización de esta cepa en destilerías de alcohol diversificadas redundará, sin lugar a dudas, en una superior eficiencia económica del proceso.

Palabras clave: *Kluyveromyces marxianus*, etanol, diversificación, poligalacturonasa, biomasa.

ABSTRACT

By its various uses, mainly as alternative fuel, alcohol has been object of numerous researches in the last years, with the aim to improve the economic efficiency of its production. One of the explored alternatives is related with the diversification of the alcohol industry production. This work deals with the study of the co-production of alcohol, endopolygalacturonase (endoPG) and biomass by one strain of *Kluyveromyces marxianus* in batch culture in a 100 liters fermentor. Nutritional value of the biomass is examined too. Media based in glucose and sugar beet molasses were used. It was found that the yeast co-produce ethanol and endoPG efficiently at 30 ºC and pH 5,0. The best ethanol and enzyme productivities are obtained in the medium where glucose is used as carbon source, being these of 1,94 g/Lh and 1,07 U/mLh, respectively. The fermentation ceases at the 24 hours, shown ethanol and enzyme accumulated of 39,4 g/L and 17 U/mL,

respectively. The produced biomass presents a true protein content close to 50 %, with an *in vitro* digestibility of 95,8 %. Other components such as gross fat, ashes and nucleic acids are inside the described range for other feed yeasts. The use of this strain in a diversified alcohol distillery will contribute, without doubts, to a high economic efficiency of the alcohol production.

Keywords: *Kluyveromyces marxianus*, ethanol, diversification, polygalacturonase, biomass.

INTRODUCCIÓN

El alcohol no sólo es la base de numerosas y populares bebidas, sino también un combustible renovable de excelentes propiedades y una materia prima de primera importancia para la síntesis química. Es por ello que, ante la disponibilidad cada vez más reducida de los combustibles fósiles y el cambio climático global ocasionado por el desenfrenado consumo del petróleo durante el pasado siglo XX, la producción de alcohol ha cobrado una particular relevancia durante los últimos decenios. En consonancia con esto, las investigaciones han estado dirigidas a mejorar la rentabilidad del proceso productivo. El problema ha sido abordado desde los más diversos ángulos, tales como la utilización de los materiales lignocelulósicos como sustratos para la fermentación (Fujita y col., 2004), el desarrollo de cepas más eficientes (Pretorius y col., 2003) y la concepción de una industria alcoholera diversificada (Pérez y col., 2003).

Este trabajo se enmarca precisamente en la intención de diversificar y, al mismo tiempo, valorizar la producción de alcohol, a partir de las potencialidades que brindan algunas estirpes de levadura de acumular en el medio de cultivo, de forma concomitante con la fermentación alcohólica, la enzima péctica endopoligalacturonasa (endoPG). Estas enzimas son muy utilizadas en la extracción y clarificación de zumos de frutas, en el macerado de vegetales, extracción de aceites vegetales, etc (Fogarty y Kelly, 1983). Un reciente y promisorio campo de aplicaciones de las endoPG está relacionado con la preparación de hidrolizados de pectina (oligogalacturónidos) biológicamente activos, de interés para la agricultura, la formulación de alimentos funcionales y el desarrollo de fármacos (Crittenden y Playne, 1996; Simpson y col., 1998; Lang y Dörnenburg, 2000)

En investigaciones previas se abordaron aspectos concernientes a la producción, fisiología y caracterización bioquímica de la endoPG sintetizada por una cepa termotolerante de *Kluyveromyces marxianus*, capaz de acumular altos niveles de la enzima en el medio extracelular (Serrat y col., 2002). En este trabajo se presenta un estudio acerca de la coproducción de alcohol, endoPG y biomasa en cultivo discontinuo en un fermentador de 100 litros y se examina el potencial nutricional de la biomasa.

MATERIALES Y MÉTODOS

Microorganismo y preparación del inóculo. La cepa *K. marxianus* CCEBI 2011 (Colección de Cultivos del Centro de Estudios de Biotecnología Industrial, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba) se conservó en cuñas de agar extracto de malta a 4 °C. El inóculo se preparó en medio de mantenimiento de levaduras (YMM) [extracto de levadura 3 g/L, peptona 5 g/L, extracto de malta 10 g/L, glucosa 10 g/L, pH 5,0] y se utiliza a razón del 2 % (v/v) para inocular el fermentador de 100 litros.

Melazas. Se utilizan melazas de remolacha azucarera suministradas por Piensos Compuestos Día (León, España), conteniendo un 49,5 % de azúcares reductores totales y una densidad de 1,396 kg/L.

Fermentación. Se operó en cultivo discontinuo a 30 °C y pH 5, en un fermentador Biostat D® (B. Braun Biotech Int., Alemania) de 100 L de volumen efectivo. Los medios YD (extracto de levadura 10 g/L, glucosa 100 g/L) y SBM (melazas de remolacha para una concentración de azúcares reductores totales de 100 g/L,

sulfato de amino 1,3 g/L) se esterilizaron a 110 °C durante 20 min antes de ajustar el pH a 5,0. El pH se controló mediante adición automática de hidróxido de potasio 2 N o ácido sulfúrico 10 % (m/v) y la agitación se mantuvo a 100 rpm. Durante las primeras 4 horas de la fermentación se suministró un flujo de aire de 15 L/min (0,15 vvm). La presión en el fermentador se ajustó manualmente a 0,5 atm. A diferentes intervalos de la fermentación se colectaron muestras del cultivo, las cuales se centrifugaron inmediatamente para separar la biomasa. La fermentación se detuvo cuando la concentración de azúcares reductores en el cultivo cayó por debajo de 5 g/L.

Determinación de la actividad enzimática. Las muestras libres de células se trataron con acetona helada (75 % v/v) y se centrifugaron a 10,000 rpm durante 5 min. El sedimento se lavó dos veces con etanol absoluto helado y finalmente se redisolvió en buffer acetato de sodio 50 mM (pH 5,0). La mezcla de reacción para la determinación de la actividad PG consistió de 400 μL de sustrato (ácido poligalacturónico 0,5 % en buffer acetato de sodio 50 mM, pH 5,0) y 100 μL de una dilución apropiada de la enzima en buffer acetato de sodio 50 mM (pH 5,0). La actividad PG se estimó del incremento en el poder reductor del sustrato a los 10 minutos de reacción a 37 °C, evaluado por el método de Somogyi (1952) modificado por Nelson (1957). Una unidad de actividad enzimática se definió como la cantidad de enzima que libera 1 μmol/min de extremos reductores del sustrato bajo las condiciones de ensayo.

Análisis. La biomasa se estimó como masa celular seca, luego de lavarse tres veces con agua destilada y secarse en horno a vacío durante 12 h a 80 °C. El contenido de azúcares reductores en el medio se determinó por el método de Somogyi-Nelson (Somogyi, 1952; Nelson, 1957). En el caso del medio SBM, se efectuó previamente una hidrólisis con ácido clorhídrico según el método desarrollado por Walker (1917). La concentración de etanol se determinó espectrofotométricamente mediante el kit enzimático del alcohol oxidasa (Böehringer, Mannheim, Alemania), siguiendo las recomendaciones del fabricante.

Caracterización de la biomasa. El cultivo se centrifugó en operación continua (Beckman J2 – MC, rotor JCF – Z) a 10,000 rpm y 10 °C, utilizando un flujo de alimentación de 250 mL/min. La biomasa sedimentada en el rotor se colectó y se secó en un horno a vacío a 80 ºC. Posteriormente se pulverizó con ayuda de un molino de aspas, se tamizó para separar los sólidos gruesos (malla de 0,5 mm) y se envasó en un frasco plástico de cierre hermético, conservándose a temperatura ambiente. Los contenidos de humedad y cenizas se determinaron gravimétricamente mediante secado a 105-110 °C e incineración a 550-600 °C, respectivamente (AOAC, 1984). El contenido de proteína bruta se estimó del nitrógeno total de Kjeldahl multiplicado por 6,25, siguiendo el procedimiento estándar recomendado por la AOAC (1984). La grasa bruta se determinó a partir de la pérdida de peso de la muestra seca, después de extracción continua con éter etílico durante cuatro horas. Los ácidos nucleicos se estimaron de la diferencia de absorbancia a 270 nm y 290 nm, según el método desarrollado por Rut (1973). La digestibilidad *in vitro* de la proteína se determinó usando una hidrólisis enzimática secuencial pepsina-pancreatina, según Akeson y col. (1964). El contenido de proteína verdadera se estimó por el método de Lowry y col. (1951), luego de la extracción de las proteínas totales de la biomasa fresca (antes de secar) según el procedimiento descrito por Kushnirov (2000). El patrón utilizado fue la seroalbúmina bovina (BDH Chemicals, Inglaterra).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Producción de etanol, PG y biomasa en cultivo discontinuo

La Figura 1 muestra la cinética de la fermentación y en la Tabla I se resumen los parámetros productivos y fisiológicos para ambos medios. En el medio SBM el valor de μ_m es casi la mitad de aquel obtenido para YD, como consecuencia de lo cual el tiempo de fermentación es casi dos veces mayor. El rendimiento de

Tabla 1. Comparación de la coproducción en proceso batch de etanol, PG y biomasa en los medios YD y SBM

	YD	SBM
Velocidad específica de crecimiento máxima (μ_m) [1/h]	0,562	0,281
Rendimiento biomasa/ sustrato	0,057	0,031
Concentración de biomasa (g/L)	5,7	3,1
Eficiencia de la fermentación (%)[a]	76,8	95,1
Productividad volumétrica de etanol [g/L·h][b]	1,94	1,37
Concentración de etanol (g/L)	39,4	40,6
Productividad volumétrica de PG [U/mL·h][c]	0,74	0,24
Velocidad específica máxima de producción de PG [U/mg·h)]	1,07	0,46
Actividad PG (U/mL)	17,0	9,1
Rendimiento enzima/ biomasa (U/mg)	3,2	3,5

[a] Referido al máximo rendimiento teórico de etanol con relación al sustrato consumido
[b] Estimado de la curva de regresión etanol *vs.* tiempo (Fig. 2)
[c] Para el proceso global

biomasa es también mucho menor en SBM (casi la mitad). La presencia en las melazas de derivados furánicos, tales como furfural e hidroximetilfurfural, de reconocidos efectos inhibitorios sobre el crecimiento microbiano (Glacet y col., 1985; Palmqvist, 1999) podría explicar los resultados observados. Por otro lado, como el inóculo procede de un medio rico basado en glucosa y extracto de levadura, su adaptación a las nuevas condiciones de cultivo en SBM explica la existencia de una fase de latencia en el crecimiento, durante la cual la maquinaria enzimática celular es puesta a punto.

Un hecho interesante observado en la producción de etanol es que éste se acumula a una velocidad prácticamente constante durante el curso de la fermentación en ambos medios (Fig. 2), cuando el comportamiento usual es que dicha velocidad disminuya en la medida que se acumula, debido a su efecto tóxico sobre el microorganismo. La mayor productividad volumétrica de etanol se alcanza en el medio YD (1,94 g/L·h), valor éste que puede considerarse adecuado, si tenemos en cuenta que los valores típicos observados en procesos *batch* son del orden de 1,8 – 2,5 g/L·h (ICIDCA, 1990). La mayor productividad volumétrica de etanol en YD está en correspondencia con la mayor velocidad de crecimiento específico alcanzada en este medio, teniendo en cuenta que el etanol es un metabolito primario, cuya producción está asociada al crecimiento. Cuando la concentración de etanol alcanza los 25 g/L cesa el crecimiento microbiano, aunque la producción de etanol continúa. Esto concuerda con la relativamente baja tolerancia a

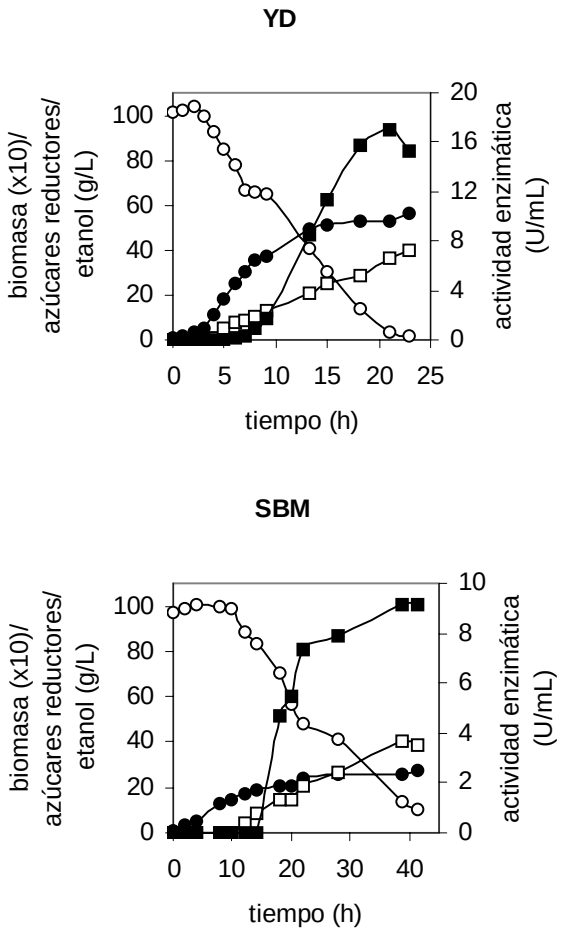


Figura 1. Cinética de la co-production de etanol y PG en los medios YD y SBM. (○), Azúcares reductores; (●), biomasa; (□), etanol; (■), PG.

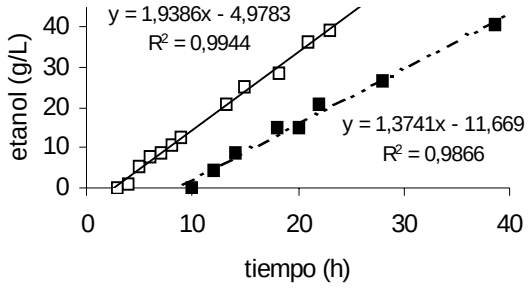


Figura 2. Producción de etanol durante el curso de la fermentación en los medios YD (□) y SBM (■).

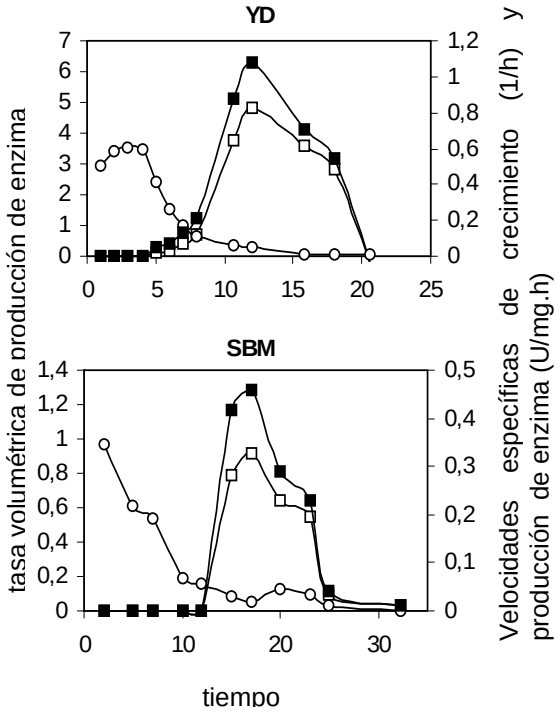


Figura 3. Dependencia de las tasas volumétrica (□) y específica (■)de producción de enzima de la velocidad de crecimiento específico (○) durante la fermentación batch en los medios YD y SBM.

etanol reportada para *K. marxianus* (Ballesteros y col., 1994; Hack y Marchant, 1998). Los acumulados de etanol al final de la fermentación en ambos medios (aprox. 40 g/L) son similares a aquellos reportados por Hack y Marchant (1998) para la cepa termotolerante *K. marxianus* IMB3. La mejor eficiencia de fermentación (95,1 %) se alcanza en el medio SBM, en correspondencia con la menor producción de biomasa.

Se observan intervalos de latencia en la producción de endoPG de 4 y 12 horas en los medios YD y SBM, respectivamente, ocurriendo luego un incremento continuo en la acumulación de endoPG hasta que se alcanza la fase estacionaria de crecimiento (Fig. 1). La concentración final de enzima en YD (17 U/mL) en esta experiencia a escala de 100 L es similar a la obtenida en estudios de laboratorio efectuados con esta cepa usando YNB-glucosa como medio (Serrat y col., 2002). Los mejores parámetros de producción corresponden siempre al medio YD, donde tiene lugar un crecimiento microbiano más activo. Los rendimientos enzima/ biomasa son similares para ambos medios (Tabla I).

Las máximas tasas de producción volumétrica y específica de enzima tienen lugar cuando el crecimiento microbiano es considerablemente bajo (0,02-0,05 h^{-1}), es decir, hacia el final de la fase de desaceleración del crecimiento (Fig. 3). Cuando el crecimiento microbiano cesa, la producción de PG también lo hace (Fig. 3). Similares resultados reportan Schwan y col. (1996) para *K. marxianus* CCT 3172, la cual secreta alrededor del 90 % del enzima en la fase estacionaria temprana. Parece existir una relación entre la síntesis de PG y las condiciones de estrés, tales como limitación de oxígeno o nutrientes y altas concentraciones de etanol. Este comportamiento ha sido observado también para otra glicohidrolasa de levadura, la invertasa, durante su producción por cepas de *Saccharomyces cerevisiae* (Pvun y col., 1999).

El hecho de que la máxima síntesis de enzima tenga lugar hacia el final de la fase de desaceleración del crecimiento constituye una ventaja, al posibilitar el diseño de un proceso productivo en operación continua, dirigido a la coproducción de etanol y PG.

Valor nutricional de la biomasa

El desarrollo de una tecnología limpia, compatible con los requerimientos de la protección del medio ambiente implica que todos sus subproductos tengan una utilización práctica, de modo que no se conviertan en residuales contaminantes. En este sentido, todo proceso fermentativo genera biomasa, en la mayoría de las ocasiones como subproducto. Razón esta por la que resulta necesario evaluar su composición nutricional para estimar sus posibilidades de ser aprovechada como alimento.

La composición bromatológica de la biomasa de *K. marxianus* CCEBI 2011, obtenida del proceso de producción de alcohol y endoPG se presenta en la Tabla II. Como puede apreciarse, los contenidos de humedad y cenizas se encuentran dentro de los parámetros habituales reportados para otras levaduras forrajeras (Cooney y col., 1980; ICIDCA, 1990; Anupama, 2000). Las proporciones de proteína bruta y verdadera son similares entre sí y se encuentran alrededor del 50 %, superiores a los reportados para levadura panadera y para las cepas de *S. cerevisiae* usadas en fermentación alcohólica y similares a los de *Candida utilis* cultivada en melazas y otras levaduras empleadas en alimentación (Cooney y col., 1980; ICIDCA, 1990; Anupama, 2000).El contenido de grasa bruta (5,9 %) se encuentra también dentro de los rangos ya reportados para proteínas unicelulares de levadura. Es de destacar la ausencia de fibra bruta detectable en la biomasa de esta cepa, probablemente debido a la ocurrencia de autólisis durante el proceso de secado. La digestibilidad *in vitro* (95,8 %) es alta, comparable incluso a la de proteínas vegetales como la soya, que presenta una digestibilidad del 97 % (Henley y Kuster, 1994). Sobre la base de la información aportada por estos resultados es posible sugerir el empleo de esta levadura en alimentación, en particular como una fuente de proteína. No obstante, aún resta determinar el balance de aminoácidos esenciales para arribar a conclusiones definitivas sobre la calidad nutricional de la proteína.

Tabla 2. Composición bromatológica de la biomasa de *K. marxianus* CCEBI 2011.

Componente	**Contenido (% b.s)[a]**
Humedad[b]	9,83 ± 0,22
Cenizas	12,89 ± 0,14
Proteína bruta[c]	51,40 ± 0,42
Proteína verdadera[d]	49,2 ± 1,2
Grasa bruta	5,88 ± 0,13
Fibra bruta	ND[e]
Ácidos nucleicos	6,33 ± 0,12
Digestibilidad *in vitro* de la proteína[f]	95,8 ± 1,6

[a] Expresado como gramos del componente en 100 gramos de biomasa seca
[b] Expresada como porcentaje de pérdida de peso de la biomasa húmeda a 105 °C
[c] Nitrógeno total de Kjeldhal multiplicado por 6,25
[d] Estimada por el método de Lowry usando albúmina de suero bovino como estándar
[e] ND, no detectable
[f] Gramos de proteína soluble en ácido tricloroacético en 100 gramos de proteína tratada con pepsina-pancreatina

El contenido de ácidos nucleicos se corresponde con lo reportado por Cooney y col. (1980) y Anupama (2000). Este valor es inferior al límite establecido por el *Protein Advisory Group* de la FAO para proteínas de consumo humano, posibilitando un consumo diario de hasta 300 g de esta proteína unicelular sin riesgos para la salud.

CONCLUSIONES

K. marxianus CCEBI 2011 es una levadura que muestra excelentes cualidades para la producción simultánea de alcohol y PG a partir de medios que contengan glucosa o melazas como fuente de carbono y energía. De la composición bromatológica y digestibilidad de la proteína de la biomasa de esta levadura se puede inferir un valor nutricional similar al de otras levaduras forrajeras. Por otro lado, el carácter termotolerante de esta cepa, su velocidad de crecimiento superior al de *Saccharomyces cerevisiae* y su estatus GRAS, le confieren ventajas con relación a otros organismos tradicionalmente empleados en la producción de alcohol. Estudios concernientes al incremento de la tolerancia a etanol en la cepa así como a la optimización de las condiciones

de cultivo y composición del medio están actualmente en curso. La utilización de esta cepa en destilerías de alcohol diversificadas redundaría, sin lugar a dudas, en una superior eficiencia económica del proceso.

REFERENCIAS

- Akeson, W., Stahman, M. (1964), *J. Nutr.* 83, 257-261.
- Anupama, R. P. (2000), *Biotechnol. Adv***.** 18, 459-479.
- AOAC (1984), Official methods of analysis, 14ª edn. Assn. of Official Anal. Chem., Washington, D.C.
- Ballesteros, I. y otros (1994), *Appl. Biochem. Biotech*. 45/46, 283-294.
- Cooney, C. L., Rha, C., Tannenbaum, S. R. (1980), Advances in Food Research, vol. 26. Academic Press, Inc., Londres, pp. 1-52.
- Crittenden, R., Playne, M. J. (1996), *Trends Food Sci. Technol*. 7, 353-361.
- Fogarty, F. M., Kelly, C. T. (1983) Microbial Enzymes and Biotechnology (Fogarty, W. M. ed.). Applied Science Publishers, Londres, pp. 131-182.
- Fujita, Y. y otros (2004), *Appl. Environ. Microbiol*. 70, 1207-1212.
- Glacet, A. y otros (1985), *Biotechnol. Lett.* 7, 47-52.
- Hack, C. J., Marchant, R. (1998), *J. Ind. Microbiol. Biot.* 20, 323-327.
- Henley, E. C., Kuster, J. M. (1994), *Food Technology* 48, 74-77.
- ICIDCA-GEPLACEA-PNUD (1990), Manual de los derivados de la caña de azúcar, 2da. Ed., GEPLACEA, México, D.F., México, pp. 223-231.
- Kushnirov, V. V. (2000), *Yeast* 16, 857-860.
- Lang, C., Dörnenburg, H. (2000), *Appl. Microbiol. Biotechnol*. 53, 366-375.
- Lowry, O. H. y otros (1951), *J. Biol. Chem***.** 193, 265-275.
- Nelson, N. J. (1957), *Methods Enzymol.* 3, 85-86.
- Palmqvist, E., Almeida, J. S., Hahn-Hägerdal, B. (1999), *Biotechnol. Bioeng*. 62, 447-454.
- Pérez, O., Rodríguez, P. A., Lombardi, G. (2003), II Congreso Internacional de Química, Universidad Central de Las Villas.
- Pretorius, I. S., du Toit, M., van Rensburg, P. (2003), *Food Technol. Biotechnol*. 41, 3–10.
- Pvun, Y. R. y otros (1999), *Appl. Microbiol. Biotechnol*. 51, 334-339.
- Rut, M. (1973), *Kuasny Prumyse* 19, 131.
- Schwan, R. F., Cooper, R. M., Wheals, A. E. (1996), Pectin and Pectinases (Visser, J., Voragen, A. G. J. eds.). Elsevier Science, Amsterdam, pp. 861-868.
- Serrat, M., Bermúdez, R. C., Villa, T. G. (2002), *Appl. Biochem. Biotech*. 97, 193-208.
- Simpson, S. D. y otros (1998) *Glycobiology* 8, 579–583.
- Somogyi, M. (1952), *J. Biol. Chem*. 159, 19-23.
- Walker, H. S. J. (1917), *Ind. Eng. Chem*. 9, 490.

ALGUNAS CONSIDERACIONES ACERCA DE LA OBTENCIÓN DE AGUARDIENTES DE CALIDAD

SOME CONSIDERATIONS ABOUT THE PRODUCTION OF HIGH QUALITY SPIRITS

Ing. Julio A. Martínez – Valdivieso Piloto*
MSc. Reinaldo Fraga Vidal*
Ing. Roberto E. Estévez Báez**
Téc. Nancy Herrera Marrero*

*Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA)
** Dirección de Producción del MINAZ.
e-mail: julio.martinez@icidca.edu.cu

RESUMEN

En este trabajo se presenta el resultado del esfuerzo de un colectivo integrado por técnicos del ICIDCA y la Dirección de Producción del MINAZ, con la finalidad de obtener aguardientes de calidad tal, que resulten apropiados para la elaboración de la línea de Rones Mulata. Es bueno destacar que para hacer un buen Ron se requiere que alrededor del 8% de su composición lo constituya aguardiente añejo de alta calidad,de ahí la importancia de contar con procedimientos que garanticen la producción de dicho componente en aquellas Destilerías con fábricas de Ron asociadas .La fábrica de Ron anexa a la Destilería La Fe de la Empresa Diversificada Heriberto Duquesne en Remedios Villa Clara, heredera de las mejores tradiciones de los roneros cubanos y cuna del reconocido Ron Mulata uno de los Rones Insignias del sistema MINAZ , que en la actualidad está realizando crecimientos significativos de sus soleras para lograr incrementos productivos que le posibilite satisfacer la demanda, consecuencia de su creciente aceptación en el Mercado Nacional e Internacional. Para lograr el objetivo propuesto, el colectivo introdujo algunas modificaciones, entre las cuales se encuentran, nuevas formulaciones de medios de fermentación,estudios cinéticos que posibilitan decidir los tiempos óptimos de fermentación durante los cuales se generaran cantidades razonables de alcoholes superiores en los vinos obtenidos, los cuales después de ser destilados permiten ser utilizados en la producción de aguardientes de calidad.

Palabras clave: Fermentación, aguardiente, alcoholes superiores, riqueza alcohólica.

ABSTRACT

"La Fe" a distillery annex to Heriberto Duquesne sugar mill, in the town of Remedios in the central province of Villa Clara, Cuba, is the "birth place" of the famous rum "Mulata". At the beginning the rum was the result of a very specific mixture of their own filtered raw spirit with raw wine lee from other selected distilleries, plus coloring and aroma substances according to the specificity of "Mulata" rum. Taking into account the steady increase of the demand of "Mulata", the Enterprise faces the unavoidable requirement of producing larger amounts of high quality raw wine lee.The present paper collects the main results obtained by a multidisciplinary technical working team, in the task of designing the best procedures to select those fermentation batches that – when distilled – render high quality raw lees to be used to produce rum, in such a way that "Mulata"rum will keep its position as a "Badge of Distinction", and a Leader inside the Ministry of Sugar rum production system.

Key words: Fermentation, spirits, fusel oil content, and alcoholic yield.

INTRODUCCIÓN

A finales del Siglo XVIII se inició en nuestro país la producción de aguardiente con la finalidad de ser utilizado como bebida.
En la década del 80 de ese Siglo se establece una destilería en Cárdenas Matanzas y se inicia la producción del descendiente más alegre de la Caña de azúcar- el Ron- que más tarde sería considerado uno de los productos que nos caracteriza mundialmente.
El aguardiente es uno de los constituyentes fundamentales del Ron (3), en el cual se incluye en una proporción cercana al 10 % durante la formulación de rones bases, por lo que poder contar con un suministro de esta materia prima con alta calidad en cualquier ronera es de suma importancia. El trabajo que presentamos recoge las actividades que fue necesario realizar hasta llegar a obtener aguardientes de calidad.
Para llevar a vías de hecho esta tarea se estudiaron las características de la miel B utilizada(Tabla I) y teniendo en cuenta los resultados obtenidos a nivel de banco se diseño un medio que permitió obtener vinos de baja riqueza alcohólica (II) para que de esta manera las fermentaciones se realizaran en periodos relativamente cortos y así evitar la posibilidad de desarrollo de fermentaciones secundarias, las que deteriorarían las características del vino llevado a destilación pues dado los volúmenes de los fermentadores utilizados(III) y las características de la columna de aguardiente obligaría a destilar el mismo vino alrededor(VI) de 6 horas tiempo en el que estarían ocurriendo fermentaciones secundarias(2) al carecer la destilería de centrífugas(4) para separación de la levadura.De esa forma se evita tener que desechar parte del vino para hacer aguardiente y tener que destilarlo a alcohol debido a alto tenor de alcoholes superiores imposibles de ser separados por destilación.
Se fijaron parámetros de destilación que posibilitaron la máxima capacidad de separación de la columna(VII) y se evaluaron las corrientes de salida de la misma para establecer el régimen de trabajo que permitiera conseguir el objetivo propuesto(VIII).
Todo sin alterar la alternativa de operar la Destilería en la producción de otros surtidos,entre ellos alcohol combustible.

Tabla I Caracterización de la Miel B utilizada

Brix	81.0
pH	5.1
Azúcares Fermentables (%)	68.70
Azúcares Infermentables (%)	3.30
Lodos (%)	0.5

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la realización de este trabajo partimos de adaptar una cepa de levadura con buenas potencialidades productivas en la Destilería que permitiese alcanzar altos conteos celulares (3.5×10^{8} cel/ml), para ello se partió de 2 g de levadura seca activa, la cual fue propagada (4) en un medio constituido por miel “B” y balanceado con Sulfato de Amonio, Fosfato de Amonio y Sulfato de Magnesio y Nutriente de Levadura QZ-350 para suplir las necesidades de Nitrógeno, Fósforo, Magnesio y Factores de Crecimiento requeridos por la Levadura (Tabla II). Una vez adaptada la cepa se establecieron condiciones de trabajo que posibilitaron el logro de fermentaciones de corto tiempo de duración (Tabla III) y con potencialidades de ser utilizadas para producir aguardientes (Tabla IV). Los vinos seleccionados fueron enviados a destilación para lo cual se seleccionaron condiciones especiales de operación (Tabla V) que posibilitaran lograr las mayores potencialidades de separación de alcoholes superiores de la columna.La distribución de las corrientes de salida de la columna destiladora se presenta en la (Tabla VI.) Con las adecuaciones realizadas se obtuvieron buenos coeficientes de desempeño (Tabla VII) finalmente se caracterizó el producto final de cuatro corridas

experimentales y se promediaron los resultados de los lotes (Tabla IX) y se comparó con las características del aguardiente que establece la Resolución 135/01 (Tabla X).

Tabla II Composición del Medio de Fermentación

Azúcares Totales kg/ m^3	81.8
Fósforo (kg/hl)	0.16
Nitrógeno (kg/hl)	0.51
Magnesio (kg/kg de levadura)	0.001
Nutriente QZ-350 (kg/ kg de levadura)	0.002

Tabla III Condiciones de Fermentación

Brix	12.7
pH	4.5
Inoculo ($m^{3)}$	10.2
Temperatura(^{o} C)	36
Tiempo de Fermentación (h)	16
Volumen ($m^{3)}$	102

Tabla IV Cinética de formación de Alcoholes Superiores

Tiempo (h)	**Alcoholes Superiores (g /100 L)**			
	1	**2**	**3**	**4**
0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
6	100.00	72.42	102.67	94.35
8	154.00	113.15	160.42	147.43
10	210.00	155.77	219.76	201.96
12	315.00	236.03	332.98	306.00

Tabla V Caracterización del vino obtenido

Riqueza alcohólica (%)	4.8
pH	3.6
Alcoholes superiores (mg /l)	4000
Temperatura (^{o} C)	36.0

Tabla VI Parámetros Operacionales de Destilación

Temperatura Alimentación (^{o} C)	36
Flujo de Vapor (kg/h)	1600
Presión de la Paila (psig)	1. 5
Temperatura Vinazas (^{o} C)	102.6
Temperatura Reflujo (^{o} C)	85

Tabla VII Caracterización de Corrientes sistema de Destilación

Alimentación (l/h)	1000
Vinazas (l/h)	11053
Aguardiente (l/h)	333
Reflujo (kg/h)	1280

Tabla VIII Índices de desempeño del Sistema de Destilación

Vapor (kg/l)	3.33
Vinazas (l/l)	22.1
Vino (l)	20.0
Aguardiente (l/d)	8000
Remoción	0.25
Concentración	0.60
Extracción	0.60

Tabla IX Caracterización de los Destilados por Cromatografía.

Parámetro	**Destilación 1**	**Destilación 2**	**Destilación 3**	**Destilación 4**	**Norma**
Acidez	10.40	12.40	14.20	10.10	10 - 30
Esteres	18.00	18.94	17.07	20.29	20 – 50
Propanol	35.52	28.02	34.49	31.16	-
Isobutanol	47.37	33.58	44.96	44.84	20 – 50
Isoamílico	213.31	160.27	233.56	211.64	175 – 350 %
Alcoholes Superiores	296.20	221.87	313.10	287.74	175 – 350 %
Grado alcohólico	76.00	75.30	74.50	76.00	74 – 76 %

Tabla X. Parámetros de Calidad del Aguardiente Según Resolución 135/01

Parámetro	**Norma (g / 100l)**
Acidez	10 – 30
Esteres	20 – 50
Alcoholes Superiores	175 – 350
Grado Alcohólico	74 – 76 %

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se confirma la viabilidad técnica y operacional de producir Aguardiente de calidad en las instalaciones existentes en la Destilería La Fe.

De los resultados alcanzados (Tabla IX), se infiere que los promedios de los lotes obtenidos permiten la utilización del 100% de los aguardientes producidos para la elaboración de bebidas.

Se concluye que es posible producir los Aguardientes de la calidad requerida para asegurar los niveles de excelencia del Ron Mulata.
El trabajo realizado corroboró que con tiempos de fermentación inferiores a 16 horas se elimina la posibilidad de formación de Alcoholes Superiores (IV) en cantidades que lesionen la composición de los vinos para ser destinados a producción de Aguardiente de alta calidad.
Se corroboró que es imprescindible realizar fermentaciones con inóculos de alto conteo celular(III) para poder garantizar tiempos de fermentación adecuados a la producción de Aguardiente.

RECOMENDACIONES

Se recomienda construir fermentadores especialmente diseñados de menor volumen, más adecuados al flujo de operación de la columna destiladora, para prevenir la ocurrencia de fermentaciones secundarias en el vino sometido a destilación para Aguardiente.
Se recomienda realizar producciones similares durante otros periodos de tiempo a lo largo del año para poder definir la influencia de la edad de las mieles en la producción de Aguardiente y conocer como influye el almacenaje en la contaminación de las mismas y en la inducción de Fermentaciones Secundarias.
Se recomienda realizar estudios donde se combinen diferentes sustratos tales como Jugo y Miel B y evaluar las características de los Aguardientes obtenidos.
Confirmar la flexibilidad obtenida, que posibilite producir tanto Aguardientes de alta calidad como otros tipos de alcoholes sin modificaciones de significación en las instalaciones fabriles.

REFERENCIAS

1. Castro Ruz, Fidel. Discurso en ocasión de la celebración del 8 de Marzo de 2005.
2. Fermentaciones Industriales. Editorial Salvat 1956.
3. La Industria de los Derivados de la Caña de Azúcar. Editorial Científico Técnica. 1986.
4. Manual de Operaciones de Destilerías. MINAZ 1986.
5. Norma Cubana 290.03, 291.03.
6. Resolución 135/01. Republica de Cuba acerca de la garantía de origen del Ron Cubano.

ESTUDIO COMPARATIVO DE RONES Y AGUARDIENTES AÑEJADOS EN BARRILES DE ROBLE Y POR EL PROCESO ACELERADO

COMPARATIVE STUDIES OF RUMS AND RAW SPIRIT AGED IN OAK BARRELS AND ACCELERATED PROCESS

María D. González Flórez, Miguel A. Vázquez García, Delfa Redondo Denis.

ICIDCA. Vía Blanca No. 804 y Carretera Central. Fax (537)338236. E-Mail: icidca@ceniai.inf.cu and mdora@icidca.edu.cu

RESUMEN

En el presente trabajo, se analizan diferentes compuestos fenólicos, furfural y ácido gálico en rones que fueron envejecidos en barriles de roble quemados de la forma tradicional, por períodos de 6 a 25 años , un ron obtenido mediante añwjamiento acelerado manteniéndolo durante un pequeño período en los barriles y el efecto producido en la composición de aguardientes cuando estos son sometidos a calentamiento y oxidación (acidez total, pH, acetaldehido, acetado de etilo, taninos y color)

Palabras clave: Añejamiento acelerado; envejecimiento oxidativo: compuestos fenólicos; composición química; ron; aguardiente

ABSTRACT

In this paper, we examined the differences in phenolic compounds , furfurol and gallic acid in rums that had been aged in oak barrels based on traditional wood charring for 6 months to 25 years and a rum that had been aged on accelerated technique with a considerably shorter stay in oak barrels and the effects of factors such as heating and oxidative aging on the aguardientes composition (total acidity, pH, acetaldehyde, ethyl acetate , tanins and color)

Keywords: Accelerated aging; oxidative aging; phenolic compounds; chemical composition; rum; aguardiente.

INTRODUCCION

Durante el añejamiento de los destilados alcohólicos en barriles de roble han sido estudiadas características como el extracto seco, fenoles totales, acidez total, además del color, el cual se incrementa con el tiempo, proviniendo todos estos componentes de la madera de roble con la que están construidos los barriles, excepto una fracción de la acidez volátil (1,2,3).
Algunos investigadores han demostrado la gran incidencia que tienen en la composición química del producto añejado las especies de roble, su origen, forma de procesar la madera, etc. Por los resultados obtenidos en los procesos extractivos de las diferentes sustancias durante el añejamiento, el potencial extraìble originalmente presente en el barril nuevo, la duración del añejamiento y la edad del barril (4), la madera más recomendada es el roble de América del Norte (Quercus alba) (5; 6; 7; 8).

Los fenoles presentes en las bebidas varían desde sustancias relativamente simples hasta complejas, las cuales se forman durante el añejamiento por extracción de la madera de roble o por formación durante los diferentes etapas de producción de las mismas (9). Las altas temperaturas influyen en la concentración de los polifenoles extraídos de la madera (10; 11) y pueden descarboxilar los ácidos fenólicos para producir fenoles volátiles. Los taninos, compuestos amorfos, aparecen en el roble y le comunican al destilado un sabor astringente (12), y cuando el tonel es quemado da lugar a la degradación de los mismos con la aparición de los ácidos gálico y elágico (13, 14, 15). En este proceso de quemado de la madera también se incrementa el contenido de furfural a partir de las hemicelulosas .

Como se pone de manifiesto, el añejamiento es un proceso complejo para el cual no hay una definición completa, sin embargo se ha encontrado que a través de los poros de la madera del barril se produce un intercambio con el exterior, dando lugar a la evaporación del alcohol en forma lenta conjuntamente con componentes indeseables de bajo peso molecular y bajo punto de ebullición. En el añejamiento, además de las reacciones de disolución de los componentes de la madera, se producen reacciones de hidrólisis, oxidación e interacción de los componentes de la madera con los provenientes de la materia prima y entre sí.

En nuestro caso, se utiliza un sistema de añejamiento acelerado, auxiliándonos de una corriente de oxígeno enriquecido en una pequeña concentración de ozono para incrementar las reacciones de oxidación de los compuestos que acompañan al aguardiente fresco y los extraídos de la madera de roble, teniendo siempre presente que el producto resultante sea similar al obtenido por procesos clásicos de añejamiento (16, 17,18). Es objetivo de este estudio: comparar parámetros químicos de aguardientes y rones añejados de forma acelerada con los obtenidos de forma clásica.

MATERIALES Y MÉTODOS

- Los parámetros que se evaluaron en los aguardientes fueron: acidez total, color, ésteres, aldehídos y pH.. Para todo el trabajo analítico se utilizaron las normas cubanas vigentes. Para el estudio de los cambios en solera clásica , se tomaron muestras en toneles de 180 litros de capacidad.
- En el caso de utilización del sistema acelerado de añejamiento, se realizó:

1. Para la ozonización de los aguardientes se utilizaron dos reactores de laboratorio de 20 y 50 litros, agitado mediante un agitador mecánico de laboratorio .
2. El tratamiento con calor se realizó utilizando 5 g de virutas de madera de roble para 200 ml del aguardiente. La granulometría de la viruta es:

Retenido en:	4 mm	0,90 %
	2 mm	20,78
	1 mm	35,92
	0,5 mm	24,21
	0,2 mm	13,11
	colector	5,4

3. Cuando el aguardiente es sometido a ebullición en presencia de virutas de roble, se realiza en un recipiente de acero inoxidable de boca estrecha (tipo termo), la cual es tapada con un embudo a forma de condensador. El calor fue suministrado mediante una plancha eléctrica de laboratorio. La temperatura del líquido fue de 80°C.

4. También se procesó aguardiente con virutas de madera de roble en tanques de acero inoxidable de 50 litros de capacidad calentando con planchas eléctricas hasta que llegara a 65 ^{o}C , y posterior reposo por 24 horas antes de proceder a ozonizar. Se combinó con el añejamiento en toneles de 180 litros.
5. Para el análisis de los fenoles, se utilizo un cromatógrafo HPLC de la firma Knauer con detector de longitud de onda Diode Array Detector 2800 de la Knauer. Columna Hypersil 5 ODS (250 mm; 4.6mm d.i.; 5μ). Flujo 1 ml/min. Longitud de onda 280 nm. La determinación se realizó de forma isocrática con la fase móvil terciaria descrita anteriormente, utilizando un lazo de 20μl . Los cromatogramas fueron procesados por el software Chom Gate. Los tiempos de corrida de cada análisis fueron de 65 minutos (19). Se utilizó metanol HPLC para la disolución del ácido gálico y el furfural, el resto de los patrones se disolvieron en la mezcla terciaria ácido sulfúrico 0.01 N, metanol, propanol (180:30:5 V/V). El furfural fue recién destilado, el ácido gálico, aldehído protocatequico, ácido p-hidroxi benceno, ácido vainíllico, ácido siríngico, siringaldehido y ácido p-cumárico de la firma SERVA y la vainillina que fue de la firma ANALAR. Se preparó una curva patrón para el ácido gálico y el furfural, además se obtuvo una mezcla de los demás patrones. Las muestras fueron tomadas de ron añejo producido por la tecnología de añejamiento acelerado desarrollada por el ICIDCA y posterior envejecimiento en toneles de roble , muestras de rones bases patrones del Ministerio de la Alimentación y un ron de 25 años obtenido por añejamiento clásico. La inyección en la columna se realizó directamente previa filtración por membrana de Nylon de 0.45 μm .

RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 1, mostramos la evaluación química de muestras de aguardiente añejadas de forma clásica en una solera de una instalación productora de ron desde la mitad del siglo XIX. Los valores correspondientes al grado alcohólico son los que tenían las muestras en el momento del análisis. Las variaciones que experimentan cada uno de los congéneres durante el añejamiento se realizó de forma estadística e independiente. La variación del color en forma progresiva es debido a la incorporación de sustancias, en su mayor parte tánicas, provenientes de la madera del tonel. El incremento de acidez se debe a los procesos oxidativos de los aldehídos que se producen por acción del oxígeno atmosférico a través de las duelas del barril y por consiguiente a un tiempo mayor de añejamiento se corresponden valores mayores de acidez, como es lógico, los valores de pH decrecen con el tiempo (20). La concentración de los aldehídos se incrementa ligeramente aunque se mantiene en valores relativamente bajos porque a medida que se forman van siendo oxidados a ácidos. Su formación puede ser por diferentes vías: Por oxidación de los alcoholes, por ruptura de dobles enlaces de cadenas laterales de compuestos aromáticos provenientes de la madera y los que proceden de la materia prima En el caso de los ésteres, estos se encuentran en pequeñas cantidades en las materias primas, pero durante el envejecimiento de las bebidas se producen a partir de la reacción de esterificación entre los ácidos y los alcoholes. Esta reacción es muy lenta y reversible, siendo lógico esperar que la concentración de los ésteres se incremente a medida que aumenta la acidez. El modelo matemático que mejor describe la evolución de los ésteres es exponencial, aunque también puede utilizarse uno lineal (21).

Tabla I. Concentración de componentes mayoritarios en aguardientes añejados en soleras clásicas.

TIEMPO	Grado	Color	PH	Acidez en	Esteres en	Aldehidos

meses	alcohólico ^{o}GL a 2 0^{o}C	Unidades de DO λ 440 nm		g a.acético /100 litros de A.A	g Acet. de Etilo/100 litros de A.A.	en g de Acetaldeh./ 100 litros de A.A.
0.1	74,3	0,0159	5,2	20,0	9,9	3,2
1	73,0	0,0610	5,0	43,8	11,6	4,8
1	75,2	0,0421	5,0	41,3	13,4	4,3
20	75,4	0,3420	4,5	69,0	18,6	10,6
27	72,9	0,2545	4,8	69,9	22,0	13,1
29	71,2	0,3865	4,0	96,0	28,5	8,4
31	75,6	0,3247	4,3	75,0	23,4	12,6
32	75,7	0,3435	4,6	69,7	40,3	15,1
34	75,9	0,3241	4,2	61,9	32,4	9,4
41	73,9	0,3579	4,3	78,2	34,4	10,4
44	72,0	0,6466	4,4	79,0	41,1	15,3
47	75,9	0,4012	4,3	38,2	41,0	10,0
48	72,9	0,3895	4,5	90,1	44,1	5,9
59	75,5	0,5197	4,4	109,6	48,9	10,4

En la tabla 2, mostramos diferentes modelos matemáticos obtenidos al procesar los datos reportados en la tabla I y que describen la evolución de los parámetros estudiados en el tiempo. Estas ecuaciones pueden ser utilizadas para comparar los resultados obtenidos al aplicar procedimientos acelerados.

Tabla 2 Modelos matemáticos para la evolución de diferentes componentes en envejecimiento de aguardientes de forma tradicional.

Modelo	Componente	Intercepto	Pendiente	Coef. Correl.	Error Standard
$Y = a\ t^{b}$	Acidez	3,621	0,214	0,971	0,118
	Aldehídos	1,606	0,228	0,920	0,201
	Color	- 2,962	0,529	0,995	0,116
	PH	1,587	-0,030	-0,939	0,025
$Y = e^{a+bt}$	Esteres	2,442	0,027	0,983	0,104
$Y = a + bt$	Acidez	35,705	1,160	0,952	7,913
	Esteres	9,516	0,660	0,980	2,797
	Color	0,042	7.996 E-3	0,988	0,026

La comparación de la transformación de estos compuestos mediante procesos de aceleramiento de la extracción de los compuestos de la madera por calentamiento del aguardiente a ebullición (80° GL) en presencia de virutas de madera y el incremento de la velocidad de las reacciones de oxidación utilizando oxígeno enriquecido en ozono, las mostramos en las tablas 3 a la 4.
Como resultado, observamos que con el calentamiento a ebullición incrementamos la concentración de taninos y la acidez, debido a los compuestos incorporados por la madera. Sin embargo el acetaldehído y el acetato de etilo disminuyen a causa de su bajo punto de ebullición (Tabla 3). Por otra parte en la tabla 4 mostramos como se comporta el aguardiente fresco cuando

se ozoniza, demostrándose que la acidez, los acetaldehído y acetato de etilo siempre se incrementan.

Tabla 3. Tratamiento de aguardiente a ebullición en presencia de virutas de madera de roble

T (min.)	Taninos mg/ml	Acidez como Ác, Acético g/100 L A.A.	Acetaldehido g/100 L A.A.	Acet. Etilo g/100 L A.A.
0	0,0	54,75	0,44	9,07
5	0,1922	57,68	0	7,45
10	0,1836	55,55	0	7,45
15	0,1969	64,18	0	6,69
20	0,2013	64,36	0	7,74
25	0,2049	64,80	0	6,94
30	0,2331	65,95	0	6,71

Tabla 4. Ozonización del aguardiente crudo

T (min.)	Acidez como Ác, Acético g/100 L A.A	Acetaldehido g/100 L A.A.	Acet. Etilo g/100 L A.A.
0	54,75	0,44	9,07
5	54,88	0,47	9,16
10	60,63	1,04	1,98
15	76,97	1,47	10,30
20	78,82	2,08	10,92

Con estos resultados, se procedió a la ozonización del aguardiente fresco durante los 10 minutos para obtener mayores valores en acidez y ésteres y posterior ebullición en presencia de virutas de madera. En la tabla 5 mostramos los resultados, donde nuevamente se manifiesta la pérdida de aldehídos y ésteres debido al bajo punto de ebullición; mientras que la acidez y taninos se incrementan.

Tabla 5. Ozonización del aguardiente durante 10 minutos y posterior ebullición en presencia de virutas de madera de roble.

T (min.)	Taninos mg/ml	Acidez como Ác, Acético g/100 L A.A	Acetaldehido g/100 L A.A.	Acet. Etilo g/100 L A.A.
0	0,0	60,63	1,04	10,98
5	0,199	61,86	1,04	8,50
10	0,219	62,98	0	6,62
15	0,247	63,76	0	5,54
20	0,264	66,21	0	4,83
25	0,292	68,80	0	4,65
30	0,297	71,07	0	3,52

Los taninos, compuestos aportados por la madera, tienen gran responsabilidad en la calidad de las bebidas y la concentración de los mismos se incrementa rápidamente cuando sometemos al aguardiente a ebullición con virutas de madera de roble. De igual forma estos taninos, fácilmente

oxidables, son transformados cuando es sometido a una posterior ozonización, como se observa en la tabla 6.

Tabla 6 Tratamiento de aguardiente a ebullición en presencia de virutas de madera de roble durante 30 minutos y posterior ozonización.

T (min.)	Taninos mg/ml	Acidez como Ác, Acético g/100 L A.A	Acetaldehido g/100 L A.A.	Acet. Etilo g/100 L A.A.
0	0,2331	65,95	0	6,71
5	0,2399	78,90	0	5,85
10	0,2171	79,75	1,10	8,25
15	0,1917	85,05	1,00	8,80
20	0,1530	88,79	0,90	8,10
25	0,1519	95,28	1,90	11,60

En la tabla 6 también se demuestra que la ozonización después del tratamiento del aguardiente con virutas de roble y calor produce un incremento alto de la acidez (74 %) debido a la ruptura de los dobles enlaces de los compuestos aportados por la madera, fundamentalmente polifenoles provenientes de la hidrólisis de la lignina. La concentración de aldehídos y ésteres también se incrementa. Como resultado del estudio, se pone de manifiesto que es necesario llegar a un compromiso para lograr el producto final que se desee.
Con los resultados obtenidos y utilizando las ecuaciones que reportamos en la tabla II, encontramos que: en solo 25 minutos incrementar la acidez correspondiente a 4.25 años de añejamiento clásico en toneles de 180 litros. Que además los ésteres se incrementan en este mismo tiempo en 0.26 años.
En la tabla 7 se reporta el estudio de un aguardiente tratado por el proceso de envejecimiento acelerado y posterior añejamiento en toneles de roble americano de 180 litros. Se mantuvo un tonel con el aguardiente sin procesar, como referencia. En segundo caso no se utilizó ozono y en los 3 casos siguientes se ozonizó por períodos de 2, 5 y 10 minutos. Como se puede observar se produce un incremento mensual de acidez, ésteres y acetaldehído superior en los casos procesados por el sistema acelerado, aún sin utilizar el ozono.

Tabla 7. Incrementos en algunos parámetros en los añejamientos clásico y acelerado combinado con envejecimiento en solera. Incrementos /mes en toneles de 180 litros

Composición	Calculado	Clásico	Proceso acelerado con virutas de madera y diferentes tiempos de ozon. (min)			
			0	2	5	10
Ac. Etilo g/100 L A.A.	0,66	0,55	0,94	0,86	1,02	0,33
Acidez, expresado en g de Ac. Acético/100 L A.A.	1,16	3,5	5,9	5,1	5,9	5,6
Acetaldehígo g/100 L A.A.	0,23	0,44	0,51	0,50	0,53	0,52

Como los incrementos se comportan muy similares, se evaluaron todas las muestras por catadores profesionales, los cuales determinaron que el aguardiente de mejores características sensoriales es el envejecido de forma acelerada con solo 2 minutos de ozonización. Consideraron que presentaba notas más suaves, manteniendo las propiedades de los componentes de la madera evolucionados.

Paralelamente se realizó un estudio comparativo de la concentración de fenoles en rones, los compuestos estudiados en las muestras reales fueron identificados por la comparación de sus espectros UV-Vis entre 220 y 500 nm, con los que se encontraban en la librería del equipo, recopilados previamente y además comparados con los reportados por otros autores. (22). Además se calcularon los tiempos de retención (TR), longitudes de onda de los máximos de absorción de los patrones de los compuestos estudiados, longitudes de onda utilizada y relación de la medida de absorbancia de 275 y 300 nm, de los patrones y de los observados en las muestras de rones, comparándolos con los reportados por (22). Tabla 8.

Tabla 8. Tiempos de retención (TR) de fenoles, longitudes de onda de los máximos de absorción de los patrones de los compuestos estudiados, longitudes de onda utilizada y relación de la mediada de absorbancia de 275 y 300 nm.

Compuestos	TR	Absorción max. nm	Long. de onda nm	Relación A_{275}/A_{300}
Acido Elágico	2,47	275	280	1,98
Acido Gálico	3,32	270	280	2,2
Pirogalol	3,76	265	280	--
Furfural	4,58	274	280	6,2
Acido Vainíllico	9,80	260 y 290	280	1,4
Acido Siríngico	10,73	270	280	2,3
Vainillina	12,27	280	280	1,1
Siringaldehido	13,68	306	280	0,4
Acido p-Cumárico	21,00	310	280	1,9
Acido Ferúlico	24,60	320	280	0,6

En la tabla 9 reportamos las concentraciones en rones de diferentes edades añejados en toneles de roble americano de forma tradicional y rones obtenidos mediante añejamiento acelerado (18) combinado con el sistema clásico. En los valores reportados se puede observar un incremento creciente en los rones obtenidos por añejamiento clásico hasta los 6 años, sin embargo en el ron comercial de 25 años se presenta una sensible disminución en las concentraciones de: ácido Vainíllico, ácido Siríngico y Siringaldehído; lo que se justificaría si fuese mezcla de bases de 25 años con otras de mucho menor tiempo.

Tabla 9. Concentración de los compuestos detectados en rones obtenidos mediante añejamiento clásico y rones obtenidos con añejamiento acelerado y posterior añejamiento en solera por un corto tiempo.(Las concentraciones se expresan en ppm)

Compuestos	**Rones obtenidos mediante añejamiento clásico (años)**						**Rones obtenidos mediante sistema acelerado y combinado con añejamiento clásico (años)**				
	0,5	**0,75**	**2**	**5**	**6**	**25***	**1**	**1.1**	**1.2**	**1.3**	**1.4**
Acido Gálico	-	-	-	-	-	-	0,5	0,4	-	-	0,8
Furfural	0,3	0,2	0,6	0,8	1,4	0,6	0,6	0,7	0,8	0,6	0,7
Acido Vainíllico	0,6	0,6	1,2	2,7	4,3	1,2	1,1	0,6	0,9	1,4	1,6
Acido Siríngico	0,9	0,8	2,4	3,9	8,7	1,9	2,9	3,1	3,0	4,1	3,8
Vainillina	0,4	0,4	1,0	2,9	3,6	2,4	2,1	2,3	2,5	2,3	1,9
Siringaldehido	1,0	0,9	2,7	5,2	8,5	2,5	7,1	7,0	7,0	7,0	7,5
Acido p-Cumárico	0,3	0,3	-	0,2	-	-	-	-	-	-	0,4
Acido Ferúlico	0,7	-	-	-	0,3	0,3	-	-	-	-	-

*comercial

Al evaluar las bases producidas por envejecimiento acelerado y utilizando valores de incremento anual de las bases tradicionales, se demuestra que con 1.3 a 1.4 años en toneles obtenemos bases añejas equivalentes a 4 o 5 años, lo que demuestra que utilizar un sistema acelerado y completar la redondez del producto por cortos períodos en solera clásica nos permite disminuir los tiempos de añejamiento considerablemente, con disminución de la cantidad de toneles, disminución de las pérdidas en solera y disminución del capital inmovilizado.

RECOMENDACIONES

En el caso del ácido gálico junto con el ácido elágico debe ser objeto de posteriores estudios para determinar el comportamiento de los taninos en el sistema de añejamiento acelerado en comparación con el clásico.

CONCLUSIONES

1. Se obtuvieron mediante análisis de regresión modelos matemáticos que nos permiten determinar el tiempo equivalente de añejamiento para un aguardiente a 75°GL, conociendo los valores de pH, acidez, aldehídos, color y ésteres.
2. Si someter a calentamiento el aguardiente en presencia de virutas de madera de roble y posteriormente ozonizamos, se obtienen mayores valores de acidez y la velocidad en la formación de ésteres es superior, mientras que la de los aldehídos es ligeramente menor.
3. Se demuestra que los mejores resultados se obtienen al emplear dos etapas: Emplear el proceso de añejamiento acelerado utilizando virutas de madera de roble americano, incremento de la temperatura (inferiores a 65°C) y posterior aumento de la velocidad de oxidación utilizando pequeñas concentraciones de ozono lo cual permite un incremento de la acidez correspondiente a 4.5 años en soleras y los ésteres 0,26 años, en solo 1 hora. Cuando

este proceso se combina con reposo en toneles de 180 litros , se logran incrementos mensuales de la acidez, contenido de ácetato de etilo y acetaldehído superiores a los clásicos en: 69, 66 y 18 % respectivamente.

4. Se demuestra que los valores de compuestos provenientes de la madera y evolucionados, tales como : furfural, acido vainíllico, ac. siríngico, vainillina y siringaldehído, se demuestra que con 1,3 a 1,4 años en toneles de 180 litros se obtienen bases comparables con 4 a 5 años.

LITERATURA

1. Boruff, C.S. and Rittschof, L.A.. “Effects of barrelingn proof on the ageing of American whiskeys”. J. Agric. Food Chem (USA). 7, 1959, p. 630-63.
2. Baldwin, S.; Black, R.A.; Andreasen, A. and Adams, S. L.. “Aromatic congener formation in maturation Alcoholic Distillates”. J. Agric. Food Chem.(USA) 15 (3), 1967, p. 381-385.
3. Reazin, G.H.; Baldwin, S.; Scales, H.S.; Washinston, H.W. and Andreasen, A.A. (19. “Determination of the congeners produced from ethanol during wiskyt maturation”. J. AOAC, (USA), 59 (4), 1976, p. 770-776.
4. Towey, J.P. and Waterhouse, L. (1996); “Barrel to barrel variation of volatile oak extractives in barrel fermented chardonnay”. Am. J. Enol. Vitic., (USA), 47 (1).1996, p. 17-20.
5. Goymon,J.F. and Crowell, E. A.. “Brandy againg: some comparisons of American and French oak cooperage” Wines & Vines (Francia), 51 (1), 1970 p.23-25..
6. Singleton, V.L.; Sulivan, A. R. And Kramer, C.; “An analysis of Wine to indicate againg in wood or treatment with wood chips or tannic acid”, Amer. J. Enol. Vitiult.,(USA), 22 (3),1971, p. 161-166.
7. Puech J.L.; “Characteristics of oak wood and biochemican aspects fo Armagnac aging". Am. J. Enol. Vitic.,(USA) 35 (2), 1984, p. 77-81.
8. Cantegrel, R.; Snakkers, G.; Nepveu, G.; Keller, R. “Quelques caracéristiques des merrains en fin de maturation en charentes. Variabilité recontrée, differences entre tonnelleries, corrélations entre caractéristiques”. Revue des Oenologues et des Techniques Vitivinicoles el Oenologiques,(Francia) núm. 84, 1997, p. 7– 13.
9. Monedero, L.A.; Tesis de grado, “Influencia del envejecimiento acelerado sobre el contenido polifenólico en vinos sometidos a crianza oxidativa”. .Universidad de Granada (España), 1995
10. Giménez-Martínez, R.; López-García, H.; Villalón, M.; Quesada, J.; Martínez, M.C. (. “Influence of wood heat treatmen temperature and maceration time on vanillin, syringaldehide and gallic acid contents in oak wood and wine spirits mixtures”. Am J. Enol. Vitic.,(USA) 47 (4), 1996, p. 441 – 446.
11. Blanco, I. Tesis de Maestría. “Estudio del tratamiento térmico de las virutas de roble en la elaboración de extractos para la producción de rones”. Facultad de Ing. Química , Instituto Superior Politécnico José Antonio Echevarría. (Cuba), 2004.
12. Puech. J. L.; Fevillat, F.; Mosedale, J. R., . “The Tannins of Oak Heartwood Structure, Properties, and Their influence on Wine Flavor. Am. J. Enol. Vitic.(USA), Vol. 50, No. 4.1999
13. Ribereau, J.; Peynaud, E.; Saudraud, P.; Ribereau, P. “Sciences et techniques du vin”. Tome 1. Ed. Dunod, París. 1976
14. Masson, G.; Moutounet.M.; Puech J.L. . “Ellagitannins content of oak wood as a funtion of species and of sampling position in the tree”. Am. J. Enol. Vitic.,(USA) 46 (2), 1995, p. 262-268.
15. Giménez, R.; Villalón, M.; López, H.; Navarro, M.; Cabrera, C.; Olalla, M.; Quesada, J.J.; López, M.C. “Determination of Gallic Acid in Commercial Brandies using High Performance Liquid Chromatography. Cienc. Tecnol. Aliment. (España)Vol. 3 No. I, 2000, p. 13-20.

16. Vázquez, M.A. ; González, M.D. “Añejamiento acelerado de rones”. Revista ICIDCA (Cuba), Vol. XXI, No. 1, 1987, p. 19-22.
17. Vázquez, M.A.,; González, M.D. “Depuración acelerada de Aguardiente”. Revista ICIDCA.(Cuba) Vol XXII, No. 2,1988, p. 2-5.
18. Vázquez, M.A; González, M.D. “Tecnología para la producción de Rones Cubanos con nuevos procesos de depuración y añejamiento”. Academia de Ciencias de Cuba (Cuba), 1996. Expediente interno.
19. Redondo, D.; Romero, N.. “Método sencillo de separación y determinación cuantitativa de fenoles mediante una técnica de HPLC”. Revista “Sobre los Derivados ICIDCA (Cuba) No.3, Vol. 33, 1999
20. Rodriguez, J.L.; Villareal A. “Sobre Añejamiento y Composición Química de las Bebidas Alcohólicas Destiladas”. Publicación interna Ministerio de la Industria Alimenticia de Cuba. (Cuba) (1985)
21. Aguila, P.; Fernández, C. “Modelos matemáticos para transformaciones durante el añejamiento de bebidas”. 15 Boletín Técnico Inst. de Inv. Para la Ind. Alimenticia (MINAL): (Cuba), 1984
22. Matti, L., “High Performance Liquid Chromatographic Determination of Nonvolatile Phenolic Compounds in Matured Distilled Alcoholic Beverages. J. Assoc. Off. Anal. Chem. (Finland), Vol. 66, No. 1, 1983

APLICACIÓN DEL SISTEMA DE ANÁLISIS DE PELIGROS Y DE PUNTOS CRÍTICOS DE CONTROL (APPCC) EN LA PRODUCCIÓN DE UN RON GRAN AÑEJO CUBANO

APPLICATION OF THE DANGER AND CRITICAL POINTS CONTROL SYSTEM HACCP IN THE PRODUCTION OF GRAND AGED CUBAN RUM

MSc. Idania Blanco C.*., MSc. María del Carmen Vasallo S., Lic. María Dora Glez, Raimundo Guardarrama, Miguel Vázquez, Hildeliza Ramos A.

*[1]. *ICIDCA,* Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar. Vía Blanca No. 804. Apartado 4026. Ciudad Habana. Cuba. E-mail: ***idania.blanco@icidca.edu.cu***.

RESUMEN

El sistema de APPCC es una filosofía cuyo objetivo principal es garantizar la inocuidad de los alimentos para el ser humano. Se diferencia de los métodos clásicos pues no corrige los problemas después que estos ocurren, el APPCC los anticipa procurando evitar su ocurrencia siempre que esto sea posible, o manteniendo el peligro dentro de parámetros aceptables para la salud del consumidor, es un método preventivo. Es decir se ocupa de aquellos atributos del producto que hacen que el consumidor repita la compra. Este trabajo tiene como objetivo dar a conocer la aplicación de los siete principios del sistema APPCC los cuales fueron introducidos en el área de producción Bodegas Vigía del Centro de Referencia de Alcoholes y Bebidas (CERALBE), donde se produce un ron Gran Añejo Cubano. Se detecto un punto crítico de control (lavado de botellas) dejándose establecido la hoja de trabajo para el mismo.

Palabras clave: APPCC, bebidas, inocuidad, aplicación

SUMMARY

HACCP system is a philosophy whose main objective is to guarantee the food harmlessness. Its differences from classic methods lye in the fact that HACCP prevents there before they take place as long as it is possible, or keeping on within acceptable parameters for the consumer's health. It's a preventive method, and has to do with those product attributes that makes the consumer buy it over and over. This work has as main objective the disclosure of the application of the HACCP seven principles that were introduced in the "Bodegas Vigía" from Reference Centre of Alcohols and Beverages, where Grand Aged Cuban Rum is produced. A critical point of control was detected (bottled wash) establishing a word sheet for it.

Key Words: HACCP, beverages, application, innocuous

INTRODUCCIÓN

El ron Gran Añejo se elabora a partir de alcoholes y aguardientes obtenidos de la fermentación de mieles de caña de alta calidad, añejados en barriles de madera de roble blanco por tiempos definidos, donde adquieren sus características físico-químicas y sensoriales que marcan la calidad del producto.

La inocuidad de los alimentos y bebidas está definida como la garantía de que los alimentos no causarán daño al consumidor cuando sean preparados y/o consumidos. En términos prácticos se puede evaluar a través de la ausencia de peligros que puedan afectar la salud.

El sistema de Análisis de Peligros y de Puntos Críticos de Control (APPCC), permite identificar peligros específicos y medidas para su control con el fin de garantizar la inocuidad de los alimentos y bebidas. El mismo tiene un enfoque científico y sistemático para tratar el control del proceso. Esta diseñado para prevenir la incidencia de problemas al asegurar la aplicación de controles en cualquier punto de un sistema de producción de alimentos donde pudieran surgir situaciones riesgosas o críticas, en lugar de basarse en el ensayo del producto final. Los peligros incluyen la contaminación biológica, química o física de los productos alimenticios.

Este sistema, además de mejorar la inocuidad de los alimentos, puede ofrecer otras ventajas significativas. Facilita la inspección por parte de las autoridades sanitarias competentes y promueve el comercio internacional al aumentar la confianza en la inocuidad de los alimentos. (Codex, 1997). La experiencia ha demostrado que la aplicación del sistema de APPCC da mayor garantía de inocuidad que otros métodos, como en el caso de la aplicación de la ISO 9001.

Para que la aplicación de este sistema dé buenos resultados, es necesario que tanto la dirección como el personal se comprometan y participen plenamente. Se requiere un enfoque multidisciplinario en el cuál se debe incluir personal experto en la producción, especialistas, tecnólogos de la industria de bebidas, etc.

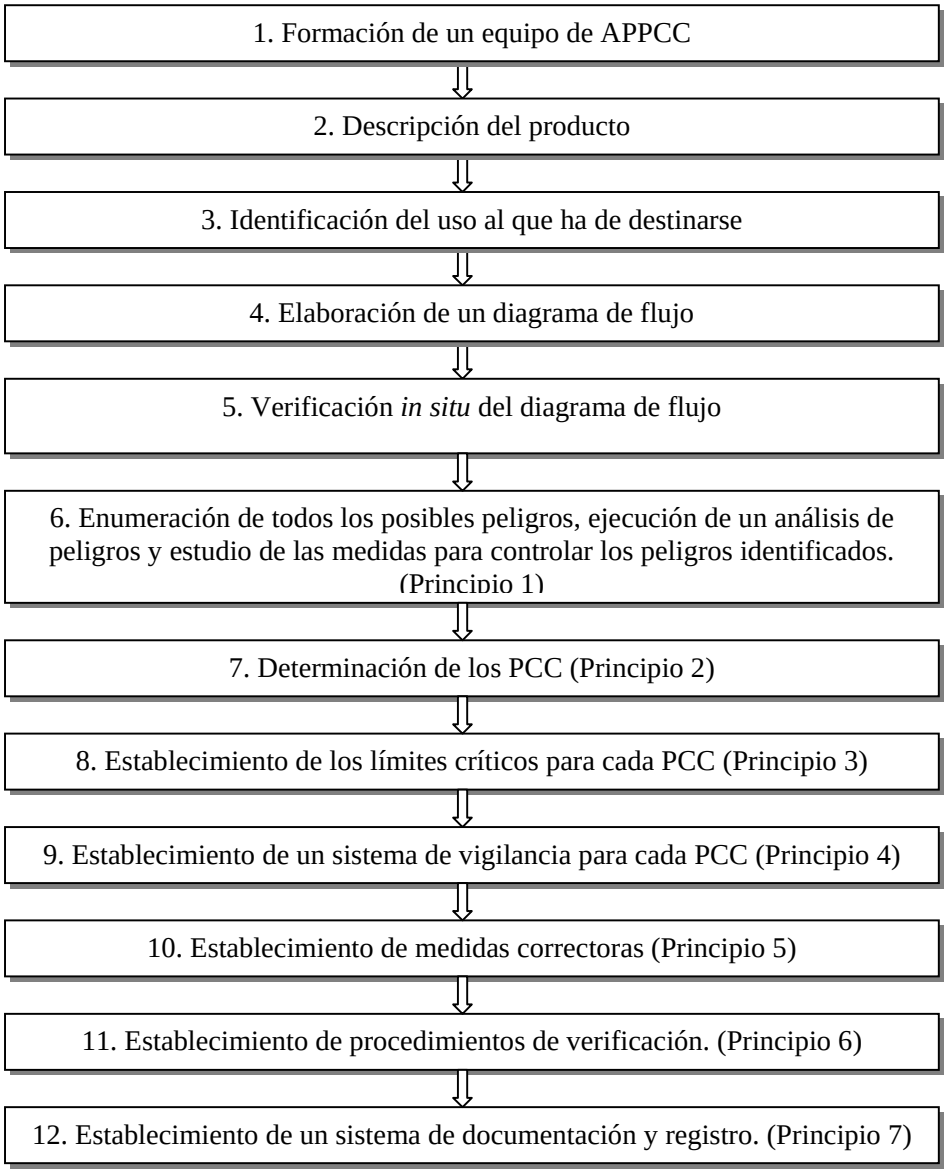
Este trabajo tiene como objetivo dar a conocer la aplicación de los siete principios del sistema APPCC los cuales fueron introducidos en el área de producción Bodegas Vigía del Centro de Referencia de Alcoholes y Bebidas (CERALBE), donde se produce un ron Gran Añejo Cubano, durante el desarrollo e implantación de la NC 136: 2002. “Sistema de análisis de Peligros y de Puntos Críticos de Control (APPCC) y directrices para su aplicación”

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El plan APPCC fue diseñado y desarrollado para el área experimental Bodegas Vigía, perteneciente al Centro de Referencia de Alcoholes y Bebidas (CERALBE). Para el mismo se escogieron todos los procesos de fabricación, embotellado y almacenamiento de un ron Gran Añejo Cubano.

Para comenzar a aplicar los principios del sistema APPCC se deben seguir una serie de pasos, identificados como la Secuencia Lógica del sistema.

Tabla 1. Secuencia lógica para la aplicación del sistema de APPCC



Siguiendo con la Secuencia Lógica, primeramente se creó el equipo multidisciplinario de APPCC para en conjunto poder desarrollar los demás pasos, el mismo esta constituido por la Jefa del Grupo CERALBE, la Jefa de Producción, la Jefa de Calidad, el maestro Ronero, el especialista en bebidas y el auxiliar de producción.

Este equipo tuvo la gran responsabilidad de desplegar los sietes principios establecidos por el CODEX Alimentarius (del paso 6 al 12 de la Secuencia Lógica) y documentados en la norma cubana NC 136:2002, así como los principios de higiene de los alimentos establecidos en la NC 143:2002.

El siguiente paso para la organización del sistema fue el desarrollo de los primeros seis pasos de la secuencia, ejemplo del trabajo realizado se refleja a continuación:

- **DESCRIPCIÓN DEL PRODUCTO**:

El ron Gran Añejo, se incluye dentro de la clasificación de ron ligero de origen cubano. Utiliza como aditivo solamente vino y color caramelo autorizado para bebidas alcohólicas. Su formulación cumple con la resolución del MINAL 135/01 y la norma cubana 113:2001. Se enmarca entre los rones añejos oscuros. Se envasa en botellas de cristal con capacidad de 750 mL, colocadas en un estuche y dentro de una caja de seis botellas cada una.

Requisitos físicos y químicos

- Grado Alcohólico, expresada como ºGL a 20°C, NC 290: 2003. Bebidas Alcohólicas. "Determinación del grado alcohólico en bebidas alcohólicas":	39,7 a 40,3
- Acidez Total, expresada en g de ácido acético/100L de A.A., NC291:2003. Bebidas Alcohólicas. "Determinación de la ácidez total":	25- 90
- Alcoholes Superiores, NC 83-02-4:82, expresados en g de isoamílico/100L de A.A.:	80±10
- Color, técnica LABEB, expresado en unidades de densidad óptica:	0,9 ± 0,2

Requisitos organolépticos
Debe evaluarse teniendo en cuenta la ficha descriptiva de "Ron Añejo Oscuro":

1. Olor y Sabor: Aroma propio de un ron añejo ligero, típico de los rones oscuros bien añejados, seco. Integración clara de los rones oscuros bien añejados que participan. Correcta evolución de los aromas provenientes de la destilación con marcada preponderancia de los del añejamiento.
2. Aspecto: Debe presentar un color ámbar. Ser brillante, limpio y transparente.

- **IDENTIFICACIÓN DEL USO AL QUE HA DE DESTINARSE.**

Esta destinado el consumo de ron para personas adultas, no deberá suministrarse a niños. Se consume de forma moderada en algunos momentos del día, como entrante en las comidas o de forma conjunta con algún otro producto de similares características como son puros cubanos. El beneficio principal que presenta es el de poder degustar un ron agradable al paladar en su forma natural (strike) y con hielo (a la roca). No se recomienda el abuso excesivo de este producto pues su uso indiscriminado puede producir afectaciones a la salud.

- **ELABORACIÓN DEL DIAGRAMA DE FLUJO**

A partir de la organización establecida en Bodegas Vigía se elaboró el diagrama de flujo para todos los procesos, a modo de ejemplo se muestra el correspondiente a los procesos de Producción de ron y embotellado según las figuras 1 y 2.

Figura 1. Diagrama de flujo de producción de ron

Producción de Ron

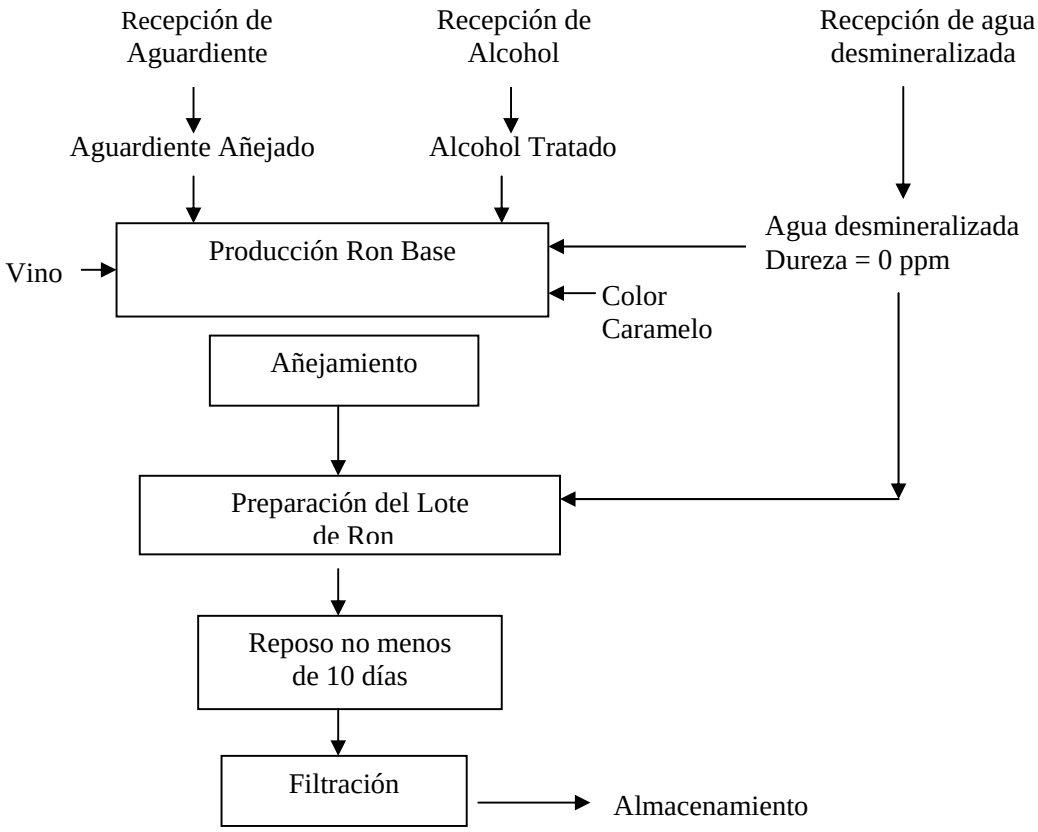
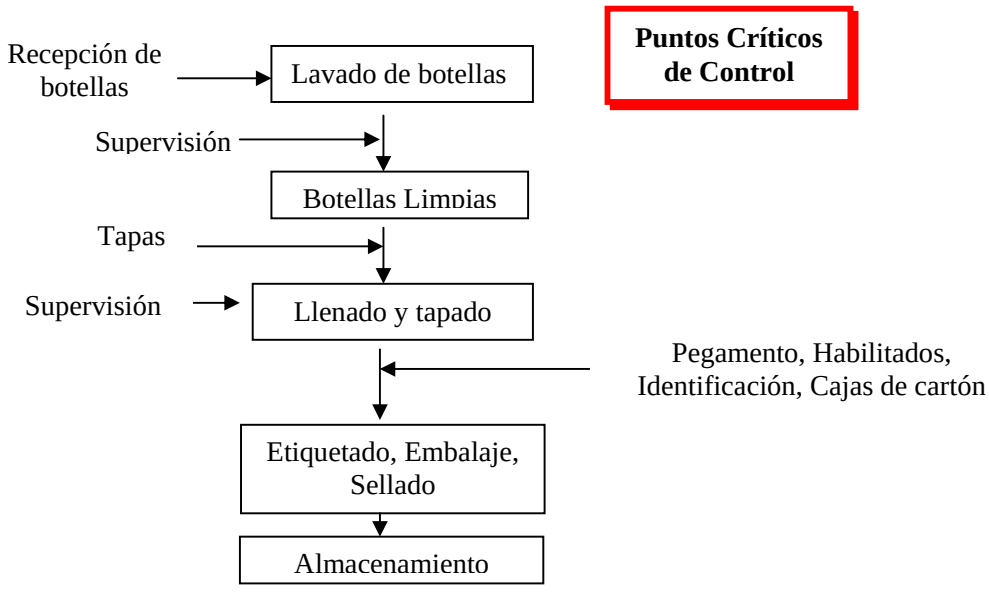


Figura 2. Diagrama de flujo de embotellado de ron

Embotellado de ron



- **VERIFICACIÓN *IN SITU* DEL DIAGRAMA DE FLUJO**

Es necesario contrastar a pie de planta los diagramas de flujo diseñado y comprobar en cada línea de trabajo las operaciones realizadas con el fin de detectar cualquier desviación existente y corregirla cuando proceda.
La siguiente etapa estuvo dirigida al desarrollo del principio 1. "Análisis de peligros" donde se identificaron los peligros asociados a la producción desde la recepción de las materias primas, elaboración, almacenamiento y distribución, considerando los peligros físicos, químicos y biológicos.
Debido a las características del producto ron y la escasa posibilidad de desarrollo de microorganismos, el equipo hizo énfasis en los peligros físicos y químicos solamente. Una vez listados todos los peligros que son razonablemente posibles en cada etapa, se valoró el significado potencial o riesgo de cada uno de ellos, determinando las medidas preventivas que pueden aplicarse en relación con cada peligro analizado. En la tabla II se expone un ejemplo de uno de los peligros no significativos potenciales, así como las medidas preventivas tomadas para este caso.

- **PELIGROS SIGNIFICATIVOS POTENCIALES QUE NO SE CONSIDERAN PUNTOS CRÍTICOS DE CONTROL (PCC) (PRINCIPIO 1).**

RECEPCIÓN Y ALMACENAMIENTO DE LOS DESTILADOS (ALCOHOL Y AGUARDIENTE) Y EL AGUA
Durante la recepción y posterior almacenamiento de los destilados y el agua es necesario realizar un control analítico (grado alcohólico, acidez, dureza, etc.) a las siguientes materias primas, conduciéndolos posteriormente mediante bombas a la zona de almacenamiento.

Tabla 2. PELIGROS SIGNIFICATIVOS POTENCIALES QUE NO SE CONSIDERAN PCC

Alcohol, Aguardiente y Agua	
Peligro físico y químico	**Medida preventiva**
Contaminación química desde la fábrica de origen (niveles de sus congéneres permitidos)	- Establecimiento de especificaciones de calidad por parte del proveedor.
Contaminación con sustancias indeseables (físicas o químicas) durante el transporte	- Identificación de los tanques utilizados para su transportación - Plan de limpieza y desinfección
Contaminación física o química por presencia de restos no deseados en los depósitos de almacenamiento o restos de otros productos en las bombas o conducciones	- Plan de limpieza y desinfección - Plan de mantenimiento preventivo de los equipos

De todo el análisis de peligros realizado se identificaron algunos peligros no significativos, como el anteriormente expuesto, en algunas de las materias primas utilizadas y otros pasos del proceso pero al realizar la secuencia de decisiones para identificar los PCC se determinó que solo una de esas fases necesitaban control que incidiera en la inocuidad del producto, ya que son peligros que se encuentran realmente controlados.

- **DETERMINACIÓN DE LOS PCC (PRINCIPIO 2)**

El único peligro significativo que se identificó por la presencia de materias extrañas fue en la fase del lavado de las botellas, por lo que se llevo al árbol de decisión, estableciéndose para esta un Punto Crítico de Control, con sus correspondientes medidas preventivas y correctivas, límites críticos, procedimientos de

vigilancia y registros, los cuales fueron reflejados en la hoja de trabajo del sistema APPCC. (Tabla III en el Anexo 1)

Punto Crítico de Control: Fase de Lavado de Botellas

Esta operación del lavado de las botellas antes de ser llenadas se realiza con el objetivo de asegurar la eliminación de cualquier partícula o suciedad que pueda contener el envase de vidrio y ser arrastrada por el líquido, ya que estas botellas se reciben en cajas con capacidad de 12 botellas sin ningún tipo de protección.
El desarrollo de los pasos del 8 al 12 de la secuencia lógica planteada desde el principio del trabajo que coinciden con los principios del 3 al 7 se pueden observar resumidos en la tabla III. Hoja de trabajo para los Puntos Críticos de Control.

CONCLUSIONES

1. El Sistema APPCC ha facilitado la identificación de las materias primas y procesos de mayor riesgo y su control durante la elaboración de las bebidas, así como un mejor uso y aprovechamiento de los recursos.
2. Se detectó un punto crítico de control (lavado de botellas) dejándose establecido la hoja de trabajo para el mismo.
3. Se garantizan respuestas más eficaces a los problemas provocando una notable disminución de las no conformidades ocasionadas por peligros y enfermedades transmitidas por alimentos.
4. Debido al carácter preventivo del sistema se ha logrado disminuir los costos de calidad por fallos internos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

NC 136:2002. Sistema de Análisis de Peligros y de Puntos Críticos de Control (APPCC) y directrices para su aplicación.
NC 143:2002. Código de práctica. Principios generales de higiene de los alimentos.
CODEX CAC/RCP-1 (1969) Rev. 3 (1997). Sistemas de Análisis de Peligros y Puntos Críticos de Control (APPCC). Directrices para su aplicación
Pérez, M., Estrada, I., Ayala, I. (2003). Normalización, 2-3, 8-13
Departamento f Agricultura. Modelo HACCP general para productos crudos, sin moler, de carne y aves. (en línea). 1999. http://www.fsis.usda.gov/oppde/nis/Outreach/Models/HACCP-4_SP.pdf

Anexo 1.

Tabla 3. Hoja de trabajo para los Puntos Críticos de Control

Fase	Peligro	Medidas Preventivas	PCC	Límites Críticos	Procedimiento de Vigilancia	Medidas Correctivas	Registros
Lavado de Botellas	Físico	- Proveedor estable de botellas - Personal adiestrado en la línea del lavado de botellas - R-POE-06-04. "Recepción y verificación de las compras". - Inspección visual de las botellas antes y después del lavado.	Si	Cero (0) botellas sucias, con partículas y rotas.	-INT-POE-15. "Proceso del lavado de botellas". - Inspección visual al 100 % de las botellas lavadas, ejecutado por el operario del área de lavado, cada vez que se pasen botellas al área de fregado. - Cumplimiento del POE-15 "Monitoreo y Verificación del plan HACCP"	Rechazo inmediato de las botellas rotas de la línea de producción.	- R-POE-15-01. "Registro de inspección de botellas". - R-POE-11-01. "Acciones Correctivas y Preventivas" - R-POE-03-02. "Registro de capacitación del personal" - R-POE-15-02. "Registro de monitoreo de los PCC"

MEJORA CONTINUA EN UN LABORATORIO DE REFERENCIA DE ALCOHOLES Y BEBIDAS. TÉCNICAS DE TRABAJO EN GRUPO

CONTINUAL IMPROVEMENT IN A CERTIFICATE ALCOHOL AND BEVERAGES REFERENCE LABORATORY. GROUP-WORK TECHNIQUE

Arlyn Reyes Linares, María del Carmen Vasallo Sordo, Olga Porto Ruz, Nancy Herrera Marrero

Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA).
Vía Blanca # 804 y Carretera Central. San Miguel del Padrón. Ciudad Habana. Cuba
E-mail: arlyn.reyes@icidca.edu.cu , ceralbe@icidca.edu.cu

RESUMEN

En este trabajo se presenta el empleo del intercambio intensivo de ideas (Brainstorming), como técnica de trabajo en grupo para la Mejora Continua en un Laboratorio de Referencia de Alcoholes y Bebidas acreditado. En el mismo se muestra el Diagrama de Afinidad, el cual se empleó para organizar algunas de las informaciones surgidas en la generación de ideas, al procesar las encuestas realizadas a los clientes para medir la satisfacción de los mismos. Estas ideas se consolidaron en grupos de relaciones Causa-Efecto, las cuales evidencian la necesidad de tomar acciones preventivas y de esta forma reducir la probabilidad de ocurrencia de las no conformidades, aprovechando las oportunidades de mejoramiento.

Palabras clave: Intercambio intensivo de ideas, técnica de trabajo en grupo , mejora continua, alcoholes, bebidas

SUMMARY

This document shows the brainstorming uses, as a group-work technique for the Continual Improvement in a Certificate Alcohol and Beverages Reference Laboratory. It shows an Affinity Diagram that was used to organize some informations that came out processing surveys made to clients, to measure their satisfaction. These ideas consolidate Cause- Effect relations in groups, and they show a necessity to take preventive actions and then to cut down no agreements happen probability, taking adventage of improvement opportunities.

Key words: Brainstorming, group-work technique, continual improvement, alcohol, beverages

INTRODUCCIÓN

En la década del 90, el MINAZ comienza a trabajar en la producción de rones de calidad para la competencia en el mercado interno y externo del país, por lo que se comienza a instalar el equipamiento necesario, así como la introducción de nuevos desarrollos en la tecnología. Esto trajo como consecuencia la propuesta de introducción de controles de la calidad en cada ronera y la realización de un Laboratorio de Alcoholes y Bebidas (LABEB), para supervisar esta actividad.

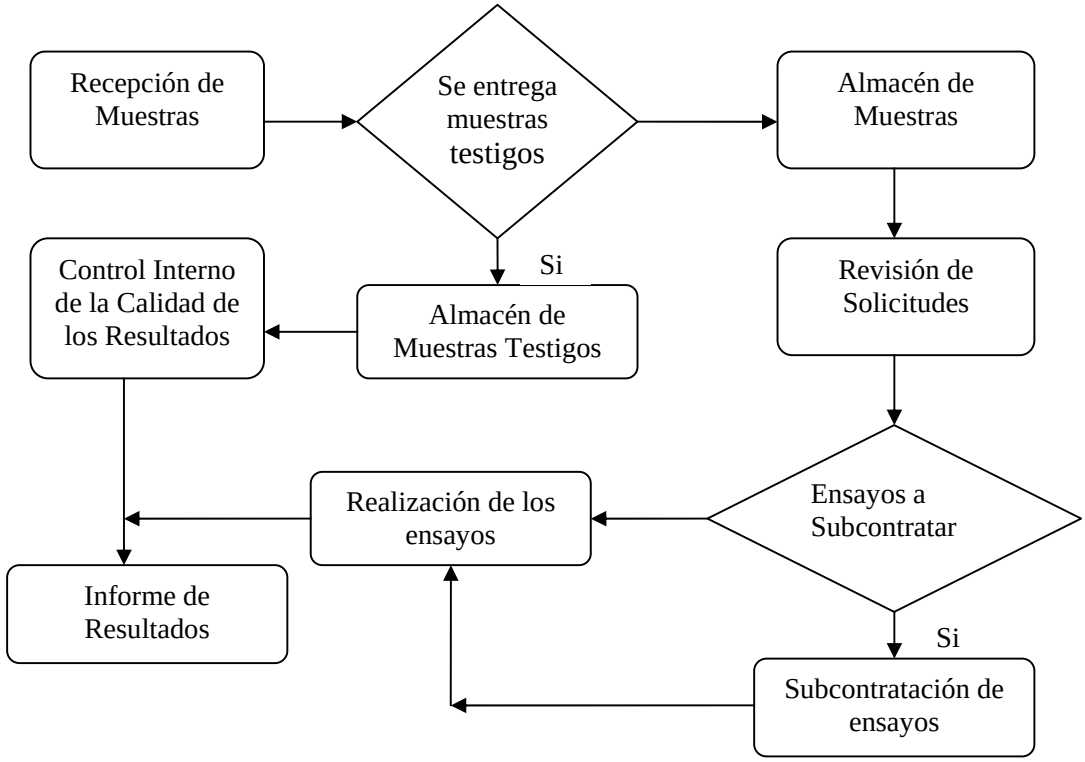
Para llevar a cabo esta tarea fue necesario implantar un Sistema de Gestión de Calidad, garantizando el cumplimiento de los requisitos generales para la demostración de la competencia del laboratorio, mediante la acreditación del mismo por la NC-ISO/IEC 17 025: 2000, para los ensayos de los rones, alcoholes, aguardientes y otras bebidas.

Dentro de las actividades fundamentales del LABEB, está el control de la calidad que facilita la prestación de servicios de los análisis para completar la información que permite mediante los ensayos realizados certificar los productos o dar la conformidad o no de los mismos para su posterior comercialización o exportación. Adicionalmente comprueba las características de las materias primas, productos intermedios y los reactivos, mediante las normas establecidas nacional e internacionalmente.
La política de calidad del LABEB, tiene como finalidad satisfacer las necesidades del cliente, cumpliendo los requisitos esenciales de seguridad y eficacia especificados para brindar servicios analíticos de alta confiabilidad en un mínimo de tiempo posible, desarrollando y mejorando continuamente el sistema de Gestión de la Calidad implantado. *Martínez A. (2003).* Es por ello que se hace necesario en un Laboratorio de Referencia acreditado la Mejora Continua de la Calidad, con el objetivo de tomar acciones de toda la organización para aumentar la eficiencia y eficacia de las actividades y los procesos con el fin de aportar ventajas adicionales, tanto para el laboratorio, como para los clientes.
La Mejora Continua de la Calidad amplía la capacidad del laboratorio para competir y la oportunidad de sus miembros para contribuir, crecer y sobresalir. Motivo por el cual, el LABEB se encuentra transitando hacia la NC-ISO/IEC 17 025: 2005.
Las Técnicas de Trabajo en Grupo, juegan un papel fundamental para la mejora continua. Estas técnicas estimulan el pensamiento creativo, facilitan la generación de ideas y permiten organizarlas y analizarlas, estimulan la comunicación y la interacción, concentran a los participantes en el objetivo y contribuyen a satisfacer las necesidades psicológicas de estos. *Lainer. N.E (1976)*
Las técnicas concentradas en generar ideas son las más conocidas. Identifican posibles soluciones a los problemas y las oportunidades potenciales para la mejora de la calidad.
En este trabajo se presenta el empleo del intercambio intensivo de ideas (Brainstorming) para lograr la Mejora Continua en un Laboratorio de Alcoholes y Bebidas acreditado, así como la búsqueda de soluciones a problemas presentados.

DESARROLLO

Para cumplimentar los objetivos trazados en el Sistema de Calidad implantado, fue necesario la realización de un Manual de Calidad, donde se reflejan los requisitos generales para la competencia al realizar los ensayos en el laboratorio mediante métodos normalizados y métodos desarrollados por el propio laboratorio. También el laboratorio cuenta con un Manual de Procedimientos Normalizativos de Operación (PNO) y con registros para la constancia diaria de las operaciones que se realizan en el mismo. *Martínez A, (2003),*
En la figura 1 se muestra el diagrama de flujo donde se refleja el proceso que se realiza en el LABEB, al recibir una muestra por parte de un cliente.

Figura 1. Diagrama de Flujo



Al recibir una muestra por parte de un cliente, se llena el registro de Recepción de Muestras, en el cual queda reflejado los diferentes ensayos solicitados por el cliente, así como su codificación para el control inequívoco de su almacenamiento. Si el cliente entrega muestras testigos, estas son almacenadas en el almacén correspondiente para esta función.

Las muestras codificadas respectivamente son almacenadas en el almacén de muestras, logrando las medidas de seguridad para la protección íntegra de las mismas para su conservación, durante el tiempo requerido para su posterior análisis.

Posteriormente se realiza la revisión de solicitudes para garantizar que los métodos de ensayos utilizados sean adecuados y capaz de satisfacer los requisitos del cliente, así como tener la capacidad y recursos para cumplir con los mismos. En caso que el laboratorio no pueda llevar a cabo un método de ensayo por cualquier dificultad de equipamiento, de falta de reactivos o de personal capacitado, se garantiza la realización del servicio mediante la subcontratación de ensayos de previo acuerdo con el cliente.

Los resultados de cada ensayo realizados por el laboratorio, son informados con exactitud, claridad y sin ambigüedad, de acuerdo con las instrucciones de los métodos analíticos, entregándose al cliente el Informe de Resultados.

El laboratorio cuenta con un procedimiento para el control interno de la calidad de los resultados, que permite asegurar la validez de los ensayos realizados. También el laboratorio participa anualmente en estudios interlaboratorios según política del Órgano Nacional de la República de Cuba (ONARC).

Como parte de la gestión de la calidad, está la planificación que garantiza la implementación, el desarrollo y la mejora continua del sistema, a través de los Objetivos de la Calidad, los cuales se establecen anualmente. Uno de los objetivos trazados en el año 2005, fue el de lograr la satisfacción de los clientes por encima del 85 %. Este objetivo se pudo medir mediante encuestas realizadas a los clientes, donde se obtuvo un resultado de 98.6 %.

Entre las sugerencias reflejadas por los clientes en sus encuestas, se encuentran:

- Determinación del porciento alcohólico en gel de alcohol
- Medición del grado alcohólico a niveles inferiores de 30^{o} GL
- Determinación de otros compuestos aromáticos presentes en las bebidas
- Incrementar el alcance del laboratorio en otros ensayos de interés

Los resultados obtenidos en las encuestas, así como las observaciones o sugerencias realizadas en las mismas, fueron objeto de discusión empleando la Técnica de Trabajo en Grupo, que brindan solución a la búsqueda de problemas detectados durante el trabajo del laboratorio. Como Técnica de Trabajo en Grupo se utiliza la tormenta de ideas, método desarrollado por Alex de Bono en 1930 para identificar un problema y hallar mediante la intervención participativa, la mejor decisión de grupo y de esta forma fomentar un plan de acción que solucione el problema planteado. *Ayala. A, (2002).*

Este trabajo se desarrolló con personal del Centro de Referencia de Alcoholes y Bebidas, específicamente con diez compañeros, donde uno de ellos participó como facilitador, otro como registrador, uno de jefe de grupo y los restantes como miembros, cada uno aportó ideas específicas que ayudan a la solución de los problemas.

El facilitador revisó las orientaciones para la tormenta de ideas, explicando claramente el propósito de la sesión de intercambio y solicitando a los miembros del grupo que expresaran libremente sus puntos de vista sobre los factores que inciden en el objeto de estudio. Posteriormente los miembros del equipo generaron la lista de ideas, según su turno por orden. La misma fue registrada por el registrador, quedando esta legible y visible a todo el equipo. Este proceso continuó hasta que se agotó la generación de ideas. En este caso el colectivo generó más de 25 ideas.

El grupo revisó la relación de ideas, asegurando la comprensión de estas en su totalidad y eliminando duplicidad de las mismas.

En un laboratorio que tenga implantado un Sistema de Gestión de la Calidad, siempre se pueden presentar nuevos problemas, los cuales exigen de una revisión minuciosa de los resultados obtenidos y la evaluación de las posibles causas que lo originan. A continuación en la Tabla I, se ilustra el Diagrama de Afinidad, el cual se empleó con el objetivo de organizar las informaciones que surgieron de la Tormenta de Ideas realizada con el grupo.

Tabla I. Diagrama de Afinidad. Mejoras en los Servicios del Laboratorio LABEB

Ideas generadas	Categorías	Orden de acción
• Evaluación del personal • Personal Calificado • Personal Capacitado	Personal	Inmediata
• Calidad • Existencia • Gestión de entrega en tiempo	Reactivos y Materiales	Inmediata
• Condiciones ambientales • Atención al hombre	Condiciones de trabajo	A mediano plazo, Inmediata
• Validación de ensayos • Incremento del alcance del laboratorio • Realización de los ensayos por normas reconocidas • Automatización de los cálculos de los ensayos • Subcontrataciones	Métodos y procedimientos	Inmediata, A mediano plazo
• Trazabilidad de los resultados • Realización de ensayos interlaboratorios internacionales • Entrega en tiempo de los informes de resultados	Competencia del laboratorio	Inmediata, A mediano plazo
• Verificación y Calibración • Existencia • Cualificación del equipamiento de Cromatografía Gaseosa	Cristalería y Equipamiento	Inmediata

Una vez recopiladas las ideas del colectivo, se consolidaron en grupos de relaciones Causa-Efecto, tal como se muestra en la figura 2.

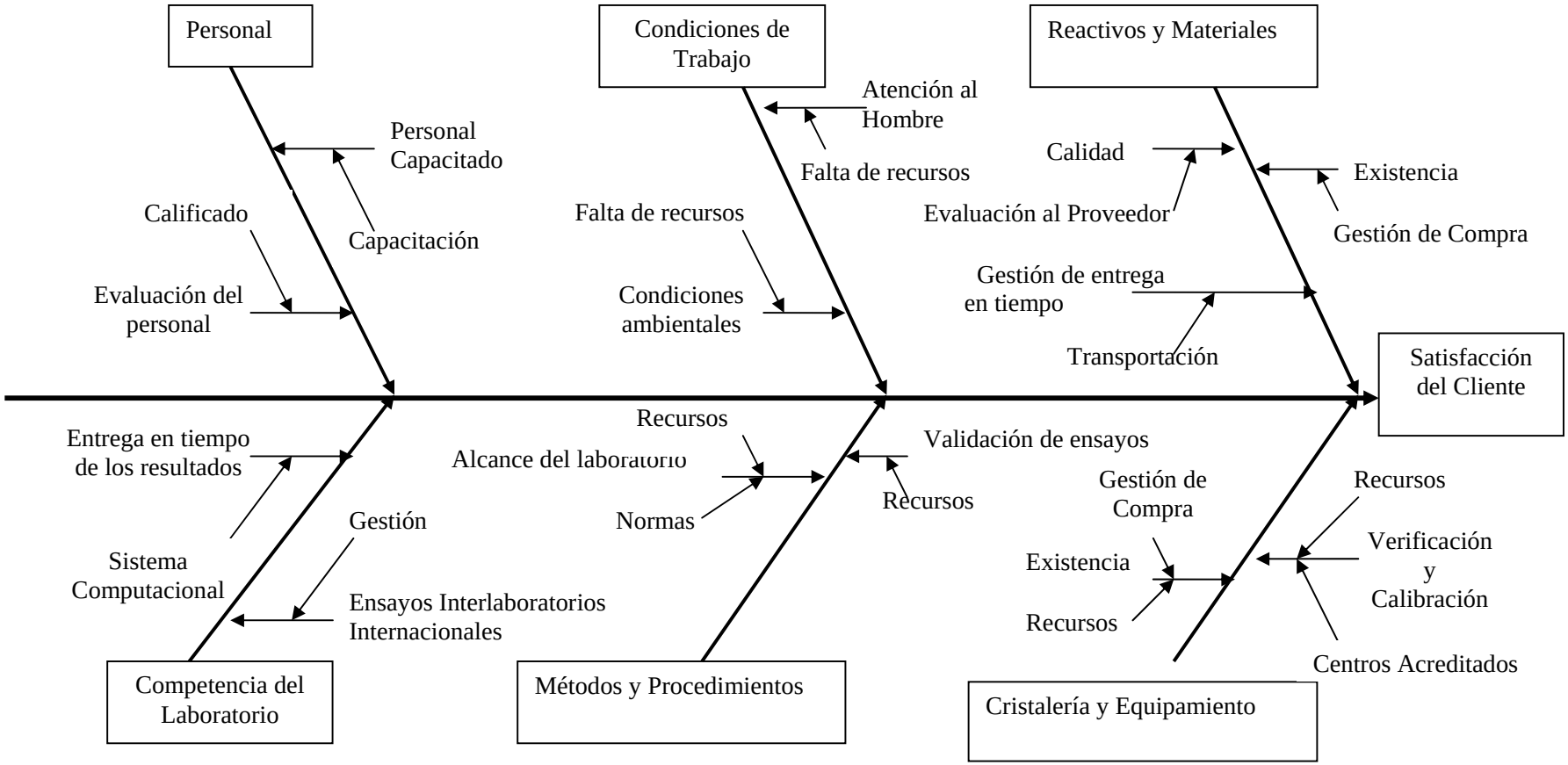
En los grupos establecidos, son asociadas las diversas observaciones, sobre las cuales se debe conformar un programa de solución, el que podemos dividir en acciones inmediatas y acciones a mediano plazo. No presentando en estos momentos acciones irrealizables. Las acciones a mediano plazo se revisarán en las reuniones de Revisión por Dirección para de esta forma darle seguimiento con la alta dirección.

Entre las acciones inmediatas encontramos, la necesidad de automatizar todos los cálculos de los diferentes ensayos que se realizan en el laboratorio, para ello se instaló el software "Sistema Computacional LABEB", logrando con el mismo una mayor exactitud y brevedad en la entrega de los resultados.

Otra de las acciones propuesta de inmediata solución es la relacionada con los métodos y procedimientos para incrementar el alcance del laboratorio, así como la validación de algunos ensayos. En estos momentos el laboratorio se propone para este año el alcance en el ensayo "Intensidad Colorante en Rones", para lo cual se efectuó previamente la validación de este método, así como se plantea también la validación del ensayo "Determinación de Componentes Mayoritarios en Rones, Alcoholes y Aguardientes, por Cromatografía de Gases".

En cuanto a las acciones relacionadas con el personal nuestro Sistema de Gestión de Calidad, contempla que el personal que labore en el laboratorio debe ser calificado y se planifica su capacitación anualmente, así como se le hace una evaluación al año, además del control interno establecido.

Figura 2. Diagrama Causa - Efecto



Muchas de las acciones propuestas, evidencian la necesidad de tomar acciones preventivas y de esta forma reducir la probabilidad de ocurrencia de las no conformidades, aprovechando las oportunidades de mejora.

CONCLUSIONES

Se puede concluir que el empleo de las Técnicas de Trabajo en Grupo posibilitan la búsqueda de soluciones a los diferentes problemas que puedan presentarse en un laboratorio de referencia de Alcoholes y Bebidas, así como considerar aspectos que sólo se pueden detectar mediante la participación de todo el personal del laboratorio, reflejando sus opiniones y experiencias sobre la actividad que en él se realiza.

BIBLIOGRAFÍA

1. Martínez A. (2003), Manual de Calidad (LABEB)
2. Martínez A, Porto. O. (2003), Manual de Procedimientos (LABEB)
3. NC-ISO/IEC 17 025: 2000. Requisitos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayos y Calibración.
4. Ayala. A, Ignacio. J y Fuentes. P (2002) Técnicas de Trabajo en Grupo. Ed. Pirámide. 1ra Edición.
5. Lainer. N.E (1976) Prácticas de Dinámicas de Grupo. Ediciones Mensajero, Bilbao.

ETANOL ANHIDRO COMBUSTIBLE: ACERCA DEL CONTROL DE LA CALIDAD DEL PRODUCTO TERMINADO
ANHYDROUS ETHANOL AS MOTOR FUEL: ABOUT THE QUALITY CONTROL OF THE END PRODUCT

Mora, NE; Cavado, A; Alfonso, G.;

Centro de Investigaciones del Petróleo (CEINPET).
normae@ceinpet.cupet.cu; cavadoa@ceinpet.cupet.cu; guille@ceinpet.cupet.cu

RESUMEN

El consumo de etanol anhidro como combustible está experimentando un rápido aumento en los últimos tiempos. Sin embargo, existen indefiniciones sobre los procedimientos de control de calidad del producto terminado que han afectado las mezclas con gasolina que se comercializan, repercutiendo negativamente en el mercado y en los consumidores. En el presente trabajo se exponen los índices de calidad y las normas de ensayo establecidas en los principales polos mundiales de producción /consumo de etanol anhidro combustible y las razones para su control. Se hace una comparación entre las especificaciones de calidad establecidas en las normas de Brasil y EEUU. En líneas generales se presentan los requerimientos establecidos en el Programa de Aseguramiento y Control de la Calidad para los productores de etanol en EEUU, en los aspectos relacionados con las plantas de producción, la certificación del producto, la transportación, la infraestructura y el control de la calidad en las terminales .

Palabras clave: Etanol; alcohol combustible; etanol combustible; gasolina alcohol; alcohol carburante

ABSTRACT

Recently the consumption of anhydrous ethanol as motor fuel is rapidly raising up. However, this growth rate involves some not very well defined issues in frames of the end product quality control which have an effect on ethanol/gasoline blends, on the market as well as on customers. In the present work are shown the quality indexes, standards and tests established in the main world poles of ethanol production and consumption of ethanol as a motor fuel; and the reasons for their control are shown. In the present paper are also given a comparison between the in force quality indexes and standards in Brazil and in the USA. In general, the requirements and compliances established by the Program for Quality Control and Assurance for ethanol producers in the USA in aspects related to production plants, assessments, transport, infrastructure ability and quality control in terminals are shown too

Key words: Ethanol, fuel alcohol, fuel ethanol, gasoline alcohol blends, oxygenate gasoline

INTRODUCCIÓN

La producción mundial de etanol anhidro combustible (en lo adelante EAC), se estimó en unos 30000 millones de litros en el año 2005, sustituyendo poco mas del 2 % del mercado mundial de la gasolina (Murray, 2005). Ya en el 2004 se constataba que casi el 60 % de la producción mundial de alcohol se destinaba a su uso como combustible (Bustos Uribe, 2006). Las proyecciones de producción para el 2006 se estima que duplique el consumo del año 2003 que fue de 27640 millones de litros (Acevedo, 2006).

Brasil, llamada con toda justicia la superpotencia de la bioenergía, consume alrededor de 12400 millones de litros y prevé que esta demanda interna aumente hasta los 13400 millones de litros en el 2006. En el 2005, exportó 2500 millones de litros de EAC, de una producción de aprox. 16000 millones (Osava, 2006), que significaron un aumento del 50% de los ingresos, por este concepto, en relación al 2004. En el 2006, Brasil se dispone a producir aprox. 17000 millones de litros, de los cuales 2500 serán exportados a EEUU, Venezuela, India, Corea del Sur, Suecia y Japón (López, 2006). Por otra parte, Brasil es el país que mas vehículos diseñados para el uso de alcohol produce y explota. En el 2005 vendió 866 267 vehículos sólo del tipo flexi-fuel, lo que significó un 53,6 % de su mercado de automóviles, en comparación con un 17 % en el 2004 (BBC, 2006). Recientemente, fue publicada una noticia donde se planteaba que Brasil producirá, a partir de la caña de azúcar, un potencial energético equivalente a 1,2 millones de barriles diarios de petróleo (EFE, 2006).

Indiscutiblemente, las prohibiciones del uso de MTBE en los EEUU han repercutido, significativamente, en el aumento de la demanda del EAC como el compuesto oxigenado más razonable para su uso a corto y mediano plazo. Pero en el 2005, aún se produjeron cerca de 47 millones de barriles de MTBE pues ni el EAC producido domésticamente (~ 93 millones de barriles) (EIA, 2006), ni el importado, fue suficiente para cubrir las necesidades del mercado, caracterizado por las restricciones legislativas medioambientales.

Estamos en presencia de un boom del alcohol etílico como combustible. Crece cada día la cantidad de países que comienzan o retoman la tecnología de gasolinas oxigenadas con EAC. Las inversiones en Brasil y otras regiones del mundo, en plantaciones agrícolas para producir alcohol se hacen a paso acelerado y movilizan a las mas grandes compañías corporativas; un ejemplo de ello, es el anuncio de que Gates y los dueños de Google, Page y Brin, pretenden invertir en el alcohol (Notimex, 2006). Europa negocia aumentos significativos de sus volúmenes de importación, como es el caso de la empresa Alcotra, con sede en Suiza, conocida como la mayor comercializadora de alcohol en el mercado europeo, quien propuso comprar 40 millones de litros de alcohol boliviano. Un representante de Alcotra, el Sr Carlos Castro declaró que “Las políticas públicas de los países del primer mundo, hoy están destinadas a introducir el alcohol como carburante. Estados Unidos ya comenzó hace varios años. En Europa ya lanzaron una ley donde los países poco a poco deben de adecuarse a la norma. Ya empezó Suecia, Alemania”, según se publicó en el sitio web de “El Nuevo Día” (Acevedo, 2006).

Brasil continúa perfeccionando su industria azucarera para producir más alcohol y aumentar el volumen de sus exportaciones. En el sitio QUEPASA, recientemente se publicó una noticia de Notimex donde se plantea que “Petrobrás anunció la inversión de 250 millones de dólares en la construcción de un corredor de etanol entre las ciudades Paulinia, en el suroriental estado de Sao Paulo, y Senador Canedo, en el centrooccidental Goiás. El ducto trasportará cuatro mil millones de litros de etanol por año y permitirá fortalecer la capacidad exportadora, que es de dos mil 500 millones de litros, 10 por ciento de ellos vendidos ahora a Nigeria, uno de los principales proveedores de petróleo. A Japón, después de un acuerdo bilateral para la asesoría en la fabricación de autos bicombustibles, Brasil exportará a ese mercado, a partir de 2008, unos 20 millones de litros de etanol, mientras que Venezuela ya recibe cada año 50 millones de litros. El desarrollo en el sector de combustibles alternativos ha permitido a Petrobrás lanzar una previsión de tres mil millones de dólares de superávit para 2006 en su balanza petrolera, aumentando el cálculo inicial de dos mil millones de dólares.

A Japón, después de un acuerdo bilateral para la asesoría en la fabricación de autos bicombustibles, Brasil exportará a ese mercado, a partir de 2008, unos 20 millones de litros de etanol, mientras que Venezuela ya recibe cada año 50 millones de litros. El desarrollo en el sector de combustibles alternativos ha permitido a Petrobrás lanzar una previsión de tres mil millones de dólares de superávit para 2006 en su balanza petrolera, aumentando el cálculo inicial de dos mil millones de dólares" (Notimex, 2006). Otra de las aristas interesantes de la producción de etanol en Brasil es la alta eficiencia de esa industria, atendiendo a sus costos, aunque deben señalarse las frecuentes denuncias sobre las precarias condiciones en que viven y trabajan los jornaleros azucareros (Osava, 2006) y sobre todo de sus bajos y casi inexistentes – en algunos casos – salarios.

Sin embargo, el aumento de la producción y comercialización del EAC ha puesto de manifiesto algunos problemas de calidad de este producto, que coloca en la palestra los esfuerzos que se necesitan realizar para organizar y uniformar la calidad del EAC, en el momento en que su uso se convierte en una práctica mundial, como está aconteciendo. Se han constatado problemas de contaminación durante almacenamientos intermedios y en la transportación, en general, que han conducido a un producto fuera de calidad y, por tanto, a significativas pérdidas económicas.

La ausencia de un sistema único de aseguramiento y control de la calidad, ha creado una situación tan critica que los productores de alcohol y la industria del petróleo (refinerías; terminales de almacenamiento y distribución; distribuidores, etc) han comprendido la necesidad de colaborar juntos para crear y activar métodos y procedimientos que conformen un sistema único de control y manipulación de este producto, desde su producción hasta la llegada al consumidor final.

Brasil y EEUU son, indiscutiblemente, los países que se encuentran en la vanguardia del uso del EAC, atendiendo a su producción y consumo. Hasta el 2005, estos dos países producían el 78 % de todo el EAC del mundo (produce el 41 % de la producción mundial), aunque sólo Brasil es exportador (Sánchez, 2005).

Para la organización de sus respectivos mercados, han establecido sendas normas de especificaciones de calidad para el grado combustible del etanol anhidro, las cuales discutiremos mas adelante. Pero, en EEUU, por ejemplo, estas normas no son las únicas, ni conforman un sistema único de aseguramiento de la calidad. Existen otras guías y sistemas y en algunos casos, incluso, leyes estatales para las especificaciones de calidad y su aplicación. El hecho es, que aunque existen normas nacionales de especificaciones y métodos de ensayo específicos para establecer la calidad del EAC, se han confeccionado y se aplican diversos documentos que rigen la producción, la calidad y la manipulación, en general, del alcohol, dada la peculiaridad de la existencia de empresas privadas en la mayoría de las actividades relacionadas con la industria de producción y comercialización del alcohol. En este sentido, la Renewable Fuels Association (RFA) – que es una asociación de comercio estadounidense para la producción industrial del etanol combustible - ha preparado varias guías y recomendaciones para sus miembros y clientes. En la RFA Publication # 960501 se publicó la primera guía de propiedades del etanol combustible para la industria nacional. En esta guía, la RFA recomienda a todas sus compañías miembros que se adhieran al ASTM D 4806, pero con la correspondiente inclusión de aditivos anti – corrosivos, detergentes y otros (Reynolds, 2002).

También, en esta línea, la Chevron Texaco ha puesto en practica el "Product Stewardship"(PS), el que ha sido definido como un conjunto de procesos designados para que las personas y su entorno estén debidamente protegidos durante la producción y manipulación del EAC. Dentro de este sistema, se encuentra el sub – sistema denominado "Product Integrity" (PI) que abarca las normas para la manipulación, la transportación y el almacenamiento del producto durante cada una de las etapas de la cadena producción – distribución, aseverándose que sin una aplicación efectiva del sistema PS/PI, ni el productor ni el distribuidor pueden garantizar que el consumidor final tenga un producto en calidad todo el tiempo (Hall, 2005).

DESARROLLO DEL TRABAJO

SOBRE LAS NORMAS DE ESPECIFICACIONES DE CALIDAD DEL EAC

En Brasil, la norma de especificaciones de calidad para la comercialización del Alcohol Etílico Anhidro Combustible (AEAC, por sus siglas en la Portaria) y del Alcohol Etílico Hidratado Combustible (AEHC, por sus siglas en la Portaria) se relaciona en la Portaria ANP N^{o} 2, de 16.1.2002 (ANP, 2002). En este decreto se describen los destinos de cada uno de los tipos de alcohol que se refieren y los procedimientos para Productores e Importadores de cada una de las etapas de comercialización de estos productos: muestreo, muestra testigo, Certificado de calidad, análisis de control, sumarios estadísticos, Boletín de Conformidad (para el AEHC), auditorias de calidad y el Regulamento Técnico ANP N^{o} 1/2002 (cita en portugués), donde se establecen los métodos de ensayo establecidos para la determinación de los índices de calidad normados, las características cualitativas y los rangos cuantitativos de cada uno de ellos.
En el Artículo 2do de esta Portaria se establece (traducción literal): "Para efectos de esta Portaria los alcoholes etílicos combustibles se clasifican en:

I - Alcohol Etílico Anhidro Combustible (AEAC) – producido en el País o importado por los agentes económicos autorizados para cada caso, conforme a las características vigentes en el Reglamento Técnico, destinado a los Distribuidores para la mezcla con Gasolina A para la formulación de la gasolina C y
II - Alcohol Etílico Hidratado Combustible (AEHC) – producido en el País o importado por los agentes económicos autorizados para cada caso, conforme a las características vigentes en el Reglamento Técnico, para la utilización como combustible en motores de combustión interna de encendido por chispa".
Algunos de los principales aspectos mencionados en el Reglamento Técnico, los relacionamos a continuación (cita traducida literalmente):

REGULAMENTO TÉCNICO ANP N^{O} 1/2002

1. Objetivo
   Este reglamento Técnico se aplica al Alcohol Etílico Anhidro Combustible (AEAC) y al Alcohol Etílico Hidratado Combustible (AEHC), nacional o importado, para uso como combustible y establece sus especificaciones.

2. Normas Complementarias
   La determinación de las características del producto se realizarán mediante el empleo de Normas Brasileñas (NBR) de la Asociación Brasileña de Normas Técnicas (ABNT) o de las Normas de la "American Society for Testing and Materials" (ASTM).
   …….
   El análisis del producto deberá ser realizada con una muestra representativa del mismo, recolectada según las normas ASTM D4057 – Practice for Manual Sampling of Petroleum Products o el ASTM E300 Practice for Sampling Industrial Chemicals.

3. Las características vigentes de la Tabla de Especificaciones deberán ser determinadas de acuerdo con la publicación mas reciente de los métodos de ensayo (ver Tabla I).

Esta norma está vigente en estos momentos en Brasil y es la única guía aplicable a todas las actividades relacionadas con estos productos.

Por el interés que suscita la legislación brasileña relacionada con los combustibles para motores de encendido por chispa y sus mezclas con el EAC, relacionamos algunos de los puntos principales de la Portaria ANP N^{o} 309, de 27.12.2001 que "Establece las especificaciones para la comercialización de gasolinas automotores en todo el territorio nacional y define las obligaciones de los agentes económicos sobre el control de la calidad del producto" (ANP, 2001). En algunos de sus principales artículos, esta ordenanza plantea:

"Art.1^{o}. Quedan establecidas, a través de la presente Portaria, las especificaciones de las gasolinas automotores, destinadas al consumidor final, comercializadas por los diversos agentes económicos en todo el territorio nacional, en consonancia con las disposiciones contenidas en el Reglamento Técnico ANP No5/2001, parte integrante de esta Portaria.

Art. 2^{o}. Para efectos de esta Portaria las gasolinas automotores se clasifican en:

I – gasolina A – es la producida en el país, la importada o la formulada por los agentes económicos autorizados para cada caso, exenta de componentes oxigenados en atención al Reglamento Técnico;
II – gasolina C – es aquélla constituida de gasolina A y alcohol etílico anhidro combustible, en las proporciones y especificaciones definidas por la legislación en vigor en correspondencia al reglamento técnico".

Hasta el 28 de Febrero del 2006, el contenido de EAC en la gasolina brasileña fue del 25%v/v. El pasado 1^{o} de Marzo, la cantidad de alcohol en la gasolina brasileña se redujo del 25 al 20 por ciento con el fin de reducir en 100 millones de litros por mes el consumo interno de alcohol combustible y abaratar su precio (EFE, 2006).
Copersucar, una cooperativa privada que reúne productores de caña, azúcar y alcohol, que es miembro de la Global Alliance for Sugar Trade Reform and Liberalization, y que en la zafra 2004/05 obtuvo una facturación consolidada de R$4,5 mil millones, ha declarado "que con su producción de alcohol combustible a partir de la caña, obtiene un aprovechamiento energético del bagazo en el proceso productivo y evita la emisión de gases que contribuyen al Efecto Estufa en volumen correspondiente a 5% de la emisión resultante de la quema de combustibles fósiles en Brasil. Acciones como esta, habilitan al país para obtener créditos bajo las condiciones del Mecanismo de Desarrollo Limpio del Protocolo de Kyoto, pudiendo así comercializar sus créditos de carbono proporcionados por la producción y por el uso del combustible limpio y renovable. En la cuestión ambiental, según la Fundación Instituto de Investigaciones Económicas (FIPE), los beneficios por el uso de alcohol combustible generarían al país, en el período 2001 a 2010, una cantidad que varía de US$ 4,8 mil millones a US$ 5,7 mil millones – recursos correspondientes a perjuicios causados por la contaminación si, en lugar del alcohol, se usaran combustibles fósiles. Al utilizar energía de la biomasa y tecnología con baja demanda relativa de insumos y combustibles fósiles, el balance energético del alcohol se vuelve aún más positivo - entre 9,2 a 11,7 unidades de energía producida por cada unidad consumida en la producción"(COPERSUCAR, 2006).
Brasil, indiscutiblemente, es el líder de la producción del EAC y sus largos años de explotación masiva de las mezclas con gasolina o en motores de alcohol puro (etanol hidratado combustible, EHC), lo hacen sin dudas el regulador del mercado internacional, en cuanto a cantidad y calidad.

Tabla 1 Especificaciones del AEAC y del AEHC (ANP, 2002)

METODO	TITULO
NBR 5992	Determinación de la masa específica y del contenido de Alcohol Etílico y sus mezclas con agua
NBR 8644	Alcohol Etílico Combustible – Determinación de residuo por evaporación
NBR 9866	Alcohol Etílico – Verificación de la alcalinidad y determinación de la acidez total
NBR 10422	Alcohol Etílico – Determinación del contenido de sodio por fotometría de llama
NBR 10547	Alcohol Etílico – Determinación de la conductividad eléctrica
NBR 10891	Alcohol Etílico Hidratado – Determinación del pH
NBR 10893	Alcohol Etílico – Determinación del contenido de cobre por espectrofotometría de absorción atómica
NBR 10894	Alcohol Etílico – Determinación de iones cloruro y sulfato por cromatografía iónica
NBR 10895	Alcohol Etílico – Determinación de iones cloruro por técnica potenciométrica
NBR 11331	Alcohol Etílico Combustible – Determinación de contenido de hierro por espectrofotometría de absorción atómica
NBR 12120	Alcohol Etílico Combustible – Determinación del contenido de sulfato por volumetría
NBR 13993	Alcohol Etílico Combustible – Determinación del contenido de hidrocarburos
ASTM D512	Ion Cloruro en agua
ASTM D1125	Conductividad eléctrica y Resistencia del agua
ASTM D1613	Acidez en Solventes Volátiles e Intermediarios Químicos Usados en Pinturas, Lacas y Otros Productos Relacionados
ASTM D4052	Densidad y Densidad Relativa de Líquidos por Densímetro Digital
ASTM D5501	Determinación del Contenido de Etanol del Desnaturalizante del Etanol Combustible por Cromatografía Gaseosa

CARACTERISTICA	UNIDAD	ESPECIFICACIONES		METODO	
		AEAC	AEHC	ABNT/NBR	ASTM(1)
Aspecto	-	(2)	(2)	Visual	
Color	-	(3)	(3)	Visual	
Acidez total (como ácido acético), máx	mg/l	30	30	9866	D 1613
Conductividad eléctrica, máx	µS/m	500	500	10547	D 1125
Masa específica a 20ºC	Kg/m^3	791,5máx.	807,6 a 811,0 (4)	5992	D 4052
Contenido de alcohol	ºINPM	99,3 mín.	92,6 a 93,8 (4)	5992	-
Potencial hidrogénico (pH)	-	-	6,0 a 8,0	10891	-
Residuo por evaporación, máx (5)	mg/100ml	-	5	8644	-
Contenido de hidrocarburos (5)	% vol.	3,0	3,0	13993	-
Contenido de etanol, mín (6)	% vol.	99,3	92,6	-	D 5501
Ion Cloruro, máx (5)	mg/kg	-	1	10894/10895	D 512 (7)
Ion Sulfato, máx	mg/kg	-	4	10894/12120	-
Hierro, máx (8)	mg/kg	-	5	11331	-
Sodio, máx	mg/kg	-	2	10422	-
Cobre, máx (9)	mg/kg	0,07	-	10893	-

(1) Podrá ser utilizado como métodos alternativos para la evaluación delas caracteríscicas en los casos de importación de alcohol, con excepción del método ASTM D, que podrá ser siempre utilizado como método alternativo para la determinación de la masa específica.
(2) Limpio y exento de impurezas
(3) Incoloro a levemente amarillenta
(4) Se aplica en la Importación y Distribución de los siguientes límites para la masa específica y el contenido de alcohol de AEHC: 805,0 a 811,,0 y 92,6 a 94,7, respectivamente
(5) (5) Límites requeridos en la Importación y Distribución, no siendo exigido el análisis para la emisión del certificado de calidad por los Productores
(6) Requerido cuando el alcohol no fuera producido por via fermentativa a partir de la caña de azúcar
(7) Procedimiento C y modificación vigente en el ASTM D4806
(8) Debe ser medido cuando existan dudas de contaminación
(9) Debe ser medido cuando existan dudas de contaminación y en las Plantas que posean equipos o líneas de cobre o conexiones de este metal

En EUU, la norma de especificaciones de calidad para el grado combustible del etanol anhidro es el ASTM-D4806 “Standard Specification for Denature Fuel Ethanol for Blending with Gasoline for Use as Automotive Spark Ignition Engine Fuel“. Esta norma es el documento de referencia de calidad, establecido en la RFA Publication # 960501, que es una guía enfocada, fundamentalmente, en el etanol grado combustible y en su aplicación tradicional como componente de la gasolina; es una compilación de los aspectos técnicos más importantes de la aplicación del etanol como combustible, basado en la experiencia colectiva y los conocimientos obtenidos por las compañías miembros de la RFA, con el propósito de servir de referencia a los productores de etanol, de las mezclas alcohol/gasolinas y a otras partes interesadas en esta industria (RFA, 2003).
En la Tabla 2 se muestran los índices de calidad especificados en la ASTM D4806 y los métodos de ensayos establecidos para su determinación. Como se aprecia en la misma, la norma brasileña es más amplia, que la estadounidense. La primera incluye los índices de Color; Conductividad eléctrica; Peso específico; Residuo por evaporación; Iones sulfatos; Hierro y Sodio. Por su parte, la norma de EEUU incluye el Contenido de Metanol, específicamente, en tanto la brasileña lo contempla como Contenido alcohólico, en general. Azufre, Gomas lavadas y Contenido de agua, no aparecen en la norma brasileña. En esta última se especifica el Contenido de hidrocarburos, lo que equivale al Contenido de desnaturalizante en la norma ASTM, con la diferencia de que en ésta, su determinación es obligatoria, mientras que en la de Brasil, sólo es requerida durante la importación y distribución (no se exige en el Certificado de Calidad emitido por los productores) (Portaria, 2002).

Tabla 2 Norma de Especificaciones de Calidad para el Etanol Combustible Desnaturalizado para Mezclas con Gasolina en Vehículos de Motor de Encendido por Chispa (ASTM D 4806)]

Ethanol, volume %, min	92.1
Methanol, volume %, max	0.5
Solvent-washed gum, mg/100 mL, max	5.0
Water content, volume %, max	1 (Note 1)
Denaturant content, volume %, min	1.96
volume %, max	4.76
Inorganic Chloride content, mass ppm (mg/L), max	40 (32)
Copper content, mg/kg, max	0.1
Acidity (as acetic acid CH_3COOH), mass % (mg/L), max	0.007 (56) (Note 3)
pHe	6.5 to 9.0
Sulfur, mass ppm, max	30
Appearance	Visibly free of suspended or precipitated contaminants (clear and bright)

NOTE 1—In some cases, a lower water content may be necessary to avoid phase separation of a gasoline-ethanol blend at very low temperatures. This reduced water content, measured at the time of delivery, shall be agreed upon between the supplier and purchaser.
NOTE 2—If denatured fuel ethanol is prepared by the addition of denaturants to undenatured fuel ethanol after it has been produced rather than during the dehydration process, the 15.56/15.56°C (60/60°F) specific gravity in air of the undenatured fuel ethanol shall be in the range from 0.7937–0.7977.
NOTE 3—Denatured fuel ethanol may contain additives, such as corrosion inhibitors and detergents, that may affect the titratable acidity (acidity as acetic acid) of the finished fuel ethanol. Although the base fuel etanol may meet the acidity specification, the effect of these additives may produce an apparent high titratable acidity of the finished product. Contact the ethanol supplier if there is a question regarding the titratable acidity of your denatured fuel ethanol to verify that the base ethanol meets the acidity requirements of 4.1.

Como es de suponer, el intenso mercado del alcohol a nivel del propio país productor (entre entidades privadas) o a nivel internacional, precisa de condiciones específicas de calidad que, en los actos contractuales, que garanticen el cumplimiento de los intereses de las partes. En Brasil opera la Bolsa de Mercadurías & Futuros, que es una institución del Banco Central de Brasil con un nivel de negocios de 1 millon de dolares diarios. Esta Cámara tiene establecido un esquema de especificaciones de calidad del EAC para su mercadeo tanto nacional, como internacional. En la Tabla 3 se muestran las especificaciones que se incluyen en el prototipo de Contrato Futuro de Alcohol Anhidro Carburante (BM&F, 2003).

Tabla 3 Especificaciones del Contrato Futuro de Alcohol Anhidro Carburante

Características	Unidades	Especificaciones	Métodos	
			ABNT (1)/NBR (2)	ASTM (3)
Aspecto	-	(4)	Visual	
Color	-	Incolora a suavemente Amarilla	Visual	
Acidez total (como ácido acético)	mg/l	30 máx.	9866	D1613
Conductividad eléctrica	µS/m (5)	500 máx.	10547	D1125
Masa específica a 20ºC	Kg/m³	791.5 máx.	5992	D4052
Tenor alcohólico	ºINPM (6)	99.3 min.	5992	-
Tenor de etanol (7(	%vol.	99.3 min.	-	D5501
Tenor de Hidrocarburatos (8)	%vol.	3.0	13993	-
Cobre	Mg/kg	0.07 máx.	10893	-

(1) Associação Brasileira de Normas Técnicas.
(2) Norma brasileña.
(3) American Society for Testing and Materials. Los métodos descritos podrán ser utilizados como métodos alternativos de evaluación de las características en los casos de importación de alcohol, con excepción del método ASTM D4052, que podrá ser siempre utilizado como método alternativo de la determinación de masa específica.
(4) Límpido y exento de impurezas.
(5) MicroSiemens/metro.
(6) Instituto Nacional de Pesos y Medidas.
(7) Requerido cuando el alcohol no sea producido por vía fermentativa a partir de la caña- de-azúcar.
(8) Límites requeridos para importación y distribución, no siendo exigida análisis para emisión del Certificado de Calidad por los Productores.

Como se aprecia en la Tabla 3, en los contratos de mercadeo del EAC brasileño se indican los principales índices de calidad y se hace una homologación de los métodos de ensayo utilizados en Brasil y en EEUU, así como en otros países que utilizan esta norma (ASTM D4806). En estas especificaciones contractuales prevalece la forma brasileña (Portaria ANP No 2) de especificación de los principales indicadores de calidad del alcohol, a saber, el Contenido de Alcohol y de Etanol (Teor alcoólico y Teor de etanol, respectivamente). Esta forma de especificar el contenido alcohólico y de etanol se efectúa, sobre todo, cuando el etanol no es obtenido por vía fermentativa de la caña de azúcar y deja establecido, sin lugar a dudas, la pureza de etanol y el contenido de agua que admite el alcohol anhidro combustible, en Brasil, para las mezclas con gasolina en el mercado interno y para la exportación.

INDICES DE CALIDAD DEL EAC: RAZONES PARA SU DETERMINACIÓN

Los principales índices de calidad del EAC, establecidos en las normas de especificaciones de los países líderes en la producción y consumo de EAC son las siguientes (Reynolds, 2002); Hall, 2005):

1. Contenido de etanol, % v/v (mín): La especificación del contenido mínimo de etanol es esencial para minimizar la presencia de impurezas. La concentración del etanol desnaturalizado mas la del contenido del producto desnaturalizado debe estar por encima de 96.86% de modo que limite el resto de las impurezas por debajo del 3 %. En el EAC comercial se encuentran impurezas como el metanol , el fusel oil y otros alcoholes como el amilico o el iso- amilico.
2. Contenido de metanol, % v/v (máx): El contenido máximo de metanol en el EAC esta limitado debido a que el metanol, en grandes cantidades, es un contaminante inaceptable metanol incrementa la presión de vapores de las mezclas con etanol, es menos tolerante al agua y puede ser muy agresivo a ciertos metales y materiales elastomérico que conforman el sistema de combustible de los vehículos.
3. Contenido de gomas lavadas, mg/100ml (máx): La determinación de este índice es importante para determinar las impurezas de alto punto de ebullición, insolubles en n- heptano, que pueden obstruir los filtros del sistema de combustible y producir depósitos en los inyectores y en el sistema de válvulas.
4. Contenido de agua, % v/v (máx): Las mezclas de etanol y gasolina , tienen un limite de solubilidad en presencia del agua. Esta solubilidad esta influenciada entre otros, por el contenido de etanol, la temperatura y el contenido de hidrocarburos aromáticos de la gasolina en la mezcla.Una mezcla gasolina alcohol típica puede mantener aproximadamente un 0.5 % v/v de agua en suspensión a 15.56 ^{o}C (60 ^{o}F), aunque esta cifra varia en dependencia de la relación C/ H , mayores contenido de agua conducen a la estratificación de la mezcla, es decir, a la separación de las fases. Por eso, es muy importante mantener un contenido de agua menor del 1 % v/v.
5. Contenido del desnaturalizante, % v/v (mín- máx). Existen sustancias que no deben ser usados como desnaturalizantes durante la producción del EAC, por el efecto negativo que producen en la calidad de la mezcla alcohol / gasolina, o en la explotación del motor, como por ejemplo, las cetonas tipo isobutil – metil – cetona (4- metilpentanoma) que disminuye la estabilidad del combustible o en el queroseno que puede conducir a problemas en los pistones.
6. Contenido de cloruros inorgánicos, ppm (mg/L) (máx): Se controla rigurosamente pues incluso, pequeños niveles de iones cloruro son corrosivos a muchos metales.
7. Contenido de cobre, mg/Kg (máx): El cobre es un catalizador de oxidación de los hidrocarburos a bajas temperaturas, lo que conduce a un rápido proceso de formación de gomas en el motor.
8. Acidez (como ácido acético, CH_3OOH), % m/m (mg /L), (máx): Las soluciones acuosas de los ácidos orgánicos de bajo peso molecular son muy corrosivos incluso a muy bajas concentraciones.
9. pHe: La medida de la fuerza del ácido puede indicarnos la cantidad de ácido sulfúrico residual o de hidróxido de sodio provenientes de los procesos de los procesos de fermentación. El pHe<6.5 puede producir averias en las bombas, corrosión en el inyector y/o exceso de desgaste en los cilindros. Si el pHe ~ 9 puede causar el deterioro de las partes plásticas de la bomba de combustible. Estos efectos se potencian con el aumento del contenido de alcohol en las mezclas.
10. Apariencia: Visual, libre de impurezas en suspensión o precipitadas. Claro y brillante.
11. Contenido de azufre, % m/m (máx): Debido a las fuertes restricciones ambientales que existen en los EEUU, y en particular, en el Estado de California, el ASTM D4806, en su versión del 2002, incorporó nuevos índices de especificaciones para el alcohol combustible y para el desnaturalizante que se use en ese estado. En la Tabla 4 se relacionan las modificaciones del ASTM D4806 en relación al azufre y las adiciones de los índices de Benceno, Olefinas y Aromáticos para el EAC; en la Tabla 5 – las dirigidas al desnaturalizante para el alcohol.

Tabla 4. Normas para el Etanol Desnaturalizado de California (ASTM D4806, 2004)

Property	Specification Limit	Test Method
Sulfur, mass ppm, max	10	D 5453-93
Benzene, vol % max	0.06	D 5580-00 test results of a sample of the denaturant multiplied by 0.0476 (see X2.1.3 for exceptions)
Olefins, vol % max	0.5	D 6550-00 (modified) test results of a sample of the denaturant multiplied by 0.0476 (see X2.1.3 for exceptions)
Aromatics, vol % max	1.7	D 5580-00 test results of a sample of the denaturant multiplied by 0.0476 (see X2.1.3 for exceptions)

Tabla 5. Normas para el desnaturalizante de California(ASTM D4806, 2004)

Property	Specification Limit	Test Method
Benzene, vol % max	1.1	D 5580-00
Olefins, vol % max	10	D 6550-00 (modified)
Aromatics, vol % max	35	D 5580-00

En EEUU, por medio del ASTM D02 Subcommittee A, se recomienda, con mucha fuerza, la utilización de aditivos inhibidores de corrosión y llaman la atención sobre las reacciones adversas que han tenido lugar entre el azufre y los paquetes de aditivos detergentes (Hall, 2005).

SOBRE PROGRAMAS de ASEGURAMIENTO de la CALIDAD de PLANTAS de ETANOL y PROGRAMAS de CONTROL de la CALIDAD

En EEUU, debido a la diversidad de empresas privadas que participan en la producción del alcohol y a la necesidad de asegurar la calidad del etanol producido, la RFA ha publicado la "Guía para el Establecimiento del Aseguramiento del Control de la Calidad de una Planta de Etanol y el Programa del Control de Calidad", Publicación RFA # 040301, (RFA, 2004), conocida por sus siglas QA/QC. Este sistema le permite al productor asegurar la calidad del alcohol prometida al consumidor (la industria del petróleo). El productor de etanol ideal debe estar en condiciones de presentar la siguiente documentación que avale su actividad práctica:

- Programa QA/QC del Laboratorio, formalmente documentado y por escrito, autorizado e implementado por la Planta o por la Dirección Corporativa.
- Como mínimo, el programa QA/QC debe cumplimentar los requerimientos de la RFA establecidas en sus guías 960501 y 040301.

- Para la toma de muestras, el personal de la Planta debe estar entrenado en el ASTM D4507 (Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products) o en un proceso similar que asegure la toma de una muestra representativa.
- Idealmente, el programa QA/QC debe estar en concordancia con el ASTM D6792 (norma guía para el Sistema de Calidad en los Laboratorios de Ensayos de Productos del Petróleo) y/o en la Guía ISO/IEC 17025, que son normas de reconocimiento internacional, que determina la competencia de los laboratorios para la ejecución de los ensayos, así como, para los laboratorios de calibración.
- El Laboratorio de la Planta debe participar en estudios Interlaboratorios (ensayos de aptitud) para determinar su reproducibilidad (R) y en corridas de ensayos internos, para establecer su repetibilidad (r). Los resultados deben ser debidamente controlados y debe hacerse la documentación correspondiente, en el caso de que r ó R se encuentren fuera de los límites establecidos.
- El Laboratorio debe poseer la documentación que acredite el entrenamiento inicial recibido por todo el personal del lugar y las actualizaciones de conocimientos efectuados en los últimos 3 años.

CERTIFICACIÓN DEL PRODUCTO

El primer consumidor del etanol, apenas salido de la Planta, es el operador de las terminales. Este debe asegurarse que el alcohol suministrado y el desnaturalizante usado, cumplan con las especificaciones establecidas en el D 4806, lo que debe estar reflejado en el correspondiente Contrato de Suministro. El Certificado de Análisis (COA's, por sus siglas en inglés), debe acompañar cada embarque de etanol a las terminales, lo que debe ser verificado por el operador que lo recibe, fundamentalmente, en que los métodos de ensayos aplicados correspondan a los establecidos por el ASTM o por el procedimiento convenido entre las partes.
Se hace hincapié en la atención que debe prestarse al contenido de azufre en las gasolinas, indicándose la importancia de este parámetro por su efecto significativo en el paquete de aditivos detergentes.
Para garantizar que el etanol deshidratado sea compatible con la protección anticorrosiva que tiene la propia gasolina, el ASTM D 02 y la RFA recomiendan fuertemente la adición de un aditivo inhibidor de la corrosión.

SOBRE LA TRANSPORTACIÓN

La realización de un excelente trabajo de control y aseguramiento de la calidad durante la producción del alcohol, con un COA' S en especificación, puede echarse a perder por la ocurrencia de una contaminación durante la transportación, desde la Planta a la Terminal. Las formas más comunes de transportación del alcohol son los barcos, el ferrocarril y los camiones cisternas. De la misma forma, para la distribución del alcohol hacia las estaciones de servicio intermedias, se utilizan vehículos de diferentes tipos que pueden contaminarse fácilmente. Debido a ello, la RFA ha recomendado la utilización de tanques o recipientes dedicados, exclusivamente, al alcohol; cuando esto no sea posible, entonces es obligatorio presentar el PS/PI que asegure que el recipiente, que se pretende usar para la transportación del alcohol, sea compatible con el producto. En el caso de los barcos, igualmente deben ser inspeccionados inicialmente y hacerse el correspondiente documento que asegure que los recipientes son compatibles con el alcohol y no lo contaminarán. En caso contrario, deben limpiarse adecuadamente.

SOBRE LA INFRAESTRUCTURA

El sistema de infraestructura (tanques, válvulas, cisternas, bombas, líneas, etc) deben ser compatibles con el etanol. Las principales recomendaciones para la infraestructura de las terminales de etanol son las siguientes:

- Los tanques y los sistemas de líneas y bombas deben estar segregadas sólo para el alcohol, con válvulas y materiales compatibles.
- Las terminales deben poseer filtros en línea, de un rango por lo menos de 10 M absolutos (5 M nominal).
- Los tanques de etanol deben ser de techo fijo, con uno interior de tipo flotante.
- Los tanques de almacenamiento deben estar debidamente señalizados, según la norma vigente.

CONTROL DE LA CALIDAD EN LA TERMINAL

Todas las terminales deben realizar un mínimo de ensayos para asegurarse que el etanol recibido esta dentro de las especificaciones declaradas en el Certificado de Análisis (COA´S), debido a los posibles eventos de contaminación que pueden ocurrir durante la transportación. Los ensayos de verificación en la Terminal no están encaminados a certificar si el alcohol cumple con la norma de calidad, sino sólo a comprobar si no ha sido contaminado durante la transportación. Ellos son:

- Visual (claro y brillante, sin partículas).
- Gravedad, ASTM D 4052.
- Contenido de agua, 0.75% v/v (máx.), ASTM E 203 ó E 1064.
- Acidez, 70 ppm (máx.), ASTM D 1613
- Contenido de etanol, 92.1 % v/v (min.), ASTM D 5501
- NACE Rust Test TM0172 – 2001 (B ++ rating or better)

En adición, el supervisor de la Terminal debe verificar que los productos que recibe (alcohol y gasolina) contengan la concentración establecida del aditivo inhibidor de corrosión.
Los temas desarrollados anteriormente sobre los programas de Aseguramiento de la calidad Y Programas de Control de Calidad se han basado en algunos de los sistemas operantes en EEUU, extraídos, fundamentalmente de Hall, 2005.

CONCLUSIONES

1. El riguroso cumplimiento de las normas de calidad para el Etanol Anhidro Combustible es el único modo de garantizar la calidad de las mezclas con gasolina que se pretendan explotar.
2. El cumplimiento del contenido de agua del alcohol es el principal índice que garantiza la estabilidad de las mezclas gasolina/EAC y la posibilidad de utilizarlas preservando la integridad del motor desde el punto de vista de la combustión y la corrosión.
3. La pureza del Etanol Combustible (anhidro e hidratado) se especifican de diferentes formas en Brasil y EEUU, pues dependen del esquema tecnológico de producción y de los tratamientos post-producción que experimentan.
4. La producción de etanol en Brasil y en otros países productores está controlada por empresas privadas, en su mayoría, lo que hace difícil el establecimiento de Programas de Aseguramiento y Control de la Calidad únicos para cada país.

5. No obstante, existen leyes nacionales que protegen la calidad de sus alcoholes a través de sus normas de Especificaciones, que son compatibles internacionalmente y que se determinan por métodos de ensayos homologados.
6. Definitivamente, el etanol combustible es un hecho del presente y una perspectiva prometedora para el futuro. Su naturaleza renovable y su menor impacto negativo en el medio ambiente, en relación a los combustibles fósiles – que por demás está en franca extinción – lo convierten en el combustible inmediato más atractivo para todos los países del mundo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Murray, D. (2005), "Ethanol's Potential: Looking Beyond Corn". *Earth Policy Institute* [en línea]. June 29, 2005 [ref. de 22 Febrero 2006]. Disponible en Internet: http://www.focusearth.com/cofpac.html

2. Bustos Uribe, M.A. (2006), "Alcohol carburante: impacto socio-económico en la región de la Hoya del Río Suárez". *Enciclopedia Multimedia Virtual Interactiva* [en línea]. Observatorio de la Economía Latinoamericana, número 57. [ref. de 23 Febrero 2006]. Texto completo disponible en: www.eumed.net/cursecon/ecolat/la/

3. Acevedo, I.L. (2006), "Europa quiere comprar todo el alcohol". *El Nuevo Día. Sociedad* [en línea]. 2006. [ref. de 23 Febrero 2006]. Disponible en Internet: **http://www.el-nuevodia.com/Versiones/**

4. Osava, M., (2006), "AGRICULTURA-BRASIL: Piedras en prometedor camino del alcohol". *TIERRAMERICA* [en línea]. 13 Febrero 2006. [ref. de 27 Febrero 2006]. Disponible en Internet: http://www.tierramerica.net/2006/0121/noticias4.shtml

5. López, V. (2006), "Los brasileños comienzan a *perdonar* a Lula"**.** *AmericaEconomica.com* [en línea] 17 de febrero de 2006. [ref. de 3 Marzo 2006]. Disponible en Internet: http://www.americaeconomica.com/numeros4/358/reportajes/victor358.htm

6. BBC (2006), "Brasil: más autos con alcohol". *BBC-Mundo.com* [en línea]. 13 de enero de 2006 [ref. de 28 Febrero 2006]. Disponible en Internet: http://news.bbc.co.uk/hi/spanish/business/newsid_4608000/460819

7. EFE (2006), "Brasil "producirá" 1,2 millones de barriles de crudo al día con azúcar". *Finanzas.com. Noticia* [en línea]. 9 de Marzo 2006 (19:00 h) [ref. de 11 Marzo 2006]. Disponible en Internet: http://www.finanzas.com/id.9035660/noticias/noticia.htm

8. EIA, Energy Information dministration. (2006) "Forms EIA-819, EIA-810, EIA-811, EIA-812, and EIA-815".Petroleum Data Publications.[en línea] Nov-2005 [ref. de 3 Marzo 2006]. Disponible en Internet: http://www.eia.doe.gov/pub/oil_gas/petroleum/data_publications/monthly_oxygenate_report/current/pdf/819mhilt.pdf

9. Notimex (2006) "Pretenden Gates y dueños de Google invertir en etanol brasileño" *QUEPASA.* [en línea]. 4 de Febrero 2006. [ref. 8 Marzo 2006]. Disponible en Internet: http://www.quepasa.com/espanol/news/tecnologia/google.gates.etanol.brasil/

10. Hall, H.(2005), “Assuring the Proper Product Stewardship for the Use of Ethanol”. *World Refining*, Jan/Febr 2005. Hart Energy Publisheing, LP, Texas, pp. 22-26

11. ANP (2002) “Portaria ANP Nº 2, de 16.1.2002 – DOU 17.1.2002”. Agencia Nacional de Petróleo. [en línea] Ene-2002. Brasil. [ref. de 6 Marzo 2003]. Disponible en Internet: http://www.anp.gov.br/NXT

12. ANP (2001) “Portaria ANP Nº 309, de 27.12.2001 – DOU 28.12.2001”. Agencia Nacional de Petróleo. [en línea] Ene-2002. Brasil. [ref. de 6 Marzo 2003]. Disponible en Internet: http://www.anp.gov.br/NXT

13. EFE (2006), “Petrobrás ratifica meta de superávit pese a nueva norma”. *Terra-Actualidad* [en línea]. 17 Febrero 2006. [ref. de 28 Febrero 2006]. Disponible en Internet: http://actualidad.terra.es/nacional/articulo/

14. Copersucar, (2006), “Medio Ambiente/Perfil”.*COPERSUCAR-INSTITUCIONAL*. [en línea]. [ref. de 3 Marzo 2006]. Disponible en Internet: http://www.copersucar.com.br/

15. RFA, (2003), “FUEL ETHANOL Industry Guidelines,Specifications, and Procedures”. *Renewable Fuels Association (RFA).* [en línea]. Publication # 960501. Revised December 2003. [ref. de 7 Marzo 2006]. Disponible en Internet http://www.ethanolrfa.org

16. ASTM D4806 (2004), “*Standard Specification for Denature Fuel Ethanol for Blending with Gasoline for Use as Automotive Spark Ignition Engine Fuel*” Current edition approved July 1, 2004. Published July 2004. Last previous edition approved in 2004 as D 4806–04.

17. BM&F (2003), “Especificaciones del Contrato Futuro de Alcohol Anhidro Carburante”. *Bolsa de Mercadorias & Futuros. Contrato _ alcohol*. [en línea]. Sept/2003. [ref. de 25 Febrero 2006]. Disponible en Internet: http://www.bmf.com.br/2004/pages/contratos3/ pdf/agropecuarios/alcool/

18. Sánchez, J.T. (2005), “La globalización en la industria cañera (sucroalcoholera) y el Brasil: el interés para Cuba”[en línea]. pdf. 2005.[ref. de 8 Marzo 2006]. Disponible en Internet: http://lanic.utexas.edu/project/asce/pdfs/volume15/pdfs/sanchez1.pdf

19. RFA (2004), “FUEL ETHANOL Guidelines for Establishing Ethanol Plant Assurance & Quality Control Program”. *Renewable Fuels Association.(RFA).* [en línea]. Publication # 040301. Aug. 2004. [ref. 7 de Marzo 2006]. Disponible en Internet: http://www.ethanolrfa.org

20. Reynolds, R. (2002) *Fuel Specifications and Fuel Property Issues and Their Potential Impact on the Use of Ethanol as a Transportation Fuel.* Downstream Alternatives Inc. Phase III Project Deliverable Report. Oak Ridge National Laboratory, Ethanol Project. South Bend, IN 46680-2587, pp 2-1/2-6.

DESEMPEÑO Y CONSUMO DE COMBUSTÍBLE EN UN MOTOR DIESEL ALIMENTADO CON LA MEZCLA DIESEL – 8 % ETANOL ANHIDRO – 0.5 % ADITIVO DIOLEFECT. ENSAYOS DE LUBRICIDAD

PERFORMANCE AND FUEL CONSUMPTION OF A STATIONARY DIESEL ENGINE USING DIESEL FUEL – ANHYDROUS ETHANOL – DIOLEFECT ADDITIVE BLEND. LUBRICITY TESTS

Reyes Cruz Yordanka[1], Cavado Osorio Alberto[1], Aranda Donato G[2], Paulo Pedro[3]

[1]Centro de Investigaciones del Petróleo (CEINPET), C. Habana, Cuba.
[2]Escuela de Química, Universidad Federal de Rio de Janeiro, Brasil.
[3]Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Federal de Rio de Janeiro, Brasil.
yreyes20042001@yahoo.es, cavadoa@yahoo.com

RESUMEN

El presente trabajo describe y analiza las actividades desarrolladas en la evaluación del desempeño y consumo de combustible de un motor Diesel, CUMMINS MOD BTAA 5.9, equipado con bomba de inyección en línea y alimentado con la mezcla Diesel – 8 % etanol anhidro – 0.5 % del aditivo DIOLEFECT (mejorador de la estabilidad y la lubricidad), realizada en el Laboratorio de Motores de la Facultad de ingeniería Mecánica de la Universidad Federal de Rio de Janeiro. Adoptando como referencia los datos relativos al desempeño del motor consumiendo combustible diesel.

Los resultados alcanzados en los ensayos en banco de motores muestran que, independientemente de que la potencia del motor se reduce en correspondencia con el contenido energético de la mezcla y el consumo de combustible aumentó proporcionalmente con la reducción del valor calórico, la utilización de la mezcla estudiada no implica que haya que realizar alguna alteración tecnológica o tratamientos especiales. Solo es necesario incluir en la formulación un componente a base de compuestos nitroparafínicos que garanticen una combustión más eficiente.

Adicionalmente, se estudió la lubricidad de la mezcla por el ASTM D 6079-99, en el Instituto de Investigaciones Tecnológicas de São Paulo (IPT), con resultados positivos. La película de lubricante se mantiene bajo las mismas condiciones de carga y temperatura que el Diesel de referencia, comprobándose que no existe deformación plástica de los metales.

Resultados satisfactorios, como los obtenidos en estos estudios, son el inicio de la evaluación del aditivo DIOLEFECT como mejorador de la lubricidad, aspecto que implicaría la posibilidad de uso generalizado de la mezcla, después de estudiar, mediante ensayos de durabilidad en dinamómetro, los efectos del desgaste en bombas de inyección rotativa, lubricadas internamente por el propio combustible.

Palabras clave: Diesel, Etanol, Mezcla, Aditivo, desempeño, motor

ABSTRACT

The purpose of this project is to analyze the performance and fuel consumption of a stationary Diesel engine, CUMMINS MOD BTAA 5.9, with fuel in-line injection pump, using diesel fuel – 8 percent anhydrous ethanol – 0.5 percent DIOLEFECT additive blend. With the same rated power for blend fuel and pure diesel fuel, the engine performance parameters (including power, torque and fuel consumption) were measured.
In the paper is also reported a preliminary lubricity evaluation of different blends and diesel oil as motor fuels using the ASTM D 6079-99 “High Frequency Reciprocating Rig” (HFRR).
The results indicate that:

- The reduction in power of engine is approximately the same as the reductions in energy content of the blend relative to diesel fuel.
- The brake specific fuel consumption increased in 3% if compared to the same model engine operating on diesel fuel.
- DIOLEFECT additive has been effective in increased fuel blends lubricity and is commercially available.

Keywords: Diesel; ethanol; blend; additive; performance; engine.

INTRODUCCIÓN

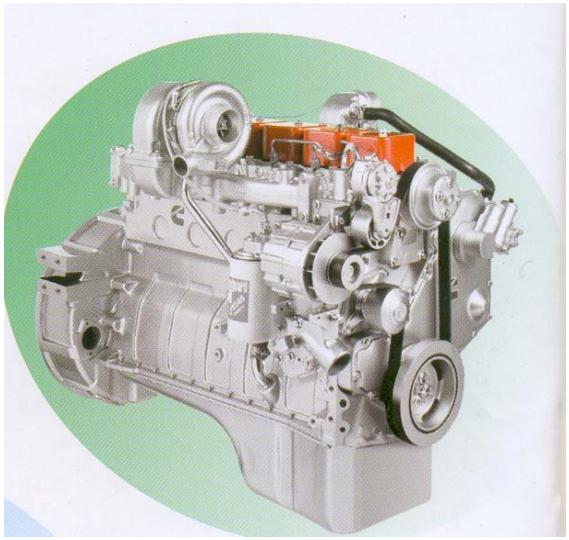
En las décadas de los años 70 y 80, motivados por las sucesivas crisis de precios y abastecimiento de petróleo, comenzaron a realizarse en Brasil y en otros países, intensos estudios buscando la reducción del consumo de combustible Diesel para su sustitución parcial o total por alcohol.
En los año 90, en función de las exigencias ambientales se impuso, internacionalmente, la necesidad de producir combustibles “limpios”, resurgiendo el interés por tales estudios e incentivando el desarrollo de aditivos estabilizadores, eficaces y económicos.
En general, el déficit de combustible Diesel también constituye un problema de difícil solución. Las perspectivas para los próximos años no son mejores, debido a los actuales precios en el mercado internacional, superiores a 535 USD/t de Diesel.
Debemos considerar, también y especialmente, los aspectos ambientales. Las emisiones en motores que consumen Diesel son significativas, no solo en el sector eléctrico (Grupos Electrógenos), sino principalmente en el transporte, responsable por el elevado consumo de este combustible.
Por todo lo anteriormente expuesto, la reducción en el consumo de combustible Diesel viene siendo objeto de estudio por diversos especialistas en el asunto, En particular, esta necesidad de reducir el consumo está acorde con la tendencia mundial de reducir las emisiones de carbono, responsables por el efecto invernadero, dentro de las negociaciones del Protocolo de Kyoto.
Buscando cumplir este objetivo, es importante adoptar políticas sustentables que permitan la sustitución del combustible Diesel por otros energéticos de forma técnicamente adecuada, como por ejemplo, las mezclas etanol & diesel.
Desde hace algunos años, los ministerios de la Industria Azucarera y de la Industria Básica en Cuba, iniciaron estudios orientados a investigar la viabilidad de uso de estas mezclas, considerando su potencial para disminuir la contaminación ambiental. Estos estudios comenzaron tomando como referencia los resultados obtenidos en Brasil, Suecia, Australia, Chile, Alemania y Tailandia, con ómnibus, camiones, tractores y diversos equipamientos con motores de ciclo Diesel.
De acuerdo con el programa de investigaciones desarrollado en el país, referente a la posibilidad de consumir estas mezclas, se presenta el siguiente trabajo, que tiene como **objetivo**:

Evaluar la viabilidad técnica de utilizar la mezcla diesel – 8% de etanol anhidro – 0,5% aditivo DIOLEFECT (mejorador de la estabilidad y la lubricidad), mediante ensayos de desempeño y consumo de combustible en un motor Diesel equipado con bomba de inyección en línea. Adicionalmente, se estudió la lubricidad de la mezcla.

MATERIALES Y MÉTODOS

- Los ensayos de desempeño y consumo de combustible se realizaron en un motor CUMMINS MOD BTAA 5.9 (Figura 1), con bomba de inyección en línea, en el Laboratorio de Motores de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la Universidad Federal de Río de Janeiro.
- En el Instituto de Investigaciones Tecnológicas de São Paulo (IPT), se estudió la lubricidad de la mezcla utilizando los métodos: ASTM D 6079-99 *"High Frequency Reciprocating Rig"* e ISO 12156 *"Diesel Fuel – Assessment of lubricity using the high frequency reciprocating rig" (HFRR)).*

Figura 1. Motor CUMMINNS MOD BTAA 5.9



Conforme se puede inferir de sus títulos, estas normas se aplican solamente para combustible Diesel y no tienen en cuenta la evaporación de componentes de los combustibles. Sin embargo, considerando la presencia de etanol en las muestras, estos procedimientos fueron modificados con el objetivo de reducir la evaporación del alcohol que compone las mezclas, ensayadas a 60 ºC, y los efectos de este fenómeno en los resultados de las evaluaciones en cuestión.
Se utilizó, en sustitución del recipiente patrón, un recipiente desarrollado por el fabricante del equipamiento "HFRR" para combustibles volátiles, adaptado a un dispositivo que busca garantizar que se mantenga la concentración de alcohol en las mezclas durante el ensayo.
Para evitar la introducción de nuevas fuentes de error en la comparación de los resultados, la muestra de combustible Diesel también fue ensayada en las mismas condiciones.
De esta forma, los resultados obtenidos, a pesar de ser válidos para una evaluación comparativa, no deben ser tomados como absolutos.
Para la formulación de la mezcla se utilizó:

- Combustible Diesel Automotor S-500, cumple con las especificaciones de calidad establecidas en la Portaria ANP Nº 310, de 27.12.2001 – DOU 28.12.2001 de PETROBRAS, Brasil.

- Etanol anhidro combustible (AEAC), cumple con las especificaciones de calidad establecidas en la Portaria ANP Nº 2, de 16.1.2002 – DOU 17.1.2002 de PETROBRAS, Brasil.
- Aditivo “DIOLEFECT”, mejorador de la estabilidad y la lubricidad de la mezcla, compuesto por esteres de ácidos grasos.

Se tomaron como referencia los datos relativos al desempeño del motor, consumiendo combustible diesel, en las siguientes condiciones:

a) Sin alterar las regulaciones del sistema de inyección, para simular las condiciones normales de operación con la mezcla estudiada.
b) Con débito reducido para simular carga equivalente a las cargas registradas cuando el motor opera con la mezcla diesel – 8 % etanol anhidro – 0.5 % do aditivo DIOLEFECT.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Con el objetivo de evaluar la calidad de la mezcla: 91.5 % diesel – 8 % etanol anhidro - 0.5 % de aditivo DIOLEFECT, como combustible para motores Diesel, se realizaron estudios dinamométricos preliminares en el banco de motores de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la Universidad Federal de Rio de Janeiro, con el correspondiente levantamiento de las curvas características de desempeño del motor y consumo específico de combustible. Las corridas fueron realizadas en el motor Diesel descrito anteriormente.
Las tablas 1 y 2, muestran los resultados del comportamiento del motor consumiendo las siguientes calidades de combustible:

- Combustible Diesel Automotor S-500
- Mezcla (diesel - 8% etanol anhidro - 0.5% aditivo DIOLEFECT)

Estos resultados permitieron comprobar que la temperatura en la línea de retorno del combustible al tanque no supera los 47 ºC, demostrándose que no existe posibilidad de vaporización del etanol.
En la figura 2 se representan las curvas características de desempeño del motor (torque y potencia).

Figura 2. Curvas Características del Motor CUMMINS MOD BTAA 5.9. Torque y Potencia

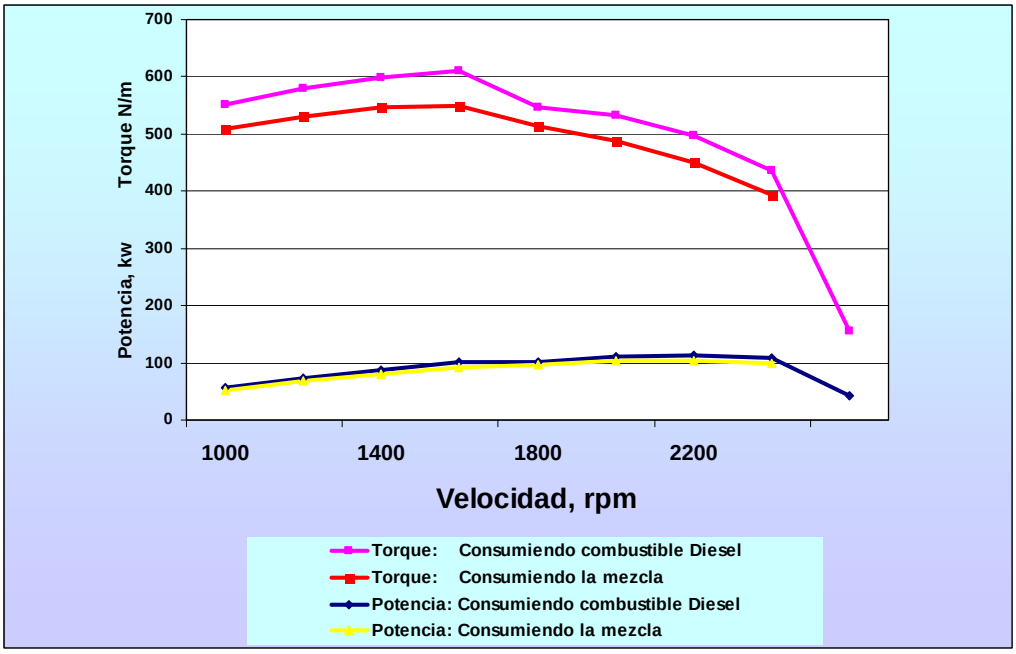


Tabla 1. Desempeño del Motor consumiendo Combustible Diesel

Velocidad rpm	Torque N/m	Potencia kw	Temperatura del retorno Combustible al tanque ºC	Temperatura del aire que entra al Motor ºC	Temperatura de salida de los gases de emisión ºC
1000	550,7	57,5	27	74	391
1200	580,8	74,1	29	88	430
1400	598,7	87,7	31	106	430
1600	610,5	101,4	31	122	418
1800	547,9	102,4	34	131	405
2000	532,6	111,8	39	137	395
2200	496,7	114,2	40	150	418
2400	436,5	109	44	156	431
2600	154,5	42,7	47	111	340

Tabla 2. Desempeño del Motor consumiendo la Mezcla

Velocidad rpm	Torque N/m	Potencia kw	Temperatura del retorno Combustible al tanque ºC	Temperatura del aire que entra al Motor ºC	Temperatura de salida de los gases de emisión ºC
1000	510,2	52,7	32	68	186
1200	529,3	67,2	33	82	285
1400	546,5	80,4	34	97	309
1600	548,5	91,1	35	113	325
1800	513,6	95,5	38	124	329
2000	488,5	103,2	40	136	335
2200	450,9	104,1	42	146	342
2400	393,5	98,1	44	152	355

Adicionalmente, se calculó la pérdida de potencia del motor al consumir la mezcla, tomando como referencia los valores del motor consumiendo el combustible Diesel convencional. Estos resultados se relacionan en la tabla 3.

Tabla 3. Pérdida de potencia del motor al consumir la mezcla

Velocidad rpm	Pérdida de Potencia %
1000	8,3
1200	9,3
1400	8,3
1600	10,1
1800	6,7
2000	7,7
2200	8,8
2400	10,0
Media	**8,6**

La pérdida media de potencia del motor fue de 8,6 %, prácticamente proporcional a la concentración de etanol en la mezcla. Teniendo en cuenta las experiencias de otras instituciones, como el IPT, para motores con bomba en línea, la potencia es reducida conforme el contenido energético volumétrico de la mezcla.

Consumo

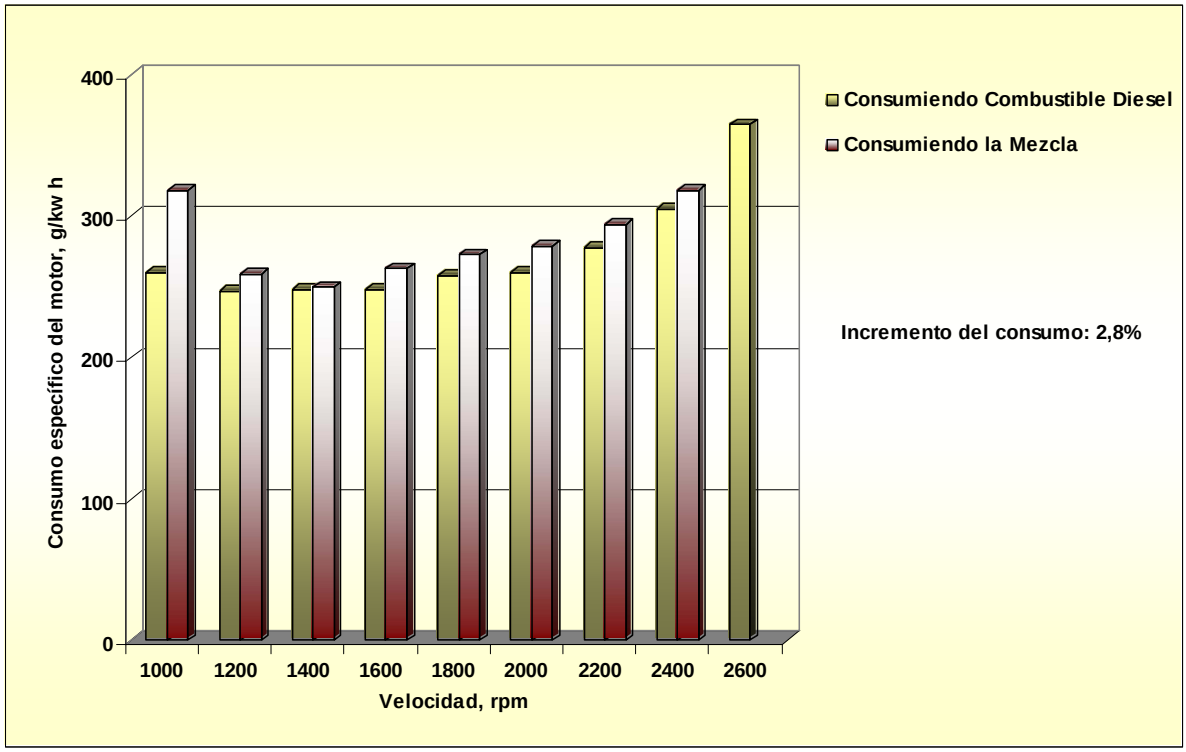
Según se aprecia en los resultados de la tabla 4, el consumo específico de combustible aumento en un 2,8 % (aproximadamente 0,35 % por cada 1 % de etanol adicionado). En la literatura se considera que el consumo de combustible aumenta proporcionalmente con la reducción del valor calórico.

Tabla 4. Consumo específico de combustible

Velocidad Rpm	Consumo Específico Combustible Diesel g/kw h	Consumo Específico de la mezcla combustible g/kw h
1000	260	318
1200	247	259
1400	248	250
1600	248	263
1800	258	273
2000	260	279
2200	278	294
2400	305	318
2600	365	
Media	**274**	**282**
Incremento de Consumo, %	**2,8**	

En la figura 3 se representa el comportamiento del consumo específico de combustible en cada uno de los puntos estudiados.

Figura 3. Consumo específico de combustible



Los resultados obtenidos en estas pruebas permitieron comprobar que, para utilizar la mezcla estudiada en um motor ciclo Diesel, no es necesario realizar ninguna alteración tecnológica al motor, ni siquiera una regulación especial. Solo es necesario incluir en la formulación de la mezcla un componente a base de compuestos nitroparafinicos que aumente el número de Cetano, garantizando una combustión más eficiente.

Estudio preliminar de lubricidad

Se estudió la lubricidad de las siguientes muestras de combustible, identificadas conforme a la tabla 5.

Tabla 5. Identificación de las muestras

Identificación	Especificación
1	• Combustible Diesel S-500
2	• Mezcla de Combustible Diesel S-500 con 8,0 %v/v de etanol anhidro
3	• Mezcla de Combustible Diesel S-500 con 8,0 %v/v de etanol anhidro y 0,5 %v/v de aditivo DIOLEFECT
4	• Mezcla de Combustible Diesel S-500 con 8,0 %v/v de etanol anhidro y 1,0 %v/v de aditivo DIOLEFECT

Un resumen de los resultados de los ensayos de lubricidad se presenta en la tabla 6.

Tabla 6. Resumen de los ensayos de lubricidad

Identificación de las muestras	**Ensayo**	**Volumen del recipiente [ml]**	**Tasa de renovación del combustible [ml/min]**	**Desgaste ASTM 6079 WSD* [mm]**	**Desgaste ISO 12156 WS1,4* [μm]**
1	1	15	1,2	0,34	347
2	2	15	1,4	0,42	410
3	3	15	1,4	0,29	295
4	4	15	2,0	0,25	255

* valores determinados según las normas ASTM e ISO.

Según los resultados obtenidos en los ensayos relacionados:

- La huella del desgate provocado por la muestra 2 (Mezcla de Combustible Diesel S-500 con 8,0 %v/v de etanol anhidro), es superior al desgaste provocado por la muestra 1 (Combustible Diesel S-500). Este resultado, permite clasificar la mezcla no aditivada como no adecuada para su utilización en motores diesel; el límite superior establecido por la norma ISO 12156 (WS1,4) es 400 μm.
- En los ensayos 3 y 4, los desgastes obtenidos en las evaluaciones fueron nominalmente inferiores al valor observado con el uso del Combustible Diesel, ensayado en las mismas condiciones. Con el uso del aditivo se observó una significativa reducción en las medidas de los diámetros de las elipses de desgaste.
- La mayor concentración de aditivo DIOLEFECT en la muestra 4, relativo a la muestra 3, redujo el valor nominal de desgaste. Sin embargo, durante el ensayo de la muestra 4 se observó una pequeña reducción en el espesor de la película lubricante.

CONCLUSIONES

1. La temperatura en la línea de retorno del combustible al tanque no supera los 47 ºC, demostrándose que no existe posibilidad de vaporización del etanol.
2. La pérdida media de potencia del motor fue de 8,6 %, prácticamente proporcional a la concentración de etanol en la mezcla.
3. El consumo específico de combustible aumentó en un 2,8 % (cerca de 0,35 % para cada 1 % de etanol adicionado).
4. Es necesario incluir en la formulación de la mezcla un componente a base de compuestos nitroparafinicos para garantizar una combustión más eficiente.
5. La mezcla de diesel con 8 % de etanol anhidro, sin aditivar, no tiene una lubricidad adecuada para su utilización en motores Diesel con bomba de inyección rotativa.
6. Los valores de desgaste obtenidos en las mezclas aditivadas con DIOLEFECT fueron nominalmente inferiores al valor observado con el uso de Combustible Diesel S-500, ensayado en las mismas condiciones.
7. El aditivo DIOLEFECT mejora la lubricidad de la mezcla formulada con 8 % de etanol anhidro.
8. La mejor concentración de aditivo DIOLEFECT a ser incluida en la formulación de la mezcla es 0,5 % v/v.

RECOMENDACIONES

- Realizar estudios acelerados de durabilidad en banco dinamométrico, con el objetivo de obtener una respuesta rápida que permita verificar la viabilidad de uso, de esta mezcla aditivada, en motores equipados con bomba de inyección rotativa.

BIBLIOGRAFÍA

Artículos de:

- www.sciencedirect.com
  - Bioresource Technology " Ethanol – Diesel fuel blends". Julio 2004.
  - Renewable Energy "Physico-chemical properties of ethanol-diesel blend fuel and its effect on performance and emissions of diesel engines". Octubre 2004.
  - Atmospheric Enviroment "The effect of ethanol blend diesel fuels on emissions from a diesel engine". Septiembre 2003.
  - Atmospheric Enviroment "Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro, Brazil". Diciembre 2002.
  - Biomass and Bioenergy "Performace of a stationary diesel engine". Enero 1999.
  - Fuel "Interest of combining an additive with diesel-ethanol blends for use in diesel engines". Febrero 2001.
  - Water Research "Cosolvency effect in subsurface systems contaminated whit petroleum hydrocarbons and ethanol". Marzo 2004.
- www.oxiteno.com.br. Boletim Técnico.
- www.elsevier.com
  - "Alcohols / Ethers oxygenates in Diesel Fuels"
  - "Oxygenated Diesel: Emissions and Performace characteristics of Ethanol-Diesel blends in CI engines". Enero 2001.

Informes y Patentes:

- Relatório Descritivo da patente de invenção: Aditivos promotores da mistura Etanol – Diesel.
- Aditivos para petróleo de Química Fina.
- Informe Técnico "Misturas álcool – diesel", confeccionado pelo Instituto de Tecnologia de Paraná (TECPAR).
- Considerações sobre o uso das misturas álcool/diesel. Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo. Divisão de Mecânica e eletricidade. Grupo de Motores. Febrero 2000.
- Programa de Biocombustíveis do Estado de Mato Grosso. Probiomat.
- Patentes:
  - US 6,183,524
  - US 6,017,369
  - US 6,074,445
  - US 6,306,184
- Patentes brasileiras
  - PI 9903413-1
  - PI 9903414-0

ANÁLISIS CINÉTICO QUÍMICO DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN QUE JUSTIFICA EL PODER ANTIDETONANTE DEL ETANOL EN MOTORES DE COMBUSTIÓN ALTERNATIVOS

KINETIC AND CHEMICAL ANALYSIS OF COMBUSTION PROCESS THAT JUSTIFIES THE OXIGENATING POWER OF ETHANOL IN ALTERNATIVE COMBUSTION ENGINES

Dr. Felipe Soto Pau*, Dr. José Antônio da Silva[**], Dr. Antônio Moreira dos Santos[***]

* Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría (ISPJAE). Facultad de Ingeniería Mecánica. Departamento de Ingeniería del Transporte. Calle 114, No 1190 entre 119 y 127, CUJAE, Marianao. Ciudad de la Habana. Cuba. Código Postal: 19390. Telf. (55)(7) 266 3669. e-Mail: fpau@mecanica.cujae.edu.cu, sotopau@hotmail.com

[**] Universidade Federal de São João del Rey. Pça Frei Orlando, 170, son João del Rey, Minas Gerais. Brasil. Tel: (55)(32) 3379 2617 – 2619. e-Mail: jant@ufsj.edu.br

[***] Escola de Engenharia de São Carlos - USP. Av. Trabalhador Sãocarlense N 400, son Carlos, son Paulo. Brasil. Tel: (55)(16) 273 9414, FAX: (55)(16) 273 9402. e-Mail: asantos@sc.usp.br

RESUMEN

Está más que demostrado que el etanol es un magnífico aditivo antidetonante de la gasolina, los cálculos del Índice de Octano lo han demostrado así como los resultados del desempeño del motor. Sin embargo, cabe la siguiente pregunta: ¿por qué el etanol posee un poder antidetonante superior a la gasolina?, para responder esta interrogante fue desarrollado este trabajo, el cual consiste en un estudio cinético químico del proceso de combustión aplicando la metodología de *Arrhenius*. Esta metodología pudo ser aplicada a partir de los ensayos dinamométricos de un motor de combustión alternativo. Estos ensayos ofrecieron datos que permitieron calcular la temperatura de los gases quemados en el interior de la cámara durante el proceso de combustión y la fracción de masa quemada. Los combustibles ensayados fueron, gasolina, etanol y mezclas de etanol en la gasolina de un 37% y 50 %. El objetivo es encontrar un valor que estime la energía de activación de cada combustible, ya que cuanto menor fuese la energía de activación, mayor será la velocidad de reacción y por tanto mayor poder antidetonante. Resultado obtenido: el etanol posee mayor poder antidetonante que la gasolina ya que su energía de activación es menor.

SUMMARY

It is more than demonstrated than the ethanol is a magnificent anti-detonation additive of the gasoline, the calculations of the Fuel grade has demonstrated as well as the results to it of the performance of the engine. Nevertheless, the following question fits: why the ethanol has an anti-detonation power superior to the gasoline, in order to respond this question we developed this work, which consists of a chemical kinetic study of the combustion process applying the methodology of *Arrhenius*. This methodology could be applied from the dynamometric tests of an alternative engine of combustion. These tests offered data that allowed to calculate the temperature of gases burned inside the camera during the process of combustion and the fraction of burned mass. The tried fuels were, gasoline, ethanol and mixtures of ethanol in the gasoline of a 37% and 50 %. The objective is to find a value that considers the energy of activation of each fuel, since

whichever minor was the activation energy, greater will be the speed of greater reaction and therefore to be able anti-detonation. Obtained result: the ethanol has greater to be able anti-detonation than the gasoline since its energy of activation is smaller.

ANÁLISIS CINÉTICO QUÍMICO

La secuencia verdadera de las etapas elementales en las reacciones de combustión en motores, está lejos de estudiarse con plenitud, sin embargo, para la mayor parte de estas reacciones química, es típica la fuerte dependencia de sus velocidades con la temperatura.
El efecto cuantitativo de la temperatura con la velocidad de reacción fue identificado por *Svante Arrhenius* al final del siglo XIX:

$$\left[\frac{dm}{dt}\right] = Ae^{\frac{-Ea}{RT}}, \tag{1}$$

donde *m* es la masa, *t* tiempo, *A* una constante (factor pre-exponencial), E_a es la energía de activación , *R* la constante universal y *T* la temperatura.
Considerándose la cinética de *Arrhenius* propuesta por CRNKOVIC (2003):

$$\left[\frac{dm}{dt}\right]_{\max} = Ae^{\frac{-Ea}{RT}} m. \tag{2}$$

Aplicándose el operador logaritmo natural en ambos lados:

$$\ln\left[\frac{dm}{dt \cdot m}\right] = \ln A - \frac{E_a}{RT}. \tag{3}$$

Cuando $\ln\left[\frac{dm}{dt \cdot m}\right]$ *versus* 1/*T* es ploteado en in gráfico (ejes *y* y *x*, respectivamente), el coeficiente angular de la recta es $-E_a/R$ (energía de activación/*R*) y el factor pre-exponencial (*A*) es obtenido por la extrapolación de la recta en el eje *y*.

ENSAYOS EXPERIMENTALES

Fueron realizados ensayos experimentales del motor en el banco dinamométrico, donde se midieron todos los datos comúnmente medidos para estos ensayos, entre ellos, la masa total aire-combustible que ingresa al cilindro por cada ciclo (M_{total}). Para obtener los valores de la temperatura de los gases quemados en el interior del cilindro, se utilizó el modelo físico matemático de diagnóstico de la combustión desarrollado por SOTO (2002), también con este modelo se obtuvo la masa de estos gases quemados M_b (masa de los gases que progresivamente va quemándose en el proceso de combustión), ambos parámetros en función del tiempo. Los combustibles ensayados fueron, gasolina, etanol y mezclas de etanol en la gasolina de un 37% y 50 %.

Considerando por unidad de tiempo, los grados de giro del cigüeñal (ϕ); la Figura 1 muestra a modo de ejemplo, la fracción de masa quemada M_b/M_{total}, para el motor trabajando con mezcla de etanol de 50 % en la gasolina.

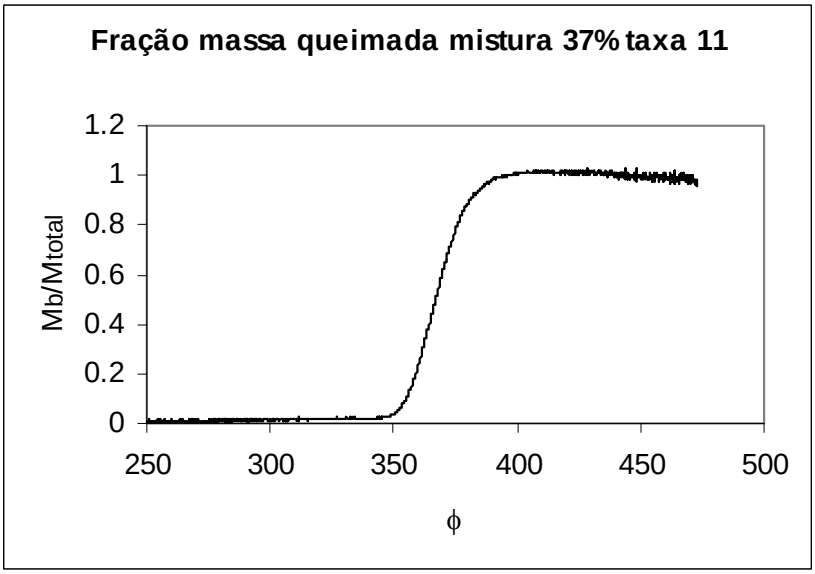


Figura 1. Fracción de masa quemada M_b/M_{total} en función de grados de giro, para 3500 rpm a 100% de abertura de la mariposa.

La Figura 2, también a modo de ejemplo, muestra los valores de temperaturas de los gases quemados en función de ϕ.

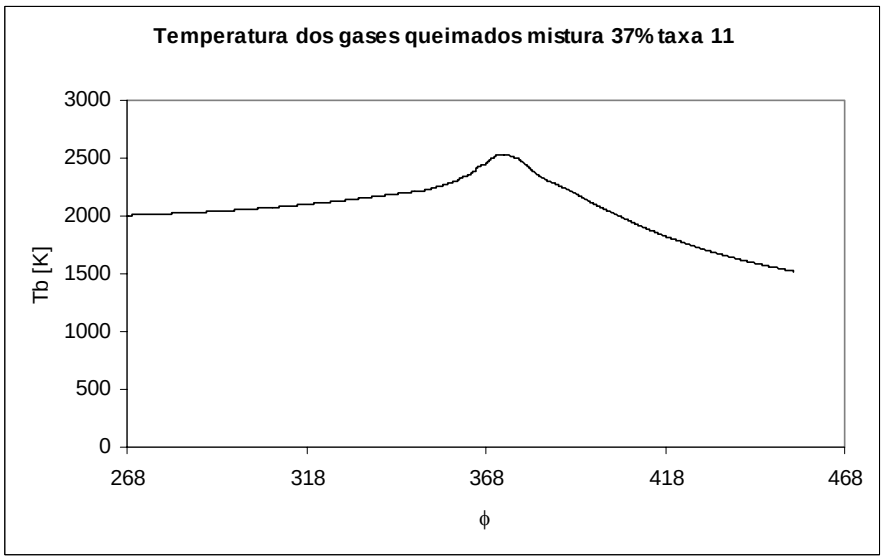


Figura 2. Temperatura de gases quemados con o uso de 37% de etanol en la gasolina, para 3500 rpm a 100% de abertura de la mariposa.

APLICACIÓN DEL MÉTODO PROPUESTO

Considerando el primer término de la ecuación (3) $\ln\left[\frac{dm}{dt \cdot m}\right] = \ln\left[\frac{M_b}{\phi \cdot M_{total}}\right]$, ya que la velocidad de los procesos de combustión puede ser evaluada a partir de la velocidad con que surgen las sustancias finales, los cuales son los productos de la combustión, se puede escribir:

$$\ln\left[\frac{M_b}{\phi \cdot M_{total}}\right] = \ln A - \frac{E_a}{R}\frac{1}{T_b} \tag{4}$$

De esta forma, aplicando *Arrhenius*, se podría hacer un gráfico $\ln\left[\frac{M_b}{\phi \cdot M_{total}}\right]$ *versus* $\frac{1}{T_b}$, para cada uno de los ensayos realizados en este trabajo como muestran las Figuras 3, 4 y 5.

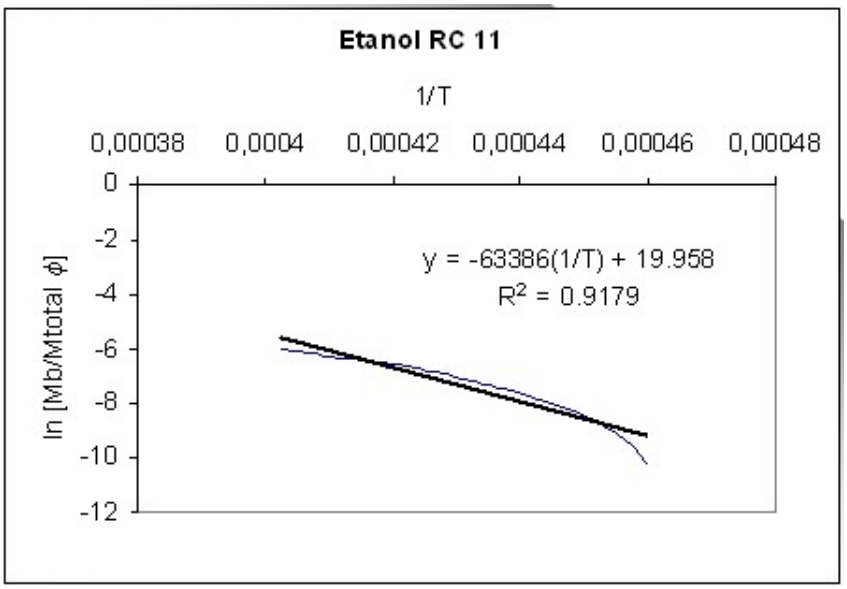


Figura 3.

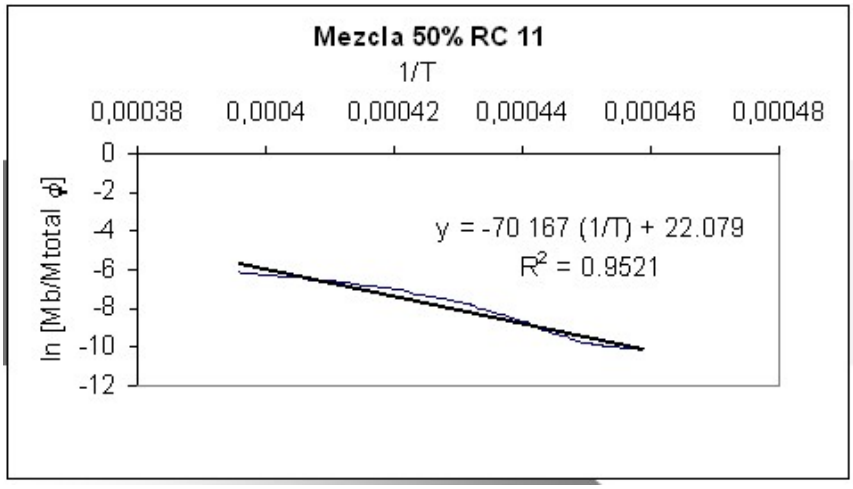


Figura 4.

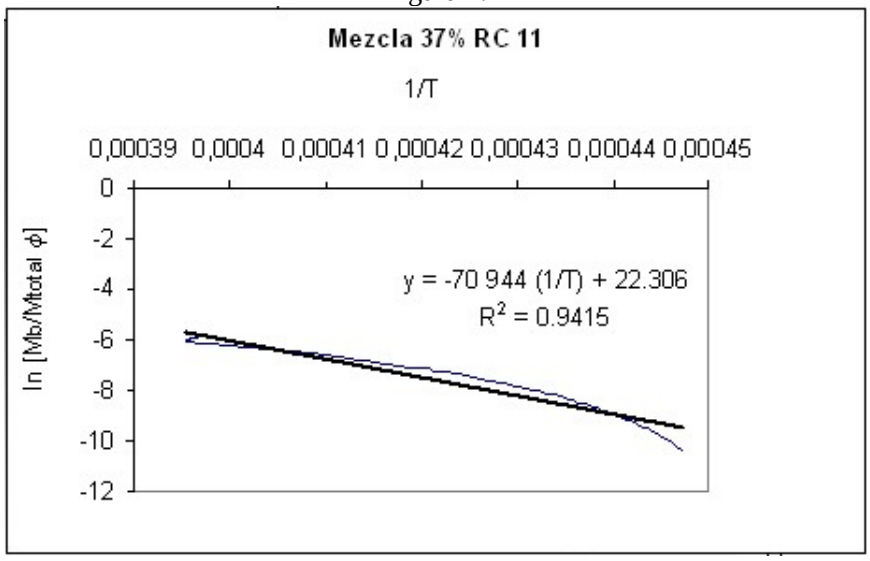


Figura 5

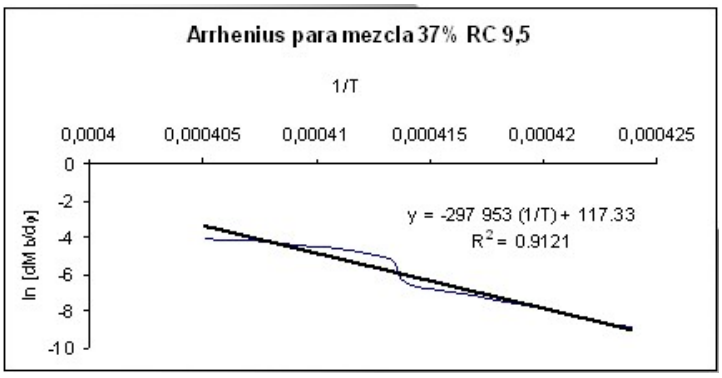
Como se puede apreciar en las ecuaciones de las rectas de ajuste para cada gráfico, la inclinación de dichas rectas, resultaron:

- 63 386 para el etanol
- 70 167 para la mezcla 50%
- 70 944 para la mezcla 37%.

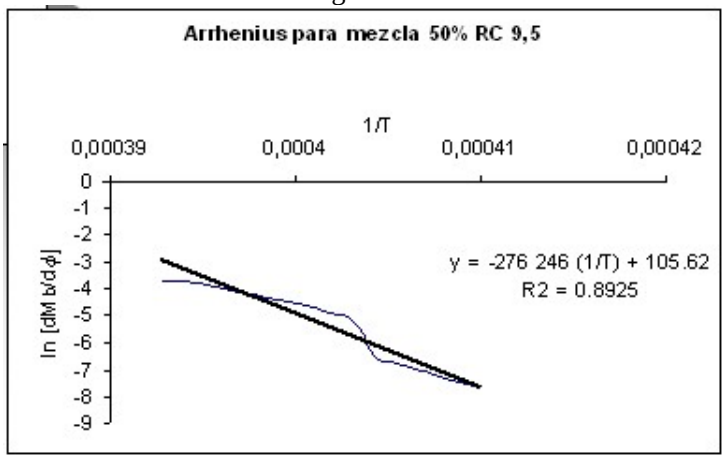
Otra forma de obtener un indicador de E_a, es obtener los valores de la derivada con respecto a ϕ de masa quemada para cada valor de ϕ, esta derivada fue obtenida por el método de diferencias finitas. De esta forma *Arrhenius* queda como:

$$\ln\left[\frac{dM_b}{d\phi}\right] = \ln A - \frac{E_a}{R}\frac{1}{T_b}. \tag{5}$$

Las Figuras 6 y7, muestran estos nuevos resultados:



Figuras 6.



Figuras 7.

Como se puede apreciar en las ecuaciones de las rectas de ajuste para cada gráfico, la inclinación de dichas rectas resultaron:

- 297 953 para la mezcla 37%
- 276 246 para la mezcla 50%

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIÓN

A partir de los valores de los coeficientes angulares (inclinación de las rectas) obtenidos, se puede afirmar que la reacción de combustión del etanol tiene menor energía de activación que la reacción de combustión de una mezcla de gasolina-etanol.
A su vez, en mezclas de etanol y gasolina, tiene menos energía de activación la reacción de combustión de la mezcla que tenga menos gasolina que es el caso de la mezcla 50% comparada con la de 37%.
Cuanto menor fuese la energía de activación mayor será la velocidad de reacción, ya que según GARDINER (2000), el factor $e^{\frac{-Ea}{R}}$ es la fracción molecular con energía de movimiento que supera el valor de la energía de activación, necesaria para vencer el **obstáculo** energético de una reacción (rotura de las ligaduras moleculares existente para formar otros nuevos).

Ese **obstáculo** energético es mayor para la gasolina.
Por lo tanto, como las reacciones de oxidación en el proceso de combustión en motores, deben desarrollarse a velocidades suficientemente elevadas, el etanol es quemado más rápidamente que la gasolina, favoreciendo el proceso de combustión, y es por eso que el etanol es un magnífico aditivo antidetonante, es decir: es por eso que el etanol posee un poder antidetonante superior que la gasolina (mayor índice de octano).

REFERENCIAS

CRNKOVIC, P. M. (2003). *Análise termogravimétricode fatores determinantes da eficiência de sorção de SO_2 por calcários para aplicação na combustão de carvão em leito fluidizado* . SP. São Carlos. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo.

GARDINE, W. C. (2000) *Gas–Phase Combustion Chemistry.* Springer-Verlag New York.

SOTO, P, F. (2002). *Análisis experimental de los fenómenos de la combustión y de las emisiones de gases en MCI utilizando mezclas de etanol y gasolina*. Teses de Doctorado. ISPJAE. La Habana Cuba.

OBTENCIÓN DE ETANOL A PARTIR DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

ETHANOL PRODUCTION FROM LIGNOCELULÓSIC BIOMASS

Mabel Viñals Verde, Antonio Bell, Yaremis Ulloa, Edilberto Manganelly

ICIDCA. Vía Blanca 804 y Carretera Central. mabel.vinals@icidca.edu.cu

RESUMEN

En este trabajo se muestra el estado del arte de la literatura en cuanto a la obtención de etanol a partir de hidrolizados lignocelulósicos, una alternativa muy estudiada en la actualidad en el mundo con vistas a disminuir el costo del etanol combustible. Se reportan los materiales lignocelulósicos que están en estudio siendo el bagazo de caña de azúcar y los derivados del maíz los más utilizados. Se presentan los métodos de pre-tratamiento, purificación del hidrolizado y fraccionamiento de la celulosa. También, se analiza la obtención de microorganismos genéticamente modificados, tecnologías patentadas y producción de etanol a partir de biomasa a nivel de planta piloto e industrial. El método de pre-tratamiento por explosión por vapor y de purificación por "overliming" son los más estudiados con resultados satisfactorios. Entre los métodos fraccionamiento de la celulosa, la sacarificación y fermentación simultánea (SSF) se reporta como el proceso más novedoso y eficiente para la obtención de etanol a partir de biomasa. La hidrólisis ácida de los materiales lignocelulósicos se usa, actualmente, en aplicaciones en planta piloto y nivel industrial.

Palabras clave: etanol, materiales lignocelulósicos, hidrólisis.

SUMMARY

In this work is shown the state of the art of the literature for the obtaining of ethanol from lignocellulosic hydrolysates, an alternative studied at the present time in the world with focused to diminishing the cost of the combustible ethanol. It is reported the lignocellulosic materials in study being the sugar cane bagasse and the corn derived, the most used. The pre-treatment, purification of the hydrolysate and degradation of the cellulose methods are presented. By the other hand, the obtaining of some genetically modified microorganisms, patented technologies and pilot plant and industrial production of ethanol from biomass are discussed. The pre-treatment for steam explosion of lignocelulosic biomass and detoxification of hydrolysate for overliming methods have been studied with satisfactory results. Among the methods cellulose degradation, the simultaneous saccharification and fermentation (SSF) is reported as the most novel and efficient process for the obtaining of ethanol from biomass. The acid hydrolysis of the lignocelulosic material is using, actually, in pilot plant and industrial applications.

Key words: ethanol, lignocellulosic materials, hydrolysis.

INTRODUCCIÓN

La mayoría de los países latinoamericanos, entre ellos los productores de azúcar, están en la búsqueda de una estrategia para la reconversión de sus tecnologías productivas y dar respuesta con ello a la apertura de nuevos mercados y a la integración regional. Con la disminución de las reservas del combustible fósil y el aumento de los precios de este, la búsqueda de una materia prima alternativa para reemplazar el petróleo se ha intensificado de un extremo a otro del mundo. El etanol combustible es una alternativa para la sustitución parcial o total de la gasolina en el transporte automotor (Singh y otros, 1984).

El aumento de la producción de alcohol en el mundo está aparejado con el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan obtener etanol a partir de residuos agrícolas, maderables, de desechos sólidos y de todos los materiales que contengan celulosa y hemicelulosas permitiendo entonces revalorizar los desechos de varias industrias convirtiéndolas en materia prima para la obtención de alcohol (Oliva y otros, 2004; Catá y otros, 2004).

17 millones de toneladas de etanol anuales son producidos teniendo como base materiales agroindustriales como el maíz, azúcar de caña, azúcar de remolacha y trigo (Reith y otros, 2001). La producción de etanol de maíz es una tecnología madura que su costo de producción no puede ser reducido. Una reducción sustancial de costo de producción debe lograse mediante el uso de materiales lignocelulósicos para producir etanol debido a ser abundantes y relativamente baratos. Aunque los procesos son costosos en la actualizad, los avances en la biotecnología deben conllevar a una disminución sustancial del costo de conversión de estos materiales a etanol. La posibilidad de producir etanol de biomasa de bajo costo debe ser la clave para que el etanol sea competitivo al compararlo con la gasolina (DiPardo, 2003).

El uso de biomasa celulósica en la producción de etanol ha sido beneficioso ambientalmente. La aplicación a gran escala de bio-etanol como un combustible de transportación puede contribuir sustancialmente a la reducción de la emisión de CO_2 y otras emisiones (SO_2 y NO_2) desde receptores de transporte. El etanol celulósico puede reducir el efecto invernadero (DiPardo, 2003, Reith y otros, 2001).

El objetivo de este trabajo es el análisis de las tecnologías que se utilizan en el mundo, en la actualidad, para la obtención de etanol a partir de materiales lignocelulósicos.

DESARROLLO

Materias primas utilizadas para obtener etanol

El interés por el uso de materiales lignocelulósicos como materia prima en procesos de transformación por microorganismos es importante desde hace ya varias décadas. Entre las razones fundamentales se tienen que:

La materia lignocelulósica es el producto agroindustrial de mayor abundancia,

Es una fuente de materia prima renovable, por constituir una parte estructural en el reino vegetal (Oliva y otros, 2004).

Los materiales lignocelulósicos son menos costosos que los materiales convencionalmente utilizados para producir etanol (Gong y otros, 1999).

Sus tres mayores constituyentes (celulosa, hemicelulosas y lignina) encuentran aplicaciones prácticas apreciables. Celulosa y hemicelulosas para obtener etanol y/o biomasa y lignina como fuente de combustible, adhesivos o inmunoadyuvantes (Oliva y otros, 2004).

Las fracciones más importantes para la obtención de etanol y otros productos químicos a partir de la biomasa lignocelulósica son las hemicelulosas (15 al 30% del peso seco del material) y la celulosa (35 al 50% del peso seco del material). (California Report, 1999).

La biomasa lignocelulósica es menos costosa que los materiales convencionalmente utilizados para producir etanol (Gong y otros, 1999). Entre los materiales lignocelulósicos más utilizados o estudiados para la obtención de etanol se encuentran los residuales agrícolas y forestales. Entre los residuos agrícolas, se

encuentran los de la industria azucarera, siendo el bagazo de caña de azúcar, el material más utilizado y estudiado debido a ser un residuo abundante, renovable y de bajo costo y la paja de caña de azúcar está en fase de estudios previos para determinar su factibilidad (Ferreti y otros, 2005).
En la industria del maíz molido se reportan estudios con la fibra de maíz que representa una fuente renovable que está disponible en cantidades significativas y debe servir potencialmente como una materia prima para la producción de alcohol grado combustible (Bura y otros, 2002). Otros residuos de esta industria, menos estudiados son las hojas, tallos y mazorcas.
Tradicionalmente la paja y cáscara de arroz se quema unido con otros residuos agroindustriales. Estos residuos a largo plazo deben convertirse en fuente de biomasa que debe soportar el crecimiento sustancial de la industria del etanol en Estados Unidos unido a los residuos de la industria del maíz (DiPardo, 2003).
El material residuo de la cosecha de mandioca puede ser usado en la producción de etanol, obteniéndose rendimientos aceptables (Santiago, 2005).
Otros residuos agrícolas estudiados son la paja de trigo (Palmarola-Adrados y otros, 2004), tallos de girasol (Sharma y otros, 2002), tallos de tabaco (Martín y otros, 2002), cáscara de maní (Martín y otros, 2005) y residuo de la industria de la naranja (Martín y otros, 2005a), entre otros.
Entre los desechos forestales que se pueden utilizar se encuentran la madera subutilizada, residuos leñosos, maderas corrompidas, exceso de árboles nuevos y pequeños árboles. También se pueden explotar los árboles de rápido crecimiento, los arbustos y algunas hierbas (DiPardo, 2003).

Procesamiento de los materiales lignocelulósicos

La fermentación tradicional convierte la glucosa en etanol pero en el caso de los materiales lignocelulósicos, la celulosa debe ser primero convertida a azúcares simples por hidrólisis y entonces fermentada para producir etanol (DiPardo, 2003). Debido a esto la materia prima lignocelulósica debe ser procesada siguiendo por las etapas que muestran a continuación:
Preparación del material lignocelulósico
Pre-tratamiento (fraccionamiento de las hemicelulosas y parte de la lignina)
Purificación del hidrolizado (si es necesario)
Hidrólisis principal (fraccionamiento de la celulosa)
Purificación del hidrolizado (si es necesario)
Fermentación
Recuperación del etanol

Preparación del material lignocelulósico

Los materiales lignocelulósicos, después de colectados, deben ser procesados adecuadamente mediante la reducción del tamaño por procesos de cortado y/o molido y posteriormente lavado, si fuera necesario. De esta forma los materiales están listos para su procesamiento (California Report, 1999).

Pre-tratamientos del material lignocelulósico

Para la utilización de los carbohidratos que constituyen la biomasa es necesario el rompimiento de la estructura lignocelulósica a través de un pre-tratamiento con el fin de separar la fracción hemicelulósica, rica en xilosa y parte de la lignina.
El pre-tratamiento de los materiales lignocelulósicos es una etapa muy importante para mejorar la eficiencia del proceso de fraccionamiento de la celulosa debido a ser estos materiales poco susceptibles a ataques enzimáticos y microbianos por su composición y estructura físico química; la estrecha relación estructural

que existe entre la celulosa, hemicelulosas y lignina que forma estructura no accesible a las enzimas y a otros agentes químicos y a la cristalinidad de la celulosa (Oliva y otros, 2004).
Por lo que el objetivo del pre-tratamiento es aumentar la susceptibilidad del material para obtener un sustrato lignocelulósico reactivo que sea altamente accesible al ataque químico, microbiológico o enzimático. Para esto se pueden utilizar métodos físicos, químicos, físico-químico y biológicos (Oliva y otros, 2004).
Entre los procesos de pre-tratamiento más estudiados está el tratamiento con explosión a vapor con aplicaciones en varios productos lignocelulósicos. Este proceso se ha estudiado también catalizado con SO_2 (Bura y otros, 2002). En la literatura se reporta que este método es muy efectivo debido a que aumenta la deslignificación del material y este se hace más susceptible a la hidrólisis posterior. Las condiciones de temperatura y tiempo que han dado mejores resultados son 190ºC entre 5 (Bura y otros, 2002) y 10 minutos (Palmarola-Adrados y otros, 2004) para procesos catalizados con SO_2 y 205ºC en 10 min (Martín y otros, 2002; 2002a) en procesos sin catalizar. Los hidrolizados obtenidos en su composición presentan además de los azúcares xilosa, glucosa y otros, ácidos alifáticos, aldehidos furánicos y compuestos fenólicos que pueden afectar el proceso fermentativo posterior por lo que deben ser sometidos a una purificación si fueran a ser mezclados con el producto de la hidrólisis principal (Cantarella y otros, 2004).
El proceso de oxidación húmeda ha sido estudiado obteniéndose como principales resultados aumentos en la convertibilidad enzimática de la celulosa de hasta 5 veces (Martín y otros, 2005a). Al ser comparado con la el método de explosión a vapor se detectó que los hidrolizados obtenidos por oxidación húmeda contienen más ácidos alifáticos y menos aldehídos furánicos. Los compuestos fenólicos formados fueron diferentes para cada tratamiento obteniéndose una alta concentración en la oxidación húmeda. Observandose que los que usaron oxidación húmeda tuvieron una mejor fermentabilidad usando fermentación separada o sacarificación y fermentación simultáneas (SSF) que el hidrolizado obtenido con explosión a vapor (Martín y otros, 2005c). Este proceso también se ha estudiado en medio alcalino con buenos resultados (Klinke y otros, 2001).
La materia prima lignocelulósica puede ser sometida a una hidrólisis ácida utilizando ácido sulfúrico obteniéndose una solución rica en xilosa y un residuo sólido conteniendo celulosa y lignina. Este hidrolizado puede ser utilizado para obtener xilosa pura o un derivado de la xilosa (Parajó y otros, 1998) o puede ser fermentado a etanol usando microorganismos que fermentan azúcares de 4 ó 5 átomos de carbono a etanol (California Report, 1999). Este hidrolizado también contiene algunos compuestos tóxicos al metabolismo microbial por lo que debe ser purificado para su aplicación posterior (Parajó y otros, 1998).
Los extractivos son solubles en alcoholes simples y en agua caliente presurizada. Esta se realiza con tratamiento con agua para saturar la fibra del material a través de penetración capilar completa, extracción con etanol para remover los materiales ligeramente hidrofóbicos seguido por una extracción con acetato de etilo, si es necesario. Como resultado se obtiene una biomasa refinada adecuada para la conversión a etanol (California Report. 1999).
Un desarrollo reciente e interesante para la hidrólisis de las hemicelulosas y pre-tratamiento de la celulosa es el proceso ácido carbónico. Este proceso emplea agua líquida comprimida caliente saturada con CO_2 como agente para promover la hidrólisis las hemicelulosas y el rompimiento de la estructura lignocelulósica para aumentar o mejorar la subsiguiente hidrólisis de la celulosa. Esta tecnología evita el uso de ácidos minerales y producción de residuos asociados al proceso y recicla algo del CO_2 producido durante la fermentación (Reith y otros, 2001).
Con el objetivo de destruir las estructuras cristalinas de la celulosa para preparar la masa de alimentación se puede utilizar la destrucción con vapor. En este proceso la biomasa es cortada a un tamaño apropiado y alimentado en un cilindro de reacción a altas presiones. El sólido se agita continuamente con vapor a presión. La biomasa que explota y el vapor son recuperados. La presión causa la acetilación y auto-hidrólisis de las hemicelulosas a xilosa y la lignina también se funde. La biomasa que queda se convierte en un producto viscoso de celulosa y polisacáridos que pueden ser digeridos por las enzimas, principalmente a glucosa.
El Doctor Lazlo Paszner desarrolló una investigación para el pre-tratamiento e hidrólisis de la biomasa a etanol. La lignina en la biomasa es extraída sometiéndola a un proceso con acetona acidificada a elevadas temperaturas y presión. La acetona es destilada de la mezcla acetona – lignina, liberando la lignina para la

generación de electricidad o calor. Los residuos hemicelulosas y celulosa son fácilmente hidrolizables para producir azúcares para la fermentación (Paszner, 1993).
La etapa subsiguiente es la etapa de fraccionamiento de la celulosa o hidrólisis principal.

Fraccionamiento de la celulosa

Después del tratamiento, el material se somete a una hidrólisis química o enzimática. Los métodos químicos más empleados para convertir la celulosa a azúcares simples son la hidrólisis ácida concentrada y diluida, ambas usando ácido sulfúrico.

Hidrólisis ácido diluido

Convencionalmente la hidrólisis ácida diluida se realiza en dos etapas por las diferencias que existen entre la degradación de la celulosa y las hemicelulosas. La primera etapa es una pre-tratamiento o pre-hidrólisis que se realiza a bajas temperaturas para maximizar el rendimiento de las hemicelulosas y la segunda etapa a altas temperaturas para optimizar la hidrólisis de la celulosa (DiPardo, 2003, California Report, 1999).
La hidrólisis ácido diluido es una tecnología vieja de conversión de la biomasa a etanol. Esta puede realizarse poniendo en contacto el material celulósico con una solución diluida de ácido sulfúrico, altas temperaturas por un tiempo determinado. Se realiza en reactor agitado o a flujo a contracorriente en un reactor estático con poco tiempo del proceso, alta concentración de sólidos y altas temperaturas (240ºC) (California Report, 1999).
Se han realizado algunas experiencias industriales con procesos ácido diluido. Alemania, Japón y Rusia han operado plantas de percolación con hidrólisis ácido diluido en los pasados años 50. En muchos de estos casos, el diseño de percolación no fue completamente competitivo en el mercado. En la actualidad se está analizando oportunidades comerciales para esta tecnología, lo cual combina mejoras recientes y oportunidades para resolver los problemas ambientales (California Report, 1999)

Hidrólisis ácido concentrado

La hidrólisis ácido concentrado utiliza un pre-tratamiento ácido diluido para separar las hemicelulosas de la celulosa. Según DiPardo (2003) la biomasa se seca antes de al adición del ácido sulfúrico concentrado. El agua es adicionada para diluir el ácido y se calienta para la liberación de los azúcares, produciendo un gel que puede ser separado del residual sólido. Pudiéndose utilizar columnas cromatográficas para separar el ácido de los azúcares. El método de ácido concentrado es usado por Arkenol en su planta de paja de arroz y la planta de Río Linda en sacramento (California Report, 1999).
El Laboratorio de Energía Renovable Nacional (NREL) estima que la recuperación de ácido y el rendimiento de azúcares para el proceso de hidrólisis ácido concentrado debe proveer ahorros de 3,7 cent./ litro de etanol y el ácido diluido 5 cent./ litro de etanol (DiPardo, 2003). Algunos estudios usan para la hidrólisis el 100% del ácido reciclado. Los trabajos más notables fueron realizados por las autoridades del Valle de Tennesse que desarrollaron tecnologías para la conversión de materiales celulósicos a etanol combustible en los años 50, la Universidad del sur de Missisipi y la corporación Arkenol en Nevada (Goldstein y Easter, 1992, Arkenol, 1993). Resinas comerciales son usadas para separar el ácido de los azúcares sin diluir los azúcares. El ácido retenido en el azúcar se neutraliza con hidróxido de calcio produciendo sulfato de calcio hidratado (Arkenol, 1993).

Entre las desventajas de estos procesos de hidrólisis ácida tenemos:
- La hidrólisis ácido diluido tiende a rendir una gran cantidad de subproductos.

- La hidrólisis ácido concentrado forma menos subproductos pero por razones económicas el ácido debe reciclarse. La separación y separación y reconcentración de ácido genera más complejidad al proceso, además el ácido sulfúrico es altamente corrosivo y difícil de manipular.
- Ambos procesos se realizan a altas temperaturas (entre 100-200ºC) lo cual puede degradar los azúcares, reduciendo las fuentes de carbono y logrando disminución en el rendimiento a etanol. Así el proceso con ácido concentrado tiene un menor potencial para la reducción del costo para mejorar el proceso (DiPardo, 2003).

Hidrólisis Enzimática

El mayor potencial para la producción de etanol de biomasa se encuentra en la hidrólisis enzimática de la celulosa. La enzima celulasa reemplaza el ácido sulfúrico en la etapa de hidrólisis y las temperaturas son de 30 a 50ºC, lo cual reduce la degradación de los azúcares.
NREL estima que la reducción del costo es de 4 veces mayor en el proceso enzimático que en la hidrólisis ácido concentrado. Para lograr la reducción del costo es necesario reducir sustancialmente el costo de producción de la enzima celulasa y aumentar el rendimiento en la conversión a etanol de los azúcares (no glucosa) (DiPardo, 2003). Según (Reith y otros, 2001) para que sea viable económicamente es necesario el desarrollo de celulasas activas a altas temperaturas, tolerantes a bajos pH, con alta actividad específica y resistente a la inhibición por glucosa. La reacción enzimática se lleva a cabo en diferentes etapas, cuya velocidad depende del tamaño de partículas de la materia prima, calidad y composición del complejo enzimático, grado de polimerización y cristalinidad originales del sustrato lignocelulósico, las cadenas de la reacción y la inactivación enzimática, entre otras (Oliva y otros, 2004).
Las enzimas celulasas están disponibles en el mercado para una variedad de aplicaciones. Muchas de estas no incluyen hidrólisis extensiva de la celulosa. La producción de etanol, por el contrario, requiere una hidrólisis casi completa. Además muchas aplicaciones comerciales de las enzimas celulasas tienen valores del mercado mayores que el mercado de los combustibles. El costo de la enzima celulasa es muy alto para su uso comercial (11,9 centavos el litro de etanol). Las nuevas tecnologías deben reducir el costo de de la enzima a menos de 2,65 centavos el litro de etanol (Reith y otros, 2001). Por esta razón, un reto de nuestros tiempos es adecuar la industria de la enzima celulasa a la industria del etanol. Se ha estudiado mucho la tecnología de hidrólisis ácida para obtener etanol debido al alto costo de la enzima celulasa. También los avances en la biotecnología deben permitir la fermentación de todos los azúcares (no glucosa) producidos en la hidrólisis del material lignocelulósico usando bacterias geneticamente modificadas. Los cinco azúcares predominantes en el hidrolizado de materiales lignocelulósicos son la glucosa, xilosa, arabinosa, galactosa y manosa (DiPardo, 2003) y como todos los azúcares no pueden ser fermentados por la levadura tradicional es necesario el uso de microorganismos genéticamente modificados (Reith y otros, 2001).

Sacarificación y fermentación simultáneas

El proceso mejorado de la hidrólisis enzimática de la biomasa es la introducción de la sacarificación y fermentación, simultáneas (SSF) que fue patentado por la Oil Company y la Universidad de Arkansas. Este esquema de proceso reduce el número de reactores eliminando el reactor de hidrólisis y más importante, evita el problema de la inhibición asociada con las enzimas por lo que se lleva a cabo eficiente y económicamente. En este esquema las enzimas celulasas y los microbios fermentativos se combinan. Los azúcares son producidos por las enzimas y los organismos fermentativos los convierten a etanol. Recientemente este proceso (SSF) ha sido mejorado incluyendo la co-fermentación de múltiples sustratos azucarados. Esta nueva variante de SSF se conoce como SSCF (simultanea sacarificación y co-fermentación) (California Report, 1999; Philippidis y otros, 1993).

Esta tecnología está muy asociada con el programa de investigación y desarrollo de la NREL en Golden. Colorado. Esta institución tiene una larga historia de desarrollos de tecnologías para la producción de etanol de biomasa lignocelulósica (Philippidis y otros, 1993).

Purificación de hidrolizados hemicelulósicos o celulósicos

Posterior al proceso pre-tratamiento o de hidrólisis de la celulosa, en algunos casos es necesario un proceso de purificación debido a la existencia en el hidrolizado de compuestos tóxicos que pueden afectar la fermentación del hidrolizado a etanol por lo que en la literatura se reportan los estudios siguientes:

- Hidrolizados de bagazo de caña de azúcar obtenidos por explosión a vapor sometidos a purificación enzimática por tratamiento con lacasa phenoloxidasa y purificación química por el proceso "overliming". "Overliming" removió parcialmente los compuestos fenólicos y otros inhibidores de la fermentación como ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural (HMF). Los hidrolizados se fermentaron con *Saccharomices cerevisiae* eficientemente (Martín y otros, 2002a).
- Hidrolizados de madera pre-tratados por explosión a vapor fueron purificados por los métodos "overliming" con hidróxido de calcio, lavado con agua y lavado en dos fases con agua y acetato de etilo. Los mayores rendimientos fueron obtenidos con tratamiento por "overliming" y Hidrólisis ácida y fermentación (Cantarella y otros, 2004).
- Hidrolizados de fibras de maíz con ácido sulfúrico fueron sometidos a un proceso de neutralización por dos variantes: tratamiento con cal y tratamiento con resina aniónica. Los hidrolizados tratados con resinas tenían menos compuestos inhibidores como el furfural, HMF y ácido acético pero removió del hidrolizado más azúcares que el otro tratamiento. Los rendimientos obtenidos fueron similares para ambos tratamientos (O´Brien y otros, 2004).
- Hidrolizados de madera blanda fueron tratados por el proceso "overliming" con cenizas de madera para aumentar la fermentatividad del hidrolizado y se logró reducción de inhibidores furánicos y compuestos fenólicos (Miyafuji y otros, 2003).

Utilización de microorganismos genéticamente modificados

Debido a que la levadura tradicional no fermenta los azúcares de cuatro y cinco a etanol, y es necesario para una producción de etanol más eficiente y con menos costo. En la actualidad se estudia el uso de microorganismos geneticamente modificados como una alternativa tecnológica viable para la producción de etanol. Entre los estudios reportados en la literatura:

La Bioenergy International, L.C. subsidiaria de la Quadres Corporarion patentó un operón portátil único para la producción de etanol, la cual consta de las enzimas alcohol deshidrogenasa y piruato descarboxilasa de genes de *Zymomonas mobilis* la cual es insertada en un genoma de *E. coli*, *Erwinia* o *Klebsiella*. Este sistema es designado para aumentar la producción de etanol por desviación del piruvato a etanol durante el crecimiento en condiciones aerobias o anaerobias. Esto permite que la lactosa, xilosa, glucosa, arabinosa, galactosa y manosa sean transformados a etanol sin la producción de ácidos orgánicos (Reith y otros, 2001).

Trabajos realizados para el estudio de microorganismos genéticamente modificados para la producción de etanol de hidrolizados lignocelulósicos se dirigieron, primariamente, a la obtención de una bacteria genéticamente modificada de *Escherichia coli* modificada con genes de *Zymomonas mobilis* para producir la cepa KO11 para la fermentación de siropes derivados de las hemicelulosas y que puedan fermentar eficientemente los azúcares hexosas y pentosas presentes en los polímeros de hemicelulosas. También se modificó genéticamente la *Klebsiela oxytoca* MA1 obtener la cepa P2 para producir etanol de celulosa. Este organismo también tiene la capacidad de fermentar la celobiosa y la celotriosa, eliminando la necesidad de la enzima celulasa a pH 5,0 – 5,5. Posteriormente se incluyó el desarrollo de sistemas enzimáticos que eliminen

la necesidad de la hidrólisis ácido diluido u otro pretratamiento. Esto debe traer mejoría en la velocidad de producir de etanol, disminución del costo de nutrientes, aumento de la concentración de etanol y debe resultar en una disminución en el costo de producción de etanol (Ingram y otros, 1998).
La cepa *Saccharomyces* 1400 (PLNH32) fue genéticamente modificada para fermentar la xilosa sola o en presencia de glucosa. Se logró una alta producción de etanol con todos los azúcares en condiciones anaerobias (Moniruzzamarí y otros, 1997).
Hidrolizados de mazorca de maíz, con xilosa como azúcar predominante, se fermentaron a etanol con la cepa recombinante *Escherichia coli* K011 ccon buenos resultados. Al realizar la simulación de un proceso industrial de pentosas con *E. coli* y de hexosas con una levadura; en la primera etapa *E. coli* fermentó hidrolizados que contenían 85 g/L de xilosa produciendo 40 g/L de etanol en 94 horas y después de 8 horas de adicionar la sacarosa (150 g/L) al caldo fermentado el teor de etanol aumentó a 104 g/L. Esta fermentación en dos fases podría aumentar la concentración final de etanol por lo que puede ser atractivo para la bioconversión de materiales lignocelulósicos a etanol (Carvalho y otros, 2002).

Opciones tecnológicas patentadas de co-generación de etanol, calor y electricidad.

NREL (figura 1) usa una combinación de pre-tratamiento con vapor e hidrólisis ácida suave de la fracción hemicelulócica y subsiguiente hidrólisis enzimática de la celulosa y fermentación de la glucosa y la xilosa en el mismo reactor con la bacteria genéticamente modificada Zymomonas móbilis (Reith y otros, 2001; Wooley y otros, 1999).
La clave del éxito del proceso es lograr la digestibilidad del material lignocelulósico, aumentando el área superficial de la celulosa que es accesible a la enzima con una pre-hidrólisis. Ácido sulfúrico (1,1% peso), 160ºC por 10 minutos obteniéndose un 93% de la xilosa es hidrolizada.
La enzimas son producidas por el hongo *T. reecei*. Las levaduras y las enzimas se adicionan al material donde la enzima digiere la celulosa para producir glucosa y esta es fermentada por la levadura para producir etanol. A simultanear los dos procesos se reduce el efecto inhibitorio del azúcar sobre la enzima.

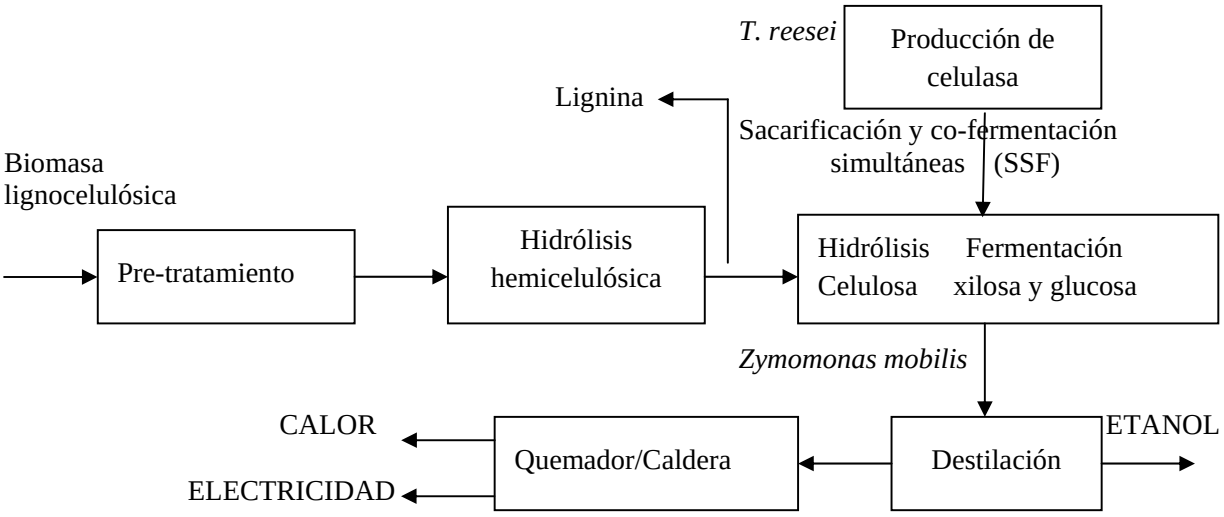


Figura 1. Proceso de conversión de biomasa a etanol desarrollado por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL), USA.

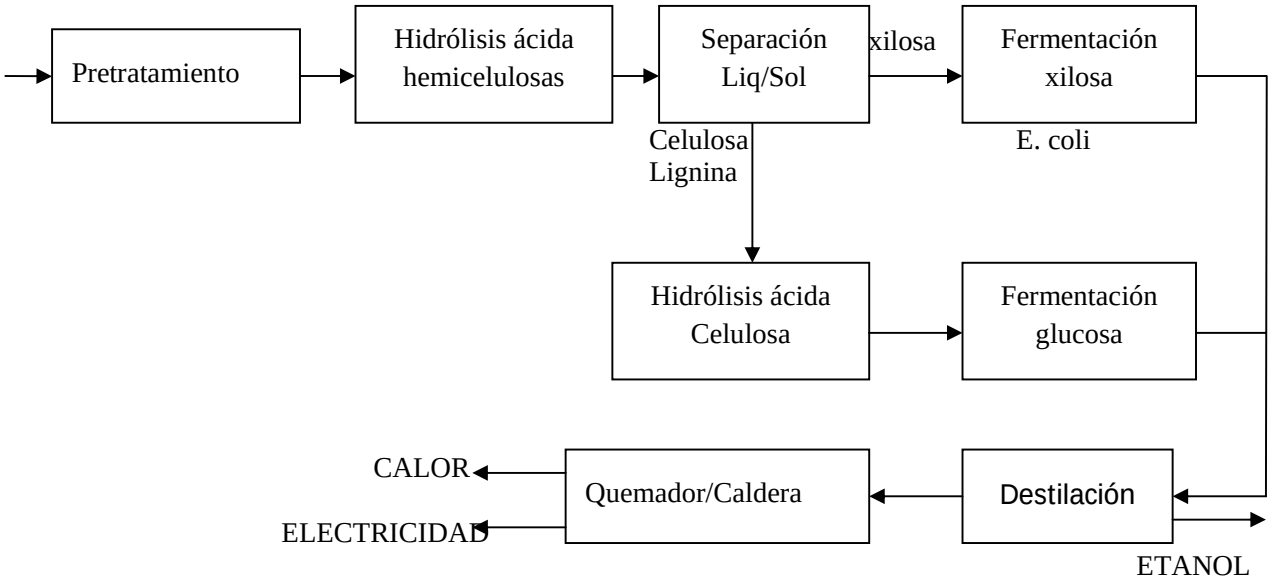


Figura 2. Proceso biomasa a etanol desarrollado por Corporation Internacional BC (BCI), Canadá

El proceso BCI (Figura 2) utiliza la hidrólisis en dos etapas. La primera etapa libera los azúcares de la hemicelulosa y en la segunda etapa los azúcares de la celulosa. El proceso utilizó la bacteria E. coli modificada para la fermentación a etanol (Reith y otros 2001).
El proceso desarrollado por Iogen Corporation emplea explosión con vapor con ácido diluido para liberar los azúcares de las hemicelulosas y subsecuentemente una hidrólisis enzimática de la celulosa. La fermentación es realizada por la tecnología licenciada. La lignina es removida por precipitación antes de la fermentación y debe ser usada para la producción de compuestos químicos y combustible para electricidad y calor (Reith y otros 2001).

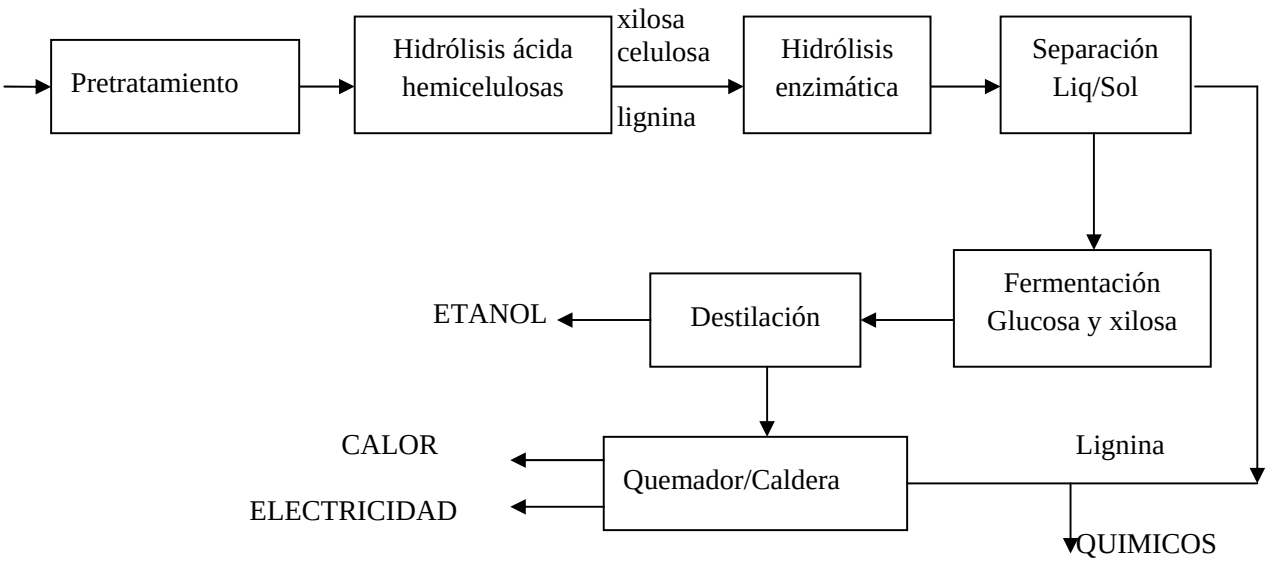


Figura 3. Proceso biomasa a etanol desarrollado por Iogen Corporation.

Otra tecnología patentada con buenos resultados es el proceso DEDINI que fue desarrollado en Brasil en el año 1980 e incluye una hidrólisis rápida de bagazo de caña de azúcar órgano solvente, una fermentación y destilación. Por este método se reduce el tiempo de hidrólisis, se obtienen altos rendimientos, se utilizan pocas unidades de operación, tiene un mínimo de inversiones y reduce el costo de operación comparado con otros procesos. Debido a ser una técnica y económicamente factible se construyó una planta piloto semi-industrial con capacidad de 5 000 L de alcohol por día en la Usina São Luis de Pirassununga, São Paulo, Brasil detectándose aumentos de la producción de alcohol por hectárea de azúcar cosechada (Oliveira y otros, 2004).

Producción de etanol de biomasa en el mundo

Actualmente están en proyecto y producción varias plantas piloto en algunos estados de Estados Unidos y Canadá. Como son:

- La empresa Arkenol está trabajando para establecer una instalación comercial en Río Linda, Sacramento, California una planta para el procesamiento de paja de arroz y otros residuos agrícolas con una producción de etanol de 75 710 ll/año. En Misión Viejo, California se montó una planta piloto con la tecnología ácido concentrado para obtener 380 l/bach (DiPardo, 2003).
- La empresa BCI está construyendo instalaciones en Louisiana para convertir bagazo a etanol por el proceso ácido diluido aunque en el futuro esta planta pasará a proceso enzimático (DiPardo, 2003).
- BC International (BCI) y Oficina de desarrollo del combustible (DOE) formaron una sociedad para producir 20 millones de galones por año de biomasa a etanol en Jenning L.A. usando hidrólisis ácido diluido como material bagazo de caña de azúcar y cáscara de arroz y un microorganismo genéticamente modificado.
- BCI presentó plantas para usar dos etapas de ácido sulfúrico diluido con paja de arroz y maderas residuales.
- Tenher y Pacific Ocean usan ácido diluido para producir pulpa de celulosa (California Report, 1999).
- La Iogen tiene el proyecto de una planta piloto en Ottawa, Canadá (Reith y otros, 2001).

La primera planta de producción a escala comercial de biomasa a etanol es construida por Abengoa Bioenergy para demostrar el proceso tecnológico. Su puesta en marcha se espera que comience a finales del 2006.

La construcción comenzó en agosto del 2005 y está localizada próxima a la planta de etanol a partir de cereales en Babilafuente, Salamanca, España. La co-localización e integración de la planta de biomasa con la cereal, conlleva a costos de capital y de operación reducidos para la planta de biomasa. Bioenergía Abengoa utilizará la planta BCyL de biomasa como trampolín para desarrollar y lanzar tecnologías competitivas de conversión de biomasa para asegurar a largo plazo un crecimiento sostenible de la compañía.

Debido a que esta planta es la primera demostración comercial de la tecnología de procesamiento de la biomasa a etanol, esta se ha formulado con la siguiente filosofía:

- Diseño tan flexible como sea posible para realizar futuros cambios.
- Diseño de planta robusta, fácil de operar y de dar mantenimiento.
- Diseño de planta que minimice el costo.
- Optimizar el flujo de materiales.
- Usar equipamiento probado y disponible.

Esta planta procesará 70 t/d de residuos agrícolas tales como paja de trigo y cebada. Producirá aproximadamente 5 millones de litros de etanol combustible por año. Esta demostración comercial de la tecnología de producción de etanol de biomasa, marca un importante hito para el crecimiento de Bioenergía

Abengoa en la producción de etanol a partir de residuos. El objetivo es desarrollar una tecnología que sea económicamente competitiva con la gasolina.

La principales etapas de la planta incluyen: Almacenamiento y preparación de la materia prima, pre-tratamiento, hidrólisis de la celulosa, fermentación y recuperación del etanol.

La materia prima (biomasa tales como paja de trigo o cebada) se muele y limpia en la fase preparatoria, y después es pre-tratada. La biomasa pre-tratada pasa al proceso de hidrólisis, para fraccionar los azúcares que serán seguidamente fermentados por una levadura para obtener etanol y dioxido de carbono. El etanol se recobra en el proceso de destilación, y el residuo se procesa para la obtención de alimento animal o para recuperar productos químicos útiles.

Con la construcción de la BCyL Planta de Biomasa, Bioenergía Abengoa demuestra claramente su liderazgo mundial en tecnología y desarrollo de negocios en esta importante y rápidamente creciente área (Abengoa, 2005)

Estado de la literatura en el mundo

Según el análisis de la literatura los países que más han investigado la conversión de biomas a etanol desde comienzo de los años 80 son Estados Unidos, La india y Brasil, siendo el primero el de mayor volumen publicado y centros trabajando.
En Estados Unidos, desde 1980, el etanol ganó un éxito considerable, creciendo la producción considerablemente, alcanzando 1,4 billones de galones en 1998, con un consumo de gasolina de 120 billones de galones. Posteriormente el Congreso exigió, el uso de combustibles oxigenados, siendo el etanol, uno de los más promisorios para ser utilizado por su alto contenido de oxígeno. Por lo que era necesario reducir el costo de producción de etanol en los próximos años con nuevas tecnologías para reemplazar el maíz por un material menos costoso y se comenzó el estudio de los materiales lignocelulósicos, incluyendo residuos agrícolas, hierbas y maderas, entre otros (Di Pardo, 2003).
En Brasil varias Facultades Universitarias e Institutos están investigando sobre esta temática y la tecnología DEDINI aplicada a nivel semi-industrial es la de mejores resultados.
En el mundo se investiga también en Australia, Japón, Suecia, Canadá, Uruguay, Bélgica, España, Polonia, Italia, Slovaquia, Dinamarca, Holanda y Cuba.
En el Ministerio de Agricultura, Forestal y de pesca (MAFF) de Japón se han realizado estudios de energía en Japón por más de dos décadas. Los estudios estuvieron encaminados mayormente a la producción de biomasa y conversión de energía. Los resultados más significativos fueron: tecnologías para la conversión de celulosas a hemicelulosas en etanol usando bacterias y enzimas modificadas y tecnologías para la separación de etanol por membrana. El material más estudiado fue la cáscara de arroz (Mori, 2002).

CONCLUSIONES

La conversión bioquímica de la biomasa lignocelulósica a etanol es una alternativa promisoria para obtener etanol combustible.
La utilización de materiales lignocelulósicos como residuos agrícolas y maderables está aparejado con el desarrollo de nuevas tecnologías para aumentar la producción de alcohol a nivel mundial. El bagazo de la caña de azúcar, subproducto de la industria azucarera, es el material más estudiado y en segundo lugar se encuentran los residuos de la industria de procesamiento del maíz.
El pre-tratamiento del material lignocelulósico es una etapa muy importante en el procesamiento de la biomasa y depende del material y la tecnología a utilizar en el fraccionamiento de la celulosa.

La tecnología más estudiada en la actualidad para la producción de etanol de biomas es la hidrólisis enzimática, siendo el proceso de sacarificación y fermentación simultanea una alternativa eficiente.
La utilización de bacterias genéticamente modificadas para obtener etanol de lignocelulósicos debe conllevar a la conversión de los azúcares de 4 y 5 átomos de carbono y a disminución del costo de producción del etanol.
La obtención de alcohol es una tecnología eficiente para obtener etanol y como resultado de esto la primera planta industrial de producción de etanol a partir de biomasa se construye por Bioenergía Abengoa en Salamanca para procesar paja de trigo y cebada a etanol combustible (5 000 000 l/año). Su puesta en marcha comenzará a fines del 2006.
En Estados Unidos y Canadá se encuentran en explotación varias plantas pilotos en la que se prueban diferentes materias primas y tecnologías para la obtención de etanol combustible.

REFERENCIAS

- Abengoa bioenergy. (2005) www.abengoabioenergy.com/feature.cfm?page=9&lang=1.
- Arkenol Inc. (1993) Corporate Publication.
- Bura, R.; Manafield, S.D.; Saddler, J.N.; Bothaet, R. (2002). Appied biochemistry and biotechnology. 98-100, 59-72.
- California Report. (1999). A report to the governor and the agency secretary California environmental protection as directed by executive order D-5-99. California energy commission.
- Cantarella, M.; Cantarella, L.; Gallifuaca, A.; Spera, A.; Alfani, F. (2004) Process biochemistry. 39, 1533-1542.
- Carvalho, K.G.; Takahashi, G.M.; Alterthum, F. (2002) Ethanol production from corn cob hydrolysate by by Escherichia coli KO 11. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology. 29, 124-128.
- Catá, S.; Y., González, E.; Pedraza, G., J.; Oquendo, F., H. (2004). Congreso Internacional de los Derivados de la caña de Azúcar. Diversificación 2004. junio, c. Habana.
- DiPardo, J. (2003). Forecasts. diciembre. (eia.doe.gov).
- Ferretti, L.P.; Moriya, R.Y.; Gonçalves, A.R. (2005). 5º Simposio Internacional de Producción de Alcoholes y Levaduras, Campos de Jordao, , SP.
- Goldstein, I., S. and Easter, J., M. (1992) Technical association of pulp and paper industry journal, agosto, 135-140.
- Gong, C.S.; Cao, N.J.; Du, J.; Tsao, G.T. (1999). Advances in Biochemical Engineering and Biotechnology. 65.
- Ingram, L.O.; Gomez, P.F.; Lai, X.; Monimzzaman, M.; Wood, B.E.; Yomano, L.P.; York, S.W. (1998). Biotechnology and Bioengineering. 58, 204-214.
- Klinke, H., Thomsen, A., Ahring. (2001) Applied Microbiology and Biotechnology. 57, 631-638.
- Martin, C.; Fernández, T.; García, R.; Carrillo, E.; Marcet, M.; Galbe, M.; Jönssön, L.J. (2002) World Journal of Microbiology and Biotechnology. 18, 857-862.
- Martin, C.; Galbe, M.; Wahlbom, C.F.; Hahn-Hägerdal, B.; Jönsson, L.J. (2002a) Enzyme and Microbial Technology. 31, 274-282.
- Martín, C.; Alriksson, B; Sjöde, A.; Nilvebrant, N-O.; Jönsson. L.J. (2005) 5º Simposio Internacional de Producción de Alcoholes y Levaduras, Campos de Jordao, SP.
- Marin, C.; García, A.; Thomsen, A.B. (2005a). 5º Simposio Internacional de Producción de Alcoholes y Levaduras, Campos de Jordao. SP
- Martín, C.; Thomsen, A.B. Belinda, A. (2005b) 5º Simposio Internacional de Producción de Alcoholes y Levaduras, Campos de Jordao, SP.
- Miyafuji, H.; Danner, H; Neureiter, M.; Thomasser, C.; Braun, R. (2003) Biotechnology and Bioingeneering. 84, 390-393.

- Moniruzzamarí, M.; Dien., B.S.; Skoly, C.D.; Chen, Z.D.; Hespell, R.B.; Ho, N.W.Y.; Dale, B.E.; Bothast, R.J. (1997) World Journal of Microbiology and Biotechnology. 13, 341-346.
- Mori, Y. (2002) In Proceeding of the International Rice Research Conference, Beiging.
- O´Brien, D.J.; Senske, G.E.; Kurantz, M.J.; Craiz, J.C.Jr. (2004) Bioresource Technology. 92, 15-19.
- Oliva, C., Y.; Lopetry, M.; González S., E.; Pedraza, G., J. (2004). In. Congreso Internacional de los Derivados de la caña de Azúcar. Diversificación 2004. Junio, C. Habana.
- Oliveria, J.L.; Hilst, A.G.P. (2004) International Sugar Journal. 106, 168-172.
- Palmarola-Adrados, B.; Golbe, m.; Zacchi, G. (2004). In 25th Symposium on biotechnology.
- Parajó, J.C., DomíngueZ, H., Domínguez, J.M. (1998). BioresourceTechnology. 66, 25-44.
- Paszner, L (1993) Personal Communication. Nov. 20.
- Philippidis, G.P.; Smith, T.K.S.; Wyman, C.E. (1993) Biotechnology and bioengineering. 41, 243-256
- Reith, J., H.; Veekamp, J., M. van Ree, R. (2001) The First European Conference on Agriculture & Renewable Energy. Amsterdam, mayo, Netherlands.
- Santiago, D.S. (2005). 5º Simposio Internacional de Producción de Alcoholes y Levaduras, marzo, Campos de Jordao, Sao Paulo.
- Sharma, S.K.; Kalra, K.L.; Grewal, H.S. (2002). Bioresource Technology. 85, 31-33.
- Singh, A., Das, K., Sharma, K.D. (1984) Ind. Eng. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 23, 257-262.
- Wooley, R., et al., (1999). Final Report NREL/TP-580-26157.

PRODUCTION OF ETHANOL FROM BAGASSE AND SUGARCANE TRASH-IMPREGNATION WITH SULPHURIC ACID AND LIME PRIOR TO STEAM EXPLOSION

PRODUCCIÓN DE ETANOL A PARTIR DE BAGAZO Y PAJA DE CAÑA –IMPREGNACIÓN CON ÁCIDO SULFÚRICO Y CAL PREVIO A LA EXPLOSIÓN CON VAPOR

Michael Saska[1], Carlos Martín[2]

[1]Audubon Sugar Institute, Louisiana State University Agricultural Center, St. Gabriel, LA 70776, USA.
E-mail: MSaska@agcenter.lsu.edu
[2]Departamento de Química e Ingeniería Química, Universidad de Matanzas, 44 740 Matanzas, Cuba
E-mail: carlos.martin@umcc.cu.

ABSTRACT

Sugarcane bagasse and trash, the left-over residue of leaves and tops, can be converted to ethanol by enzymatic or acid catalyzed hydrolysis and fermentation of the released monosaccharides. Prior to enzymatic hydrolysis, pre-treatment is required. Among the many processes proposed, steam explosion enhanced by first impregnating biomass with dilute acid or alkali promises to be a viable technology in the future. The lower chemical costs of the acid impregnation are to be balanced against less fermentation toxins generated in the alkaline treatment and less corrosive environment in the steam explosion reactor. In the present work, the efficiency of the impregnation of sugarcane residual biomass with lime and sulphuric acid prior to steam explosion is evaluated.

Key words: sugarcane bagasse, ethanol, pre-treatment, hydrolysis.

RESUMEN

El bagazo y la paja de caña de azúcar pueden ser convertidos en etanol por hidrólisis catalizada por ácidos o por enzimas seguida de fermentación de los monosacáridos formados. Antes de la hidrólisis enzimática se requiere un pretratamiento. Entre los muchos métodos de pretratamiento propuestos, la explosión con vapor asistida por impregnación de la biomasa con ácido diluido o con álkali promete ser una tecnología viable en el futuro. Debe establecerse un balance entre los más bajos costos de la impregnación con ácido, la menor formación de inhibidores de la fermentación en el pretratamiento alcalino y el ambiente menos corrosivo del reactor de explosión con vapor. En el presente trabajo se evalúa la eficiencia de la impregnación de la biomasa residual de la caña de azúcar con ácido sulfúrico y cal antes de la explosión con vapor.

Palabras clave: bagazo de caña de azúcar, etanol, pretratamiento, hidrólisis.

INTRODUCTION

Due to increasing concern about the greenhouse effect, crude oil prices and other factors, bioethanol is increasingly considered a viable alternative for gasoline as a vehicle fuel. Lignocellulosic waste materials are abundant and promising feedstocks for industrial production of low-cost bioethanol (Wheals *et al.*, 1999). One of the major lignocellulosic materials to be considered in tropical countries is sugarcane bagasse, the fibrous residue obtained after extracting the juice from sugar cane (*Saccharum officinarum*) in the sugar production process (Fig. 1). Most of the bagasse produced in the sugar industry is used as a fuel for generating the energy required by the sugar mills. However, it is recognized that the

energetic demands of sugar factories could be satisfied with 30-50% of the produced bagasse provided that the thermal efficiency of combustion units would be improved. Therefore, a surplus of bagasse would become available for alternative uses, including ethanol production. Bagasse is an interesting raw material for industrial bioconversion processes since it is rich in carbohydrates, including approximately 40% of the dry matter content as cellulose and 30% as hemicelluloses. Furthermore, it is readily available at the sugar mill site, and the cost for harvest and transportation is borne by the sugar production (Pandey and Soccol, 2000). Sugarcane trash, the left-over residue of leaves and tops, which are usually incorporated to the soil or burnt after harvesting, is another potential raw material for ethanol production, and about equal in quantity to bagasse.

Figure 1. Prepared sugarcane biomass (with a centimeter scale). Left: CLM (cane leaf matter). Right: bagasse pith.

In a lignocellulose-to-ethanol process, hydrolysis is required for the conversion of cellulose and hemicelluloses to fermentable sugars. Enzymatic hydrolysis is a promising method for improving the technology so that bioethanol would become competitive with other fuels on an industrial scale. However, since the access of native cellulose to the enzymes is limited by its close association with hemicelluloses and lignin, a pre-treatment step is required to improve the enzymatic convertibility and to lower the cost of the process (Galbe and Zacchi, 2002). The pre-treatment is aimed to remove lignin and hemicelluloses, reduce cellulose crystallinity and increase the porosity of the material (Sun and Cheng, 2002), thus enhancing the enzymatic susceptibility of cellulose. An effective pre-treatment must (i) produce fibre, in which the cellulose fraction could be hydrolysed by cellulases without significant troubles; (ii) preserve the utility of the hemicelluloses; and (iii) avoid the formation of inhibitory by-products (Laser *et al.*, 2002). An economical pre-treatment should use inexpensive chemicals and require simple equipment and procedures.

Several chemical, physical and biological pre-treatment methods have been investigated for different lignocellulosic materials (reviewed by Sun and Cheng, 2002). The best pre-treatment options are those, which combine elements of both physical and chemical methods. In this regard, steam pre-treatment, with or without explosion, has been claimed as one of the most efficient and economic options for different lignocellulosic materials (Saddler *et al.*, 1993) and the first commercial biomass ethanol plant at Abener Energia SA in Seville, Spain is reportedly going to be based on the SunOpta Inc.'s continuous steam explosion technology. Steam pre-treatment involves heating lignocellulose at high temperatures and pressures, followed by mechanical disruption of the pretreated material either by violent discharge (explosion) into a collecting tank (Saddler *et al.*, 1993) or by mild blending after bleeding the steam pressure down to atmospheric (no explosion) (Ramos, 1992). The high-pressure steam radically modifies the plant cell wall structure, yielding a dark brown material from which partially hydrolysed hemicelluloses are easily recovered by water-washing, leaving a water-insoluble fraction composed of cellulose, residual hemicelluloses and a chemically modified lignin that can be further recovered by

different chemical treatments. The eficiency of the pre-treatment can be enhanced if biomass materials are impregnated with acids or alkalis prior to high-pressure steaming.

The recent work related to conversion of sugarcane biomass to ethanol has involved pre-treatment tests with lime at Audubon Sugar Institute (Saska and Gray, 2006) and Texas A&M University (Chang *et al.*, 1998; Granda, 2004) in the U.S.A., anhydrous ammonia treatment at Michigan Biotechnology Institute, dilute sulfuric acid and sulfur dioxide impregnation at the University of Matanzas and Lund University in Sweden (Martin *et al.*, 2001; Martin *et al.*, 2002), dilute acid hydrolysis at the Institute for Agrobiotechnology in Tulln, Austria (Neureiter *et al.*, 2002) and the Universities in Parana and Lorena in Brazil (Galvao *et al.*, 2001; Cunha and Silva, 2001). In the ammonia (AFEX) process (Holtzapple *et al.*, 1991; Tiedje *et al.*, 2005) at best conditions for sugarcane bagasse, 40% moisture bagasse is contacted at 100˚C for 30 minutes under about 25 kg/cm^2 pressure with anhydrous ammonia (2:1 anhydrous ammonia:biomass dry solids). After the reaction, the reactor is discharged, ammonia is vaporized to be recycled, leaving the pretreated biomass with about 85% cellulose and 60 % hemicellulose digestibility with the standard enzyme loading. Although an efficient pre-treatment, it suffers from the high cost of ammonia (US$300/tonne) and the yet to be demonstrated ammonia recovery process. The ammonia consumption to neutralize acetic acid from bagasse is unavoidable and combined with physical losses in the recovery process is estimated as at least 5% on biomass dry solids based on the known acetyl content of bagasse. The tests so far have been limited to small (2 to 4 L) batch reactor experiments.

Another approach based on acid - not enzymatic - hydrolysis of cellulose with dilute sulfuric acid in ethanol is accomplished in the process pursued jointly by Dedini Industrias de Base and Copersucar in Brazil (Rossell *et al.*, 2005). As with all acid pre-treatments, yeast toxins from sugar degradation are a concern but blending the bagasse hydrolysate with conventional syrup or juice and development of more tolerant yeast strains was reported to overcome the difficulties. A 20-kg/h pilot unit is reported to be in operation, with a yield of 100 L ethanol from 1 tonne of raw bagasse. As with the ammonia process, high pressure on the order of 25 to 28 kg/cm^2 is required (150 to 200˚C). An altogether different route to ethanol from bagasse has been pursued in the so-called MixAlco process at Texas A&M University (Granda *et al.*, 2006). Raw bagasse is blended with 10% lime on dry solids and stored wet in piles similarly as in the Ritter process. Forced aeration of the pile is designed to increase delignification rate. After 6 weeks the lignin content is reduced to 10% and after acidification and inoculation bagasse is ready for 1-month long fermentation to a mixture of short-chained aliphatic acids (70% acetic) with anaerobic bacteria. After recovery and purification, the organic acids can either be recovered and marketed, or their ketones hydrogenated to alcohols over Raney nickel.

Another efficient pre-treatment method is wet oxidation (WO), which is the process of treating material with water and air or oxygen at temperatures above 120^{o}C (Schmidt and Thomsen, 1998). It has been demonstrated that combination of alkali and WO reduces the formation of toxic furan aldehydes (Bjerre *et al.*, 1996). Recently, the WO pre-treatment of bagasse has been investigated (Martín *et al.*, 2006a,b).

In the present work, the efficiency of the impregnation of sugarcane residual biomass with lime and sulphuric acid prior to steam explosion is evaluated.

MATERIALS AND METHODS

Pre-treatment

Bagasse was impregnated with either sulphuric acid or sulphur dioxide. In the experiment with sulfur dioxide impregnation, bagasse was placed in a plastic bag and SO_2 (1.1% w/w DM) was supplied from a gas cylinder (Martín *et al.*, 2002). After 15 min at room temperature, the impregnated material was steam pretreated at 205°C for 10 min as described previously (Martín *et al.*, 2001).

For sulfuric acid impregnation, bagasse was mixed, in a plastic bag, with 150 mL dilute H_2SO_4, giving a final concentration of 1 g H_2SO_4/100 g DM, and stored at room temperature overnight. The impregnated material was steam pretreated afterwards at 205°C for 10 min

The lime impregnation was done in covered containers, kept without agitation either at ambient temperature or in a temperature-controlled tank set to 50 or 90˚C. Batches of typically 0.3 to 3 kg of sugarcane biomass were blended with water, taking into account the residual moisture of the biomass,

and hydrated lime, mixed thoroughly and allowed to soak either at ambient temperature or in the heated water tank for one day to three weeks (Table I).
In most tests, the lime-impregnated and acidified (pH 5) biomass was transferred whole without any liquor removed into a 60L reactor that was heated with steam indirectly through a jacket. During reaction the reactor was rotated to induce mixing and improve heat transfer in the reactor during the treatment. After a predetermined period, the reactor was stopped in the up-right position and biomass released tangentially into a receiver placed underneath the reactor. The steam-exploded biomass was then collected and kept refrigerated in closed plastic bags until analysis.

Table I. Levels or range of experimental variables.
BDS = biomass dry solids. AT = ambient temperature (15 - 25˚C).

Feedstock	CLM, pith
Impregnation	
Biomass solids, kg BDS/100 kg	4, 8,10, 15
Hydrated Lime kg/100 kg BDS	2, 4, 10, 20
Temperature, ˚C	AT, 50, 90
Duration, days	1 – 21
Steam treatment	
Steam pressure (jacket), bar	9
Temperature, ˚C	125-160
Duration, min	5 – 45

Analysis of the solid fraction
The contents of cellulose, xylan and lignin in the filter cakes and in the raw bagasse were determined by a two-step acid hydrolysis procedure using in the first step 72% sulfuric acid, which was diluted to 2.5% in the second step. The sugars obtained after the hydrolysis were analysed by HPLC according to the procedure proposed by Kaar *et al.* (1991).
Sugars, carboxylic acids and furan aldehydes were analysed by HPLC using previously described procedures (Martín *et al.*, 2002; Martín *et al.*, 2006). The total content of phenolic compounds was analysed by the Folin-Ciocalteu method (Singleton *et al.*, 1999).

Enzymatic hydrolysis
For the enzymatic convertibility of the material pretreated by H_2SO_4- or SO_2-assisted STEX, commercial preparations (Celluclast and Novozym), donated by Novozymes A/S (Bagsværd, Denmark) were added at a loading of 10 FPU/g DM to the steam-exploded bagasse as described previously (Martín *et al*, 2002).
For the enzymatic saccharification of the material pretreated by lime-assisted STEX, a protocol adapted from NREL's procedures (www1.eere.energy.gov/biomass/analytical_procedures.html#LAP-009). To an amount of substrate calculated to contain 0.5 g glucan was added 25 mL of 0.1M sodium citrate. Then 0.150 mL of 1% cyclohexamide and 0.200 mL of 1% tetracycline in 70% ethanol were pipetted into the flask, followed by 0.254 mL of 1:1 diluted Spezyme® CP cellulase (77 FPU/mL) from Bio-Cat Inc. and 0.149 mL of 1:1 diluted Novozyme® 188 cellobiase (282 CBU/mL). The enzyme loading was therefore about 20 FPU and 42 CBU per one gram of glucan. pH was adjusted to 4.8 with a few drops of glacial acetic acid. The flasks were capped and placed in an orbital shaker-incubator set at 50°C.

RESULTS AND DISCUSSION

Steam explosion with acid pre-treatment

Effect of STEX with impregnation with SO_2 or H_2SO_4 on solubilisation of bagasse main components
The yield of fibrous material, glucose, xylose, furan aldehydes and aliphatic acids after pre-treatment are shown in Table II. Glucose and xylose were formed from the hydrolysis of cellulose and xylan, respectively. The furan aldehydes 2-furfural (hereafter referred to as furfural) and 5-hydroxymethyl-2-

furfural (hereafter referred to as HMF) were formed as result of the degradation of pentoses and hexoses, respectively. The aliphatic acids are acetic acid derived from the deacetylation of hemicelluloses, and formic and levulinic acids resulted from the degradation of the furan aldehydes. A decrease of the yield of fibrous material was observed for all the pre-treatments (Table II). That was due to the solubilisation of hemicelluloses and some of the cellulose, lignin and extractives. The lowest fibre yield was obtained in the H_2SO_4-impregnated pre-treatment, and that was a result of a major solubilisation of cellulose and hemicelluloses. Under H_2SO_4-assisted steam explosion cellulose was hydrolysed to a high extent as can be deduced from the high glucose yield. Roughly 50% of the glucose content in the raw material was released already in the pre-treatment step of the H_2SO_4-impregnated bagasse. In contrast, only a negligible part of the glucose was released during pre-treatment after impregnation with sulphur dioxide or without any impregnation.

A high degree of hydrolysis of hemicelluloses was achieved in all the pre-treatments. However, the resulting xylose was well preserved in the pre-treatments with SO_2 impregnation and without impregnation, whereas in the H_2SO_4-impregnated pre-treatment a high sugar degradation occurred resulting in high formation of furan aldehydes and aliphatic acids (Table II). The comparable yield of phenolic compounds observed in all the pre-treatments indicate that lignin solubilisation was not affected for any of the impregnation agents. Since furan aldehydes, aliphatic acids and phenolic compounds are inhibitors of ethanolic fermentation, the fermentability of hydrolysates obtained by steam explosion of H_2SO_4-impregnated bagasse are porrly fermentable with *Saccharomyces cerevisiae*.

Table II. Yields after pre-treatment of bagasse pretreated by steam explosion assisted by impregnation with SO_2 or H_2SO_4[1], g/100 g dry bagasse (DB).

Impregnating agent	Fibre	Glucose	Xylose	Furan aldehydes[2]	Aliphatic acids[3]	Phenolics[4]
None	72.1	1.0	6.1	2.3	5.0	4.5
SO_2	69.2	1.0	8.2	2.3	5.8	4.4
H_2SO_4	58.2	22.6	3.6	6.2	13.8	4.0

[1]Mean values from two replicates are indicated. [2]Sum of furfural and HMF. [3]Sum of acetic, formic and levulinic acids. [4]Total phenolic compounds measured by Folin-Ciocalteu method.

Effect of STEX with impregnation with SO_2 or H_2SO_4 on the enzymatic convertibility

All steam pre-treatment conditions were efficient for enhancing the enzymatic hydrolysis of cellulose and xylan. H_2SO_4 impregnation was the most effective method for enhancing the enzymatic convertibility of cellulose, but it was outstandingly ineffective for xylan hydrolysis due to the high degradation of xylose that occurred during pre-treatment (Table III). On the other hand, the pre-treatments with SO_2 impregnation and without impregnation yielded materials, whose cellulose and xylan were successfully hydrolysed with the enzyme preparation used.

Table III. Enzymatic convertibility[1] polysaccharides of bagasse pretreated by steam explosion assisted by impregnation with SO_2 or H_2SO_4, g/100 g dry bagasse (DB).

Impregnating agent	Cellulose	Xylan
None	66.0	45.6
SO_2	70.4	56.8
H_2SO_4	71.8	20.7
No pre-treatment	5.4	4.7

[1]Mean values from three replicates are indicated.

Steam explosion with alkaline pre-treatment

The objective of this work was to build on the previous work with lime and steam explosion pre-treatment of sugarcane bagasse (Chang *et al.*, 1998; Granda, 2004; Playne, 1984) but in conceptualizing the process employ only such unit operations that have a reasonable chance of acceptance by the sugarcane industry; by avoiding chemical recovery, need for specialized equipment to handle high

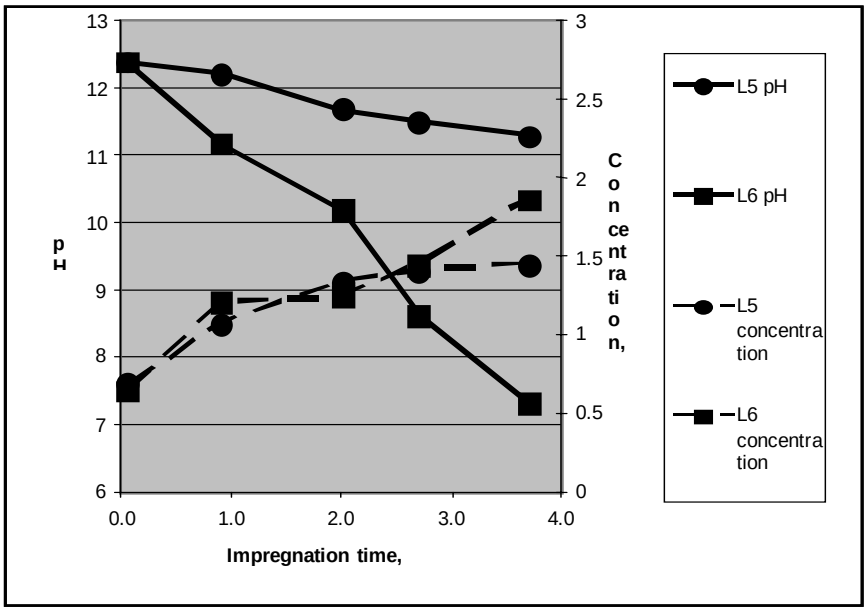
pressures or very corrosive acidic media, and reduction of biomass particle size beyond the one that is readily achieved with present-day sugarcane factory equipment.
It was found that the enzymatic conversion was improved when prior to the steam treatment, the lime-treated biomass was acidified to pH close to 5 with concentrated hydrochloric acid. Acidification prior to the enzymatic hydrolysis is unavoidable in alkaline pre-treatment in order to satisfy the pH requirements of the cellulolytic enzymes. Therefore, this does not increase the chemical requirements of the overall process but may aid the hemicellulose hydrolysis. This pH is still much higher than in acid or auto-hydrolysis processes so that production of furfural and HMF are minimized.

Yield of fermentable sugars from alkali-assisted steam explosion

In terms of sugar yield the behavior of CLM and pith appear nearly identical. Increasing the hydrated lime dose or reducing solids loading during impregnation improves the yield while the temperature effect appears to be only secondary by preventing any microbial action at 90˚C that at lower temperatures sets in readily at lime doses less than 10%. Low solids load during impregnation appears to lead to higher sugar yield but from the standpoint of industrial design, 10% solids is considered as minimum for a viable process. At this level biomass is fully saturated with little free liquor, yet sufficiently fluid so it can still be handled relatively easily.
The acetyl content in sugarcane bagasse is known to range from 4 to 5% BDS and that fits well with the lime consumption during bagasse treatment found earlier (Granda, 2004). That was confirmed by our results. The 4% lime dose is just about sufficient to neutralize acetic acid that is quickly released from the biomass under alkaline conditions (Figure 2) with the pH dropping as lime is converted to calcium acetate and, afterwards as infection sets in. Even the 10% lime level pH is not always high enough to maintain pH in the 10+ range long enough and 20% hydrated lime appears needed for safe, infection-free impregnation. Formate levels in solution are negligible as long as the microbial action is kept to minimum at pH above 11, but increase rapidly if the pH drops because of insufficient lime.
The low severity steam treatment after impregnation is aimed to sterilize the biomass and increase the enzyme saccharification rate. The severity factor (R_0), a combination of the effects of time and temperature (Overend, 1987)

$$R_0 = t * e^{(T-100)/14.75} \qquad t = \text{time (min)}; \quad T = \text{temperature (˚C)}$$

that was employed here ($\log R_0$ ~ 2.9 - 3.0) is some 10 - 30 times lower than was used ($\log R_0$ 3.8 - 4.4) in the acidic pre-treatment. Jollez *et al.* (1992) reported an 80% glucan conversion at $\log R_0$ = 3.1 with continuous steam explosion alone with no impregnation but with a very high enzyme loading of about 500 IU/g glucan. The low severity requirement for lime-impregnated biomass is expected to have significant benefits for the design and choice of construction materials for the steam treatment reactor.



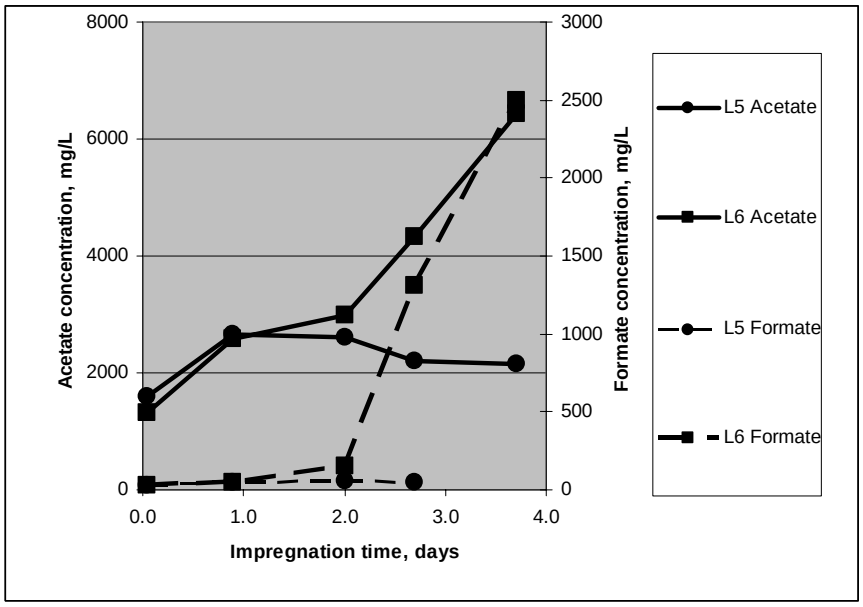


Figure 2. pH and total dissolved solids (TDS) in g/100 g - top graph - and acetate and formate ion concentrations - bottom graph - in the biomass liquor during impregnation in two tests (No. 5 and 6) with 10% lime. Note the rapid acetate and formate generation and the corresponding pH drop in test 6 as the bacterial degradation sets in after two days of impregnation.

The combined 72-hour glucose–xylose yield of 40 g/100g BDS for CLM and 38 g/100g BDS for pith, respectively was found, corresponding approximately to an 80% glucan, and 50% xylan conversion (Fig. 3). The 24-hour conversion and yield are close to 90% of the final 72-hour values. An additional small gain (~ 2%) in yield would come from the minor amounts of arabinose and cellobiose released by the saccharification enzymes that are not reported here. The 40% yield is lower than the 42, 47 and 53% yields after acid impregnation followed by steam explosion at log R_0 = 4.1 (Martín *et al*,, 2002). This is obviously because of the higher initial glucan content in the whole bagasse sample that originated from a Matanzas, Cuba, sugar mill (45% BDS) than in the Louisiana samples of CLM and pith (29% BDS).

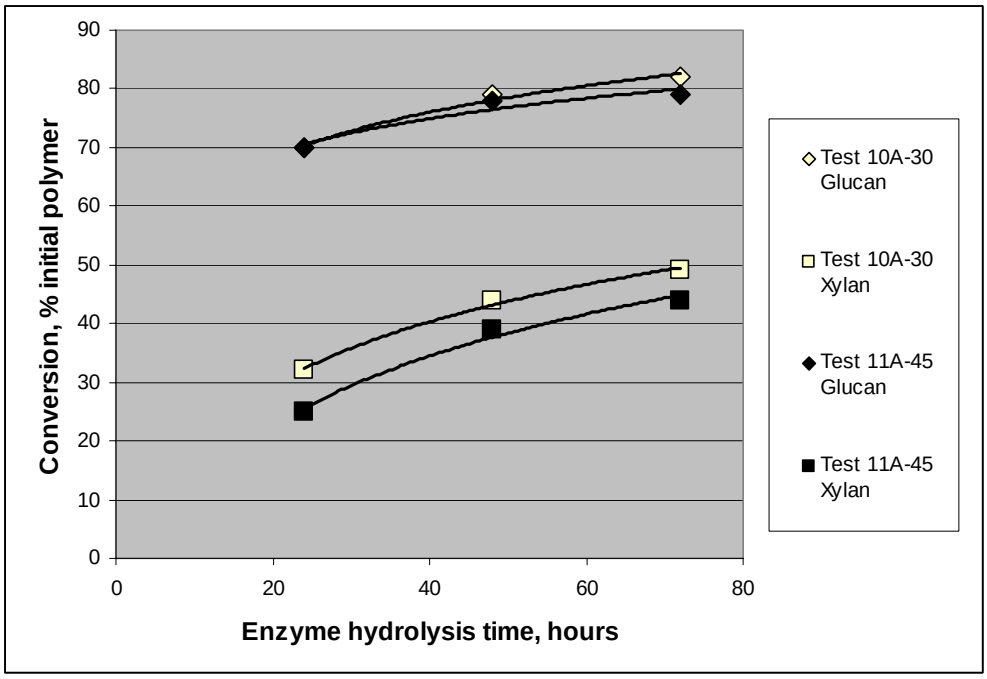


Figure 3: Glucan and xylan conversion (% initial polymer converted to glucose and xylose) in two tests with lime pretreated cane leaves (Test 10A-30) and lime-pretreated bagasse pith (Test 11ª-45).

Major difference between acidic and alkaline pre-treatments is the level of furans that are known to inhibit ethanol fermentation. A range of 100 - 5,000 mg furan/kg total dissolved solids (TDS) is common in acid hydrolysates from even low severity treatments (Galvao *et al.*, 2001; Martín *et al.*, 2001), 10,000 - 40,000 mg/kg TDS furan levels were reported in hydrolysates from higher severity auto-hydrolysis or dilute sulfuric acid processes (Martín *et al.*, 2001; Martínez *et al.*, 2000) and still some 5,000 mg/kg TDS after detoxification by overliming (Martínez *et al.*, 2000). In the alkaline tests, no measurable quantities of either furfural (2-F) or HMF were detected in any of the pre-treatment liquors. Based on comparison with a 50 mg/L HMF/2-F standard (not shown), it is estimated that the furan concentration in the liquor from the alkaline pre-treated biomass is below the detection limit of 10 mg/kg TDS. These results are in agreement with the low formation of furan aldehydes reported during alkaline wet oxidation of bagasse (Martín *et al.*, 2006a,b) Whether the absence of furans in alkali-impreganted steam-exploded biomass hydrolysates translates to improved fermentability as expected (Martín and Jönsson, 2003) will be tested in future simultaneous saccharification and fermentation (SSF) trials.

Besides de-acetylation that is known to be rapid, the exact mechanism of alkaline action on sugarcane biomass is not known. Thermogravimetric analysis (Figure 4) of the three main components of the biomass reveals very different TGA patterns, with xylan decomposing very rapidly within a very narrow range at about 320˚C. Cellulose because its higher crystallinity decomposes later, at about 380˚C, and lignin breaks down slowly and over a wide range 300 to 500˚C. Untreated sugarcane pith (Figure 5) displays both xylan and cellulose peaks, shifted higher by 20˚C. After pre-treatment with hydrated lime, pure cellulose behavior remains. Curiously, after treatment with magnesium hydroxide the TGA pattern is shifted lower matching the xylan behavior. Whether this is related to the different effects of the two alkalis on the biomass structure of whether the residual salts catalyze thermal degradation is under investigation. Magnesium acetate is used in the USA as an environmentally friendly chemical for road de-iceing, and the use of magnesium hydroxide or dolomitic lime in pre-treatment of biomass could provide a path to commercial co-products in the future biomass ethanol processes.

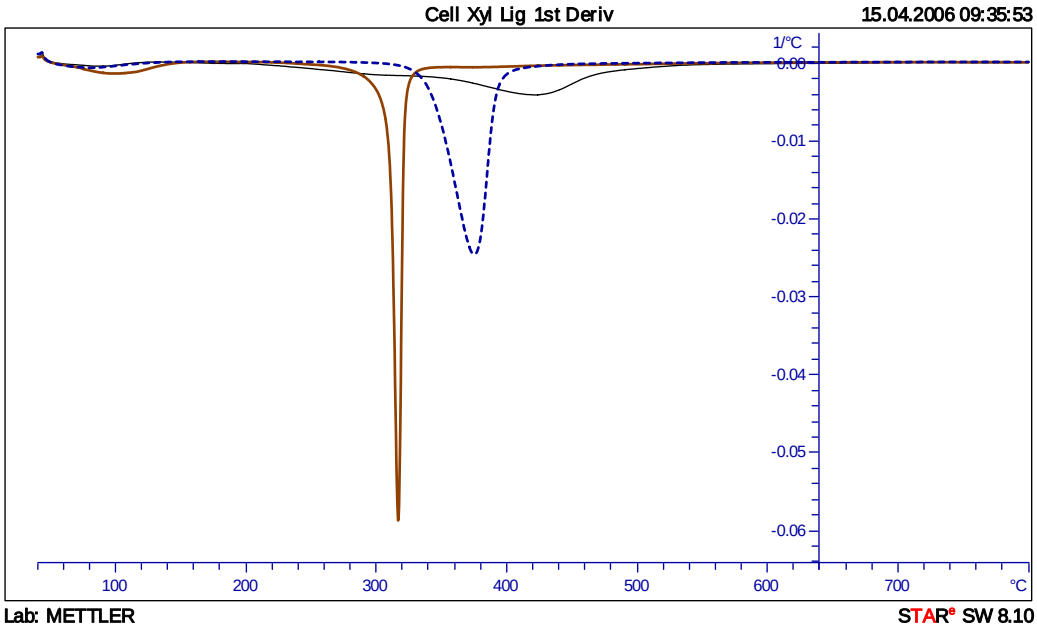


Figure 4. First derivative TGA curves of xylan (oat spelts) - narrow-peaked solid line, pure cellulose (Avicel) - dotted line, and lignin (Granit SA) - the wide distribution solid line.

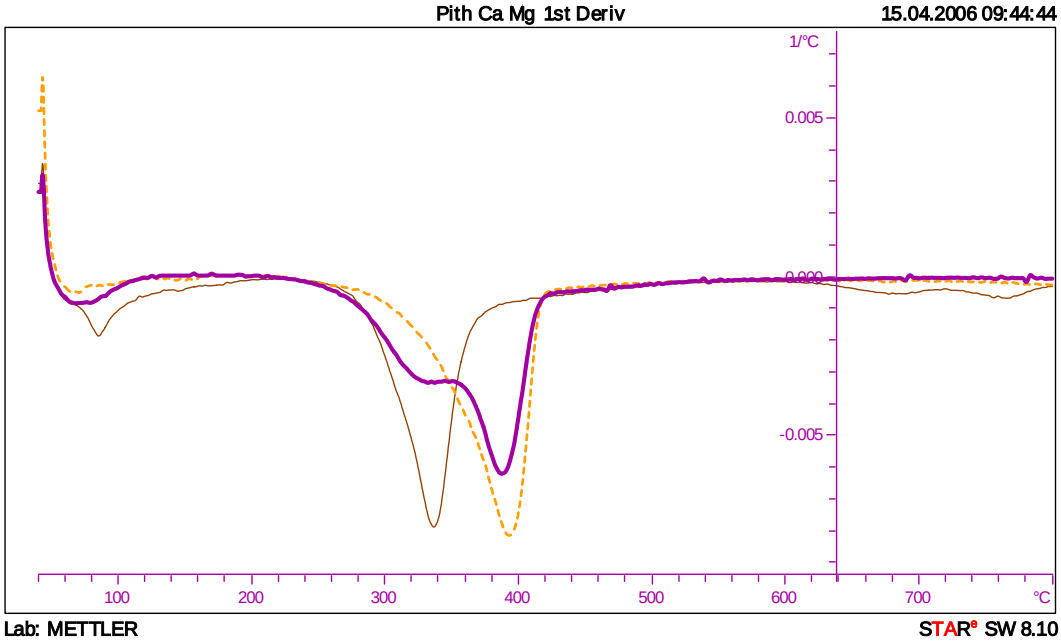


Figure 5: 1st derivative TGA curves of bagasse pith (thick solid line), pith after impregnation with hydrated lime (dotted line) and pith after impregnation with magnesium hydroxide (thin solid line).

At current prices, it is estimated that the chemical costs (hydrated lime, acid and enzymes) of the present un-optimized process (20% lime dose, 40% sugar yield) are some $0.10 per kg sugar produced, of which $0.04 is for hydrated lime, $0.03 for the neutralization acid and $0.03 for the cost of the industrial enzymes, based on the reported enzyme cost of $0.15/gallon ethanol (Anon, 2005). The acid requirements can be reduced by pressing the alkali-pretreated fiber prior to acidification. Unlike for bagasse, no equivalent-fuel value or any collection cost need to be assigned to CLM, only the expense of

transportation from the field to the mill. At present this averages from $3 to $4 per ton of cane in Louisiana, adding only $0.01/kg fermentable sugar produced. Further improvements in the economics of the process are expected from potential co-products that are under investigation.

CONCLUSIONS

The two-step pre-treatment combining low-temperature acid or alkali impregnation followed by low-severity steam explosion treatment has been found effective for pre-treatment of sugarcane biomass. In the alkaline treatment, the sugar yield of 40 g/100 g BDS was achieved with the standard enzyme loading, at an estimated chemical cost of $0.10 /kg sugar. The process is the reverse of the standard dilute acid - detoxification by overliming process - but avoids the corrosive high-temperature acidic environment and the associated high-cost construction materials, sugar degradation and generation of fermentation toxins.

ABBREVIATIONS

2-F, 2-furfural
AFEX, ammonia freeze explosion
BDS, biomass dry solids
CBU, cellobiase unit
FPU, filter paper unit
HMF, 5-hydroxymethyl-2-furfural
NREL, National Renewable Energy Laboratory
STEX, steam explosio
TDS total dissolved substance
TGA, thermo-gravometric analysis
WO, wet oxidation

ACKNOWLEDGMENTS

CM acknowledges the financial support of the International Foundation for Science (IFS), Stockholm, Sweden, and the Organization for the Prohibition of Chemical Weapons (OPCW), The Hague, Netherlands, through the grant No. F/3563-1.

REFERENCES

1. Anon (2005) Novozymes and NREL reduce enzyme cost. www.novozymes.com (accessed April 20, 2005).
2. Bjerre, A.B., Olesen, A.B., Fernqvist, T., Plöger, A., Schmidt, A.S. (1996) *Bioresource Technol.* 49, 568-577.
3. Chang, V.S., Nagwani, M., Holtzapple, M.T. (1998) A*ppl. Biochem. Biotech.* 74, 135-159.
4. Cunha, H.C.M., Silva, F.T. (2001) *Proceedings of the 6th Brazilian Symposium on Chemicals from Wood Components* 7, 221-226.
5. Galbe, M., Zacchi, G. (2002) *Appl Microbiol Biotechnol* 59, 618-628.
6. Galvão, M.L., Ramos, L.P., Echerhoff, M.F., Fontana, J.D. (2001) *Proceedings of the 6th Brazilian Symposium on Chemicals and Wood Components* 7, 200-205.
7. Granda, C.B. (2004) Ph.D. Dissertation, Texas A&M University, College Station, TX.
8. Granda, C.B., Holtzapple, M.T., Davison, R.R. (2006) *IX Congress on Sugar and Sugar Cane Derivatives*, Havana, Cuba, June 19 - 22.

9. Holtzapple, M.T., Jun, J.H., Ashok, G, Patibandla, S.L., Dale, B.E. (1991) *Appl. Biochem. Biotech.* 28-9, 59-74.
10. Jollez, P., Chornet, E., Overend, R.P. (1992) In *Advances in thermo-chemical biomass conversion* (Ed. by A.V. Bridgewater), 1659-1669, Blackie, London.
11. Kaar, W.E., Cool, L.G., Merriman, M.M., Brink, D.L. (1991) *J. Wood Chem. Techn.* 11, 447-463.
12. Laser, M., Schulman, D., Allen, S.G., Lichwa, J., Antal Jr., M.J., Lynd, L.R. (2002) *Bioresource Technol.* 81, 33-44.
13. Martín C, González Y, Fernández T, Thomsen AB. (2006a) *J. Chem. Technol. Biotechnol.* In press.
14. Martín, C., Galbe, M., Nilvebrant, N.-O., Jönsson, L.J. (2002) *Appl. Biochem. Biotech.* 98/100, 699-716.
15. Martín, C., Jonsson, LJ. (2003) *Enzyme Microb. Technol.* 32, 386-395.
16. Martín, C., Klinke, H., Thomsen, A.B. (2006b). *Enzyme Microb. Techno*. Submitted.
17. Martín, C., Wahlbom, F., Galbe, M., Jonsson, L.J., Hahn-Hagerdal, B. (2001) *Proceedings of the 6th Brazilian Symposium on Chemicals and Lignins Wood Components* 7, 361-367.
18. Martínez, A., Rodriguez, M.E., York, S.W., Preston, J.F., Ingram, L.O. (2000) *Biotechnol. Bioeng.* 69, 526-536.
19. Neureiter, M., Danner, H., Thomasser, C., Saidi, B., Braun, R. (2002) *Appl. Biochem. Biotech.* 98/100, 49-58.
20. Overend, R.P., Chornet, E. (1987) *Phil. Trans. Royal Soc. London*, A321, 523-536.
21. Pandey, A., Soccol, C.R. (2000) *J Sci Ind Research* 59, 12-22.
22. Playne, M.J. (1984) *Biotechnol. Bioeng.* 26, 426-433.
23. Ramos, L. P. (1992) *Ph. D. Thesis*, University of Ottawa, Canada.
24. Rossell, C., Filho, D.Hilst, A., Leal, M. (2005) *Intern. Sugar J.* 107, 192-195.
25. Saddler, J.N., Ramos, L., Breul, C. (1993) In *Bioconversion of forest and agricultural residues* (Saddler, J.N., ed.) CAB International, Wallingford, pp 73-91.
26. Schmidt, A.S., Thomsen, A.B. (1998) *Bioresource Technol.* 64, 139-151.
27. Singleton, V., Orthofer, R., Lamuela-Raventós, R. (1999) *Methods in Enzymology*, 299, 152-178.
28. Sun, Y., Cheng, J. (2002) *Bioresource Technol.* 83, 1-11.
29. Wheals, A.E., Basso, L.C., Alves, D.M.G., Amorim, H.V. (1999) *Trends Biotechnol* 17, 482-487.

CONSIDERACIONES SOBRE LA PRODUCCIÓN DE ETANOL DE SUBPRODUCTOS AGRÍCOLAS Y FORESTALES

CONSIDERATIONS ABOUT ETHANOL PRODUCTION FROM AGRICULTURAL AND FOREST BY-PRODUCTS

José C. Villar

ICIDCA Vía Blanca 804, La Habana, Cuba. **e-mail: jose.villar@icidca.edu.cu**

RESUMEN

En los últimos años como consecuencia del aumento de los precios del petróleo y las exigencias ecológicas ha crecido el interés por la producción de bioetanol como combustible de vehículos automotores. En Brasil ya la producción de alcohol para estos fines alcanzaba en la campaña 2003/2004 los 14 400 millones de litros. En EEUU se programa incrementar 447 millones de litros para alcanzar una capacidad de 3 658 millones en los próximos años. Las materias primas más empleadas son cereales (maíz, trigo, cebada) y caña de azúcar. Sería de interés incluir entre estas a los materiales lignocelulosicos que se obtienen como subproductos agrícolas y forestales (pajas de cereales, bagazo, aserrín virutas) y que por su composición química son susceptibles de de ser sacarificados por hidrólisis química o enzimática.

En el trabajo se analizan críticamente las posibles vías de desarrollar la producción de alcohol a partir de estos materiales. La vía química se presenta como la de mayores perspectivas en estos momentos pero vinculada estrechamente al desarrollo de reactores continuos. De esta manera se pueden intensificar las condiciones de reacción que permitan incrementar la productividad del proceso mediante la obtención de los máximos rendimientos de azúcares con el empleo de los menores volúmenes del equipamiento posible, sin descuidar la disminución de la concentración de sustancias inhibidoras a la fermentación en el sistema.

Palabras claves: etanol, hidrólisis, sacarificación, materiales lignocelulósicos, fermentación

SUMMARY

As a consequence of increasing oil price and the need of reducing carbon emission, the interest of producing fuel bioethanol has thrown in many countries. Production of ethanol for this purpose in Brazil in the season 2003/2004 was 14 400 millions of litres. In the United States alcohol production should increase in 447 millions of litres and total production will rise till 3 658 millions. Raw material for alcohol production consists mainly in cereals (corn, wheat, barley) and sugar cane. It is interesting to include as raw material, lignocellulosic biomass: agricultural and forest by products (cereal straw, bagasse, wood sawdust and chips), which because of their chemical composition are susceptible of saccharification by chemical or enzymatic hydrolysis.

Perspectives of ethanol production using lignocellulosic raw material are critical analysed in this paper. Chemical hydrolysis has the major possibilities of success in this moment, but it is very linked with the development of continuous reactors, which permit intensifies reaction conditions. In this way will be possible to increase the process productivity, obtaining maximal yield of sugars with the lesser reactor volume, but avoiding high concentration of fermentation inhibitor substances.

Key words: ethanol, hydrolysis, saccharification, lignocellulosic materials, fermentation

INTRODUCCIÓN

La escasez de combustible se vislumbra como uno de los graves problemas que afrontará la humanidad (sobre todo los países subdesarrollados) en los próximos años. Aunque la verdadera solución sería el uso racional de los combustibles, no se observa un manifiesto interés de los países más consumidores en atender esta situación. Entonces la solución que se pretende es buscar otras alternativas para producir más y más combustible. En este sentido la producción de alcohol, principalmente para combustible automotor, de materias primas vegetales se enmarca en este nuevo panorama. Esto también atenta contra el racional desarrollo humano al emplear alimento o suelo para obtener un producto destinado en gran parte al derroche. Entre las materias primas que no son utilizables para consumo humano se encuentran los subproductos agrícolas y forestales que se originan en grandes cantidades en todo el planeta. La disponibilidad mundial anual de residuos lignocelulósicos originados durante la cosecha o procesamiento industrial de 7 de los cultivos agrícolas más importantes: maíz, cebada, avena, arroz, trigo, sorgo dulce y caña de azúcar permitiría producir 442 000 millones de litros de alcohol lo que sumado a las pérdidas por la distribución, otros 49 100 millones de litros, totaliza 491 000 millones de litros. Esto es 16 veces la producción anual mundial de alcohol. Este bioetanol podría reemplazar 353 000 millones de litros de gasolina, el 32 % del consumo global anual, si el bioetanol es usado como combustible E85 para vehículos de pasajeros de tamaño mediano. Kim (2004).

Su uso económico como materia prima se encuentra muy vinculado al gasto ocasionado por su recolección y preparación a los niveles actuales de los precios de la energía.

El país que mayor desarrollo presenta en la producción de alcohol de fuentes renovables (caña de azúcar) es Brasil: 14 400 millones de litros en la campaña 2003/2004 Santos (2004) y se investiga para el uso de materia prima lignocelulosica: bagazo y residuos de la cosecha cañera. En EEUU se plantea Hart (2004) incrementar la producción de alcohol en 447 millones de litros principalmente de maíz para alcanzar en los próximos años 3 658 millones.

En Cuba la obtención de etanol del jugo de caña + bagazo es una alternativa que parece atractiva económicamente y que debe incrementar su % de factibilidad según se incrementen los precios del petróleo, inevitablemente en ascenso dado las condiciones presentes y futuras de las reservas de este hidrocarburo.

En el trabajo se analiza críticamente los procesos de producción de alcohol de materia prima lignocelulosica instalados o con perspectivas cercanas de introducción en escala industrial. El objetivo que se plantea es orientar la investigación o el desarrollo en este campo.

La producción de etanol de materia prima lignocelulósica.

La eficacia de la producción de etanol a partir de materiales lignocelulósicos indudablemente depende de la efectividad de la obtención de azúcares fermentables. Los procesos de fermentación y destilación son económicamente viables y se encuentran bien desarrollados en la actualidad. Por el momento solo las hexosas son utilizables en la fermentación alcohólica aunque se investiga con las pentosas y puede haber resultados positivos no generalizados.

El otro gran problema es la disponibilidad de la materia prima lignocelulósica en cantidad suficiente, preferentemente concentrada, para garantizar la escala de producción rentable por si sola o en combinación con otras materias primas tradicionales. Por ejemplo el empleo del bagazo y el jugo de caña.

La elección de la materia prima es el primer paso en esta dirección. Se presentan dos tipos de materia prima lignocelulosica posibles a utilizar por su abundancia y composición química 1) madera y sus subproductos 2) subproductos de la producción agrícola o industrial (pajas, y cáscaras de cereales, aserrín y viruta o corteza de madera, bagazo, tuzas de maíz). Los más ricos en celulosa son las maderas de confieras que por hidrólisis dan un rendimiento teórico de glucosa entre 48 y 51 % sobre el material absolutamente seco. Los subproductos agrícolas y maderas angiospermas tienen rendimientos teóricos de glucosa entre 25 y 45 %. En este último grupo se encuentra el bagazo de la caña de azúcar y los residuos

de la cosecha El bagazo tiene un rendimiento teórico de 44 % de glucosa. En la Tabla 1 se muestra la composición química de algunos materiales.

Tabla I Composición química de madera y residuos de la cosecha (% s/ masa absolutamente seca)

Componente	Pino[1]	Tallos de maíz (maloja)[1]	Paja de trigo[1]	Cáscara de girasol[1]	Cáscara de arroz[1]	Cáscara de avena[1]	Bagazo de caña[2]
Celulosa	44,1	31,5	38,2	22,6	27,9	28,9	40
Rendimiento por hidrólisis de glucosa	48,8	35	42.4	25,1	31	31,8	44,4
Pentosanos	6	34.8	23,6	18,4	17,1	33,6	24
Lignina	24,7	15,2	25,1	29,1	19	17,2	21

[1]Xolkin (1989) [2]Villar(1985)

Para producir alcohol de materias primas lignocelulósicas primero se sacarifica el material para la obtención de los azucares fermentables (glucosa). La hidrólisis de los polisacáridos se puede llevar a cabo por dos variantes: química o enzimática. Previo a este proceso a veces se aplica un pretratamiento para disminuir la cristalinidad de la celulosa o favorecer el acceso a este polisacárido del ácido mediante la "disolución" de la lignina y las hemicelulosas. Entre estos pretratramientos se encuentran: explosión con vapor, tratamientos alcalinos, radiaciones ionizantes, vibraciones, molida intensiva, tratamientos térmicos. Aunque mejoran la reactividad de la celulosa encarecen el proceso y su empleo se justifica más para la hidrólisis enzimática que transcurre en condiciones de baja temperatura (30-40C). Se pueden encontrar excelentes "reviews" sobre la hidrólisis química y enzimatica y los métodos de pretratamiento de materiales lignocelulósicos para la obtención de bioetanol. Viñals (2006) presenta uno de estos trabajos en el presente evento. También pueden referirse a Bullock (2003), Hamelinck (2005), Lim (2004), Knnalf (2004). Nuestro interés, sin embargo, es confrontar algunos de los procesos ya existentes y reportados con el objetivo de extraer algunas conclusiones prácticas que puedan apoyar futuras investigaciones.

De hecho obviaremos la vía enzimatica, de grandes perspectivas cuando cristalice económicamente dado sus nobles condiciones de operación, pero de la que no se reporta grandes escalas de experimentación. Acortar los tiempos de fermentación, lograr pretratamientos más eficientes y lograr enzimas de bajo costo son algunas de las tareas para esta variante.

Centraremos la atención en la hidrólisis química de la cual se conocen ya varios procesos, algunos a escalas de cierta consideración, que prometen abrir el fuego en este campo.

.

Experiencias en la producción de alcohol de materia prima lignocelulósica

El único país donde se desarrolló en gran escala la producción de etanol a partir de la biomasa lignocelulósica por vía hidrolítica fue en la desaparecida Unión Soviética. En el momento de su desaparición la industria hidrolítica producía anualmente 750 mil t de levadura, 64 mil t de furfural, 1,33 millones de hl de etanol y 7 mil t de xilitol. (Los datos que ofreceremos sobre la industria hidrolítica en este país son tomados de Xolkin (1989).

La producción de alcohol se inicia en 1934, ya en 1940 se había iniciado la de furfural y en el 44 se abre la de levadura forrajera que llega a ser con mucho el rubro principal de esta industria.

La producción de etanol hidrolitico en el momento del derrumbe constituía el 4-5 % de toda la producción de la URSS, generalmente en procesos combinados alcohol-levadura y su uso principalmente dirigido a la producción de caucho sintético. Existen referencias de obtención de alcohol por hidrólisis de materia prima lignocelulósica en plantas de la Republica Popular China y la Republica Democrática Popular de Corea Xolkin (1989). Esfuerzos investigativos llevados hasta diferentes escalas se han desarrollado en EEUU, Brasil, España, La India, Japón y otros.

Método soviético

En las fábricas soviéticas se desarrolló para la hidrólisis el **método de precolación en batch con empleo de ácido sulfúrico diluido como catalizador**. El principio del método es extraer los azúcares del medio reaccionante continuamente a través de la masa estacionaria, que permanece en el reactor hasta el agotamiento total de los polisacáridos, con el objetivo de minimizar las pérdidas por descomposición de estos azucares. En calidad de materia prima para la producción de alcohol se utiliza madera y residuos maderables de confieras, por su mayor contenido en celulosa con relación a las maderas angiospermas y a los subproductos agrícolas. El total aprovechamiento de la materia prima se logra por la transformación hidrolítica de las hemicelulosas en levadura forrajera o furfural, la glucosa para la fermentación alcoholica y la lignina se procesa para su empleo como combustible, colactivita o la obtención de medicamentos. Como subproducto se obtiene dióxido de carbono en forma liquida o sólida.

Todo el proceso de hidrólisis transcurre en un reactor cilíndrico vertical de acero al carbono con revestimiento interior antiácido. Los volúmenes de mayor presencia en las plantas son de 35 y 50 m^3. El régimen utilizado para alcohol incluye: carga de la materia prima, 50 min., hidrólisis de las hemicelulosas y la celulosa en dos etapas, 135 min., lavado, 15 min., descompresión, 30 min. y extracción de la lignina, 10 min., total 240 min. La temperatura se incrementa durante el proceso hasta 190 C y la concentración de ácido se mueve entre 0,5 y 1,0 % El rendimiento de azúcares reductores promedio (hexosas) de la segunda etapa es de un 75 % sobre el teórico posible. El hidrolizado previo a la fermentación debe ser sometido a un sistema de purificación (neutralización y decantación) para eliminar algunas de las sustancias inconvenientes a dicho proceso (inhibidores). La fermentación y destilación se realizan por métodos convencionales.

En la Fig. 1 se muestra el esquema más empleado en las plantas de producción etanol-levadura.

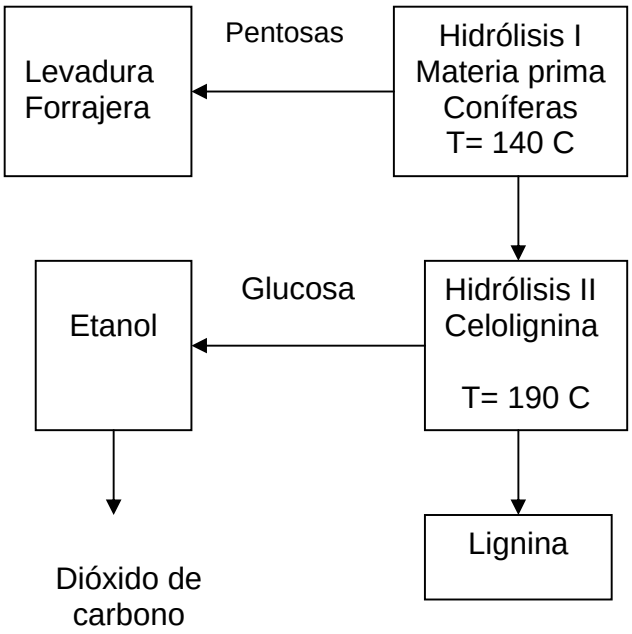


Figura. 1 Esquema utilizado en la Unión Soviética para la producción de alcohol

La capacidad de las plantas para este esquema se encuentra entre 300 y 400 hl /d de alcohol y 20-25 t de dióxido de carbono/d.

El rendimiento de etanol en plantas puede alcanzar 180-200 l por t de materia prima absolutamente seca. El costo de este alcohol hacia finales del 90 era de 0,45 USD/l que se vendía a ese mismo precio a las empresas consumidoras.
El paso que encarece el proceso es la hidrólisis batch, materializado principalmente en la baja productividad de este sistema. Si consideramos un bagazo con 40 % de celulosa y con la eficiencia promedio de este proceso podría obtenerse 198 l de alcohol por t de bagazo seco. Para una planta de 1500 hl/d de etanol (escala no óptima pero mejor que la explotada hasta ahora) se deben procesar 758 t de bagazo/d. Para un ciclo de hidrólisis de 4 h y 300 días de operación serían necesarios 20 reactores de 50 m^3 como los que aún se encuentran instalados en el área que perteneció al desaparecido CAI Jesús Suárez Gayol y que formaban parte del equipamiento de la malograda planta de furfural contratada con la Unión Soviética antes del periodo especial. Esto requeriría evidentemente una gigantesca inversión en equipamiento y elevado gasto en mano de obra, principales limitaciones económicas del proceso.
Luego el proceso de hidrólisis por percolación en batch para el tratamiento de la materia prima lignocelulósica, en especial bagazo presenta los siguientes inconvenientes:

a) Baja productividad en la producción de azúcares dado por:
   - Prolongado ciclo de hidrólisis
   - Alto tiempo de residencia en el reactor lo que implica un gran volumen del equipamiento y a su vez un elevado costo de inversión

b). Rendimiento de azucares (glucosa) no mayor del 75 % del teórico. Ocurren perdidas por el elevado tiempo de residencia del hidrolizado en el reactor

Con la finalidad de aumentar la productividad del método de percolación al menos en lo que se refiere a acortar el ciclo de trabajo de los reactores y disminuir el número de trabajadores. En la propia Unión Soviética se trabajó durante muchos años en la precolación continua en importantes institutos de investigación. Luego del análisis de múltiples variantes fueron llevados a las pruebas en escala industrial reactores cilíndricos verticales de 380 m^3 construidos de acero al titanio con dispositivos de alimentación de la materia prima y de extracción de la lignina. El proceso se llevó a cabo a temperatura y concentración de ácido similares al de la precolación batch con la circulación a contracorriente de la materia prima y la solución ácida. No se logró el buen funcionamiento del reactor (baja estabilidad) ni se alcanzaron los parámetros de diseño, con bajos rendimientos entre 30-35 % sobre la materia prima seca (por diseño 50%). La aleación no resistió el efecto corrosivo del ácido sulfúrico a 185-190 C. El proyecto se abandonó.
Esta experiencia fallida nos muestra las dificultades que se presentan para llevar a cabo el proceso continuo de hidrólisis aún a relativamente bajas condiciones de presión y temperatura.
También se llevaron a cabo en este país investigaciones a nivel de laboratorio y planta piloto por diferentes institutos de investigación científica, de procesos de hidrólisis con acido sulfúrico concentrado, y con otros catalizadores HCl, HF sin que los mismos hayan sido coronados por el éxito.

Otros procesos de hidrólisis continua

Hidrólisis continua a alta temperatura
La solución a los problemas de la tecnología batch: lograr un incremento de la productividad y el abaratamiento del equipamiento se ha buscado en la **hidrólisis continua a alta temperatura con ácido sulfúrico diluido**. La velocidad de reacción se ve aumentada al incrementar la temperatura lo que implica la obtención de rendimientos máximos en menores tiempos de residencia. En este caso el producto (azúcares) debe obtenerse conjuntamente con la masa hidrolizada que sale del reactor (lignina) por lo que los tiempos de reacción deben ser lo suficientemente pequeños para evitar la descomposición de azúcares y la producción de sustancias inhibidoras de la fermentación.

Los rendimientos máximos se obtienen en pocos minutos o segundos a temperaturas de 220-260 C (2,5-5 MPa). Por ejemplo, Xolkin (1989) un rendimiento de glucosa del 60 % del potencial en el procesamiento de tallos de maíz se obtiene a temperatura de 210-230 C y concentraciones de ácido sulfúrico de 1,5-3 % en tiempos de 0,15-0,22 minutos.
Se han desarrollado diversas variantes de reactores continuos, pero en general los principales problemas a resolver en este tipo de proceso son:

- Alimentación continua de la materia prima sólida, fibrosa y poco densa (sobre todo si es bagazo) a un reactor a alta presión
- Extracción continua de la lignina a baja presión su descompresión y lavado para obtener los azucares con las menores pérdidas posibles.
- Lograr bajos tiempos de residencia para evitar la descomposición de los azucares y producción de sustancias inhibidoras para la fermentación que se favorecen también con las altas temperaturas
- Encontrar materiales con resistencia a la corrosión por ácido sulfúrico en estas drásticas condiciones de reacción
- Adecuada molida de los materiales para garantizar buen contacto del solido con la solución ácida durante su breve estancia en el reactor
- Alto grado de automatización con gran precisión en el control de los parámetros del proceso. Cualquier cambio repercute rápidamente en los índices de salida del producto (rendimientos, % de azucares en hidrolizado, calidad de la lignina, etc.)
- Se obtiene un hidrolizado de pentosas y hexosas. Se necesita trabajo investigativo para fermentar las pentosas o buscar otra utilización económica a estos azúcares

Se han reportado numerosos procesos de hidrólisis continua a alta temperatura que se diferencian en: la materia prima tratada, el diseño del reactor, las condiciones de reacción (temperatura, concentración y tipo del catalizador, tiempo de residencia, hidromódulo) investigados en escala de laboratorio, banco o planta piloto en diversos países. Hasta el momento no se tienen referencias de que se hayan introducido en escala industrial para la producción de etanol ni otro producto. Tampoco hay información sobre procesos económicos de fermentación de las pentosas a etanol, aunque se reportan investigaciones con diferente avance. Por el momento las pentosas podrían obtenerse primero separadamente en el reactor para emplearse en la producción de levadura forrajera o xilitol, o producir inicialmente furfural por algún método conocido, e hidrolizar posteriormente la celulosa. Lo anterior estaría sujeto a un análisis económico del esquema seleccionado. También debe buscarse un uso para la lignina húmeda y ácida.
A continuación analizaremos solamente algunos procesos que según lo reportado se encuentran más cercanos a su introducción en escala industrial.

Proceso DHR-DEDINI. Brasil
Este es un proyecto que tiene como objetivo producir alcohol carburante a partir de bagazo por un método novedoso hidrolítico económicamente viable.
El método Oliveiro (2004) introduce un solvente orgánico -etanol-, proceso conocido como organosolv Pazner (1983), con el catalizador ácido en régimen continuo, de manera tal que la disolución de la lignina por este solvente favorezca la hidrólisis de las hemicelulosas y la celulosa en condiciones de temperatura y presión elevados (T= 180-200 C; P= 2,5-2,8 MPa) y tiempo de residencia en el reactor de 10-12 min. No se brinda información sobre la geometría del reactor la relación solido/liquido, ni la relación etanol/agua. Por los resultados reportados Rossell (2005) de una instalación piloto (20 kg/h de bagazo 50 % de humedad), se obtiene un rendimiento de azucares reductores de 59 % sobre bagazo seco y concentración de 8 % de estos azucares en el hidrolizado. En la producción de alcohol se obtiene 200 litros por t de bagazo seco. El costo de producción del etanol es de 0.16 USD/l, competitivo con el etanol a partir de otras materias primas y como se observa en la Tabal I también con el precio de la gasolina.

Para reducir el proceso de purificación del hidrolizado se investigó y logró la fermentación de una mezcla de hasta 35 % de hidrolizado con melaza y sirope de caña sin afectación en la producción del etanol por sustancias inhibidoras.

Tabla II Índices comparativos de los procesos de precolación organosolv e hidrólisis a alta temperatura

Índice	**Precolación (URSS)**	**Organosolv HDR-DEDINI, Brasil**	**Alta temperatura Iotec,Universidad de New York**
Temperatura de reacción, C	190-200	180-200	237 C
Presión , MPa	1-1,1	2,5-2,8	2,7
Tiempo de residencia, min.	200	10-12	0,42
Concentración de acido sulfurico, %	0,5	0,1-0,25	3
Rendimiento de glucosa s/teorico	75	76	65
hl/m^3 del reactor	0,9	9,6	246
Rendimiento de alcohol, l/t de MP	180-200	200	171
Costo/hl de etanol	0,45	0.16	-
Costo equivalente a un barril de gasolina, USD	82,3	29,3	-
Costo de un barril de gasolina para petróleo a 60 USD/barril	67	67	-
Diferencia	-15,3	37,7	-

En la Tabla 1 se muestran algunos indicadores de los tres procesos analizados calculados para una planta de 1 500 hl/d con la materia prima bagazo. Se observa que los procesos por percolación y organosolv no se diferencian en los rendimientos de azúcares y alcohol los cuales son algo superiores a los del proceso a alta temperatura, lo que indica una mayor descomposición de azúcares en este último debido a las intensivas condiciones de reacción.. Si comparamos el proceso organosolv con el método batch de precolación se aprecia que no se diferencian en la temperatura de reacción pero si considerablemente en el tiempo de residencia y en el aprovechamiento del volumen del reactor, 10 veces mayor este último en el organosolv. Por otro lado si comparamos el método brasileño con el proceso de hidrólisis continua a alta temperatura, este tiene menor temperatura de reacción pero relativamente bajo tiempo de residencia. Lo anterior es consecuencia de la disolución de la lignina por el etanol que favorece la hidrólisis en condiciones más suaves con relación a los procesos de precolación y continuo de alta temperatura, o sea, mucho menor tiempo de residencia que en el batch y menor temperatura de reacción que en los procesos de hidrólisis continuos a alta temperatura. Lo anterior disminuye los problemas de corrosión y descomposición de azúcares, que consiguientemente origina sustancias inhibidoras de la fermentación. En este sentido es loable el método brasileño ya que establece parámetros muy deseables para llevar a cabo la hidrólisis química de los polisacáridos presentes en la materia prima lignocelulosica.
Las limitaciones del método brasileño la encontramos en otros aspectos tales como:

- Imposibilidad técnica presente de fermentar las pentosas a etanol
- Dado la anterior limitación no contar con un uso de estos azucares
- Difícil estabilidad puede encontrarse a mayor escala del proceso en un reactor continuo a alta presión con el manejo de un sólido fibroso y un liquido a contracorriente
- Encontrar un uso a la lignina ácida y húmeda que de lo contrario sería un residual poco deseable
- La eliminación del sulfato de calcio generado en la neutralización del hidrolizado

Dado los resultados en la planta a escala piloto o banco se reporta la instalación de una planta demostrativa de 5 000 l/d de etanol con vistas a optimizar el proceso, ajustar balances de masa y energía y adquirir información para el diseño de plantas en escala comercial. Además determinar el proceder

óptimo par la fermentación del hidrolizado a partir de pruebas que permitan conocer los niveles aceptables de sustancias inhibidoras en el sistema. Con estos datos calcular los indicadores económicos del proceso. Acerca de la situación de esta planta, que debió estar instalada en el 2003, y sus resultados no se ha reportado aun nada. A través de comunicaciones personales se conoce de dificultades en su operación, lo cual al parecer ha alargado el plazo estimado para la obtención de los objetivos propuestos. Seria muy deseable el éxito de los colegas brasileños al contar con un proceso eficiente al que pudieran tener acceso otros países en vías de desarrollo que aspiren a introducir métodos económicos para la conversión de la biomasa lignocelulosica generada por su agricultura o industria forestal.

Abengoa Bioenergy

Se reporta Abengoa (2005) la construcción por Abengoa Bioenergy (EEUU) , líder en la producción de etanol en varios países, de una planta industrial en España (Babilafuente, Salamanca) que emplearía materia prima lignocelulosica para la producción de etanol con fines de uso como combustible automotor. Esta planta producirá 200 millones de litros de alcohol/año. De estos solo 5 millones (166 hL/d) a partir de material ligoncelulósico, lo que parece indicar será una producción demostrativa para este tipo de materia prima. Empleaá 585 mil t de cereal (cebada y trigo) y 60 500 t de subproductos lignocelulósicos probablemente paja de estos cereales. De aquí se deduce un rendimiento de 333 l de etanol/t de cereales y 82,6 l/t del material lignocelulósico. En esta planta se obtendrá también 160 mil t de dióxido de carbono. La inversión se monta en 150 millones de euros. El proceso empleado es la hidrólisis acida de las hemicelulosas y la celulosa por separado y se fermentan a alcohol tanto las pentosas como las hexosas, lo que parece ser otra prueba demostrativa de ese proceso a escala industrial. No se reportan las características del reactor ni parámetros del proceso. Se desconocen los resultados de la operación de la planta y no se brindan indicadores económicos que establezcan la competitividad del etanol producido a partir de la biomasa lignocelulósica con respecto a la gasolina .De obtenerse resultados técnicos y económicos positivos indudablemente estaríamos ante uno de los primeros procesos en solucionar la problemática de la obtención rentable de alcohol de la biomasa vegetal.

CONCLUSIONES

- La disponibilidad de subproductos agrícolas y forestales no aptos para consumo humano justifica su empleo como materia prima en la producción de bioetanol. Solo de residuos de cosecha de 7 de los principales cultivos agrícolas se podría obtener etanol para sustituir el 29 % de la gasolina empleada mundialmente.
- La selección de la materia prima influye en el rendimiento de etanol. La madera de pino y el bagazo por su contenido en celulosa son adecuados para la obtención de alcohol.
- La hidrólisis por precolación, el único método empleado a escala industrial para producir etanol de biomasa lignocelulósica, no es capaz de obtener un producto competitivo con el bioetanol a partir de cereales ni con la gasolina a los precios actuales del petróleo. Su principal desventaja es la baja productividad dada por los elevados tiempos de los ciclos de trabajo en el reactor batch.
- Los procesos de hidrólisis continua a alta temperatura con ácido sulfúrico diluido presentan un elevado aprovechamiento del reactor 246 veces mayor que en la percolación batch. Sin embargo esta tecnología no ha podido desarrollarse comercialmente entre otras causas por los problemas de inestabilidad operacional y nivel de corrosión inherentes a las extremas condiciones de temperatura, presión y concentración de ácido.
- El proceso organosolv a régimen continuo desarrollado en Brasil resuelve algunos de los problemas de los métodos batch y continuo a alta temperatura. La disolución de la lignina por el solvente permite la hidrólisis de la celulosa a menores temperaturas y concentraciones de ácido pero con tiempo de residencia relativamente bajos, lo que disminuye en diez veces el volumen de

reactor para la misma capacidad de producción con respecto al método batch de precolación. El costo del bioetanol es competitivo con los métodos a partir de cereales y con la gasolina a los precios actuales del petróleo. Este método tiene aun problemas que resolver y se encuentra a prueba en escala semiindustrial.

- Se reporta la instalación en España (Abengoa Energy) de una planta de bioetanol que emplea residuos de la cosecha de cebada y trigo. Por la cantidad de materia prima que se plantea procesar parece que esta producción tendrá carácter experimental demostrativo. Esta concebida por el método de hidrólisis ácida y para fermentar pentosas y hexosas al parecer también de forma demostrativa. No se reportan las características del proceso ni de los reactores.
- Dado la baja productividad de los reactores batch parece que la solución está en los reactores continuos
- De acuerdo a las experiencias que se reportan, la producción de alcohol de la biomasa lignocelulósica puede estar cercana a su introducción práctica comercial, aunque parece que debe trabajarse aún en la solución de los siguientes problemas:

  - Lograr mayor estabilidad en los procesos continuos con alta precisión en el control de los parámetros de operación principalmente del tiempo de residencia del material dentro del reactor
  - Encontrar materiales para la construcción de los reactores resistentes a la corrosión ácida a altas temperaturas
  - Establecer regímenes que minimicen la producción de sustancias inhibidoras a la fermentación, principalmente furfural e hidroximetilfurfural
  - Lograr la fermentación de las pentosas o buscar un uso económico de las mismas
  - Definir una tecnología para el uso de la lignina húmeda y ácida (¿combustible?)
  - El bioetanol debe ser competitivo con la gasolina. Este es un factor que debe mejorar con el tiempo

REFERENCIAS

Abengoa Bioenergy (2005) www.abengoabioenergy.com/feature/.cfm?page=9&lanq=1
Bullock G. (2003) Bioenergy Review 2(2) 30-36
Hamelineck C., Hoovdoñnk G., Faaij A. (2005) Biomass and Bioenergy 28(4) 384-410
Hart C. (2004) International Sugar Journal 106(1271) 597-599
Kim S., Dale B. (2004) Biomass and Bioenergy 26(4) 361-375
Knalf M. (2004) International Sugar Journal 106(1263) 147-150
Lim K.O. (2004) Planter 80(941) 517-524
Oliverio J. Hilst A. (2004) International Sugar Journal 106(1263) 168-172
Paszner L., Pei-Cheng (1984) US Patent 4470851
Rossell C. y otros (2005) International Sugar Journal 107(1275) 192-195
Santos R. y otros (2004) Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas 40 (Suppl. 1) 131-133
Viñals M. (2006) IX Congreso Internacional sobre Azúcar y Derivados. La Habana. Cuba
Villar J. (1985) Tesis para la obtención del grado a doctor en ciencias técnicas. Academia Forestal de Leningrado. URSS
Xolkin Y. Tecnología de las producciones hidrolíticas. Lezn. Prom.Moscú. 496 p.

RETOS DE LA PRODUCCIÓN DE ETANOL A PARTIR DE RESIDUOS LIGNOCELULOSICOS

CHALLENGES OF ETHANOL PRODUCTION FROM LIGNOCELLULOSIC RESIDUES

Felipe Eng Sánchez, Fidel Domenech López

Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA) Apartado Postal 4026, Ciudad de la Habana, Cuba, felipe.eng@icidca.edu.cu

RESUMEN

En este trabajo se hace una revisión del estado del arte de la temática relacionada con los retos para la producción de etanol a partir de residuos lignocelulósicos en cuanto a los posibles sustratos lignocelulósicos a utilizar y sus propiedades, los tratamientos físicos-químicos y biológicos más utilizados que son necesarios emplear; la bioconversión de la celulosa a pentosas y hexosas, haciendo énfasis en la configuración de los procesos y los microorganismos empleados en la producción de etanol; y finalmente los aspectos relacionados con los estudios de ingeniería genética que deberán ser abordados para llegar a un proceso eficiente y económico.

Palabras clave: etanol, producción, residuos lignocelulósicos

ABSTRACT

This review is about of the art state of challenges of ethanol production from lignocellulosic residues. This included a revision of this materials as substrates and its properties and treatments necessitated in order to obtain sugars (pentoses and hexoses) from cellulose. It is also discussed the configurations of the process and microorganisms utilized in ethanol production and finally the genetic engineering studies that will be permit to obtain an efficient and economical process for ethanol production.

Key words: ethanol, production, lignocellulosic residues

INTRODUCCIÓN

Entre las principales materias primas lignocelulósicas se encuentran los cultivos energéticos, el papel reciclado, los residuos forestales y los desechos agrícolas y de la industria alimenticia.
Se ha considerado que la producción global de los procesos fotosintéticos es de unos 10-50 $x10^{12}$ toneladas de biomasa por año, lo que corresponde al 50% de toda la biomasa en el mundo (Claassen y col, 1999). Sin embargo, solo entre el 3-4% de esos materiales son utilizados fundamentalmente en la producción de pulpa y papel y en la generación de energía (Galbe, 1994). Estas cifras ilustran la abundancia de materiales lignocelulósicos y sus ilimitadas potencialidades para la producción de metabolitos como el etanol sin afectar la alimentación humana.
Entre los principales beneficios que se obtienen al producir etanol a partir de biomasa y utilizarlo como combustible, se encuentra, que se reduce el efecto invernadero, debido a que durante crecimiento, las plantas

fijan dióxido del carbono del aire y lo convierten en el almidón, celulosa y las hemicelulosas, la fermentación convierte estos hidratos de carbono en etanol que se convierte nuevamente en dióxido de carbono cuando es usado como combustible. De esta forma se cierra el ciclo del carbono, no haciendo ninguna contribución a la acumulación de dióxido de carbono en la atmósfera ni al efecto invernadero. El etanol también es considerado un combustible almacenable de transporte, limpiador del ambiente, ya que, puede sustituir en la gasolina los aditivos antidetonantes y elevadores del octanaje como tetraetilo de plomo, el benceno, etc., reduciendo la toxicidad de los combustibles (Jeffries, 1999).

El bagazo de caña de azúcar es el principal material lignocelulósico a ser considerado en muchos países tropicales. Se encuentra disponible en las fábricas de azúcar sin costo adicional, ya que los costos de cultivo, transportación y almacenamiento son cubiertos por la producción de azúcar. Además tiene un alto contenido de carbohidratos y un contenido de lignina relativamente bajo. El bagazo representa, por tanto, una fuente barata y abundante de carbohidratos con un gran potencial de ser convertido a etanol.
En la presente trabajo se presenta la tendencia en los últimos años en la utilización de materiales lignocelulósicos como alternativa interesante desde el punto de vista de costos y disponibilidad de la materia prima en la producción de etanol, también se demuestra el interés creciente de países desarrollados en apoyar programas científicos donde se estudian nuevas y novedosas tecnologías para la producción de alcohol con vistas a utilizarlos como combustibles.

Substratos lignocelulósicos. Composición, estructura y propiedades

La biomasa lignocelulósica está constituida en gran parte por las paredes vegetales de las plantas las cuales están compuestas fundamentalmente por tres constituyentes principales: celulosa, hemicelulosa y lignina.
En la tabla 1 se presenta la composición de diferentes fuentes principales de biomasa lignocelulósicas (Douzou, 1985).

Tabla 1. Composición de diferentes biomasas lignocelulósicas (según Ladisch y col, 1983**)**

Biomasa lignocelulósica	**Celulosa**	**Hemicelulosas**	**Lignina**
Pino	42.0	23.5	27.8
Abedul	38.8	37.3	19.5
Paja de Trigo	34.0	27.6	18.0
Pasto inglés	37.0	27.0	5.0
Caña de maíz	38.0	26.0	11.0
Bagazo	38.0	34.0	11.0

La celulosa, es un polímero lineal, con unidades de glucosa (monómeros) enlazadas entre ellas por uniones glucosídicas del tipo β-4, 4. El grado de polimerización es de 10 000 unidades por molécula. En estado natural, estas moléculas se asocian en una estructura compleja, fibrilar y cristalina.
Las hemicelulosas son heteropolisacáridos cortos, ramificados y se hidrolizan fácilmente. En la tabla 2 se presenta la composición de las hemicelulosas de diferentes fuentes de biomasas en sus constituyentes más importantes: los azúcares de cinco átomos de carbono (xilosa y arabinosa), la glucosa y varios (diversos azúcares compuesto por ácidos urónico y azúcares menores).

Tabla 2. Composición de los azúcares neutros de las hemicelulosas de diferentes residuos lignocelulosicos (según Gong y col, 1981).

Residuos	**Xilosa**	**Arabinosa**	**Glucosa**	**Otros**

lignocelulosicos				
Caña de maíz	70.5	9.0	14.5	5.9
Paja de trigo.	57.9	9.1	28.1	5.0
Caña de azúcar	59.5	14.5	26.0	-

Las ligninas son polímeros tridimensionales de origen fenólico, sintetizadas por dehidrogenación de los radicales de tres alcoholes fenilpropiónico. Los enlaces entre las estructuras básicas son de diferentes tipos, muchas de ellas no son hidrolizables y prácticamente infermentables.
En estado natural la celulosa, hemicelulosas y ligninas son insolubles en agua, las celulosas y hemicelulosas que son sensibles a la hidrólisis no son muy accesibles a las enzimas (Douzou, 1985). También debido al estado cristalino y a la protección que le presenta la matriz de lignina y hemicelulosa, la celulosa de los tejidos vegetales sólo es poco degradable por las enzimas celulolíticas.

Pretratamientos físico–químicos de materiales lignocelulósicos

El pretratamiento de los materiales lignocelulósicos es necesario para exponer la celulosa o modificar los poros en este material para permitir la penetración de las enzimas hacia las fibras de modo que la celulosa pueda ser hidrolizada. Por ejemplo, así se ha visto que la incubación de materiales no pretratados a microorganismos celulíticos o preparaciones enzimáticas libres de células dan un rendimiento de hidrólisis de la celulosa menor al 20 % y en tiempos muy largos de incubación.
El término pretratamiento de residuos lignocelulósico es ampliamente usado en los procesos ingenieriles para referirse a los pasos que permiten la conversión de la biomasa nativa a sus formas hidrolizable ya sea por métodos químicos o enzimáticos.
Se han investigado métodos mecánicos, mecánico-químicos y biológicos de pretratamiento. Los métodos mecánicos son muy costosos porque requieren de mucha energía y los métodos biológicos son costosos por su lentitud, como veremos más adelante.
La lignina y hemicelulosas son solubles en medios alcalinos calientes, las hemicelulosas se hidrolizan en medios débilmente ácidos y calientes. De estas propiedades químicas proceden los tres principales tipos de pretratamientos utilizados a escala industrial (Douzou, 1985**)**.
a) Pretratamiento alcalino, similar al que se realiza en la industria papelera: se utiliza sosa entre 8–12 % y temperaturas entre 80 y 150 ^{o}C, en un lapso de 30–60 minutos se solubiliza una parte de lignina y hemicelulosas, pero sufren una degradación alcalina. El producto sólido obtenido después de lavado y neutralizado presenta una susceptibilidad excelente a la hidrólisis enzimática, debida al ataque hecho a las hemicelulosas y lignina y al efecto de hinchazón provocado por la sosa a las fibras celulósicas que las hace mucho más accesibles al agua y a los agentes hidrolizantes. El residuo líquido de este pretratamiento presenta graves problemas de eliminación y recuperación.
Para el pretratamiento alcalino del bagazo también puede emplearse el $Ca(OH)_2$, CaO o NH_4OH mejorando considerablemente la digestibilidad enzimática del bagazo (Aiello y col, 1996), especialmente cuando el pretratamiento es seguido por la extracción alcalina de la lignina.
b) Pretratamiento ácido, propuesto principalmente cuando se quiere convertir la celulosa en etanol. Por lo general se utiliza ácido sulfúrico concentrado, la temperatura y la duración depende del tratamiento utilizado. En el líquido obtenido contiene azúcares de cinco átomos de carbono provenientes de la hidrólisis de las hemicelulosas y el sólido contiene parte de celulosa y lignina. En este caso es importante el tiempo de hidrólisis debido a que los azúcares son inestables en medio ácido y se degradan a compuestos aldehídicos del tipo del furfural que son inhibidores de la fermentación.
La prehidrólisis ácida con H_2SO_4 diluido es un método muy efectivo, uno de cuyas ventajas es la posibilidad de recuperar la lignina pura después de la hidrólisis (Sharma y Das, 1992). Según Teixera y col (1999), a pesar de la amplia aceptación de la hidrólisis ácida, ese método es demasiado caro considerando los costos

del reactor, energía y fraccionamiento. Pandey y Soccol (2000) plantean que se requiere investigación adicional en el pretratamiento del bagazo para mejorar el rendimiento de azúcares y la digestibilidad de la celulosa de modo que se logre la factibilidad económica del proceso.

c). Pretratamiento al vapor: el material lignocelulósico es llevado a altas temperaturas (180–240 ^{o}C) con vapor a presión. El proceso se detiene por descompresión explosiva, ocurriendo una autohidrólisis de hemicelulosas y lignina y una intensa ruptura de las estructuras debida a la liberación explosiva del producto, que se traduce en un aumento considerable de las superficies accesibles que mejoran la susceptibilidad de la hidrólisis enzimática.

Ninguno de los tres métodos mencionados anteriormente satisface por completo, debido a que en los dos primeros casos son difíciles y la recuperación y tratamiento de los residuos son costosos, así como la neutralización del producto. Sin embargo, este último tiene un componente importante el equipamiento y consumos de energía.

La explosión con vapor, por su rapidez y eficiencia, es generalmente reconocida como el método más adecuada para mejorar la digestibilidad enzimática de los residuos lignocelulosicos, no obstante, este método es relativamente costoso y tiene el inconveniente debido a las altas temperaturas de que ocurre la formación de productos inhibitorios para los microorganismos (Martin, 2002).

El tratamiento del bagazo con ácido paracético es un método basado en la oxidación de la lignina con bajo consumo de energía y que no demanda grandes costos capitales. El pretratamiento con ácido paracético seguido de la sacaraficación y fermentación simultáneas con *Z. mobilis* CP4/pZB5 ha permitido alcanzar rendimientos de etanol cercanos al teórico (Linden y col, 2000). No obstante, el requerimiento de un tratamiento alcalino previo al pretratamiento con el ácido paracético y la imposibilidad del uso de la lignina como combustible son limitaciones del método.

La explosión con amoníaco o con CO_2 son métodos que operan a bajas temperaturas por lo que se evita la degradación de los azúcares (Dale y Moreira, 1982). La explosión con CO_2 es menos costosa que la explosión con amoníaco (Zheng y col, 1998).

El pretratamiento de bagazo con agua caliente en estado líquido también ha brindado buenos resultados (van Walsum y col, 1996), llegando a superar a la explosión con vapor en cuanto al rendimiento de los azúcares y la formación de inhibidores (Schmuman y col, 1999).

Otros métodos estudiados para el bagazo son el pretratamiento termoquímico, el pretratamiento con peróxido de hidrógeno en medio alcalino, la explosión alcalina y la irradiación de microondas o con rayos gamma. La mayoría de estos métodos son muy costosos, por lo que tienen importancia académica pero no tienen relevancia práctica.

En la siguiente tabla se resume las características de los métodos de pretratamiento físico-químico más utilizados (Lynd, 2002).

Tabla 3. Procesos de pretratamientos para las biomasas celulosicas más utilizados

Proceso de pretratamiento	Características de las materias después del pretratamiento		
	Celulosa	**Hemicelulosa**	**Lignina**
Acido diluido	Depolimeración parcial	80-100 % de solubilización fundamentalmente a sus monómeros.	Poca o ninguna solubilización, redistribución extensa
Explosión con vapor	Depolimeración parcial	80-100 % de solubilización fundamentalmente a sus monómeros, oligomeros y productos de degradación.	Poca o no solubilización, redistribución extensa
Proceso Hidrotérmico	Depolimeración parcial	80-100 % de solubilización, usualmente oligomeros>50 %.	Solubilización parcial (20-50 %)
Solventes orgánicos con agua	-	Solubilización sustancial (puede variar pero es casi completa).	Sustancial solubilización (varia, pero casi es completa)
Explosión de fibra con amonio	Decristalización parcial	Solubilización desde 0 a 60 % dependiendo de la mezcla de solventes; 90 % de oligomeros hidrolizados.	Solubilización parcial (aproximadamente entre 10-20 %)
Hidróxido de sodio	Sustancial hinchazón Tipo I-Tipo II	Sustancial solubilización (a menudo > 50 %)	Sustancial solubilización (a menudo > 50 %)
Pretratamiento con Cal	-	Solubilización significativa (hasta el 30 % pero no siempre en todas las mismas condiciones)	Parcial solubilización (aproximadamente el 40 %).

Procesos de deslignificación biológica

Las ligninas son extremadamente resistentes a procesos de degradación químicos y enzimáticas. La degradación biológica es llevada a cabo principalmente por hongos, los más eficientes son basidiomicetos y ciertos actinomicetos. La degradación de la lignina por estos microorganismos ocurre a través de la producción de metabolitos secundarios, desarrollándose a bajas concentraciones de nitrógeno como nutriente y requiriendo la presencia de fuentes de carbonos como la glucosa o celulosa. La lignina es degradada por una enzima extracelular (lignina peroxidasa) que en presencia de H_2O_2 provoca la división oxidativa de los enlaces C-C que unen las estructuras básicas, la oxidación y hidroxilación de los grupos metil bencílico, la oxidación de fenoles, alcohol bencilico, etc. La reacción de la lignina peroxidasa con H_2O_2 genera un alto potencial redox , el cual puede extraer un electrón simple de un anillo aromático de la lignina y generar un radical catiónico aromático, seguido de reacciones degradativas espontáneas vía radical y cationes intermediarios (Galliano y col (1991), Jeewon, (1997)).

Hongos del género *Phanerochaete chrysosporium* y *Phlebia radiata* en fermentación en estado sólido producen peroxidasas extracelulares con una similar producción de enzimas degradadoras de lignina, aunque *P. radiata* prefiere bajas temperaturas para el crecimiento (25–30^{o}C) y producción de enzimas (Kantelinen y col (1988)). El hongo *Coliolus versicolor* produce peroxidasa intracelular con la inducción de compuestos fenólicos (Lobarzewski, 1990).

Bioconversión de celulosa a etanol

Hidrólisis ácida

La hidrólisis ácida de los residuos lignocelulósicos puede realizarse con ácidos concentrados o diluidos. Los procesos con ácido concentrado se realizan a bajas temperaturas y dan rendimientos altos (90 % del rendimiento teórico de glucosa), pero las altas concentraciones de los ácidos crean problemas muy serios con la corrosión del equipamiento, la recuperación de los ácidos es costosa y, si trabaja con H_2SO_4, la neutralización de los hidrolizados generalmente con cal, forma grandes cantidades de yeso, lo que provoca incrustaciones en tuberías y el equipamiento y el vertimiento de un residuo sólido de difícil disposición (Tengborn, 2000). Además se requiere del secado de la materia prima inicial, lo que representa un alto consumo energético (von Siver y Zacchi, 1995). No obstante, el proceso ha generado interés a partir de los métodos económicos de recuperación de ácidos propuestos por Katzen y col. (1995).
Por otro lado, la principal ventaja de la hidrólisis con ácido diluido es el bajo consumo de ácido, pero las altas temperaturas requeridas para la conversión de celulosa provoca igualmente la corrosión del equipamiento, la degradación de los azúcares y la formación de productos inhibitorios para los microorganismos (Di Pardo, 2000). Los rendimientos de glucosa obtenidos están entre el 50 y el 60 % del teórico (Wyman, 1996). Sin embargo, estudios recientes por Lee y col. (1999) reportan rendimientos del orden del 82 % de hidrólisis de la celulosa, la casi total depolimerización de la xilosa y un 4 % de azúcares totales, pero se forman igualmente productos de degradación de lignina y de los propios azúcares. Por lo cual los microorganismos a emplear para la producción de alcohol deberán ser activos metabólicamente frente a estos compuestos inhibidores.

Hidrólisis enzimática

Debido a los inconvenientes de la hidrólisis ácida, durante los últimos años se ha dedicado especial atención a la hidrólisis enzimática, la cual se ha llevado a cabo con enzimas celulolíticas obtenidas del hongo del género *Trichoderma*. La hidrólisis enzimática presenta una serie de ventajas sobre la hidrólisis ácida es un método selectivo, con un mayor rendimiento, sin el inconveniente de productos colaterales y el consumo de energía es menor (Galbe, 1994).
Las principales limitaciones de la hidrólisis enzimática son el alto costo de las enzimas (Saddler, 1993) y la necesidad de emplear grandes reactores debido a la lentitud de la reacción (Olsson, 1994). Especial atención debe dedicársele a la inhibición de las celulasas por la glucosa y la celobiosa producidas. La suplementación estas enzimas con ß-glucosidasa elimina la inhibición por celobiosa y la inhibición de la glucosa puede ser aliviada si se realiza la fermentación simultáneamente con la hidrólisis de modo que la glucosa sea consumida a medida que sea formada (Waugh y Purchase, 1987). La actividad del complejo enzimático depende del grado de polimerización y cristalización de la celulosa y de su asociación con la hemicelulosa y la lignina, pues esta asociación dificulta el acceso de las enzimas. De igual manera se requieren otros estudios en potencia para lograr preparados enzimáticos con mayor estabilidad térmica, incrementar la actividad específica, incrementar la unión enzima-sustrato evitando las uniones no específicas con lignina y otros materiales presentes (Mielenz, 2001).

La lignina que se pueda recuperar en forma sólida puede ser utilizada como combustible para generar energía en el proceso, siendo un imperativo económico pues permitiría la utilización completa del material, aumentando el valor agregado y disminuir los requerimientos energéticos, teniendo en cuenta su alto contenido calórico que es superior al del bagazo (26.3 MJ/kg) y a la posibilidad de un tiempo de conservación mayor debido a un contenido de azúcares residuales mucho menor.
También se ha estudiado el efecto de la composición del sustrato, la cristanilidad de la celulosa, el tamaño de partícula en la hidrólisis enzimática del bagazo. Se han empleado celulasas del género *T. viride*, *T. reesei* (Sharma y Das, 1992), de *Aspergillus ustuss*, de *Myceliophthora thermophila* (Roy y col, 1991) y de *Sclerotium rolfsii* (Palnitkar y Lachke, 1990).
La mayor parte de los estudios realizados para la producción de celulasa han sido con el hongo *T. reesei*. Los principales problemas para el desarrollo de bioprocesos con *T. reesei* son: el escalado de la producción de la enzima, debido a la transferencia de oxígeno en el micelio, pobre mezcla y baja actividad enzimática (Jeewon, 1997).
Para el desarrollo tecnológico de este proceso se han aislado y caracterizado microorganismos termófilos anaerobios, los cuales tienen la capacidad de bioconvertir en una amplia gama de materiales lignocelulósicos, crecer a altas concentraciones de sustratos, tolerancia a altas concentraciones de producto y mejorar los rendimientos alcohólicos (Zeikus, 1979; 1980). *Clostridium thermocellum* fue el primer microorganismo aislado de digestores anaerobios capaz de desarrollarse a 60 ^{o}C y producir enzimas extracelulares que degradan la celulosa a etanol con altos rendimientos, su principal desventaja es que se inhibe por la acumulación de celobiosa (Lee, 1997).

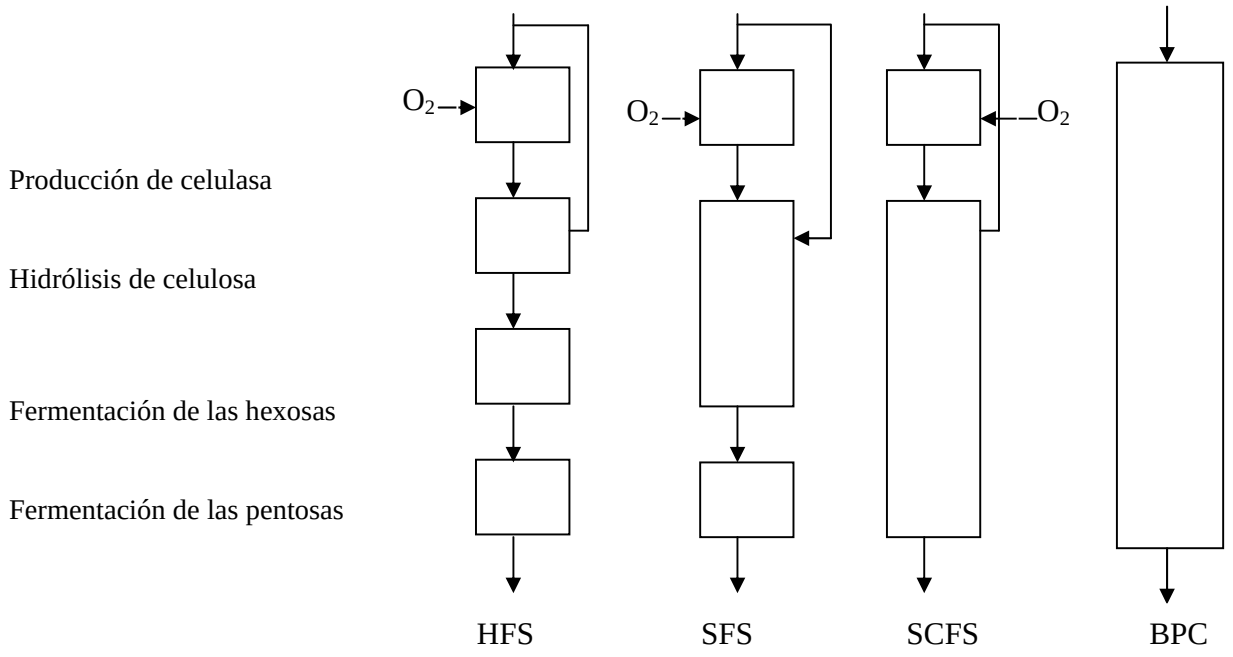
Configuración de los procesos. Tendencias actuales

Cuatro eventos biológicos son necesarios para la conversión de la biomasa celulósica en etanol o otros productos: (i) producción de celulasas, (ii) hidrólisis de la celulosa y otros polisacáridos presentes, (iii) fermentación de los productos de la hidrólisis de la celulosa y (iv) fermentación de los productos de las hemicelulosas. La configuración de los procesos pueden ser categorizados de acuerdo al grado de consolidación de los mismos. En la siguiente tabla se indican los eventos anteriormente citados, puede apreciarse que para la hidrólisis y fermentación separadas (FHS) implica cuatro pasos con cuatros catalizadores biológicos. La sacararificación y fermentación simultaneas (SFS) consolidan la hidrólisis y fermentación de la celulosa en un proceso, con la producción de celulasa y fermentación de los productos de la hidrólisis de las hemicelulosas los cuales ocurren en dos pasos discretos. La sacarificación y cofermentación simultanea (SCFS) implica dos pasos discretos: producción de celulasa y segundo paso en los cuales se produce la hidrólisis y fermentación de los productos de la hidrólisis de la celulosa y hemicelulosas. Finalmente en los bioprocesos consolidados (BPC, término que se debe a Lynd y col, 2002) todos estos eventos ocurren en una simple etapa.
Los procesos de las biomasas de celulosa para la producción de substratos y a su conversión a etanol o otros productos se consolidan hacia una disminución de los tiempos del mismo. En la década de los 80 del siglo pasado, el proceso de fermentación e hidrólisis por separado era el proceso más utilizado para estos fines, pero los estudios realizados por Wright y col. (1988) demostraron que el proceso de sacarificación y fermentación simultaneas presentaban ventajas económicas sobre el primer proceso descrito. Seguidamente la sacarificación y la cofermentación simultanea mostró un elevado potencial y beneficios respecto al segundo proceso con respecto a los costos. Y finalmente en la actualidad la tendencia lógica y conclusiva es la de utilizar los procesos biológicos consolidados.
Es evidente que se necesitarán desarrollar estudios en potencia para diseñar cultivos de microorganismos por ingeniería genética capaces de desarrollar estos eventos biológicos de forma simultanea con una economía de costos y a la vez que se propicie la producción de las enzimas celulasas, la hidrólisis de la celulosa y los

polisacáridos, la fermentación de las pentosas y hexosas y los productos de la fermentación en condiciones de anaerobiosis en un medio de crecimiento práctico (Lynd y col, 2002).

Tabla 4. Evolución de los esquemas de procesamiento de la biomasa de la hidrólisis de la celulosa

Evento biológico	**Estrategia del proceso**[a]



[a]Cada caja representa un bioarector (no en escala) y donde: HFS: hidrólisis y fermentación por separadas, SFS: sacarificación y fermentación simultaneas, SCFS: sacarificación y cofermentación simultaneas y BPC: bioprocesos consolidados.

Microorganismos empleados en la producción de alcohol

El género más utilizado en la producción de alcohol lo son las levaduras, entre ellas la *Saccharomyces cerevisiae* (Agrawal y Bassapa, 1996; Roukas, 1996; Win y col, 1996), *Candida pseudotropicalis* (Ghaly y Taweel, 1995[a], 1995[b]), *C. shehatae* (Abbi y col, 1996[a]; 1996[b]) y *Kluyveromyces marxianus* (Rosenberg y col (1995), Brady y col (1995)).

También, existe una tendencia marcada en la utilización de bacterias, entre ellas *Zymomonas mobilis*. Estudios recientes (Roukas, 1996; Kunduru y Pometto (1996) demuestran la capacidad de este microorganismo de producir etanol a partir de glucosa utilizando el ciclo Entner-Doudorof, con rendimientos y productividades muy atractivas, también se reportan trabajos con cultivos mixtos con *S. cerevisiae* con similares resultados (Walfridsson y col (1996), Kunduru y Pometto (1996).

Se realizan estudios con cultivos mixtos o microorganismos modificados genéticamente donde su objetivo fundamental es lograr utilizar sustratos complejos de degradar. *E. coli, Z. mobilis* y *S. cerevisiae* han sido objeto de estudios desde el punto de vista genético para ser utilizados en la sacarificación y fermentación de la celulosa, la utilización de residuos agrícolas, sueros y almidones (Compagno y col (1995), Kim y Kim (1996), Wati y col (1996) también se reportan estudios de cultivos mixtos de hongos y levaduras como *T.*

viride y Pachysolen tannphylus (Zayed y Meyer, 1996) *Aspergillus niger* y *S. cerevisiae* (Nakamura y col, 1996) para lograr estos objetivos.
Se reportan metodologías para obtener alcohol a partir de sustratos celulósicos y amiláceo (Ryu y col (1994)) pero que aún no están aplicados industrialmente. Zayed (1996) desarrolló y perfeccionó un proceso para la producción de alcohol a partir de paja de trigo, donde emplea el hongo *T. viride* y *Pachysolen tannophylus.* En tres días *T. viride* realizó eficazmente la sacarificación y la deslignificación de la paja de trigo a 25-30^{o}C. Los hidrolizados de paja de trigo resultantes contuvieron xilosa y glucosa en una proporción molar de 1:1.6. Después los azúcares se convirtieron en etanol por la levadura oxígeno-tolerante *P. tannophylus* en el mismo lote (Zayed y Meyer, 1996).
La utilización de las pentosas obtenidas de la hidrólisis de las hemicelulosas ha sido estudiada por diferentes actores. Deanda y col. (1996) demostraron que *Z. mobilis* clonada con cinco genes aislados de *E. coli* que codifican en la formación de la enzima isomerasa es capaz de producir etanol a partir de L-arabinosa (pentosa que generalmente se encuentra en materiales lignocelulósicos). Se logró un 98% de bioconversión utilizando como única fuente de carbono la L-arabinosa (O'Mullan y col,1995). La xilosa presente en materiales lignocelulósico también ha sido estudiada como fuente de carbono en la producción de etanol. Walfridsson y col (1996), clonaron el gen xylA de *Thermus thermophilus* y lo expresaron en *S. cerevisiae*, de esta forma se pudo transformar la xilosa por la isomerasa recombinante, la actividad máxima de la enzima se obtuvo a 80 ^{o}C (Rosenberg y col, 1995). *Candida shehatae* utiliza eficazmente la xilosa y glucosa para la producción de etanol, obteniéndose rendimientos alcohólicos de 38–58 % y concentraciones de etanol entre 80–100 g/L (Abbi y col, 1996^{a}; 1996^{b}).
De esta forma se ha corroborado, que los materiales lignocelulósicos no solamente pueden ser utilizados desde el punto de vista de las hexosas, sino también aportan pentosas capaces de producir etanol.
Kosaric y col (1990) estudiaron la obtención de alcohol por fermentación en estado sólido con *S. cerevisiae* en *Helianthus tuberosum.*
Actualmente, se reporta el empleo de *C. thermocellum* para la producción de etanol a partir de residuos lignocelulósicos debido a (Dermain y col., 2005):
-la naturaleza celulolítica y etanólica, permitiendo la sacarificación y fermentación en una sola etapa (BPC).
-la naturaleza anaerobia del proceso, eliminando los altos costos de producción cuando se emplea la transferencia de oxígeno en el sistema, por ejemplo cuando se produce celulosas. También se produce un bajo crecimiento y por lo tanto la mayor parte de los sustratos son convertidos a etanol.
-la naturaleza termofílica del proceso (60^{o}C), facilitando la remoción y recuperación del etanol, eliminando costos al no tener que enfriar el sistema y la posibilidad de eliminar contaminaciones con otros microorganismos. También los microorganismos termofilicos son microorganismos robustos los cuales contienen enzimas más estables.
-la posibilidad de cocultivos con otros microorganismos como el *C. thermosaccharolyticum*, el cual es capaz de utilizar las pentosas procedentes de la hidrólisis de los materiales que presenten hemicelulosas.

Rol de la ingeniería genética en la producción de alcohol a partir de materiales lignocelulósicos

En los últimos años se han realizado trabajos interesantes a través de la ingeniería genética, obteniendo microorganismos capaces de utilizar múltiples fuentes de azúcares, xilosa, celulosa, residuos agrícolas, etc., entre ellos se reporta la bacteria *E. coli* sacarificando y fermentando celulosa con altos rendimientos alcohólicos (Padukone y col, 1995; York y Ingrams, 1996), también se han obtenido *S. cerevisiae* transformadas para la utilización de residuos agrícolas, sueros y almidones (Compagno y col, 1995; Wati y col, 1996), *Z. mobilis* han sido mutadas para obtener resistencia a altas concentraciones de etanol a través la isoenzima modificada ADH (O'-Mullan y col, 1995), también en la utilización de materiales celulosicos (Kunduru y Pometto, 1996).

El inconveniente fundamental en la utilización industrial de estos microorganismos lo es la degeneración de las propiedades por la perdida de los genes expresados en los hospederos seleccionados.
Uno de los problemas más críticos en la producción de alcohol a nivel mundial lo constituye el control de la temperatura en el proceso de fermentación, es conocido que en las reacciones involucradas en la obtención de alcohol es liberado calor biológico, que puede acumularse si no existe un sistema adecuado para removerlo, trayendo consigo un aumento de la temperatura que por lo general cuando excede de 36 ^{o}C comienza a afectar a las células desnaturalizando e inactivando enzimas, proteínas, aminoácidos, etc. Una solución a esta problemática es la obtención de microorganismos termotolerantes los cuales mantengan sus propiedades fisiológicas a temperaturas considerables (Salek y Arnold, 1994).
Sobre este aspecto la genética ha jugado un papel importante, cepas de *S. cerevisiae* han sido mutadas por métodos físicos, obteniendo propiedades termotolerantes (Wati y col, 1996) en las mismas sin variar los resultados esperados, Barron y col. (1996[a]; 1996[b]) evaluaron a nivel industrial cepas termotolerantes de *Kluyveromyces marxianus* en medios conteniendo glucosa y celulosa a 45 ^{o}C, obteniendo resultados satisfactorios.
Para el sistema de cocultivo de microorganismos empleando *Clostridium* se requiere la eliminación (knock out) de las rutas que producen productos colaterales como son el ácido acético y láctico mediante ingeniería genética. Pero este es el reto mayor, pues lo anterior implica la clonación de los genes involucrados como acetato quinasa, el fosfotransacetilasa y lactato dehidrogenasa de *C. thermocellum* y *C. thermosaccharolyticum* y seguidamente la construcción de estos genes en un vector knock out no replicativo y su introducción en estos mediante un método como la electroporación, para lo cual no se cuentan aún con protocolos adecuados.

Conclusiones

Del análisis de la literatura podemos concluir que:

- Los residuos lignocelulosicos son un sustrato potencial para producir etanol en grandes cantidades a bajo costo.
- En la actualidad aún no existen tecnologías eficientes disponibles para producir etanol a partir de residuos lignocelulósicos, sin embargo, a nivel mundial se realizan esfuerzos considerables por obtener metodologías donde se pueda dar una utilidad máxima a los sustratos que aporta este tipo de materiales, esto implica la optimización del pretratamiento y la hidrólisis enzimática-fermentación simultánea.
- Diversos grupos de investigaciones trabajan a través de la ingeniería genética en la obtención de cepas capaces de transformar eficientemente todo el carbono que se puede bioconvertir en etanol (por ejemplo la conversión de las pentosas a etanol).
- A pesar de que los países desarrollados son los que están dedicando los mayores esfuerzos para la obtención de tecnologías eficientes, es de considerar que para los países subdesarrollados y principalmente los que no cuentan con petróleo es una alternativa muy valiosa la utilización de la energía renovable en la obtención de combustibles y el desarrollo de la industria alcoquímica.

Bibliografía

Abate, C. (1996). *Appl Microbiol Biotechnol*, 45(5): 580-583.
Abbi, M., Kuhad, R.C., Singh, A. (1996), *Process Biochem* 31 (6): 555-560.
Abbi, M., Kuhad, R.C., Singh, A. (1996), *J. Ind Microbiol* 17 (1): 20-23.
Agrawal, R., Basappa, S.C. (1996), *Biotechnol Letter* 18 (6): 673-678.
Ashgari, A col. (1996), *J. Ind. Microbiol*. 16 (1): 42-47.

Barron, N., col. (1996), *Biotechnol Tech* 10 (5): 349-352.
Barron, N., col. (1996), *World J. Microbiol. Biotechnol* 12 (1): 103-104.
Bataillon, M., col. (1996), *J. Ferment Bioeng* 82 (2): 145-150.
Borzani, W. (1996), *World J. Microbiol. Biotechnol*. 12 (4): 415-416.
Brady, D., col. (1995). *Biotechnol. Letter* 17 (2): 233-236.
Bulawayo, B., col. (1996), *World J. Microbiol Biotechnol* 12 (4): 357-360.
Celso Sturion, A. (1987). "Tecnología de la producción de alcohol por fermentación" Boletín GEPLACEA. 2 (7).
Compagno, C., Porro, D., Smeraldi, C., Ranzi, B.M (1995), *Appl .Microbiol. Biotechnol.* 43 (5): 822-825.
Deanda, K., Zhang, M., Eddy, C., Picataggio, S. (1996), *Appl. Environ. Microbiol*. 62 (12): 4465-4470.
Demain, A.L., Newcomb, M., Wu, J.H.D (2005) *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, mar, 124-54.
Douzou, M. P. (1985). Biotecnología. Editorial El manual moderno. México, DF
Galliano, H., Gas, G., Series, J. L., Boudet, A. M. (1991),. Enzyme Microbial Technol. 13 (6): 478-482.
Ghaly, A.E., El Taweel, A. A. (1995), *Bioresour Technol* 52 (3): 203-217.
Ghaly, A.E., El Taweel, A. A. (1995), *Appl. Biochem. Biotechnol* 53 (2): 107-132.
Ivanova, V., col. (1996), *Appl Biochem. Biotechnol* 59 (2): 187-198.
Jeewon L. (1997), *Journal of Biotechnology* 56: 1-24.
Jeffries, T. (1999), Articulo de Internet. Twjeffri@facstaffwisc.ecu.
Kademi, A., Baratti, J. (1996), *Biotechnol. Letter* 18 (6): 643-648.
Kantelinen A., Waldner R., Niku-Paavola M. L., Leisola M. S. A. (1988), *Appl Microbiol. Biotechnol* 28: 193 – 198.
Kesava, S.S., Panda, T.(1996), *J. Ind. Microbiol* 17 (1): 11-14.
Kim, T. G., Kim, K. (1996), *Appl. Biochem. Biotecnhol*. 59 (1): 39-52.
Kosaric, N., col. (1990), *CHEM. BIOCHEM. ENG*. 4 (4): 197-203.
Lee J. (1997), *JOURNAL OF BIOTECHNOLOGY* 56: 1-24.
Liden, G., Persson, A., Gustafsson, L., Niklasson, C. (1995),. 43 (6): 1034-1038. *APPL. MICROBIOL. BIOTECHNOL*
Lobarzewski J. (1990), *J. BIOTECHNOL* 13: 111 – 117.
Lyons, T.P., Kelsall, D.R., Murtagh, J.E. (1995) The Alcohol Textbook". Nottingham Univrsity Press.
Nakamura, T., Ogata, Y., Hamada, S., Ohta, Capital (1996), *J. FERMENT. BIOENG* 81 (6): 564-566.
O'-Mullan, P.J., col. (1995), APPL. MICROBIOL. TECHNOL. 43 (4): 675-678.
Padukone, N., col. (1995), APPL. MICROBIOL. BIOTECHNOL. 43 (5): 850-855.
Reddy Kunduru, M., Pometto, A.L (1996), J. IND. MICROBIOL. 16(4): 249-256.
Reddy Kunduru, M., Pometto, A.L., (1996), J. IND. MICROBIOL. 16 (4): 241-248.
Rodríguez, D. (1993). Addition of oxytetracycline tomfermentation for alcohol production" Patent Br-243643/31, Brasil.
Rosenberg, M., Tomaska, M., Kanuch, J., Sturdik, E. (1995), *ACTA BIOTECHNOL* 15 (4): 387-390.
Roukas, T. (1996), *APPL. BIOCHEM. BIOTECHNOL* 59(3): 299-307.
Ryu, Y W., col. (1994), *BIOTECH. LETT*. 16 (1).
Salek, A.T., Arnold, W.M. (1994), *CHEM. MIKROBIOL. TECHNOL. LEBENSM* 16 (5-6): 165-183.
Saverese, J. (1978), *BIOTECH. AND BIOENG* 20 (8): 1291-1293.
Siva Kesava, S., Panada, T., Rakshit, S.K. (1996), *PROCESS BIOCHEM* 31 (5): 449-456.
Soken, A. (1993), Patent, Japón, 05301823, 16, 11.
Sreekumar, O., Basappa, S.C. (1995), *J. FOOD SCI. TECHNOL. MYSORE* 32 (3): 252-254.
Walfridsson, M., col. (1996), *APPL. ENVIRON. MICROBIOL* 62 (12): 4648-4651.
Wati, L., col. (1996), *GENET. ENG. BIOTECHNOL* 16 (1): 19-26.
Win, S.S., Impoolsup, A., Noomhorm, A (1996), *J. IND. MICROBIOL* 16(2): 117-123.
York, S.W., Ingrams, L.O. (1996), J. *IND. MICROBIOL* 16 (6): 374-376.

Zayed, G., Meyer, O. (1996), *APPL. MICROBIOL. BIOTECHNOL* 45 (4): 551-555.
Zeikus J. G. (1979), *ENZYME MICROBIOL. TECHNOL* 1: 243-252.
Zeikus J. G. (1980) *ANN. REV. MICROBIOL* 34: 423 – 464.

BIODECOLORACION DE VINAZAS PRETRATADAS EN REACTORES ANAEROBIOS

Tania González Díaz de Villegas, Jennifer Fonseca Pupo, Isabel Goire Diago

Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA)

(TRABAJO ENTREGADO TARDIAMENTE, NO DISPONIBLE EN LAS MEMORIAS)

EVALUACIÓN DE LA APLICACIÓN DE LAS HERRAMIENTAS DE PML EN LA DESTILERÍA HÉCTOR MOLINA

EVALUATION OF THE APPLICATION OF CLEANER PRODUCTION TOOLS IN HECTOS MOLINA DISTILLERY

Yaniris Lorenzo Acosta, Maria Cristina Obaya Abreu, Esperanza Valdés Jiménez, Olga Lídia León, Misley Morales Carmouze, Katia Diez Pérez.

ICIDCA. Instituto Cubano de investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar.
Dir. Vía Blanca 804 y Carretera Central. San Miguel del Padrón. Ciudad de la Habana. Cuba.
yaniris.lorenzo@icidca.edu.cu

RESUMEN

La Destilería Héctor Molina sita en San Nicolás de Bari, provincia Habana, ha sido evaluada desde el 2003 por el grupo de trabajo de producciones Más Limpias (PML) del ICIDCA. En las visitas realizadas hasta la pasada zafra, se ha seguido el comportamiento de los consumos de agua, energía y otros portadores. Para lograr el decremento de estos consumos se han trazados planes y estrategias para erradicar a corto plazo las deficiencias encontradas, así como se ha asesorado al personal que trabaja en la instalación con el propósito de que den soluciones a estas deficiencias.
El presente trabajo tiene la finalidad de presentar los resultados de dichas asesorías y las ventajas de la aplicación de las Herramientas de Producciones Más Limpia en las industrias, pues se demostró que con la ejecución de algunas de las medidas propuestas en el 2003-2004, la instalación mejoró grandemente en cuanto a su accesibilidad, a la reducción de consumos de varios portadores, así como al decremento del vertimiento de sus residuales y la contaminación al medio ambiente. Estas medidas no conllevaron a grandes inversiones como por ejemplo: arreglo de los pisos, de los salideros de agua por tuberías rotas y al mal sellaje de las mismas, así como la instalación de una bomba de menor de capacidad para el bombeo y consumo de agua, evidenciándose de este modo, la necesidad de llevar estas herramientas a todas las instalaciones.

Palabras clave: Producciones Más Limpias, destilería, Héctor Molina.

SUMMARY

Héctor Molina distillery is located in San Nicolás of Bari municipality of Havana province. This distillery has been evaluated by ICIDCA Cleaner Production team until 2003. In the quiz scans, the team has followed the behavior of water and energy consumptions. They created plans and strategies in order to eradicate the distillery's deficiencies and decrease these consumptions in short term. Worker of this installation have been advised with the purpose that they will also give solutions to the deficiencies.
This work has the objectives to present results of this quiz scans and the advantages of the application of Cleaner Production Tools. The measures execute permitted to increase greatly in terms of the accessibility of this distillery, the reduction consumptions of several payees, wastewaters and environment contamination. These measures did not bear a high investments, for example: repair the floors fix, fixes of broken water

pipes, as well as the installation of a smaller bomb capacity for the water pumping and consumption. Then, it was necessary to take these measures in all the installations.

Key words: Cleaner Production, distillery, Héctor Molina.

Abreviaturas utilizadas

PML: Producciones Más Limpias.
CENGMA: Centro Nacional de Gestión de Medio Ambiente.
ICIDCA: Instituto Cubano de investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar.
Sob. Sobrenadante

INTRODUCCIÓN

Para mitigar el impacto de las actividades productivas e industriales, es preciso la aplicación de las herramientas de Producción Más Limpias, las que se presentan como una opción que no sólo ayuda a prevenir la contaminación, sino que al mismo tiempo mejora la eficiencia productiva de quien la pone en práctica.
La finalidad de "Las Producciones Más Limpias", es prevenir la contaminación, evitando la generación de residuos durante el proceso productivo, estrategia que conlleva a la reducción de costos, reducción de riesgos y la identificación de nuevas oportunidades de mercado para la industria. Citado por Fresner, J. y Engelhardt, G. (2002).
Para poner en práctica todo lo anterior, el equipo de trabajo del CENGMA del ICIDCA escogió la destilería Héctor Molina, la cual se visitó en tres años consecutivos con *el objetivo* de evaluar tecnológicamente el comportamiento de los consumos de materias primas, portadores energéticos y agua en cada una de las etapas de producción.

Misión general de la fábrica

La destilería de alcohol Héctor Molina, fundada en 1944 perteneciente a la Empresa azucarera del mismo nombre, forma parte de la Unidad Básica de Derivados y se encuentra ubicada al sur de la provincia La Habana en el municipio San Nicolás de Bari.
Su **misión** es la de producir alcoholes de diferentes calidades para satisfacer la demanda de la economía interna en la región occidental del país y la producción de aguardiente para la industria del ron sin dañar el medio ambiente.

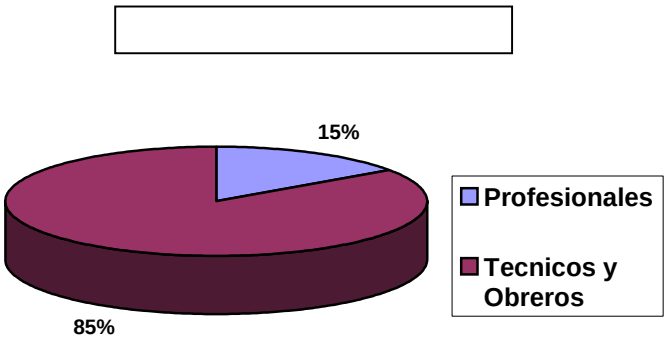
Datos generales: Anónimo (2003-2005)

Tabla I Datos generales de producción

Período de análisis (año de zafra)	2003	2004	2005
Capacidad instalada (Hl/d)	500	500	500
Capacidad real promedio (Hl/d)	243	478	450
Producción de alcohol (Hl)	70200	75003,13	35200
Días de operación (real)	300	157	78

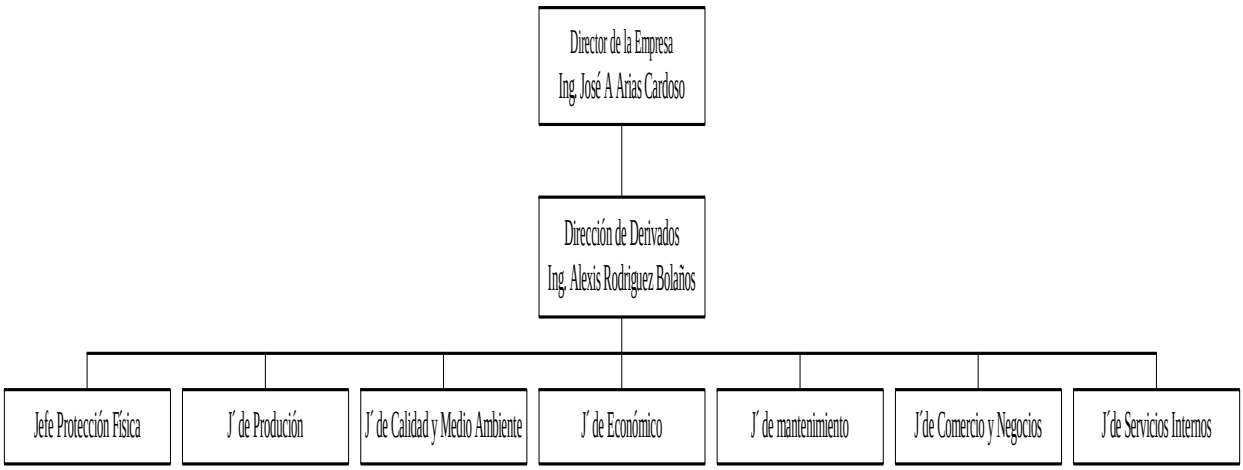
De la tabla anterior se puede inferir que la producción de alcohol promedio por día, varía significativamente en cada uno de las zafras pero no hay elementos tecnológicos que expliquen este comportamiento.
Dicha fábrica consta con un total de 92 trabajadores, de ellos solo 2 dirigentes y el resto técnicos y obreros con la siguiente composición:

Fig 1 Esquema de la composición de los trabajadores.



En la figura 1 se puede observar que el mayor por ciento de trabajadores de la instalación son obreros y técnicos y solo el 15 % son profesionales.
La estructura organizativa de la fábrica se ilustra a continuación:

Fig 2. Organigrama de la estructura organizativa de la destilería “Héctor Molina”



La fábrica no se encuentra aún en perfeccionamiento empresarial. El sistema de pago establecido es por resultados del trabajo planificado y cumplimiento del plan de producción, efectuándose el pago en moneda nacional.
La capacitación del personal se realiza de acuerdo a un *Plan de Capacitación* que existe a nivel de empresa.

Líneas fundamentales de producción.

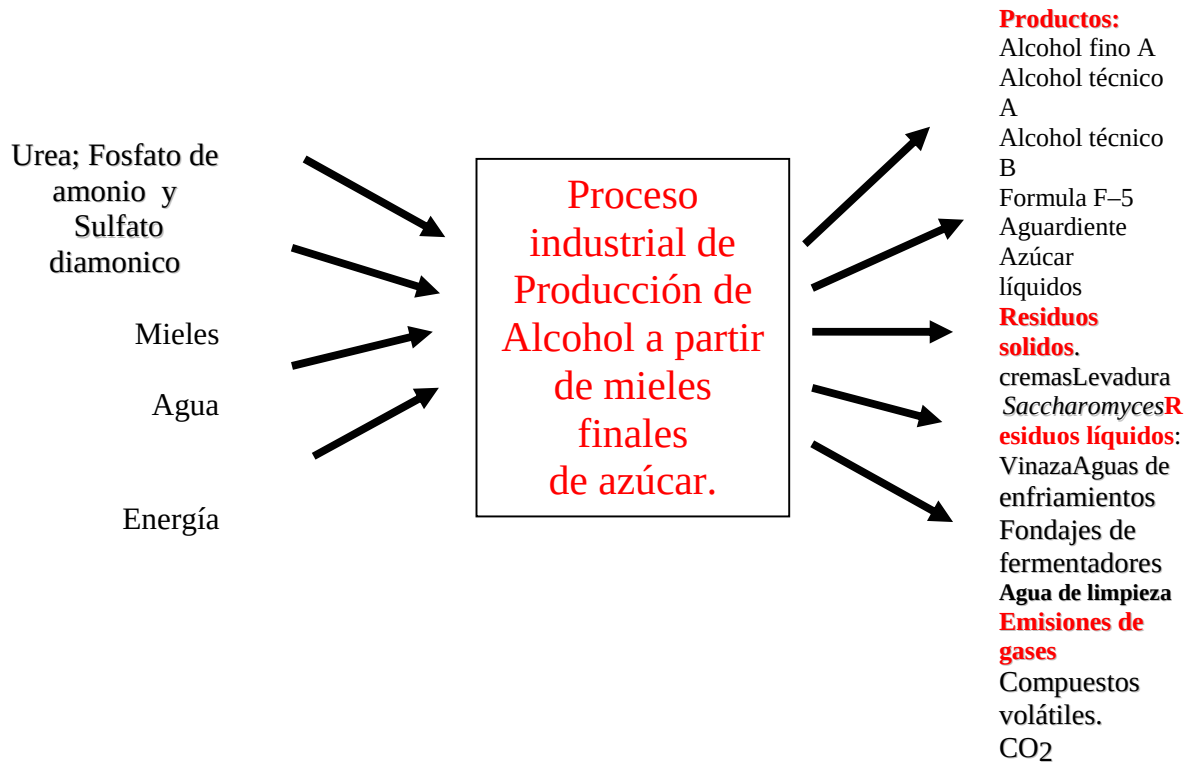
- Producción de alcohol fino A
- Producción de aguardiente
- Producción de alcohol técnico A, técnico B y F5.
- Producción de Ron y Levadura.

Problemas de la encontrados en el 2005 en la producción de alcoholes y aguardiente.

La fábrica no estaba produciendo alcohol fino A ni aguardiente en la última etapa de la inspección (2005), desconociéndose por parte de ellos las causas verdaderas del problema.
La levadura utilizada en el proceso de fermentación de alcohol se está infectando porque no están utilizando ácido para su desinfección; esto trae consigo que no puedan obtenerse rendimientos de alcohol mucho más altos que los obtenidos en el 2004 y en el 2005, los cuales fueron de 5.02 % y 5,1%, respectivamente.
La columna de destilación no estaba funcionando debidamente cuando se fue a hacer la inspección (Marzo 2005). Esta columna solo trabaja al 67% de su capacidad de producción, pues tiene una capacidad de destilación de 2750 L/h en 8 horas de trabajo y solo destila 1800 L/h. La misma cuenta con platos rotos que conlleva a que hallan problemas en los rebozos, pues el vapor se estaba canalizando, esto trae consigo que se igualen las presiones en la columna y en la rectificadora. Todo este problema conlleva a que no se puedan localizar donde están los amílicos (a que temperatura) y por tanto es una de las posibles causas de que no pueda obtenerse alcoholes de calidades superioriores.

Análisis de las entradas y salidas del proceso. *Obaya. M. C., Valdés.E. y Valencia. R., (2003)*

Fig 3. Entradas y salidas del proceso de producción de alcohol



La figura 3, muestra las entradas y salidas del proceso de producción de alcohol.

Entradas al proceso:

- **Materias primas y materiales.**

En la tabla 2 se relacionan las materias primas y materiales utilizados en el proceso de producción del alcohol. *Anónimo (2003-2005)*

Tabla II. Materias primas y materiales consumidos en el proceso de producción de alcohol.

Materias Primas y materiales	INDICES 2003 Kg/Hl de alcohol		INDICES 2004 Kg/Hl de alcohol		INDICES 2005 Kg/Hl de alcohol	
	Plan	Real	Plan	Real	Plan	Real
Fosfato de amonio	0,008	0,15	0.008	0.012	0.008	0.001
Sulfato diamónico	0,028	0,028	0.028	0.077	0.028	0.001
Miel	427,5	410	410	425	410	429
Urea	0,96	1,0	0.96	1.019	0.96	0.886

Haciendo un análisis del consumo de la materia prima fundamental se observa que en general el consumo de miel es alto, especialmente en los dos últimos anos, siendo el consumo de la misma, mayor que el

planificado (ver tabla 2). Esto se debe a que no existe sistema de enfriamiento en la fermentación lo cual conduce a una baja eficiencia de la fermentación.

- **Agua:**

La fuente de abasto de agua que se utiliza tanto para el proceso como para consumo social de los trabajadores es el agua de pozo. *Anónimo (2003-2005)*

Tabla III. Distribución del consumo de agua por año

AREA	CONSUMO (%) 2003	CONSUMO (%) 2004	CONSUMO (%) 2005
Fermentaciones	20	20	29
Condensadores	48,8	48,8	70.3
Exceso de agua en el proceso	30,6	30,6	0.4
Usos generales	0,2	0,2	0.3

Consumos de la destilería en el 2003 y 2004 son: *Anónimo (2003-2005)*

a) En fermentación 950 m^2/d, equivalentes a 1,9 m^3/Hl.
b) En condensación y enfriamiento en destilación 2 270,11 m^3/d, 4.54 m^3/Hl.
c) En usos generales 10 m^3/d, 0.02 m^3/Hl
d) Pérdidas de agua por el ladrón 1 420 m^3/día, 2.84 m^3/l.
e) Para un consumo general de agua de 4 650 m^3/día, 9.3 m^3/Hl.

Estos grandes consumos de agua, trajeron consigo de que el vertimiento de aguas residuales, fuera del orden de los 4 650 m^3/día, con una concentración de materia orgánica de 50,34 Kg /m^3, que equivale a una carga diaria de 160 000 Kg/d en términos de demanda química de oxígeno, de ahí su elevada contaminación al ser vertidas al drenaje hacia el mar.

Los consumos de agua en la destilería en el 2005 fueron: *Anónimo (2003-2005)*

f) En fermentación 950 m^3/d, 1,9 m^3/Hl.
g) En condensación y enfriamiento en destilación 2 270,11 m^3/d, 4.54 m^3/Hl.
h) En usos generales 10 m^3/día, 0.02 m^3/Hl
i) Para un consumo general de agua de 3230 m^3/día, 6,46 m^3/Hl

El consumo de agua en el proceso, en el 2003 y 2004 fue excesivo, teniendo un índice de 9,33 m^3 /Hl. de alcohol es decir 4 650 m^3/d. Esto se debe fundamentalmente porque la instalación no cuenta con circuito cerrado de enfriamiento de los equipos tecnológicos, lo que representa un consumo del 48,8 % del agua total consumida, ver tabla 3. El exceso de agua en el proceso representa el 30,6 %, este gasto pudo ser minimizado en el 2005 a 0,4 %, con la aplicación de medidas de PML (la ejecución de una de las medidas trazadas en el plan de acción del 2003), para lo cual, se instaló una bomba de agua de capacidad menor que la que la que contaban en años anteriores (37 l/seg), por lo que ya no hay pérdidas de agua por el ladrón, pues esta la consume la fábrica de azúcar

En la ultima etapa evaluada, todavía el consumo de agua en el proceso fue alto, 6.46 m^3/Hl = 37,4 L/seg, esto representa un consumo de 3230 m^3/d, por no tener circuito cerrado de enfriamiento de los equipos tecnológicos en el área de fermentación y condensación (deficiencia con la que cuentan desde la primera visita realizada y que todavía continúa). Éste consumo se basa en la capacidad de la bomba, pues no cuentan con medidores de flujo en cada una de las etapas de producción (deficiencia que tienen desde el 2003).

El agua que no se consume se recepciona en un tanque de12 m^3, el cual tiene un reboso que va al central, lo que permite que el agua sobrante la consuma el ingenio y no vaya a la zanja, como pasaba anteriormente. Esta medida se implementó en enero de 2005.
A pesar que decreció el índice de consumo de 4665,6 m^3/d en el 2003 hasta valores de 3230 m^3/d en el 2005, se considera que este es un valor alto y que se puede disminuir aun más.
Los consumos de agua en el 2005, se debieron fundamentalmente por

- ✓ No disponer de un sistema de enfriamiento para poder recircular el agua utilizada en las áreas de condensación y enfriamiento
- ✓ El central consume parte del agua que ellos bombean del pozo y por ende también la consume el batey, pues el central les brinda este servicio, teniendo como deficiencia adicional que ellos no cuantifica este servicio.
- ✓ El consumo de agua del central se mantiene, incluso aun parada la destilería.

Portadores Energéticos

La fábrica dispone de 1 calderas, una con capacidad de generación de 10 t/h de vapor y una presión de 80 psi. Se cuenta con un reductor de presión, por lo que tienen un exceso de vapor que no se utiliza. *Anónimo (2003-2005)*

Tabla IV. Índice de consumo de los portadores energéticos

Electricidad:	**2004**		**2005**	
	Real	**Índice**	**Real**	**Índice**
Combustible:Petróleo (no zafra):	38 Kg/Hl de alcohol	34.04 Kg/Hl de alcohol	37 Kg/Hl de alcohol	34.04 Kg/Hl de alcohol
Reciben vapor de baja (en zafra):	0.36 t/Hl de alcohol	0.397 t/ Hl de alcohol	0.36 t/ Hl de alcohol	0.397 t/ Hl de alcohol

Calderas: Cantidad 1
Capacidad de generación 10 t/ h
Presión de vapor 80 psi = 0.54 atm

La electricidad que se consume en la destilería es tomada la red nacional, pues l instalación no cuenta con un turbogenerador que genere la electricidad necesaria para disminuir el consumo de energía eléctrica de la red, la cual tiene un mayor precio.
Uno de los objetivos de la fábrica era el montaje y puesta en marcha de un turbo generador, esto se cumplió pero cuando se realizaron las primeras pruebas de funcionamiento hubo vibraciones en las bases del sedimento y la puesta en marcha quedó paralizada., incurriendo esto en el no cumplimiento de uno de los objetivos de la fábrica relacionados con las Producciones Más Limpias (en cuanto al consumo de energía eléctrica se refiere). Ver fig 4

Fig 4. Turbo generador sin funcionar

- **Residuales.**

Tabla V. Caracterización de los residuales

	Promedio	**Xmax**	**Xmin**	**Desviación estandar**	**N° muestras**
DQO total (g/L)	**70755**	**87822**	**65688**	**9581,61907**	**5**
DQO sob (g/L)	**57739,2**	**67686**	**33843**	**13634,9073**	**5**
Sulfatos (g/L)	**2,6664**	**4,823**	**0,228**	**1,63698787**	**5**
Nitrógeno (g/L)	**0,6062**	**0,651**	**0,539**	**0,04711369**	5
ST (g/L)	**56,242**	**58,07**	**55,06**	**1,22266921**	**5**
STF(g/L)	**15,048**	15,41	**14,86**	**0,22487774**	**5**
STV (g/L)	**41,192**	**42,66**	**40,2**	1,00743238	5
SDT (g/L)	**55,554**	56,6	**54,66**	**0,77458376**	**5**
SDF (g/L)	**15,44**	16,68	**14,4**	**0,84699469**	**5**
SDV (g/L)	40,292	40,88	39,9	0,39188008	5
P (g/L)	0,11	0,15	0,07	0,02915476	5
P_2O_5 (g/L)	0,248	0,34	0,15	0,06870226	5
Cloruros (g/L)	5,7616	6,62	5,148	0,53318177	5

De la caracterización de los residuales se puede observar que estos poseen un alto valor de demanda química de oxígeno y un bajo pH, típico de los residuales de destilerías. *Obaya. M. C. y otros. (1988).*
Como se observa en la tabla V la concentración de materia orgánica que poseen estas aguas son muy altas para ser vertidas a un curso receptor, de ahí su elevada contaminación al ser vertidas al drenaje hacia el mar.
El vertimiento de aguas residuales fue del orden de los 9,67 m^3/Hl en el 2004, con una concentración de materia orgánica del orden de los 50,34 Kg /m^3, que equivale a una carga diaria de 160 000 Kg/d en términos de demanda química de oxígeno, y de 6,78 m^3/Hl en el 2005, con una concentración de materia orgánica de 70.7 Kg /m^3, que equivale a una carga diaria de 16 873 Kg/d, que como se puede observar en esta última etapa se mantiene el vertimiento de estos residuales con igual carga diaria.
El agua residual que sale de la rectificadora usualmente se alimenta a la columna destiladora después de concentrada y se envía a la zanja (aproximadamente 2578,3 L/h), pero en la visita efectuada se detectó que se estaba botando por la zanja el agua que salía por la rectificadora, con una temperatura de 91,7 ^oC, (ver fig 5).
Este residual líquido tiene una temperatura óptima para ser reutilizada en otra etapa como puede ser en las etapas de limpieza, siendo esto una medida de PML, pues permite recirculación en el proceso, incidiendo esto también en incrementar los índices de consumo de este portador .
Los volúmenes de las aguas residuales vertidos pueden ser reducidos si se trabaja con circuito cerrado para el enfriamiento y la condensación en el área de destilación.

Fig 5. Agua que sale de la rectificadora y se bota por la zanja

Residuales sólidos:
En el proceso de producción se genera como residuo sólido la crema de levadura *Saccharomyces* que es recuperada y tratada con vapor para ser dispuesta como alimento animal directamente. Este proceso se realiza de forma no eficiente pues solo se recuperó en el 2004, el 23,26 Kg/Hl, y 23 Kg/Hl de alcohol en el 2005.

Emisiones gaseosas

Las emisiones gaseosas que se generan en este proceso están formadas por compuestos volátiles y CO_2 (40t/d)
A continuación se relacionan las **principales deficiencias encontradas**, así como los años de perduración de las mismas.

- En la última visita realizada la levadura utilizada en el proceso se estaba infectando, lo que contribuye a que disminuya el rendimiento de alcohol obtenido. (2005)
- No utilizan ácido para la desinfección en la levadura. (2005)
- No se aplican las instrucciones del Manual de desinfección para las Plantas de Derivados, (2003-2005).
- Los cultivadores no están funcionando (2003-2005).
- La columna de destilación no está funcionando debidamente, esta cuenta con platos rotos (2003-2005).
- La eficiencia de trabajo de la destiladora solo es del 67 % de su capacidad. (2005)
- No es posible la producción de alcohol fino A ni aguardiente. (2003-2005)
- La capacidad instalada de producción de alcohol sólo explotó, como promedio en un 67%. (2003-2005)
- El agua que se utiliza para la etapa de enfriamiento no se recupera. (2003-2005)
- El agua residual que sale de la rectificadora (con elevada temperatura), en la visita se detectó que su destino no era el correcto. (2005)
- No poseen sistema de enfriamiento en el área de fermentación, lo que incide en la disminución de la eficiencia de producción de alcohol (5,1 %).
- Los fermentadores trabajan a elevadas temperaturas (39-42 º C). (2003-2005) incidiendo esto también en la disminución de la eficiencia de producción de alcohol
- El índices de consumo de agua se determina por capacidad de la bomba, pues no cuentan con flujómetros en las etapas de producción. (2003-2005)
- El central y por ende también el batey, consumen parte del agua que la destilería bombea de su pozo. Este consumo se mantiene incluso aun parada la destilería, lo que incide en aumentar el índice de consumo de agua de la destilería. (2003-2005)
- No poseen sistema de recirculación de agua para el enfriamiento en el área de destilación descargando al ambiente 2 269 m^3/d (tanto en el 2004 como en el 2005).
- Generan en la caldera un vapor con 80 lb/plg^2 y tiene que emplear un reductor para lograr los requerimientos de la fábrica (2003-2005)
- Utilizan vapor directo en la columna de destilación, con la consecuente perdida de condensados. (2003-2005)
- El turbo generador no se pudo poner en marcha. (2003-2005)
- No tienen sistema de recuperación de CO_2 (vierten 40 t/d), tanto en el 2004 como en el 2005.
- No tienen un sistema eficiente de recuperación de levadura *sccharomyces*. (2003-2005)

Dada todas las deficiencias encontradas en esta asesoría, nuestro equipo de trabajo proponen las siguientes **MEDIDAS DE PRODUCCION MAS LIMPIA** para que las mismas se cumplan a mediado y largo plazo.

- Elaborar un Plan de Acción con los directivos de la empresa para la definición de responsabilidades y fechas de cumplimiento, para que el mismo pueda ser revisado en la próxima asesoría.
- Aplicar el Manual de desinfección de Plantas de Derivados.
- Utilización del ácido requerido para la desinfección de la levadura, permitiendo esto obtener rendimientos de alcoholes superiores a los obtenidos.
- Poner a trabajar los cultivadores
- Reparar la columna de destilación para aumentar la eficiencia de trabajo de la misma y para poder obtener alcohol fino A y aguardiente.

- Emplear los jugos de la fabricación de azúcar en período de campaña para aumentar el aprovechamiento de la capacidad de producción instalada.
- El exceso de agua en el proceso puede ser minimizado con la instalación de una bomba de agua de capacidad menor (37 L/s)
- Instalación de un sistema de recirculación de agua para el enfriamiento en el área de destilación o recuperar el agua de enfriamiento en otra etapa del proceso.
- Alimentar el agua residual que sale de la rectificadora a la columna destiladora como es usual y no botarla directamente a la zanja como se detectó en la visita.
- Instalación de un sistema de enfriamiento en el área de fermentación para aumentar la eficiencia en los fermentadores y lograr mejores eficiencias en la producción de alcohol.
- Instalación de un sistema de recirculación de agua de enfriamiento en el área de fermentación.
- Compra e instalación de al menos un flujómetro a la entrada del proceso productivo y otro para saber el agua que consume el central que proviene del tanque de almacenamiento.
- Cuantificar, a través de un metro contador, la parte del agua que consume el central y que actualmente es bombeada por la destilería
- Realizar una evaluación integral de solución al tratamiento de sus aguas residuales, teniendo en cuenta la producción de biogás, concentración de vinazas y/o instalación de un sistema de recirculación de agua para el enfriamiento en el área de destilación o recuperar el agua de enfriamiento en otra etapa del proceso, etc.
- Instalación de un reboiler par recuperar al menos el 90% de los condensados e incorporarlos al sistema de generación de vapor.
- Culminar el proceso de puesta en marcha del turbogenerador para así eliminar las pérdidas de vapor que se tienen en la actualidad en la generación en la caldera.
- Instalación de un sistema eficiente de recuperación de levadura *saccharomyces* (centrifugación).
- Instalación de un sistema de recuperación de $CO_{2.}$

CONCLUSIONES

- La asesoría rápida fue realizada de conjunto con los especialistas de la Destilería existiendo un buen equipo de trabajo para realizar y cumplir todas las medidas propuestas.
- El equipo de PML de la Destilería Héctor Molina debe presentar un Plan de Acción nuevo, encaminado a dar solución a todas las medidas recomendadas.
- Se observa que los especialistas poseen los conocimientos necesarios para realizar una producción más limpia, sin embargo están limitados para realizar inversiones por problemas financieros.
- En las visitas realizadas se pudo observar que tanto los pisos, los salideros de agua, debido a las tubería rotas y al mal sellaje de las mismas, ya estaban arreglados, así como la instalación de una bomba de menor de capacidad para el bombeo y de otras medidas de PML que hacen que esta instalación halla mejorado grandemente en cuanto a su accesibilidad, a la reducción de consumos de varios portadores, así como al decremento del vertimiento de sus residuales y la contaminación al medio ambiente.

RECOMENDACIONES

- En la última asesoría realizada, se detectaron dificultades que perduran y se sugieren medidas para erradicarlas, algunas corresponden a la aplicación de buenas prácticas de producción, y otras requieren de inversión, por lo que es necesario ejecutar el nuevo plan de acción.

REFERENCIAS

1. Fresner, J. y Engelhardt, G. (2002). ¨Experiencias con sistemas de dirección integrado (IMS) para dos compañias en Austria.¨4to Taller sobre Producción Más Limpia para Expertos de la Red de Produccion Más Limpia en Cuba. STENUM GmbH, Geidorfgurtel 21. 8010 Graz.
2. Anónimo. (2002-2003). Informe interno de la destilería Héctor Molina.
3. Obaya, M. C., Valdés, E. y Valencia, R. (2003).Asesoría Rápida realizada en la destilería Héctor Molina.
4. Obaya, M. C. y col. (1988). Valor biofertilizante de los residuales de las destilerías de alcohol. Revista. ICIDCA. vol. XXII N^{o}. 2. p. 18

PROCESOS INTEGRADOS DE BIOETANOL Y AZÚCAR ELEVAN LA EFICIENCIA TECNICA ECONOMICA Y AMBIENTAL DE LOS PROCESOS

INTEGRATED PROCESSES OF BIOETHANOL AND SUGAR ELEVATE THE TECHNICAL ECONOMIC AND ENVIRONMENTAL EFFICIENCY OF THE PROCESSES

Dra. Meilyn González Cortés[1], MSc. Yenlys Catá Salgado[1], Dra. Gabriela Corsano[2], DrSc. Erenio González Suárez[1]

[1] Centro de Análisis de Procesos. Facultad de Química Farmacia. Universidad Central de Las Villas; Teléfono: 053 42 281164; Carretera a Camajuaní km 5 y ½, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.
mgonzalez@uclv.edu.cu
[2] Instituto de Desarrollo y diseño, INGAR, Argentina

RESUMEN

Se aplican las herramientas de integración a los procesos de fabricación de azúcar y bioetanol, identificando las posibilidades de intercambio de recursos materiales y energéticos comunes en estos procesos, logrando con ello un complejo integrado de mayor eficiencia técnica, económica y ambiental.
Se proponen alternativas para la extracción de corrientes intermedias del proceso de fabricación de azúcar y su empleo en la producción de etanol, esto propicia entre otros aspectos beneficiosos desde el punto de vista técnico, la reducción del consumo y vertido de agua fresca, la reducción del consumo energético y la generación de los residuales de la etapa de destilación con menores indicadores de contaminación y mayor calidad para su empleo como materia prima en otros procesos como son producción de levadura y biogás.
Se logra una mejor distribución de los recursos acuosos y energéticos en cada uno de los procesos y en el sistema integrado.

Palabras Clave: integración de energía, tecnología limpia, integración de procesos, producción de azúcar, producción de bioetanol

ABSTRACT

The integration tools are applied to the sugar and bioethanol processes, identifying the possibilities of exchange of common material and energy resources in these processes, achieving thereby an integrated complex of more technical, economic and environmental efficiency.
Alternatives for the extraction of intermediate currents of the process of production of sugar and their use in the ethanol production are exposed. This approach allows to beneficial aspects from the technical point of view, the reduction of the consumption of fresh water, the reduction of the energy consumption and the generation of the residuals in the distillation stage with smaller indicators of contamination and better quality for their use as raw matter in other processes like yeast and biogas production.
A better distribution of the watery and energy resources is achieved in each processes and in the integrated system.

Key words: energy integration, clean technology, process integration, sugar production, bioethanol production

INTRODUCCIÓN

La situación por la que actualmente atraviesa la industria química a nivel mundial es compleja. La escasez de capital y las legislaciones en materia ambiental son cada vez más severas, es por ello que la industria está obligada a hacer eficientes sus procesos, utilizando materias primas alternativas, aprovechando los recursos que brindan los propios procesos, y de esa forma optimizar el aprovechamiento y la protección de los recursos naturales y ser más competitiva en el mercado internacional, ***(***Dunn, R; Bush, G. E. (2000)***),*** ***(***Garrison, G. W; El-Halwagi, M. M. (2000)***).***
La industria de la caña de azúcar y sus derivados no se encuentra exenta de esta situación, se ha comprobado que en la mayoría de los casos ***(***González, C., M., Acevedo L., González S., E., (b), (2002)***),*** ***(***www.emcentre.com/unepweb/tec_case/food_15/newtech/n8.htm***.),*** ***(***www.cpp.org.pk/etpibrchr/brochure-sugar.pdf***),*** las producciones relacionadas con la misma provocan un efecto negativo hacia el medio ambiente, dado principalmente por el vertido de residuos materiales y energéticos al medio, no existe un aprovechamiento adecuado de los recursos en estos procesos lo que ha traído como resultado procesos con una baja eficiencia técnica y económica.
En este trabajo se exponen los resultados de un estudio realizado en los procesos de producción de bioetanol y azúcar a partir del cual se proponen alternativas de integración material y energética con lo cual se logran producciones más eficientes no sólo desde el punto de vista técnico y económico sino también ambiental.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se desarrolla una estrategia para la Integración de Procesos, herramienta de análisis de procesos que permite identificar las oportunidades de intercambio de recursos materiales y energéticos en los procesos, así como las necesidades de cambios tecnológicos en los procesos de producción de bioetanol y azúcar. La estrategia desarrollada incluyó los siguientes puntos:

1. Aplicación de las herramientas de análisis e integración material y energética de procesos para la identificación de oportunidades de aprovechamiento de recursos materiales y energéticos en los procesos. ***(***El-Halwagi, M. M; Spriggs, H. D. (1998)***),*** ***(***Garrison, G. W; El-Halwagi, M. M. (2000)***),*** ***(***González, C., M., Acevedo L., González S., E., (c), (2002)***),*** ***(***Wilson, S. D; Manousiouthakis, V. I. 1997***),*** ***(www.ipst.edu/epri/new_pubs.htm).*** La aplicación de estas herramientas incluye el análisis de las debilidades técnicas, económicas y ambientales de los procesos de bioetanol y azúcar y permitió concluir que las herramientas de integración de procesos factibles de aplicar en este caso son:

- Integración de masa para el aprovechamiento del recurso material de un proceso en otro con resultados previstos superiores. En este caso la herramienta utilizada se conoce en la literatura como: “Cambio de la ruta de reacción”, ***(***Dunn, R; Bush, G. E. (2000)***),*** ***(***El-Halwagi, M. M; Spriggs, H. D. (1998)***),*** la misma se empleó para el estudio del impacto del empleo de los jugos de los filtros y secundarios del proceso de fabricación de azúcar en la producción de bioetanol y en el propio proceso azucarero. Estos jugos son los de peor calidad en contenido de azúcares para la fabricación de azúcar, por otro lado, sobre todo el de los filtros introduce muchas impurezas al proceso, no obstante a esto tienen potencialidades de ser empleados en la producción de bioetanol, además, aunque en nuestro país no existe experiencia en la producción de bioetanol con estas materias azucaradas en otros como Brasil, existe un basto conocimiento en este sentido, ***(***www.sagarpa.gob.mx/forma//documentos/ingenio03.htm#PROCESOS***).***
- Integración de masa, (Diagrama fuente sumidero, modelación matemática y optimización), para la reducción del consumo de agua fresca y el vertido de residuales acuosos en los procesos en estudio***,*** ***(***www.emcentre.com/unepweb/tec_case/food_15/newtech/n8.htm***).*** El planteamiento matemático de una estrategia para reducir el consumo de agua fresca en estos procesos garantiza la obtención de una solución óptima, la cual tiene en cuenta la demanda en las diferentes partes del proceso, los límites de asimilación de contaminantes en los procesos y las normas para el vertido de residuos, ***(***WNC 27:99***).***

En este caso la función planteada fue la siguiente: Función objetivo: $\min = L_{Nfuente}$ donde:

$L_{Nfuente} = \sum_{j=1}^{Nsumidero} l_{Nfuente,j}$ siendo j = 1,2…..$N_{sumidero,}$ siendo $L_{Nfuente}$: Flujo de agua fresca y $N_{sumidero}$: los equipos que demandan agua. La función objetivo está sujeta a restricciones de segregación, reciclo e intersección.

- Integración energética, (Tecnología Pinch y optimización), para la reducción del consumo energético y recuperación de energía térmica en los flujos de efluentes en los procesos por separado primero y después en el complejo integrado. ***(***www.deh.gov.au/industry/corporate/ eecp/case-studies/nswsugar.html***),*** ***(***www.cedrl.mets.nrcan.gc.ca***),*** ***(***www.oit.doe.gov/bestpractices.html /thermal pinch in paper mill.pdf***).***

En este caso la función objetivo para la integración energética se planteó de la siguiente forma:

Función objetivo: min= $Fu_{Nfuente;}$ $Fu_{Nfuente} = \sum_{i=1}^{n} Fu\ Nfuente, j$

donde:

$Fu_{Nfuente}$ = flujo de utilidades de la Nfuente, en este caso esta fuente es la planta de fuerza
n= número de plantas, m= fuentes, j= sumideros; sujeta a las restricciones del balance energético

2. Evaluación del impacto de la aplicación de las herramientas descritas en el paso 1, en los procesos y en el complejo integrado. ***(***www.oit.doe.gov/bestpractices.html***),*** ***(***www.oit.doe.gov/bestpractices.html/inlandpaper1.pdf***).***

El estudio se realizó en una empresa mielera en la cual se encuentran enclavadas una fábrica de azúcar cuya molida horaria es de 105 toneladas y una fábrica de bioetanol de 550 Hl por día. La fábrica de azúcar consta de 4 unidades de molida, el jugo del primer molino se considera como jugo primario y el de los restantes tres molinos como jugo secundario.
En la fábrica de bioetanol se adecuaron condiciones para el enfriamiento en los fermentadores, la prefermentación se realiza con miel final y el sustrato necesario para completar el volumen de los fermentadores fue el jugo diluido proveniente de la fábrica de azúcar, logrando en los fermentadores el 85 % de los azúcares vía jugo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se ha explicado en cada uno de los procesos y luego en el complejo integrado se evaluó los impactos que para el logro de producciones más limpias en los procesos se obtuvieron como resultado de la aplicación de las herramientas de integración material y energética. Estos resultados se pueden cuantificar en los siguientes aspectos:

Máxima utilización de jugos diluidos de la fábrica de azúcar durante la etapa de zafra en la destilería de etanol.

En esta propuesta se analizan los resultados beneficiosos que se obtienen en el ingenio y en la destilería. Como primer paso se ejemplificará sobre los beneficios en la destilería.
En este caso suponiendo una destilería de capacidad, 500Hl/d, ésta demanda de 25-30m^3/d de jugo diluido (jugo de los filtros y jugo secundario) para suplir la necesidad de sustrato en el proceso productivo. Esta medida determina una reducción sustancial de la demanda orgánica de las vinazas, lo cual puede observarse

en la siguiente tabla, en la que se muestra la caracterización de los residuales generados en los procesos de fermentación empleando mieles y jugo diluido respectivamente.

Tabla 1. Caracterización de las vinazas generadas en los procesos

	DQO kg/m^3	**ST, kg/m^3**	**STD, kg/m^3**
Fermentación con mieles finales	65,00	53,06	8,04
Fermentación con jugo diluido	45,20	45,00	3,20

Como puede verse, se logra una reducción de la carga orgánica del 30 %, además se logra menor volumen y agresividad de los fondajes de los fermentadores, la utilización de los jugos provoca un cambio notable en el carácter de estos últimos en las cubas de fermentación, en cuanto a cantidad, color y consistencia. Esto sugiere que hay una mayor proporción de levaduras, y que además está libre de lodos.
También se pueden logran ventajas sustanciales en la reducción del agua de dilución para alcanzar la concentración de trabajo de los reactores de biogás, los que como se conoce requieren un residual con una carga de aproximadamente 25 kg/m^3.
Haciendo un análisis de esto se tiene que, en la destilería se genera un volumen de 800m^3/ día de vinazas con una carga orgánica promedio de 65 kg/m^3 cuando se utiliza miel en la fermentación, el índice de consumo de agua de dilución en este caso es de 1,6 m^3 de agua/ m^3 vinaza; por otro lado, cuando se utilizan jugos diluidos este índice se vería reducido hasta 0,8 m^3 de agua/m^3 vinazas (50%), es importante hacer notar que este comportamiento se refiere al tiempo de zafra, (120 días).
Lo expuesto, permite inferir una reducción en los volúmenes de trabajo en la Planta de Biogás, en 640m^3/día, revirtiéndose en facilidades para la disposición al fertirriego por concepto de reducción de área, así como un beneficio directo en relación al consumo del agua utilizada en la etapa de dilución.

Impacto en el balance energético y de aguas de la integración de los procesos de fabricación de bioetanol y azúcar

En este caso el análisis se centró en la influencia de la extracción de los jugos mencionados en el balance energético, la disponibilidad de bagazo, la generación de energía eléctrica y la redistribución del agua en el complejo integrado. En la tabla 4 se muestran los resultados de los análisis realizados en tres variantes, las cuales consisten en lo siguiente:
Variante 1: Sin extracción de jugos y tres masas (esquema doble semilla)
Variante 2: Con extracción de jugo diluido, dos masas y sin vapor a la destilería
Variante 3: Con extracción de jugo diluido, dos masas y vapor a la destilería

Tabla 2. Resultados de la integración energética

Indicador	**Variante 1**	**Variante 2**	**Variante 3**
Consumo de Vapor Escape (t/h)	50,34	35.66	43,27
Consumo de Vapor Directo (t/h)	53,85	48.18	48,18
Vapor que se destina a la destilería (t/h)	0	0	7,26
Sobrante de vapor de escape con máxima generación, (t/h)	0	10,18	2,57
Sobrante de bagazo, t/h	4,64	10,63	10,63

En todas las variantes se observa un sobrante de bagazo, incluyendo aquella en que se entrega vapor a la destilería.

Otro de los aspectos evaluados en el estudio energético fue el hecho de que por el concepto de paralizar las centrifugas de tercera, bomba de azúcar y de miel, cuando se trabaja con un sistema de dos masas cocidas se dejan de consumir 149,6 kW/h y se incrementa la carga en 45 kw/h por la utilización de una bomba de jugo diluido, una de diluido- clarificado y el movimiento del clarificador dando como resultado final un ahorro de 104,56 kW/h.

Tabla 3. Resultados de la redistribución de agua en la fábrica de azúcar

	Variante 1	**Variante 2**	**Variante 3**
Consumo de agua en la fábrica de azúcar, t/h (caldera y proceso)	89,96	72,77	72,77
Agua disponible ingenio, t/h	98,02	63,77	63,75
Agua de reposición necesaria en la fábrica de azúcar, t/h	0	9,02	9,02
Agua necesaria Destilería, t/h (batición + vapor)	47,28	17,95	10,47
Agua total de reposición necesaria, t/h (ingenio – destilería)	39,22	26,97	19,79

Con la extracción del jugo diluido de la fábrica se afecta el balance de agua de la misma, por lo que el análisis se enfoca al resultado del balance integral ingenio – destilería. En el caso de la destilería sólo se toma en cuenta el agua utilizada para producir sus necesidades de vapor y el agua de las baticiones. En el caso del balance de agua sólo en la fábrica de bioetanol es importante hacer notar que cuando se ajusta la batición en la fermentación a 110 g/L se logra un ahorro de 29, 33 t/h por el concepto de sustitución de jugo por miel en la fermentación.

CONCLUSIONES

1. La integración de los procesos de producción de bioetanol y azúcar considerando los aspectos concernientes a las nuevas tecnologías en los estudios de integración material y energética, son una vía idónea para favorecer la introducción de una tecnología más limpia en la industria de la caña de azúcar y sus derivados.
2. Con la aplicación de las herramientas de integración de masa y energía se logra una mejor redistribución del agua y se obtiene una mayor eficiencia energética en los procesos integrados, se disminuye el consumo de vapor del proceso y se obtienen mayores sobrantes de bagazo. Con la extracción de jugos diluidos para la fermentación alcohólica se disminuyen el consumo de vapor del proceso en un 22% con el sistema de tres masas cocidas y de un 28 % con el sistema de dos masas cocidas.
3. La extracción de los jugos pobres del proceso de fabricación de azúcar favorece la calidad del jugo clarificado de la fábrica de azúcar, así como se obtiene una mayor eficiencia en el proceso de fabricación de alcohol, dado que se logra una mayor disponibilidad de materia prima, se reduce el consumo de agua fresca y se obtienen residuales con índices más bajos de contaminación.

REFERENCIAS

1. Dunn, R; Bush, G. E. (2000), "Using process integration technology for cleaner production". Journal of cleaner production. Vol. 8, pp 1-23.
2. El-Halwagi, M. M; Spriggs, H. D. (1998), "Solve design puzzles with mass integration". Chemical Engineering Progress. pp. 25-42 August.

3. Garrison, G. W; El-Halwagi, M. M. (2000), “A Global Approach to Integrating Environmental, Energy, Economic, and Technological Objectives” American Chemical Society. Spring Meeting Session.
4. González, C., M., Acevedo L., González S., E., (b), (2002), La Integración de Procesos en la minimización del impacto ambiental. Congreso de Química. México. Septiembre.
5. González, C., M., Acevedo L., González S., E., (c), (2002), Aplicación de la Integración de Procesos a la reducción del consumo energético en una industria. Conferencia Científica internacional de Ingeniería Mecánica, Noviembre.
6. www.emcentre.com/unepweb/tec_case/food_15/newtech/n8.htm. Rationalization of Water Use at a Sugar Mill in Mexico. Francisco Lopez Fierros. Ingenio San Francisco Ameca. Ameca, Jalisco. Mexico.
7. www.sagarpa.gob.mx/forma//documentos/ingenio03.htm#PROCESOS ¿Representa el etanol una alternativa viable para la agroindustria de la caña de azúcar ing. Manuel Enríquez Poy (C.N.I.A.A. Revista Ingenio Octubre de 1998)
8. www.cpp.org.pk/etpibrchr/brochure-sugar.pdf . Responding to the Environmental Challenge Pakistan's Sugar Industry. Technologies of Change Recommendations for Pakistan's Sugar Sector
9. www.deh.gov.au/industry/corporate/ eecp/case-studies/nswsugar.html. Waste Minimisation and Energy Efficiency - NSW Sugar Milling. Bruce Lamb Manager, Technical Services NSW Sugar Milling Cooperative Ltd. Harwood Island, NSW 2465
10. WNC 27:99 Vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado. Especificaciones. NC 27:99. 1999. Comité Estatal de Normalización, Nivel Central
11. Wilson, S. D; Manousiouthakis, V. I. 1997, “Heat/Mass exchange network. Synthesis with stream mixing: a linear program formulation”. Annual meeting session 199.AICHE.
12. www.cedrl.mets.nrcan.gc.ca: Heat recovery opportunities at the Smurfit –Stone mill in La Tuque. 2002. Bajado 30/1/2003
13. www.ipst.edu/epri/new_pubs.htm: Minimizing Mill Water Use with Water Pinch Technology Energy and Water Successive Design Methodologies. 2002. Bajado 26/01/03
14. www.oit.doe.gov/bestpractices.html /thermal_pinch_in_paper_mill.pdf. Georgia –Pacific Palatka plant usus termal pinch análisis evaluates water reduction in plant-wide energy assessment. December 2002. Bajado 9/12/02
15. www.oit.doe.gov/bestpractices.html. Boise Cascade Mill Energy Assessment. December 2000. Bajado 29/01/03
16. www.oit.doe.gov/bestpractices.html/inlandpaper1.pdf Inland paperboard and packaing, Rome Linerboard mill energy assessment. February 2001. Bajado 29/11/02

ESTRATEGIAS PARA OPTIMIZAR LA PRODUCCIÓN COMBINADA DE AZÚCAR-ALCOHOL EN LAS PROVINCIAS CENTRALES

STRATEGIES TO OPTIMIZE THE COMBINED PRODUCTION OF SUGAR – ALCOHOL IN THE CENTRAL REGION

Marlen Ramil, Manuel Díaz, Fidel Doménech, Mauricio Ribas

Centro: Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA).
Email: marlen.ramil@icidca.edu.cu

RESUMEN

La inexorable modernización de las plantas alcoholeras existentes en el país y la construcción de nuevas destilerías requerirán del empleo de diferentes sustratos para flexibilizar la producción de alcohol y lograr una máxima ganancia en la producción combinada de azúcar y alcohol. Para esto se desarrolla un modelo matemático que permite, mediante los balances en los ingenios y destilerías, proponer alternativas que propicien una máxima ganancia de los grupos Empresariales, así como evaluar la sensibilidad en función de los precios de azúcar y alcohol en el mercado internacional.
El modelo matemático propuesto permitió definir estrategias a seguir, en dependencia de los precios de azúcar y alcohol, para obtener una máxima ganancia utilizando como variables de decisión los esquemas de operación de los ingenios y destilerías, los días de zafra y la transportación de las mieles. Se logra disminuir los costos actuales de transportación en un 40% y se evidencia que para garantizar la rentabilidad de los ingenios es necesario trabajar como mínimo 120 días de zafra.

Palabras clave: etanol, azúcar, optimización, estrategias,

ABSTRACT

The unavoidable modernization of the ethanol plants in our country and the construction of new factories will require of the utilization of different raw materials in order to achieve a maximum profit in the combined production of sugar and alcohol. For this purpose a mathematical model is developed by means of the balances in the sugar factory and distilleries that proposes an alternative to propitiate a maximum income in the factories, as well as to evaluate the sensibility in function of the prices of sugar and alcohol in the international market.
The proposed mathematical pattern allows the definition of strategies to continue, depending on sugar and ethanol prices, the achievement of maximum profits using as decision variables the operation schemes of sugar factories and distilleries, harvesting days and molasses transportation. It is also possible to reduction of current transportation costs of up to 40 % and becomes evident that to guarantee the profitability of the sugar factory a minimum of 120 days of harvest is needed.

Key words: : ethanol, sugar, optimization, strategies

INTRODUCCIÓN

El nuevo siglo constituye de por sí un escenario de expectativas y nuevos retos para toda la sociedad y lo es más aún para algunos productos de comercialización internacional como el azúcar y el alcohol.
La producción y el consumo de azúcar en el mundo, durante el período 1990-2005, ha mantenido un crecimiento sostenido. De igual forma, las exportaciones mundiales también crecen, aunque no de forma sostenida, pero a una tasa de crecimiento promedio anual 2.25 superior a las correspondientes a la producción (1.65) y al consumo (1.5), Nova, A (2003).
En realidad el 75 % de la producción de azúcar se consume en los propios países que la producen cuyos costos de producción son bastantes desiguales y difusos. Según Álvarez, J. (2001), sólo un 25 % de la producción se comercializa en mercados internacionales, una parte bajo convenio con precios negociados 10 % y otra bajo la égida directa de los precios de bolsa 15 %, sumamente variable y especulativo.
En términos generales la gran mayoría del azúcar se comercializa entre países que cuentan con acuerdos comerciales. El resto del azúcar no cubierta por estos acuerdos se comercializa a nivel internacional por medio de transacciones de mercado. Los precios del azúcar en el mercado internacional han estado sujetos a constantes oscilaciones, propias y características del comportamiento de los precios de los productos primarios.
Por otro lado el comportamiento de la disponibilidad y el precio del petróleo, suelen tener relación entre la producción de azúcar-alcohol. Estudios realizados por Coli, Camphell y Laherrere (1998) sobre las reservas, balance oferta-demanda del petróleo hasta el año 2050, pronostican que las posibilidades de realizar nuevos descubrimientos comienzan a declinar aproximadamente a partir del 2005. Dichos estudios prevén una subida del precio del petróleo y sus derivados, lo cual motivará considerar programas de alternativas de sustitutos de derivados del petróleo a partir de otras fuentes, particularmente el alcohol, lo que a la vez contribuiría en el ámbito mundial a mantener el precio del petróleo en niveles aceptables.
El establecimiento del mercado del etanol en el 2005, como producto básico para ser comercializado internacionalmente, promovido y asesorado fundamentalmente por Brasil, garantiza una fuente segura de suministro de este combustible, lo que se traducirá en una ampliación de su utilización a nivel mundial.
La producción mundial de alcohol ha mantenido un ritmo ascendente en los últimos veinticinco años, donde el uso como combustible ha alcanzado la mayor participación. Con un crecimiento anual proyectado de su producción de 5 – 10 % hasta el 2012, se estima que para el 2010 la demanda mundial del etanol se duplique hasta alcanzar los 60 mil millones de litros, Christoph, B. (2004).
La existencia de grandes volúmenes de negocios con etanol carburante en el mercado global, realizado en bolsas mundiales, podrá contener los precios y garantizar la entrega del producto en el futuro, lo que hará los negocios del alcohol más seguros y permitir la visualización del comportamiento de sus precios en el futuro, Ustulin, E.J (2004).
Todo lo anterior, ha provocado que, en la actualidad, el Ministerio del Azúcar de Cuba (MINAZ) esté sometido a un proceso de cambio y transformaciones que se manifiestan en el proceso de redimensionamiento de la industria azucarera cubana, el cual se conoce por el nombre de Tarea “Alvaro Reynoso”, cuyo objetivo fundamental es acelerar el incremento de los ingresos netos generados a través de un profundo proceso de disminución de los costos de producción, siendo el objetivo fundamental satisfacer el consumo interno del país y acceder al mercado externo en la medida en que el precio del azúcar genere ingresos en divisa, ostensiblemente superiores al costo de su fabricación, MINAZ, (2002).
En la actualidad existen 13 destilerías, pertenecientes al Ministerio del Azúcar. A pesar del interés creciente del alcohol por sus diferentes usos, nuestra Industria Alcoholera ha visto limitada sus posibilidades de expansión, por depender exclusivamente para su producción de la miel final de caña. La modernización de las plantas existentes en el país y la construcción de nuevas destilerías, puede requerir del empleo de diferentes sustratos, por lo que se hace necesario contar con una herramienta que permita determinar la ganancia máxima en la producción azúcar – alcohol.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto nos planteamos como objetivo principal desarrollar un modelo matemático que permita, mediante los balances en los ingenios y destilerías, proponer alternativas que propicien una máxima ganancia en la producción combinada azúcar - alcohol, teniendo en cuenta los gastos en transportación de miel, así como los esquemas de operación de los ingenios y destilerías.

MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio se realizó en la región central del país, que posee 19 Ingenios Azucareros y 4 Destilerías. El modelo matemático que se utiliza ha sido desarrollado en hojas de cálculo de Microsoft Excel 2000, utilizando las potencialidades del Excel como funciones implícitas, iteraciones y la herramienta de optimización Solver.

RESULTADO Y DISCUSIÓN

Para formular el modelo matemático fue necesario realizar un análisis de la información disponible en los ingenios y destilerías, así como realizar algunas consideraciones reflejadas en índices utilizados.
Se formular un modelo matemático que maximice las ganancias de las empresas productoras de azúcar crudo y alcohol técnico B. Esta se define como la suma de las utilidades obtenidas por la producción de azúcar y de alcohol.

Función objetivo: $Max \quad Gan_{total} = \quad Gan_{Az} + Gan_{Alc}$ donde:

$$Gan_{Az} = \sum_{i=1}^{NI} \left(Az_i^{prod} * P_{az}^{crudo} - CP_{az_i}^{crudo} \right)$$

$$CP_{az_i}^{crudo} = CV_i + CF_{az} - (MF_i * CP_{MF}) - (MB_i * CP_{MB}) - (Jugo_i * CP_{jugo})$$

$$CV_i = Az_i^{prod} * \left[\sum_{C=1}^{NC} C_{comb} * Cost_{comb} + \sum_{E=1}^{NE} C_{energ} * Cost_{energ} + \sum_{mp=1}^{NMP} C_{mp} * Cost_{mp} + OG * Cost_{og} \right]$$

$$CF_{az} = Cost_{Az}^{SalSS} + Cost_{Az}^{GstosDir} + Cost_{Az}^{dirc} + Cost_{Az}^{dis+vent}$$

$$Gan_{Alc} = \sum_{j=1}^{ND} \left(F_j^{Alc} * P_{alc}^{tecB} - CP_{alc_j}^{tecB} \right)$$

$$CP_{alcj}^{tecB} = CV_j + CF_{alc} + Cost_{transp\ j}^{Mp}$$

$$CV_j = F_j^{Alc} * \left(Cost_{Alc}^{UComb} * Comb_{Alc}^{UP} + Cost_{Alc}^{UVapor} * Vapor_{Alc}^{UP} + Cost_{energ}^{dest} * Ener_{Alc}^{UP} + \sum_{m=1}^{NM} (Cost_m^{UP} * MP_m^{UP}) + RC \right)$$

$$Cost_{transp_j}^{Mp} = \sum_{i=5}^{NI} \sum_{j=1}^{ND} Cost_{ij}^{UTransp} * M_{total_{ij}}^{transp}$$

$$CF_{alc} = Cost_{Alc}^{Sal} + Cost_{Alc}^{SSoc} + Cost_{Alc}^{GstosRMI} + Cost_{Alc}^{GstosRMO} + Cost_{Alc}^{GstosD} + Cost_{Alc}^{OG} + Cost_{Alc}^{Dep}$$

Con el fin de buscar estrategias que maximicen la ganancia de la región se propone el estudio de tres alternativas.

Alternativa 1: Determinar la ganancia total azúcar–alcohol, manteniendo el estado actual de operación de los ingenios y destilerías, minimizando los costos de transportación de las mieles.

Para el desarrollo de este escenario se plantea que actualmente los ingenios producen miel final, la cual es utilizada en las destilerías para producir alcohol. Sin embargo, hoy día no se dispone de una estrategia optimizada para la transportación de las mieles, estando este costo alrededor de $ 1 000 546 para el total de miel transportada desde los ingenios no adjuntos a las destilerías.
La función objetivo de esta alternativa sería minimizar el costo de transportación de las mieles de los ingenios a las destilerías:

Función Objetivo $Min \quad Cost_{transp}^{Mp} = \sum_{i=5}^{NI} \sum_{j=1}^{ND} Cost_{ij}^{UTransp} * M_{total_i}^{transp}$

Restricciones
- La suma de los azucares reductores fermentables aportados por la miel final proveniente del ingenio adjunto a la destilería; más la suma de los azúcares reductores fermentables total aportados por la miel final que son transportados desde cualquier ingenio i hacia la destilería j debe satisfacer la demanda de azúcares reductores fermentables necesarios para la destilería j.
- La miel total a transportar de cada ingenio a cada destilería debe ser menor o igual que la miel total que produce ese ingenio.
- La miel producida por cada ingenio debe ser mayor o igual a cero.

Variables de decisión
- Las cantidades de miel a transportar de cada ingenio a las destilerías.

Alternativa 2: Maximizar la ganancia total azúcar–alcohol, variando los esquema de operación de los ingenios y destilerías, así como los días de trabajo de las destilerías y la transportación de las mieles para producir alcohol.

Función Objetivo $Max \quad Gan_{total} = Gan_{az} + Gan_{Alc}$

Restricciones
- La suma de los azúcares reductores fermentables aportados por cualquier materia prima proveniente del ingenio adjunto a la destilería; más la suma de los azúcares reductores fermentables totales aportados por las mieles que son transportados desde cualquier ingenio i hacia la destilería j debe satisfacer la demanda de azúcares reductores fermentables de la destilería j.
- Los días de trabajo de la destilería deben ser menores o iguales a 300 días y mayores o iguales que los días de zafra del ingenio adjunto.
- La miel total a transportar de cada ingenio a cada destilería debe ser menor o igual que la miel total que produce ese ingenio.
- El azúcar total producido por todo los ingenios debe ser mayor o igual a la demanda poblacional de las cuatros provincias analizadas.
- La suma del porciento de caña que es utilizada para producir azúcar por un esquema de tres masas y de dos masas, de los ingenios no adjuntos a la destilería, tiene que ser igual a 100 porciento.
- La suma del porciento de caña que es utilizada para producir azúcar por un esquema de tres masas, de dos masas y del porciento de caña destinada a jugo clarificado en los ingenios adjuntos a la destilería, tiene que ser igual a 100 porciento.
- Los reductores aportados por el jugo del ingenio adjunto a la destilería tienen que ser menores o iguales a los reductores necesarios por la destilería en tiempo de zafra.
- La miel producida por cada ingenio debe ser mayor o igual a cero.

Variables de decisión
- Porciento de caña, que se utiliza para un esquema de tres masas, dos masas y para jugo clarificado en los ingenios adjuntos a las destilerías.

- Porciento de caña que se utiliza para un esquema de tres masas y dos masas en los ingenios que transportan miel a las destilerías.
- Días de trabajo de las destilerías.
- Cantidad de miel tributada por los ingenios a las destilerías.
- Tipo de materia prima y cantidades necesarias para producir alcohol.
- Cantidad de azúcar producida por cada ingenio.

Alternativa 3: Maximizar la ganancia total azúcar–alcohol, optimizando el estado actual de operación de los ingenios y destilerías, operando los ingenios durante 120 días de zafra.

En esta alternativa se plantea la misma función objetivo, restricciones y variable de decisión que en la alternativa 2, teniendo como diferencia que los ingenios trabajan 120 días de zafra.

Para evaluar el modelo en las diferentes alternativas planteadas, se tomo como precio de azúcar 132 $ la tonelada y 0.30 $ el litro de alcohol.

En la alternativa 1 se logra minimizar el costo de transportación de las mieles de $1 000 546 a $ 606 395 para un volumen de miel a transportar de 143 470.30 toneladas reflejada en la tabla 1.

Tabla 1. Distribución de miel por destilería perteneciente a la alternativa 1

	Destilería H. Duquesne	Destilería M. Hernández	Destilería E. Varona	Destilería A. Sánchez	Total de miel Producida por cada ingenio
Total de miel a cada destilería	30 339.94 t	12 062.54 t	14 637.61 t	86 427.21 t	143 470 t
Miel total a transportar	143 470.30 t				

Como se refleja en la tabla I, toda la miel producida por los ingenios es transportada hacia las destilerías, lo que resulta un indicativo de la insuficiencia de miel en la región. La miel que aportan los ingenios adjuntos a las destilerías es de 44 112,45 t, lo que significa que la miel total a consumir por las destilerías para satisfacer la demanda de azúcares reductores fermentables es 187 582.75 t.
En la figura 1, se analizan los costos totales de producción de alcohol para cada destilería y se puede apreciar la variabilidad de su composición como resultado del peso que, sobre cada una ejerce, el costo de transportación.
Obsérvese que los costos variables son los que representan el mayor porciento dentro de los costos totales y que aunque los costos en transportación no son representativos, en algunos casos llegan a ser mayores que los costos fijos, sobre todo cuando las distancias de los ingenios a las destilerías son significativas.
Es decir, si el ingenio adjunto a la destilería posee una alta molida potencial y una zafra extensa, entonces es menos la miel a transportar para satisfacer la demanda de azúcares reductores fermentables de la destilería y por consiguiente tendrán menores costos de transportación, siempre y cuando los costos unitarios de transportación sean favorables.

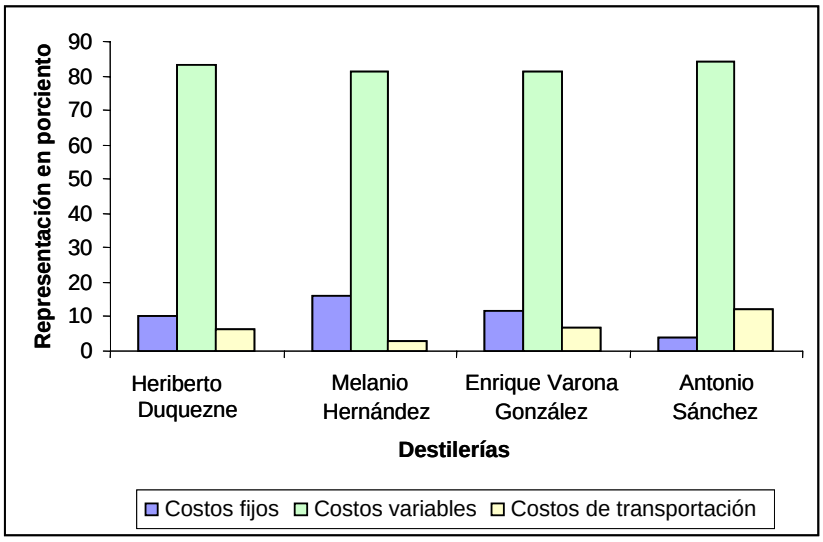


Figura 1. Representación de los costos totales, según alternativa 1.

Esto se evidencia en la tabla II, al comparar la destilería Duquesne con Varona, que poseen igual capacidad y consumo de miel por litro de alcohol, pero diferentes días de trabajo. Si trabajaran los mismo días, se refleja en la tabla las mieles necesarias a la destilería, las aportadas por el ingenio adjunto, las tributadas, y los costos de transportación.

Tabla 2. Desglose de las mieles y costos de transportación para las destilerías Duquesne y Varona

Destilería	Miel final necesaria	Miel final Aportada por el Ingenio adjunto	Miel final tributada	Costo de transportación
H. Duquesne	37 080 t	6 154 t	30 925.42 t	$ 85 388.77
E. Varona	37 080 t	14 298 t	22 782.00 t	$ 100 010. 28

En la tabla 2 se evidencia que si bien juega un papel fundamental la disponibilidad de mieles del ingenio adjunto, igual importancia tiene la ubicación de los ingenios con respecto a las destilerías para reducir los costos de transportación. Como se muestra, a pesar de que Varona posee menor cantidad de miel a tributar, no se encuentra entre sus ventajas pequeñas distancias con respecto a los ingenios suministradores de miel y por ende sus costos de transportación son mayores.

En la alternativa 2 se tiene como resultado que los ingenios adjuntos a las destilerías trabajan con un esquema de tres masas cocidas para producir miel final, mientras que en los restantes ingenios hay variación en el tipo de miel a producir. En este caso, los ingenio Ramón Ponciano y Quintín Bandera como se muestra en la tabla 3, producen miel B solamente, mientras que los restantes miel final.

Tabla 3. Esquema de producción de los Ingenios Q. Bandera y R. Ponciano en la alternativa 2.

				% de caña a						
Ingenios Azucareros	Días de zafra	Molida potencial t/d	Caña t/zafra	3M	2M	Jugo	Total	Azúcar Cruda t	Miel final t	Miel B t
Q. Bandera	76	4600	279680	0	100	0	100l	29646.08	0	12082.18
R. Ponciano	48	2530	97152	0	100	0	100l	10298.11	0	4196.97

Esto significa que algunas destilerías como Duquesne y Melanio trabajarían con miel final y miel B para satisfacer la demanda de azucares reductores fermentables. Esto constituye un resultado interesante y encuentra explicación en el hecho de que en el balance económico regional tiene un mayor peso las pérdidas económicas por transportación que las que se obtienen por el azúcar que se deja producir al aplicar un esquema de dos masas cocidas. Es decir, el esquema de dos masas cocidas genera una miel de mayor contenido de azúcar, lo que propicia que la destilería puede satisfacer su demanda con menos miel de mejor calidad, resultando menos miel a transportar.
En la figura 2 se evidencia que la selección de las fuentes de suministro de miel para cada destilería está altamente influenciada por la distancia que existe entre estas y los ingenios en cuestión.

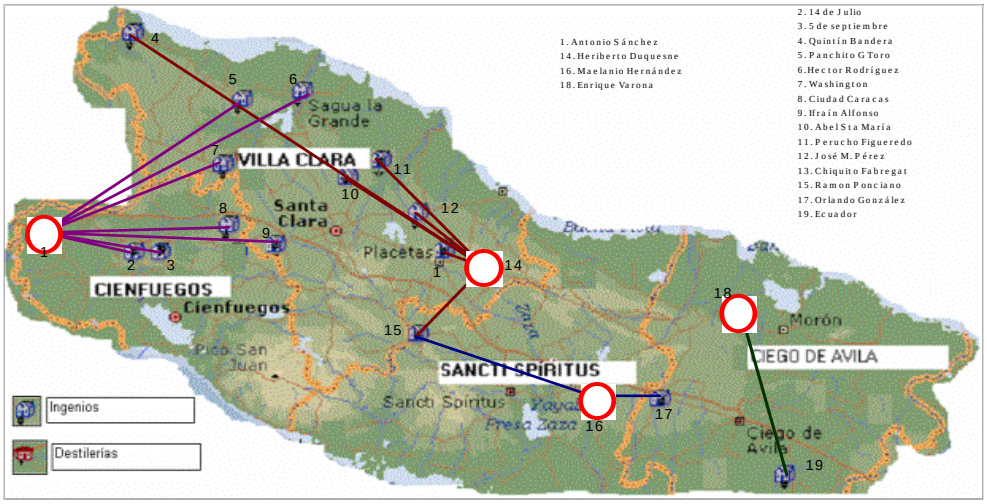


Figura 2: Fuente de suministro de miel para cada Destilerías.

En la tabla 4 se comparan los resultados obtenidos entre la alternativa 1 y la alternativa 2, donde se maximiza la ganancia tomando como variables de decisión del modelo las variaciones en el esquema de operación de los ingenios y destilerías, así como los días de trabajo de las destilerías.

Tabla 4. Comparación entre las alternativas 1 y 2

	Alternativa 1	**Alternativa 2**
Días de operación de las destilerías		
H. Duquesne	206	300
M. Hernández	104	104
E. Varona	174	174
A. Sánchez	281	252
Cantidad de azúcar producida t	601 093.90	597 325.58
Ganancia por azúcar $	16 169 900.38	15 969 525.16
Cantidad de alcohol producido t	481 618 980	497 055 840
Ganancia por alcohol $	7 722 669.50	7 998 757.71
Ganancia total $	23 892 569.87	23 968 282.87

Como se aprecia, aunque la alternativa 2 posee menos ganancia por azúcar, su ganancia por alcohol es superior y por tanto es mayor la ganancia total. Ello se ve favorecido por el cambio de los días de operación de las destilerías Heriberto Duquesne y Antonio Sánchez y por el esquema de operación de los ingenios y destilerías.

En la alternativa 3 se produce una variación de los días de zafra con respecto a la alternativa 2 para ver la influencia sobre las variables de decisión del modelo.

Trabajar más días de zafra, significa que existe mayor cantidad de caña a moler manteniendo la misma norma potencial. En este caso el modelo predice que se debe producir miel final por todos los ingenios.

En la tabla 5 se muestra la distribución de miel por destilería perteneciente a la alternativa 3

Tabla 5. Distribución de miel por destilería perteneciente a la alternativa 3.

	Destilería H. Duquesne	Destilería M. Hernández	Destilería E. Varona	Destilería A. Sánchez	Total de miel producida por cada ingenio
Total de miel a cada destilería	45 207.74 t	50 014.08 t	34 395.05 t	89 811.26 t	221 005.34 t
Miel total a transportar	219 968.14 t				

En la tabla anterior se puede apreciar que no toda la miel producida por los ingenios es transportada hacia las destilerías, es decir, existe un sobrante de miel equivalente a 037,20 t. Esta miel sobrante procede del ingenio Quintín Bandera, por ser el que mayor costo unitario de transportación posee con respecto a las destilerías (33,05 $/t). Al aumentar los días de trabajo de los ingenios, se produce una mayor cantidad de miel y esto hace que todas las destilerías puedan trabajar 300 días al año. Esta miel producida es únicamente miel final, es decir, en este caso no hay producción de miel B, ya que al trabajar más días, es mayor la cantidad de azúcar y esto influye en maximizar la ganancia total, ya que se gana más por azúcar que por el alcohol producido para las bases de precios de azúcar y alcohol adoptados.

Si se compara la alternativa 1 y 3, donde en ambas se produce miel final por los ingenios, pero los días de zafra son diferentes, tenemos un gráfico comparativo que se muestra en la figura 3 de representación en porciento de las ganancias.

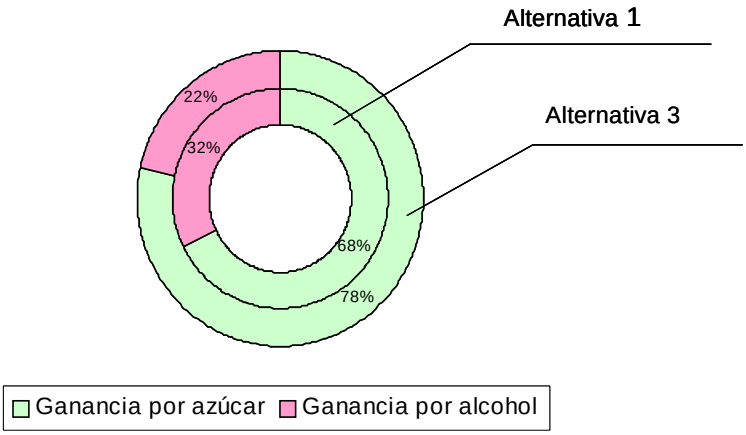


Figura 3 : Representación gráfica de la ganancia en % entre las alternativas 1 y 3.

En la figura 3 se puede apreciar que el porciento de la ganancia por alcohol en la alternativa 1 es mayor, no así en la alternativa 3, debido a que aunque las destilerías aumentan sus días de trabajo existe un tope de 300 días lo que le impide tener más ganancia por alcohol, para aumentar estas; habría que realizar inversiones en el aumento de la capacidad de las destilerías existentes. Si comparamos la ganancia por azúcar con la que se obtiene por el alcohol, es notable el porciento que representa de la ganancia total en ambas alternativas; ello se debe a que solamente se cuenta en la región con 4 destilerías, mientras hay 19 ingenios productores de azúcar, además esto depende del precio del azúcar y el alcohol en el mercado mundial.
Utilizando como herramienta de decisión el análisis de sensibilidad para intentar evaluar el impacto de los precios de azúcar y alcohol en la ganancia total de las tres alternativas; se muestra en tres figuras, a precios de azúcar de 110 $/t, 132 $/t, 154 $/t y precios de alcohol variables entre 0,22 $/l y 0,35 $/l, los resultados obtenidos.

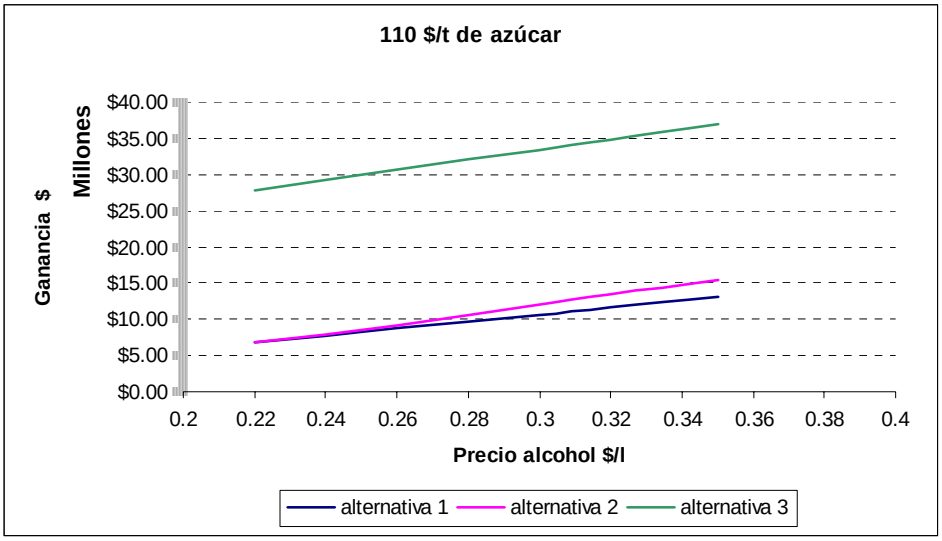


Figura 4: Análisis de sensibilidad correspondiente al precio del azúcar de 110$/t para diferentes precios de alcohol.

En la figura 4 se puede apreciar que para el precio de azúcar correspondiente a 110$/t y valores de alcohol superiores a 0.24 $/l, entre las alternativas 1 y 2, la alternativa 2 resulta más ventajosa. Esto quiere decir que es necesario variar los esquemas de producción de los ingenios para que algunas suministren miel B para la operación de las destilerías. En el caso de la alternativa 3, las ganancias que se llegan alcanzar son muy superiores cuando se aumentan los días de zafra; de forma tal que siempre las destilerías deben trabajar con miel final. Esto significa que las ganancias por concepto de azúcar son muy superiores a las ganancias por concepto de alcohol y pesa más el efecto de aprovechar al máximo las capacidades instaladas.

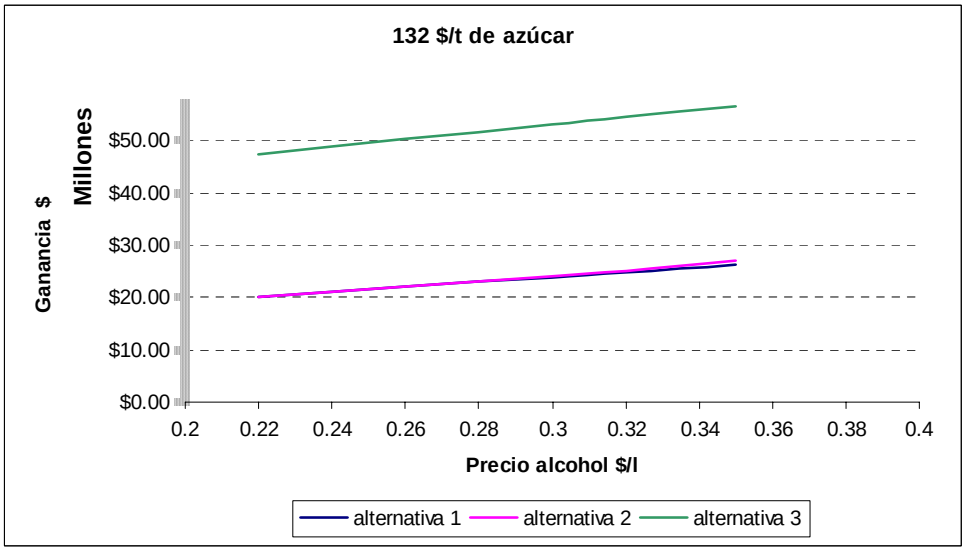


Figura 5: Análisis de sensibilidad correspondiente al precio del azúcar de 132 $/t para diferentes precios de alcohol.

En la figura 5 Se puede apreciar que cuando el azúcar va aumentando su precio en el mercado, el escenario de la ganancia total va cambiando. En este caso, para valores de precio de alcohol inferiores a 0.30 $/l, las destilerías deben trabajar con miel final, por lo tanto las ganancias de las alternativas 1 y 2 son iguales. Cuando el precio del alcohol es superior a 0.30 $/l es conveniente variar los esquemas de operación de ingenios y destilerías. La alternativa 3 se sigue comportando igual pero la ganancia total llega a alcanzar los $ 56 millones para precios del alcohol de 0.35 $/l y 132 $/t para el azúcar.

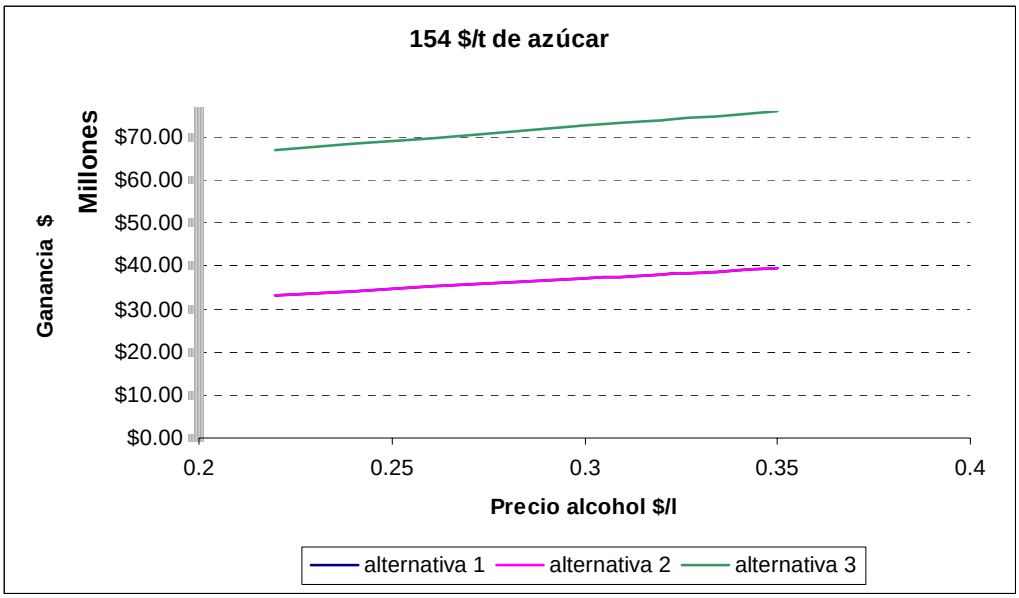


Figura 6. Análisis de sensibilidad correspondiente al precio del azúcar de 154 $/t para diferentes precios de alcohol.

En la figura 6 se puede observar que las líneas correspondientes a las alternativas 1 y 2 se encuentran superpuestas. Esto significa que para valores de azúcar superiores a los 154 $/t y valores de alcohol superiores a 22 $/l, los ingenios deben trabajar con un esquema de tres masas cocidas para producir miel final y utilizarla como sustrato para la producción de alcohol.
Para la alternativa 3 con este precio del azúcar y 35 $/l de alcohol, se tiene que la ganancia total es del orden de los 76 millones de pesos.

CONCLUSIONES

- Se desarrolló un modelo matemático que permite definir la estrategia a seguir para maximizar la ganancia total, dependiendo de los precios de azúcar y alcohol en el mercado; utilizando como variables de decisión los esquemas de operación de los ingenios y destilerías, los días de zafra y la transportación de las mieles.
- Trabajar como mínimo 120 días de zafras en los ingenios es significativamente importante para garantizar la rentabilidad de los mismos y obtener mayores ganancia, por lo que la alternativa 3 resulta siempre la más económica.

- Los días de trabajo de las destilerías, el tipo de materia prima utilizada para producir alcohol y la fuente de suministro de mieles son variables de decisión para disminuir los costos totales de producción de alcohol y por ende obtener mayores ganancias, las cuales depende de los precios de azúcar y alcohol en el mercado.
- La optimización de la transportación de mieles en la región estudiada permite disminuir los costos de transportación en un 40 %.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Álvarez , J.; Peña, L. (2001). Cuba's Sugar Industry, University Press of Florida.
- Colin, J.; Camphell, J.; Laherrere, A. (1998). IPEA "La Cadena Azúcar-Alcohol" .
- Christoph, B.(2004). " World fuel ethanol analysis and outlook". http://www.fo-licht.com.
- Mangasarian, O. (2004). "Knowledge – Based Linear Programming". SIAM Journal on optimization, Vol 15 (2), 375-382.
- MINAZ (2002). Documento programático sobre el proceso de reestructuración del MINAZ. Ciudad de la Habana.
- Nova, A. (2003). "Redimensionamiento de la agroindustria azucarera cubana y el mercado internacional del azúcar". Informe MINAZ.
- Ustulin, E.J. (2004). "Perfil y perspectivas para el sector de la caña de azúcar brasilero". VIII Congreso Internacional sobre azúcar y derivados de la caña Diversificación 2004, La habana, Cuba.
- Correa, Y.; Martínez, L.; et al. (1995). "Estudio de la Fermentación alcohólica con vinculación de otros sustratos, evaluación del proceso". Centro Azúcar (2), 12-15.

Nomenclatura

Az_i^{prd} : cantidad de azúcar producida por el ingenio i durante la zafra (t).

C_{comb} : consumo unitario de combustible en el ingenio $\left(\frac{l}{t}\right)$.

C_{energ} : consumo de energía en el ingenio $\left(\frac{KW}{t}\right)$.

C_{energ}^{dest} : consumo de energía en la destilaría $\left(\frac{KW}{l}\right)$

C_{mp} : consumo de las materias primas en el ingenio (l) o (t).

CF_{Alc} : costos fijos para la producción de alcohol $(\$)$.

CF_{az} : costos fijos para la producción de azúcar $(\$)$.

$Comb_{Alc}^{UP}$: cantidad de combustible necesario para producir un litro de alcohol (l).

$Cost_{Alc}^{UVapor}$: precio unitario del vapor utilizado por la destilería $\left(\frac{\$}{t}\right)$.

$Cost_{Alc}^{GstosD}$: costo por concepto de gastos de dirección en la destilería $(\$)$.

$Cost_{Alc}^{OG}$: costo por concepto de otros gastos $(\$)$.

$Cost_{Alc}^{GstosRMO}$: costo por concepto de reparación y mantenimiento en operación en destilería $(\$)$.

$Cost_{Alc}^{GstosRMI}$: costo por concepto de reparación y mantenimiento inactivo en la destilería $(\$)$.

$Cost_{Alc}^{SSoc}$: costo por concepto de seguridad social en la destilería $(\$)$.

$Cost_{Alc}^{Dep}$:costo por concepto de la depreciación en la destilaría $(\$)$.

$Cost_{Alc}^{UComb}$: precio unitario del combustible utilizado por la destilería $\left(\frac{\$}{l}\right)$.

$Cost_{Alc}^{Sal}$: costo por concepto de salario de operación en la destilería $(\$)$.

$Cost_{Az}^{dis+vent}$: costos por concepto de distribución y venta en el ingenio $(\$)$

$Cost_{Az}^{GstosDir}$: costos por concepto de gastos administrativos en el ingenio $(\$)$

$Cost_{Az}^{dirc}$: costos por concepto de gastos indirectos de la producción $(\$)$

$Cost_{Az}^{SalSS}$: costos por concepto de salario y seguridad social en el ingenio $(\$)$

$Cost_{comb}$: precio del combustible utilizado por el ingenio $\left(\frac{\$}{l}\right)$.

$Cost_{energ}$: precio de la energía utilizada en el ingenio $\left(\frac{\$}{kw}\right)$.

$Cost_{ij}^{UTrasnp}$: costo unitario de transportación de las mieles del ingenio i a la destilería j $\left(\frac{\$}{t}\right)$.

$Cost_{m}^{UP}$: precio unitario de la materia prima m $\left(\frac{\$}{t}\right)$.

$Cost_{mp}$: costo de las materias primas utilizadas por el ingenio $\left(\frac{\$}{l}\right)$ o $\left(\frac{\$}{t}\right)$.

$Cost_{og}$: precio de los otros gastos del ingenio $(\$)$.

$Cost_{transpj}^{Mp}$: costo de transportación de las materias primas utilizadas como sustrato para la producción de alcohol $(\$)$.

CP_{alc}^{tecB} : costo de producción del alcohol técnico B $(\$)$.

$CP_{az_i}^{crudo}$: costo de producción de azúcar crudo $(\$)$.

CP_{jugo} : costo de producción del jugo $(\$)$.

CP_{MB} : costo de producción de la miel B $(\$)$.

CP_{MF} : costo de producción de la miel final $(\$)$.

CV_i : costos variables $(\$)$.

CV_j : costos variables $(\$)$.

E : índice para indicar el tipo de energía utilizada por el ingenio $(E = 1,.2)$.

F_j^{Alc} : cantidad de alcohol producido por la destilería j (l).

Gan_{total} : ganancia total $(\$)$.

Gan_{Alc} : ganancia por concepto de alcohol $(\$)$.

Gan_{Az} : ganancia por concepto de azúcar $(\$)$.

i : índice que se utiliza para indicar el ingenio azucarero $(i = 1,..,19)$.

j : índice que se utiliza para indicar la destilería $(j = 1,..,4)$.

$Jugo_i$: cantidad de jugo producido por el ingenio i (t).

MB_i : cantidad de miel B producida por el ingenio i (t).

MF_i : cantidad de miel final producida por el ingenio i (t).

M_{total}^{trasnp} : cantidad de miel total a transportar del ingenio i a la destilería j (t).

NC : tipo de combustible utilizado por el ingenio.

ND : número total de destilerías.

NE : tipo de energía utilizada por el ingenio

NI : número total de ingenios azucareros.

NM : tipo de materia prima utilizada por la destilería

NMP : tipo de materia prima utilizada por el ingenio

OG : otros gastos del ingenio

P_{alc}^{tecB} : precio del alcohol técnico B. $\left(\frac{\$}{l}\right)$

P_{az}^{crudo} : precio de azúcar crudo $\left(\frac{\$}{t}\right)$.

RC : recargo comercial $(\$)$.

$Vapor_{Alc}^{UP}$: consumo de vapor para producir un litro de alcohol $\left(\frac{t}{l}\right)$.

LA INCERTIDUMBRE EN LA DISPONIBILIDAD DE LOS EQUIPOS Y LOS BALANCES DE MATERIALES Y ENERGÍA EN LA INTEGRACIÓN DE FÁBRICA DE AZÚCAR, ETANOL Y OTRAS PLANTAS DE DERIVADOS.

THE UNCERTAINTY IN THE AVAILABILITY OF THE EQUIPMENT AND THE BALANCE OF MATERIALS AND ENERGY IN THE INTEGRATION OF FACTORY OF SUGAR, ETHANOL AND OTHER PLANTS OF DERIVATIVES

Ing. Yenlys Catá Salgado[1], Dr. Sc. Erenio González Suárez[1]; Dr. Julio Pedraza Garciga[1]; MSc. Meylin González Cortes [1] ; Dra. Gabriela Corsano[2]

1)Centro de Análisis de Procesos, Facultad Química-Farmacia. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. Email: yenlys@qf.uclv.edu.cu ; erenio@rectorado.uclv.edu.cu ; juliop@qf.uclv.edu.cu; mgonzalez@qf.uclv.edu.cu
2) Instituto de Desarrollo y Diseño.INGAR, Santa Fe. Argentina. Gcorsano@ceride.gov.ar

RESUMEN

Desde hace varios años se ha prestado una gran atención a la diversificación de la industria de la caña de azúcar, buscando alternativas más atractivas a través de la integración de procesos que tiendan a tecnologías más limpias, aprovechándose los recursos materiales y energéticos de los procesos involucrados. Hasta el momento la integración de procesos principalmente se ha llevado a cabo en procesos independientes, sin integrar varias plantas. Si se tiene en cuenta la posibilidad de incrementar la disponibilidad de miel en el período de no zafra utilizando jugos diluidos de la fábrica de azúcar para la producción de bioetanol, se hace necesaria la consideración de la fiabilidad de los equipos y la incertidumbre en los balances de masa y energía al estar estrechamente relacionado al aprovechamiento de corrientes intermedias, al dimensionamiento de los equipos en el diseño, como al análisis en las condiciones del proceso lo que minimiza el riesgo de la inversión. En este trabajo se tratan estos temas aplicado a un complejo fabril.

Palabras claves: integración de procesos, fiabilidad en un complejo fabril, incertidumbre.

SUMMARY

For several years a great attention to the diversification of the industry has been lent of the sugar cane, looking for alternative more attractive through the integration of processes that tend to cleaner technologies, taking advantage of the material and power resources the involved processes. Until the moment the integration of processes mainly has been carried out in independent processes, without integrating several plants. If the possibility considers of increasing the availability of honey in the period of drip jar not using diluted juice of the sugar factory for the production of bioetanol, it is closely made the consideration of the reliability of the equipment and the uncertainty in the mass balance and energy when related being to the advantage of intermediate currents necessary, to the sizing of the equipment in the design, like a the analysis in the conditions of the process which diminishes the risk of the investment. In this work these subjects treat applied to a manufacturing complex.

Key words: integration of processes, reliability in a manufacturing complex, uncertainty.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo potencial de la industrial a partir de la caña de azúcar, se fundamenta en las posibilidades la biomasa como fuente de energía y de productos químicos, y será económicamente factible solo mediante una sólida integración agroindustrial, pues en la evolución del uso de los subproductos nos encontramos ahora en el momento en que las producciones derivadas comienzan a integrarse estrechamente con las azucareras, de modo que pueden aprovecharse las ventajas de una y otra producción desde el punto de vista tecnológico, energético y de situaciones coyunturales del mercado azucarero donde los residuos agrícolas y efluentes industriales correctamente utilizados puedan pasar a jugar un papel importante en la competitividad de la industria de la caña de azúcar.
A partir de las posibilidades existente para producir bioetanol a partir de jugos diluidos de la fábrica de azúcar. Con la experiencia que se tiene con la implementación de las herramientas de integración de procesos se ha identificado las principales barreras de la integración de procesos. Al llevarse a cabo intercambios o reciclos de corrientes en las plantas o entre plantas, aumenta la complejidad de los procesos de allí que es necesario garantizar la fiabilidad de las mismas, analizando en su conjunto el impacto de la consideración de la incertidumbre en los balances de masa y energía del complejo fabril.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para ello fue planteada una estrategia que considere la incertidumbre en la integración de procesos en la industria de la caña de azúcar y sus derivados. La metodología transita por tres etapas fundamentales, interrelacionadas de modo tal que facilitan el análisis de múltiples alternativas.

- ✓ Integración material y energética de los procesos involucrados se considera la posibilidad de utilizar las corrientes materiales y energéticas en otros procesos o dentro del propio proceso, con vista minimizar los residuales al final de la tubería o disminuir los consumos energéticos. En esta etapa, son utilizadas diferentes herramientas de Integración de Procesos, para obtener la redistribución óptima de los flujos.
- ✓ Análisis de disponibilidad de los equipos en el complejo integrado: En esta etapa se trata las principales barreras que tiene la integración de procesos. Aquí se realiza el análisis de disponibilidad de los equipos en el sistema integrado.
- ✓ Impacto de la incertidumbre en los balances de masa y energía en el análisis inversionista: Aquí se determina de forma novedosa, el impacto de la incertidumbre de los balances de masa y energía en los indicadores económicos. Se realiza un estudio de sensibilidad de las variables, para determinar cuales son las que más influyen en los balances de materiales y energía en cada planta y como repercute en el sistema complejo.

Para la integración energética, se plantea un modelo con vista a determinar el consumo mínimo de utilidades frías y calientes en las plantas, utilizándose el análisis Pinch para obtener la redistribución óptima de los flujos. El análisis que se hace es el siguiente: el proceso tiene Nsumideros, que son los equipos o etapas que tienen requerimientos de utilidades calientes o frías, y tiene Nfuentes, flujos con calidad térmica que pueden ser utilizados para suplir el requerimiento de las utilidades. Entre los flujos fuentes, se encuentra el flujo de vapor que se genera en las fábricas, en este caso es éste el flujo que se quiere minimizar. Por tanto si se nombra como la Nfuente el flujo de vapor que se genera en las calderas y que se utiliza para el calentamiento de corrientes en cada proceso, la función a minimizar será:

$$\text{FuNfuente} = \sum_{i=1}^{n} \text{Fu}_{\text{Nfuente, j}} \qquad (1)$$

donde: FuNfuente : flujo de utilidades de la Nfuente, n: número de fuentes, j: sumideros. Sujeta a las restricciones del balance energético.
Para llevar a cabo la integración material, se plantea como objetivo disminuir el consumo de agua fresca a través del reciclo de los efluentes generados durante los procesos, utilizando el diagrama fuente-sumidero

para identificar las posibles soluciones iniciales que se pueden obtener: segregación, mezcla, reciclo o reuso e Intersección. Pero esta herramienta siempre debe acompañarse de una estrategia de optimización, al existir diversas variantes de solución a partir del análisis gráfico. Planteándose la estrategia matemática con vista obtener la redistribución óptima de los flujos dentro de los procesos se utiliza el software LINGO para dar solución al problema.

Función objetivo: $\min = L_{Nfuente}$

donde: $L_{Nfuente} = \sum_{j=1}^{Nsumidero} l_{Nfuente,j}$ j = 1,2…..Nsumidero (2)

Sujeta a las restricciones de segregación, reciclo e intersección que se muestran a continuación:

- Balance de materiales en la fuente:

$$L_m = \sum_{j=1}^{N_{SUMIDERO}} l_{m,j} \quad \text{m = 1,2..... Nsumidero} \quad (3)$$

donde: Lm = flujo total de la fuente (m)

- Balance de materiales en un sumidero:

$$L_j^{sumidero} = \sum_{m=1}^{Nfuente} l_{m,j} \quad \text{j = 1,2..... Nsumidero} \quad (4)$$

donde: l m,j = flujo individual que pasa de una fuente (m) a un sumidero (j)

- Balance de composición de entrada a un sumidero:

$$L_j^{sumidero} \times Z_j^{sumidero} = \sum_{m=1}^{Nfuente} l_{m,j} \quad \text{j = 1,2..... Nsumidero} \quad (5)$$

donde:

$L_j^{sumidero}$ =flujo total que entra al sumidero(j), $Z_j^{sumidero}$ = composición de entrada al sumidero(j)

- Para la intersección de una fuente (m)puede plantearse que:

$L_m \left(Z_m - Z_m^{int\cdot}\right)$ =masa removida m = 1,2..... Nfuente (6)

donde:

$Z_m^{int\cdot}$ =es la composición de la especie de interés en la fuente (m) después de la intersección

Z_m =composición de la fuente (m).

Para analizar la disponibilidad a través de los estudios de fiabilidad se comienza por obtener a partir del diagrama de flujo del proceso y del estudio de la interrelación de cada uno de los módulos el diagrama de fiabilidad del sistema, esto es indispensable ya que partir del mismo se establecerá la función de fiabilidad del sistema necesaria en la formulación del modelo matemático. Con vistas a obtener la probabilidad de trabajo sin fallo de cada uno de los elementos del sistema, se toman los datos de fallos directamente en la industria a partir de datos históricos y se evalúan los mismos según la metodología propuesta con los que se calcularon las funciones de distribución a que responden cada uno de ellos, utilizando el Statgraphics. Posteriormente se procede al cálculo de la Probabilidad de trabajo sin fallo P(t)i en todas las plantas que integran el complejo. Para el establecimiento del grado de concordancia entre la distribución empírica y teórica se utilizan las pruebas de Kolmogorov- Smirnov según lo planteado en (Barlow R., 1965). El procedimiento a seguir coincide con lo planteado por **Rosa D (1996)**. Luego se construye el diagrama de fiabilidad tanto de las plantas como del sistema integrado.

El objetivo es optimizar la fiabilidad del sistema, encontrándose la cantidad de equipos que deben colocarse en cada módulo para que este opere correctamente limitado por el costo de cada equipo. Por este motivo es importante definir las condiciones límites de redundancias y costos. Para lograr el mismo se realiza el siguiente análisis, partiendo de optimizar las plantas por separadas, para luego optimizar el complejo.

Teniendo en cuenta lo anterior se plantea el siguiente problema: maximizar la fiabilidad del sistema sujeto a restricciones de costo.

Maximizar $\prod_{i=1}^{m}\left[1-\left(1-p_i\right)^{ni}\right]$ (7) siendo la función de fiabilidad del sistema.

Sujeto a las restricciones de costo que se expresarán por: $\sum_{i=1}^{m}\left(C_i+O_i\right)n_i \le CF$ (8)

Donde: Ci es el costo de adquisición, Oi es el costo de Operación y CF es la cantidad de capital disponible para la inversión en cada planta.

Y a las restricciones que provienen de los balances: $n_i \ge K_i$ (9)

Siendo Ki es el número de unidades que deben funcionar en cada módulo.

La ecuación 3 puede sufrir modificaciones, si es necesario considerar los almacenamientos intermedios para aumentar la fiabilidad, optimizando la capacidad de almacenaje, de forma tal que garantice el objetivo propuesto en el problema. Para la solución del problema se selecciona la Programación No Lineal en Enteros y se seleccionó el software GAMS para garantizar la obtención de resultados en un breve plazo.

Con los resultados obtenidos de la optimización se calcula el valor de la fiabilidad del sistema, sustituyendo los valores de cada una de las variables por el valor de redundancia óptimo y se procede al cálculo del tiempo medio entre fallos que responde a la siguiente ecuación:

$$MTBF = \int_0^{\infty} P(t)dt \qquad (10)$$

Luego se puede obtener el valor de Tiempo Medio Entre Fallos, conocido también como MTBF. Este valor es el que permite calcular la disponibilidad de la planta utilizando la siguiente expresión:

$$D = \frac{MTBF}{MTBF + MDT} \qquad (11)$$ Donde: MDT = Tiempo medio de paradas

Mientras que para la determinación de la incertidumbre en los balances de materiales y energía se realizó el muestreo con información histórica de las variables, tomándose las condiciones medias para aquellas en las que fue imposible encontrar diferentes valores reportados. El tamizado de las variables de entradas se realiza a partir de dos etapas: análisis de sensibilidad univariable con la aplicación de la simulación siguiendo un criterio de por ciento de significación en la respuesta y el multivariable, utilizando el diseño factorial completo 2^K sin réplicas, según **Nápoles (2004).** Las variables que cumplan con lo anterior son las que se tendrán en cuenta para determinar la incertidumbre. La estimación de la incertidumbre se realiza por el método de Monte Carlo. Con los resultados de las variables establecidas se procede, a estimar la incertidumbre de las mediciones en los balances de masa y energía. Son generadas 100 valores de las variables sensibles, y con estos 100 valores se procede a propagar la incertidumbre al simular ese mismo número de veces el sistema y resolver así los balances de masa y energía involucrados en este. De la estadística descriptiva para las variables respuestas se obtiene la incertidumbre de las mismas, pero al estar presente en este caso varias plantas y con vista a no eliminar escenarios que pudieran resultar interesantes para el análisis económico, se determinan además la incertidumbre en los indicadores económicos dinámicos.

En este trabajo para el análisis de alternativas, se aprovechan las ventajas de programación del software Excel para el cálculo del valor de la inversión, el costo de producción, y el valor de los ingresos en cada planta a partir del valor de disponibilidad calculado anteriormente, para los 100 escenarios obtenidos en el análisis de la propagación de la incertidumbre, obteniéndose los indicadores económicos correspondiente a cada uno. A estos indicadores se les determina la incertidumbre a partir de la estadística descriptiva y el valor medio se toma como referencia para analizar la factibilidad económica del nuevo proyecto.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como ya se ha hecho referencia en la introducción del trabajo se aplica la estrategia en un complejo fabril. En este caso, en el complejo existe la necesidad de diversificar sus producciones, demostrándose las ventajas que trae para un complejo fabril la desviación de los jugos diluidos de la fábrica de azúcar para la producción de bioetanol. Actualmente el complejo consta con una fábrica de azúcar, una destilería y una licorera.

La fábrica de azúcar tiene una norma potencial de molida de 8 700 @/d. Presenta un área de generación de vapor constituida por tres calderas con una capacidad de generación sobre los 10 t/h de vapor sobrecalentado, en estos momentos solo trabajan dos calderas. Con el economizador instalado se garantiza el agua de alimentación a las mismas sobre los 120 ^{o}C. En la zona de motores primarios existe un área de generación eléctrica formada por un turbogenerador con capacidad de 260 KWh. de potencia, suficiente para satisfacer la demanda de la fábrica que es de aproximadamente 230 KWh.

Además el ingenio consta con una destilería con una capacidad instalada total de 900 Hl/d. La misma esta compuesta por dos sistemas columnas de destilación, la primera con una capacidad de 200 Hl/d de aguardiente y bioetanol fino la cual tiene muy baja explotación dada la disponibilidad de mieles finales y la otra de 700 Hl/d para la producción de alcohol anhidro, la cual esta inactiva con un buen estado técnico. Las capacidades de las cubas son insuficiente para la explotación simultánea de ambos sistemas de destilación, pero hay área y posibilidades de ampliación de las cubas y los prefermentadores. El ingenio y la destilería están vinculados por el suministro de las mieles finales, del vapor directo y de escape así como de electricidad tanto en la etapa de zafra como la de no zafra. En el complejo existe una situación ambiental desfavorable ya que se vierten sus aguas residuales sin tratamientos con cargas muy por encima de las normas establecidas.

Se propone una la planta de levadura torula para el tratamiento de las vinazas, además de la instalación de una planta de biogás con el mismo objetivo que fue expresado en el caso anterior, ya que garantizaría de cierta manera la fiabilidad del complejo.

Estrategia de la Integración de Procesos en el complejo.

A partir de los resultados obtenidos en los balances de masa y energía para estas condiciones, se comienza el análisis para llevar a cabo la integración energética en las plantas.

En este caso solamente se analiza la fábrica de azúcar con estas modificaciones ya que la destilería no sufre cambios y la planta de levadura torula se diseña teniendo en cuenta los aspectos de eficiencia energética.

En la fábrica de azúcar se determina que existen posibilidades para el intercambio de corrientes con características energéticas aprovechables. Para ello se utiliza el software Target II, El estudio se realiza a diferentes = (3, 6 y 10 ^{0}C). Como alternativa se proponen las siguientes modificaciones: la extracción del pre-evaporador destinarla completamente para cocer la meladura en los tachos y a la vez reducir el consumo de vapor de escape en el área, realizar extracción en el primer vaso del cuádruple efecto para llevar a cabo el calentamiento del primer calentador.

Para ello son identificados los flujos fríos y calientes en la etapa de evaporación por ser esta la principal consumidora de energía, además de ser el área donde mayores modificaciones se pueden llevar a cabo, y luego los datos para la fábrica en su conjunto

A partir de los resultados termodinámicos obtenidos por el software, se logra disminuir 8 t/h de vapor, aumentando el bagazo sobrante 3,2 t/h en la fábrica de azúcar, aumentando el bagazo sobrante en la fábrica de azúcar, lo que aumenta los beneficios obtenidos por este concepto en 61 900 $/zafra.

En el caso de la integración material se consideran 12 flujos fuentes para las oportunidades de reciclo y 5 equipos sumideros. El complejo en esas condiciones demanda 3 574 m^3/d de agua, de ello 2 628 m^3/d de agua fresca y se generan 946 m^3/d de residuales acuosos con posibilidades de ser reciclados. En la figura 1 se muestra el diagrama fuente y sumidero

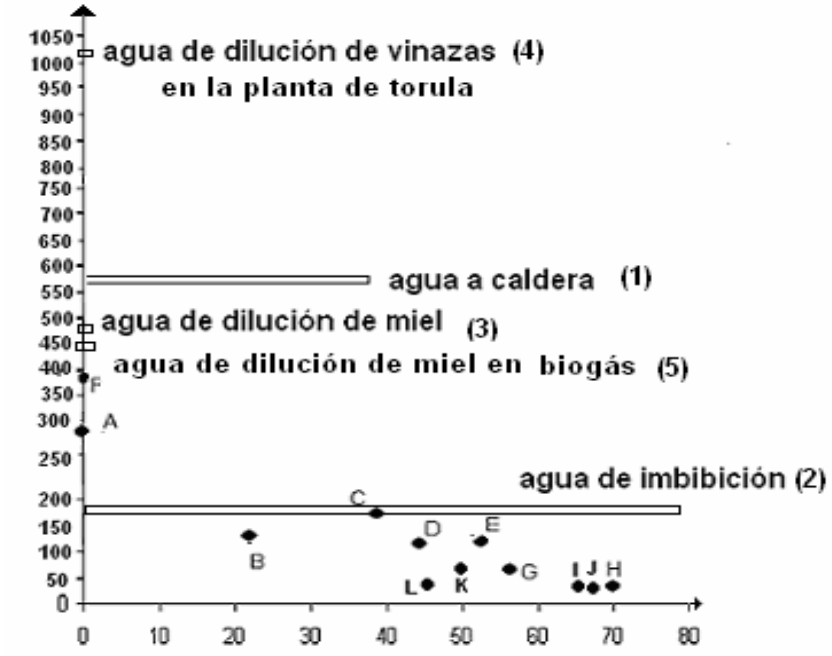


Figura 1 Diagrama fuente sumidero general para el análisis de las posibilidades del reciclo de agua en la fabricación de azúcar con extracción de jugos diluidos.

* Siendo: A: Pre-evaporador, B: Vaso 1 evaporador, C: Vaso 2 evaporador, D: Vaso 3 evaporador, E: Vaso 4 evaporador, F: Tachos, G: Calentador 1, H: Calentador 2, I : Calentador rectificador, J: Calentador Jugo Claro, L: Calentador 1 jugo a destilería, K: Calentador 2 jugo a destilería.

De la representación gráfica se obtuvo que existen posibilidades de reciclo y mezclado. Con estas soluciones iniciales se pasa a la optimización del problema. En el complejo se logra minimizar el consumo total de agua fresca en un 36 %. Con estos resultados se procede a analizar la fiabilidad del complejo fabril integrado.

Análisis de fiabilidad en el complejo fabril.

El análisis de fiabilidad se debe comenzar con la recopilación de los datos de fallos de los equipos. Se tomaron datos históricos de datos de fallo durante cinco años consecutivos de trabajo de las plantas (2000-2004). En cada uno de los equipos se obtuvo los tiempos de fallos y los de trabajo sin fallo para determinar las funciones de distribución a que responden los mismos y los parámetros correspondientes. La probabilidad de trabajo sin fallo se determinó para un año, ya que este fue el tiempo que se tomó, para realizar el mantenimiento general sobre el sistema, siendo favorables los resultados los cuales se muestran las tablas I, II, III y IV.

Tabla I Datos para la aplicación del método de Programación No Lineal en Entero en la fábrica de azúcar.

No etapa	Equipos	Probabilidad de trabajo sin fallo	Cota mínima
1	Estera	0,6446	1
2	Rompe bulto	0,6352	1
3	Nivelador o gallego	0,9745	1
4	Cuchilla de picar caña	0,6171	1
5	Desfibradora.	0,6334	1
6	Bomba de jugo a molino 1	0,6054	1
7	Molino 1	0,6216	1
8	Bomba de jugo a molino 2.	0,6054	1
9	Conductor Intermedio 1.	0, 5411	1
10	Molino 2.	0,6125	1
11	Bomba de jugo a molino 3.	0,6054	1
12	Conductor Intermedio 3.	0,5311	1
13	Molino 3.	0,6152	1
14	Bomba de jugo a molino 4.	0,6054	1
15	Conductor Intermedio 4.	0,52	1
16	Molino 4.	0,634	1
17	Bomba de jugo a colador.	0,6054	1
18	Bomba de jugo mezclado a intercambiador 1	0,6334	1
19	Intercambiador1	0,6054	1
20	Intercambiador 2	0,6054	1
21	Intercambiador 3	0,6045	1
22	Intercambiador 4	0,6171	1
23	Bomba de jugo a tanque de preparación de cal.	0,6446	1
24	Bomba de jugo a clarificador.	0,544	1
25	Bomba de Jugo diluido a calentador 5	0,6446	1
26	Bomba de jugo a destilería	0,544	1
27	Intercambiador 5	0,6171	1
28	Intercambiador 6	0,6432	1
29	Bomba de jugo a clarificador 2.	0,544	1
30	Bomba de agua a domo de la caldera.	0,6054	1
31	estera de bagazo	0,6171	1
32	Caldera	0,6446	2
33	Turbo 1	0,6836	1

Tabla 2 Datos para la aplicación del método de Programación No Lineal en Entero en la fábrica de bioetanol.

No etapa	Equips	Probabilidad de trabajo sin fallo	Cota mínima
34	Bomba de jugo	0,6334	1
35	Bomba de miel	0,6446	1
36	Compresor	0,6358	1
37	Bomba batición	0,6446	1
38	Intercambiador calienta vino	0,9745	1
39	Intercambiador mosto	0,9745	1
40	Centrifuga	0,6054	1
41	Centrifuga	0,6054	1
42	Intercambiador crema	0,9745	1
43	Bomba de crema primaria	0,6446	1
44	Bomba de crema secundaria	0,634	1
45	Secadero	0,974	1
46	Columna destiladora	0,6171	1
47	Condensador primario	0,9745	1
48	Condensador trampa	0,9745	1
49	Condensador agua fría 1	0,9745	1
50	Condensador agua fría 2	0,9745	1

Tabla III Datos para la aplicación del método de Programación No Lineal en Entero en la fábrica de levadura Torula

No etapa	Equipos	Probabilidad de trabajo sin fallo	Cota mínima
51	Secadero	0,6394	1
52	Soplador	0,6671	1
53	Separadoras	0,5762	5
54	Bomba de miel diluida	0,6209	1
55	Bomba de mosto a filtro.	0,6671	1
56	Bomba de crema secundaria.	0,6704	1
57	Bomba de recirculación a evaporador 1.	0,6358	1
58	Bomba a evaporador 2	0,6284	1
59	Bomba de recirculación a evaporador 2	0,6284	1
60	Bomba crema evaporada	0,6604	1
61	Bomba fosfato	0,6604	1
62	Bomba Urea	0,6247	1
63	Bomba sulfato	0,7934	1
64	Cuba de desemulsión	0,647	1
65	Bomba de agua	0,6284	2
67	Bomba de crema	0,6671	1
68	Fermentador	0,5133	1
69	Bomba de miel	0,6604	1
70	Intercambiador placa	0,9704	1
71	Bomba antiespumante	0,6247	1
72	Bomba a calentadores	0,6604	1
73	Calentadores	0,9745	1

74	Termolizadores	0.96	2
75	Evaporadores 1	0.96	1
76	Evaporadores 2	0.96	1

Tabla IV Datos para la aplicación del método de Programación No Lineal en Entero en la planta de Biogás.

No etapa	**Equipos**	**Probabilidad de trabajo sin fallo**	**Cota mínima**
77	Bomba de vinazas a la planta de biogás	0,6346	1
78	Bomba del tanque de almacenamiento a mezclador	0, 6446	1
79	Bomba a mezclador	0, 6446	1
80	Digestor 1	0,9733	1
81	Digestor 2	0,6171	1
82	Digestor 3	0,6836	1
83	Bomba de cal	0,658	1
84	Bomba del digestor al tanque de almacenamiento 1	0, 6446	1
85	Bomba al tanque de almacenamiento 2	0, 6446	1
86	Secadero 1	0,8545	1
87	Secadero 2	0,9753	1
88	Secadero 3	0,8324	1

Luego se obtienen los diagramas de fiabilidad para cada planta que integra el complejo fabril y la función de fiabilidad de cada planta. De los esquemas se eliminaron las etapas cuya fiabilidad es igual a 1. Para más facilidad en el caso de la fábrica de azúcar y la destilería, se divide el esquema en cuatro partes, mientras que en la planta de biogás se divide en dos partes y se procede a resolver el problema. Conocido el número de equipos óptimos en cada una de las etapas de los procesos se obtiene el valor de la fiabilidad y disponibilidad de cada planta.

Tabla V Fiabilidad y disponibilidad de las plantas después de la optimización en el complejo fabril

Plantas	**Fiabilidad (%)**	**Disponibilidad (%)**
Fábrica de azúcar	88	92
Planta de bioetanol	87	91
Planta de levadura torula	88	92
Planta de biogás	85	89

Con estos resultados se plantea el modelo para el complejo fabril integrado

Función objetivo: $R_{TC} = Rt_{1*}\ Rt_{2*}\ Rt_{3*}\ Rt_4 * R_{16}$ (12)

siendo:

$$R_{15} = \left[1-\left[\left[1-\left[1-(0{,}2066)^{n89}\right]*\left[1-(1-pi)^{ni}\right]*\left[1-(0{,}0266)^{n90}\right]\right]\right]\right]$$

donde: Rt_1, Rt_2, Rt_3, Rt_4 son la fiabilidad óptima de cada planta, R_{16} función de fiabilidad para el almacenamiento intermedio, m_1, m_2, m_3, m_4 son el número de equipo en la fábrica de azúcar, fábrica de bioetanol, fábrica de Levadura Torula, fábrica de biogás respectivamente.

Restricciones

- $CT_c = 5\,000m_1 + 2\,899\,m_2 + 3\,230\,m_3 + 7\,000\,m_4 + 7n_{89} + 5n_{90} + 7\,n_{91} + 5n_{92} \leq 75\,000$
- Cota mínima $m_1 \geq 33$; $m_2 \geq 17$; $m_3 \geq 26$; $m_4 \geq 12$, $n_i > 1$ i : 89, 90,91,92

A partir de los resultados de la optimización del complejo se obtienen los valores de fiabilidad y disponibilidad del sistema integrado comparándose los resultados con las condiciones actuales del sistema integrado observándose en la tabla VI.

Tabla VI Resultados de la fiabilidad en el complejo optimizado y las condiciones actuales

Indicadores	**Diseño actual**	**Diseño usando PLNE**
Inversión	1 030 083	881 080
Fiabilidad (%)	91	89
Disponibilidad (%)	95	93

Como puede observarse, a pesar de la necesidad de realizar una inversión para llevar a cabo las soluciones brindadas por la integración de procesos, disminuye los valores de inversión con respecto al diseño actual, que esto aunque se traducen en disminución de la disponibilidad del sistema cuando se optimiza, el efecto en la rentabilidad total es positivo. Lo anterior significa que en el diseño actual existen equipos que se han redundado sin justificación económica o lo que es lo mismo de acuerdo al compromiso entre fiabilidad y costo estos no necesitan ser duplicados.

Consideración de la incertidumbre en los balances de masas y energía del complejo.

Al tenerse las variables que más influyen en cada planta a partir del análisis univariable, solo se realiza el análisis multivariable, con el objetivo de calcular los efectos en cada planta. Para este caso dieron significativos todos los efectos principales. Como variables respuestas en cada una de las plantas se tiene:

- Fábrica de azúcar: flujo de vapor a destilería, bagazo sobrante, electricidad generada, flujo de miel, azúcar producida.
- Fábrica de bioetanol: flujo de bioetanol, flujo de Vinazas.
- Planta de Levadura Torula: Flujo de levadura torula, residual.
- Planta de biogás: Flujo de biogás.

Posteriormente se procede a estimar la incertidumbre de las mediciones en los balances de masa y energía, aplicando el método de Monte Carlo. Se generan 100 valores de cada una de las variables de entrada que más influye. Con los 100 valores generados se procede a propagar la incertidumbre, al simular este mismo número de veces los procesos y resolver así los balances de masa y energía involucrados en ellos. Con vistas a realizar la evaluación económica se le determinó la incertidumbre a los indicadores económicos, en la tabla VII se muestran los límites inferiores y superiores de cada uno.

Tabla VII Resultado del cálculo de incertidumbre para los indicadores económicos en el complejo

Indicadores económicos	**Límite inferior**	**Medio**	**Límite superior**
VAN ($)	1 368 428	3 211 569	5 054 710
TIR (%)	34,7	59,82	74,8
PRD (años)	3,3	2,5	2

Análisis de los resultados.

Con las alternativas de diversificación planteadas para este complejo se muestran las ventajas que ofrece la integración de procesos en el mismo, al aprovechar las corrientes intermedias de las fábricas. Se obtiene el número óptimo de equipos en cada planta, encontrándose algunos en exceso, al igual que en los ejemplos anteriores, lo que aumenta la inversión en las condiciones actuales. Al propagar la incertidumbre en las variables de salidas en los balances de masa y energía los resultados económicos son favorables los cuales son mostrados en la tabla VIII y son comparados con diferentes variantes.

TablaVIII Resultados comparativos del efecto de la consideración incertidumbre

Indicadores	Diseño actual (S/I)	Diseño usando PLNE (C/ID)	Usando PLNE (C/I)
VAN	1 665 092	2 368 036	3 211 569
TIR (%)	27	37	59,8
PRD (años)	3,6	2,8	2,5

*(S/I): sin consideración de la incertidumbre, (C/ID): considerando solo la incertidumbre en la disponibilidad de los equipos, (C/I): considerando todos los dos aspectos de incertidumbre tratados en el trabajo.

Como puede notarse en la tabla VIII, se aprecia que existe diferencia en los indicadores económicos en las diferentes alternativas. Se puede observar que al considerar la integración de procesos al extraer los jugos diluidos de la fábrica de azúcar y teniendo en cuenta la fiabilidad del complejo, se obtienen mayores beneficios económicos a pesar de las inversiones que hay que ejecutar. Lo anterior es posible ya que al extraer esta corriente de la fábrica de azúcar ocurre un descenso de turbidez en el jugo, lo que significa una disminución en el contenido de impurezas muy nocivas que no continúan en el proceso, facilitando la obtención de parámetros óptimos en la calidad del azúcar y el agotamiento de las mieles. También se observó un significativo cambio en los valores del color en el azúcar producido, donde antes se obtenían un 28 % de las muestras con 12 UCH, mientras que bajo estas condiciones el 88 % de las muestras presenta 12 UCH o menos por lo que es evidente el efecto positivo en este indicador. Mientras que en la destilería se reportan beneficios por la disminución de agua fresca para la dilución al utilizar esta nueva materia prima, la calidad del producto final también se ve favorecida y si sumamos a este análisis que la carga orgánica de las vinazas disminuye en un 33 % con respecto a las condiciones actuales. Siendo esta una alternativa favorable para implementarse por todos los beneficios que reporta al complejo fabril. Por otra parte al considerar el efecto de la incertidumbre en los balances de masa y energía se puede apreciar la influencia que tiene este aspecto sobre el flujo de caja neto y por tanto en la toma de dediciones de un proyecto inversionista, permitiendo que se realice un análisis más integral del problema en estudio.

CONCLUSIONES

1. Al considerar en el análisis inversionista la incertidumbre en los balances de masa y energía en las plantas involucradas en el complejo fabril integrado una vez que se realiza el análisis de fiabilidad en el mismo, se obtienen diferencias significativas en los indicadores económicos dinámicos, los cuales difieren de los resultados alcanzados cuando se obvia este aspecto.
2. La aplicación de la estrategia propuesta en el complejo fábrica de azúcar, bioetanol, levadura torula y biogás, de los casos de estudio analizados, al considerar la incertidumbre en los balances de masa y energía, contemplando una mejor distribución material y energética de las corrientes en los procesos involucrados garantiza la fiabilidad y minimiza los riesgos inversionistas.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

1. Catá S., González S., González C., Pérez P. Consideración de la incertidumbre en los balances de masa y energía en un complejo integrado. Revista Cubana de Química. Vol 18.p185. Enero.2006.[a]
2. Catá S., González S., González C., Bingo T., Procedimiento para la consideración de la incertidumbre en un complejo fabril integrado. Revista Centro Azúcar. N[o] 1. pp .Cuba. 2006.[b]
3. González S y col., Vías para el diseño de nuevas instalaciones de la industria de procesos químicos fermentativos y farmacéuticos. Editorial científico técnica. ISBN 959-05-0377- 2. Cuba. 2005.

4. Nápoles G., Análisis del impacto de la incertidumbre de los balances de masa y energía de las fábricas de azúcar en los estudios previos inversionistas. Tesis presentada en opción al grado científico en Doctor en Ciencias Técnicas (PhD) Cuba. 2004.
5. Rosa D. Análisis de alternativas de inversión en la industria química considerando la fiabilidad de los equipos. Tesis para optar por el grado de Doctor en Ciencias Técnicas. Santa Clara 1996.[a]

METODOLOGÍAS PARA LA EVALUACIÓN RÁPIDA DE ESQUEMAS ENERGÉTICOS DE INGENIOS CON DESTILERÍAS Y COGENERACIÓN

METHODOLOGY FOR QUICK ENERGETIC EVALUATION OF SUGAR MILLS WITH DISTILLERY AND COGENERATION

Dr. Manuel Díaz de los Ríos

Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA) manuel.diaz@icidca.edu.cu

RESUMEN

En el presente trabajo se exponen las experiencias del autor en el empleo de Microsoft Excel para la simulación de procesos azucareros con vistas a evaluar alternativas de producción combinada de azúcar, alcohol y generación de electricidad. Se propone una metodología y se trasmiten indicaciones que contribuyen a potenciar las facilidades de Microsoft Excel para los objetivos propuestos. La metodología se sustenta en la formulación de modelos de uso general para operaciones y equipos en Hojas de Excel, apoyo en el empleo y desarrollo de complementos, automatización con Macros y utilización de la programación en VBA. A modo de ilustración se presenta la simulación de un ingenio de 10000 t/d de caña del cual se extraen jugos diluidos para la producción de etanol y se quema el bagazo sobrante para la generación de electricidad.

Palabras clave: esquemas energéticos, cogeneración, destilerías, simulación.

ABSTRACT

Author experiences in the use of Microsoft Excel for the sugar cane process simulation, spetially in the case of combined production of sugar, ethanol and electricity for the grid are presented in this work. A methodology and several indications that improve Microsoft Excel facilities for this target are given. The methodology is supported in the use of general purpose models in Excel sheets´s for the different unit operation and equipment, the use of Excel add in, both adquired and design for this purpose, Macros and routines in VBA. A simulation of a sugar cane factory of 10000 t/d with diluted juice extraction for alcohol production and electricity generation with surplus baggase is showed in this paper.

Key words: energetic evaluation, cogeneration, distilleries, simulation.

INTRODUCCIÓN

La dinámica con se mueve la agroindustria contemporánea, en particular, la azucarera, exige de la creación de herramientas y métodos de trabajo capaces de dar respuesta en plazos cortos a los intereses de empresarios y productores en lo concernientes a las modificaciones tecnológicas y la adecuación e integración de esquemas en las industrias con vistas a lograr una mayor eficiencia en la utilización de los recursos materiales y energéticos disponibles. Diversos enfoques y experiencias sobre el tema de la cogeneración de electricidad en ingenios con destilerías han sido expuestos por varios autores (***Avram, P and***

Stark, T, 2004; Teixeira, S., 2000). En dichos trabajos se evidencia que existen un buen número de alternativas para potenciar este propósito, por lo que la disponibilidad de herramientas para evaluar las diversas opciones deviene como un problema crucial. Hasta la fecha, el programa de uso general mas utilizado para estos propósitos es "Sugar" (***Weiss, 1999***) La evaluación de alternativas para la elevación de la eficiencia por técnicos e ingenieros en las propias industrias azucareras es una opción viable siempre que estos sean adecuadamente preparados en el manejo Microsoft Excel y los principios básicos de la programación con VBA (***Wlakenbach, J., 2002***).
En el presente trabajo exponen las experiencias adquiridas el empleo de metodologías basadas en la aplicación de Spreadsheets, particularmente Microsoft Excel y sus facilidades de automatización y complementación mediante programación en VBA, en la implementación, simulación y análisis de esquemas integrados en ingenios azucareros donde es factible evaluar y estudiar diversas soluciones en beneficio de un mayor aprovechamiento de sus potencialidades energética y/o de integración con plantas anexas, tales como destilerías de alcohol.

DESARROLLO

Formular la potencialidad de los "SpreadSheets" u "Hojas de Cálculo" para al análisis de procesos no constituye una noticia de interés. De hecho, una gran cantidad de firmas de ingeniería lo utilizan ampliamente en sus diseños y estudios; sin embargo, de su simple empleo a un empleo eficiente, aprovechando al máximo sus potencialidades hay un largo trecho por recorrer. El equipo técnico de la División de desarrollo del ICIDCA ha venido incursionando desde hace más de 6 años en la implementación de estas técnicas de análisis de procesos con Microsoft Excel, en particular, en el análisis de esquemas integrados de la agroindustria azucarera.

Filosofía de trabajo

La experiencia acumulada nos ha permitido formular un conjunto de reglas, métodos y herramientas de trabajo que garantizan una rápida implementación y evaluación de alternativas, una vez esclarecido el esquema operación de la industria. A continuación se listan las reglas más importantes:

- Aunque obviamente posible, no pretenda formular en una sola hoja de un libro Excel todos los cálculos requeridos para describir un sistema industrial. Ello, aunque tal vez no haga los cálculos mas complejos, si dificulta su revisión y operatividad.
- Utilice hojas diferentes para el cálculo de diversos equipos o secciones de la planta.
- Nombre sus Hojas de acuerdo al Objetivo que le atañe, por ejemplo: Evaporador, Turbina, Tandem, etc.
- Utilice las facilidades de dibujo para la creación de esquemas de equipos y procesos que le permitan ilustrar la información de entrada requerida o respuestas reportadas.
- Ordene las Hojas del libro y Utilice una primera Hoja para la entrada de Información.
- Utilice la Herramienta "Buscar Objetivo" para encontrar respuestas rápidas ante el cambio en una variable.
- Utilice el complemento Solver para la solución de modelos asociados al cálculo de un equipo o sección de planta.
- Analice la secuencia de cálculos y automatice su aplicación mediante la grabación y ejecución de Macros.

La observancia de estas reglas unidas al uso efectivo de algunas Herramientas de acceso libre en Internet y el desarrollo de otras de uso especifico garantizan el empleo eficaz de Microsoft Excel para este propósito. Estas otras son:

- Empleo del complemento Excel "Water97_v13.xla" para la estimación de las propiedades del vapor de agua.
- Desarrollo e implementación del complemento Excel "Unit Converter" para la conversión de unidades en las hojas Excel.
- Elaboración de interfases amistosa mediante la programación en Visual Basic Application.

La filosofía de trabajo empleada se ilustra en la Figura 1. En la misma se detalla la forma en que se selecciona la variante escogida para la producción conjunta de azúcar y alcohol, así como la secuencia que se sigue en los cálculos para garantizar el balance de energía.

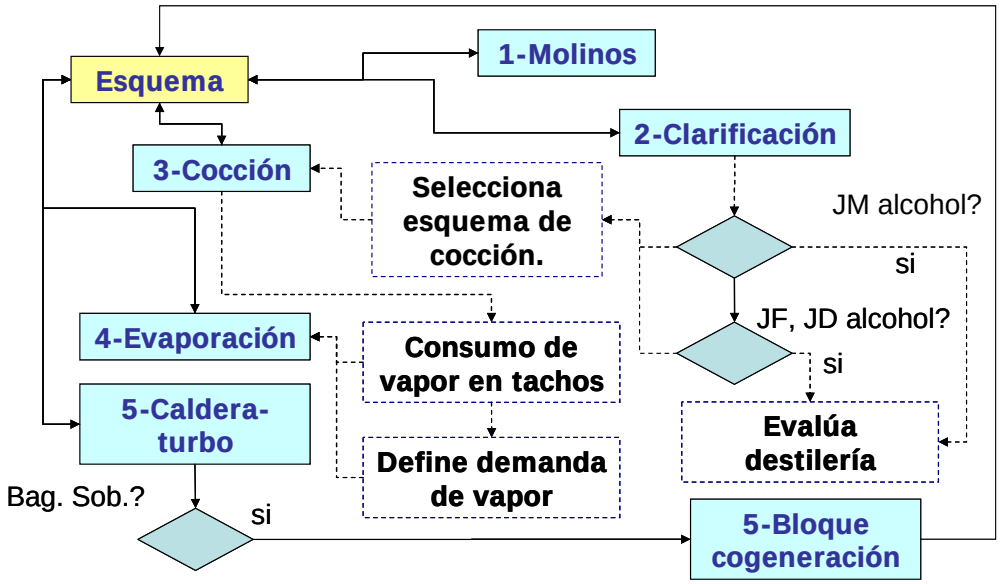


Figura 1 Filosofía empleada para la ejecución de los cálculos

Esta frecuencia es implementada mediante un algoritmo programado en VBA, el cual permite que cada hoja Excel pueda ser resuelta mediante la Herramienta "Solver" y sus resultados transferidos a las hojas correspondientes del libro. Esta metodología tiene por ventaja la simplificación de los cálculos con un significativamente inferior tiempo de cómputo y una mayor precisión.
En al figura 2 se brinda una representación grafica de la Hoja Menú desde donde el programa es ejecutado y hacia donde convergen las respuestas principales del proceso, así como los datos de entrada.

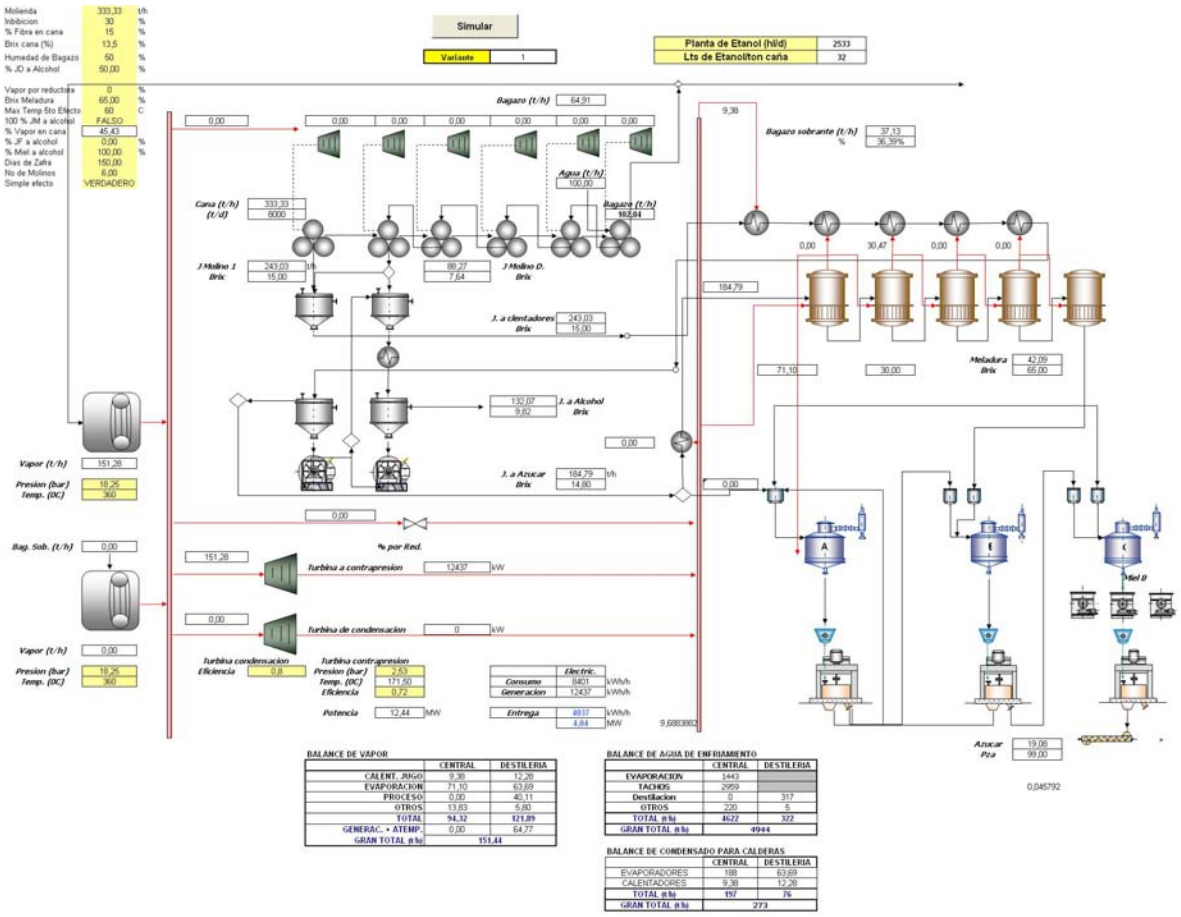


Figura 2 Diagrama del ingenio asociado a la destilería. Balances de masa y energía

El acceso a la información de entrada se realiza a través de una ventana de interfase, de manera que el usuario no tenga que explorar en el contexto de la hoja Excel, incluso en el libro, a cuales celdas debe acceder para cambiar los datos de entrada para una nueva corrida. Estas facilidades se ilustran en la figura 3.
El esquema permite evaluar el efecto del nivel de extracción de jugos diluidos y el tipo de esquema de fabricación de azúcar sobre la capacidad de la destilería y también permite evaluar el efecto de diversas condiciones de operación de las calderas y turbinas sobre el balance energético del complejo central – destilería.

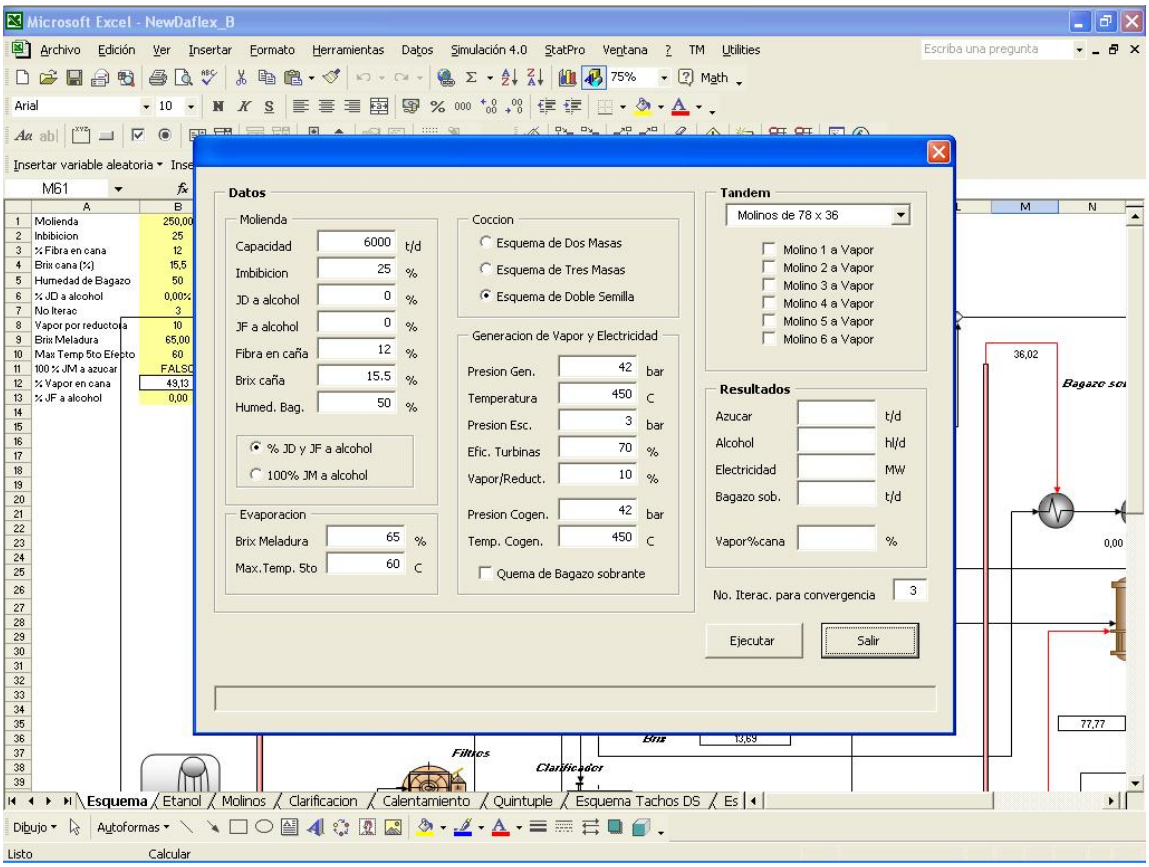


Figura 3 Interfase de entrada/ salida del programa

Aunque en los gráficos anteriores se expone un modelo de uso general fácilmente adaptable a diversas configuraciones de ingenios asociados a una destilería, definir el tipo y volumen de jugo entregado a la misma, así como el tipo de esquema de producción de azúcar escogido para el ingenio puede resultar complicado y no ajustarse a un modelo general. De aquí que la disponibilidad de hojas de calculo para la evaluación de diversas operaciones y unidades de proceso permiten conformar con un mínimo de esfuerzo computacional cualquier configuración de proceso por especifica que esta sea. Por ejemplo, en la figura 4 se representa la conformación de ingenio con una configuración poco usual del sistema de evaporación.

No obstante, el modelo general elaborado permite evaluar diversas configuraciones de producción de azúcar, alcohol y cogeneración de electricidad. En la figura 5 se presenta la potencialidad de un ingenio que muele 10000 t/d de caña de 12,5% de Fibra en caña, 15% de brix, 30% Inhibición en caña y calderas 18,25 bar y 400 ^{o}C, con quema del bagazo sobrante y esquema de dos masas de producción de azúcar. Se aprecia que la cogeneración resulta prácticamente independiente del nivel de jugo diluido que se destine a la producción de etanol y que esta puede ir desde los 146 M l/d hasta 388 M l/d cuando el jugo diluido extraído va desde un 0% hasta el 80%. Con el incremente del % de jugo diluido extraído el azúcar decrece hasta 600 t/d de un máximo de 984 t/d.

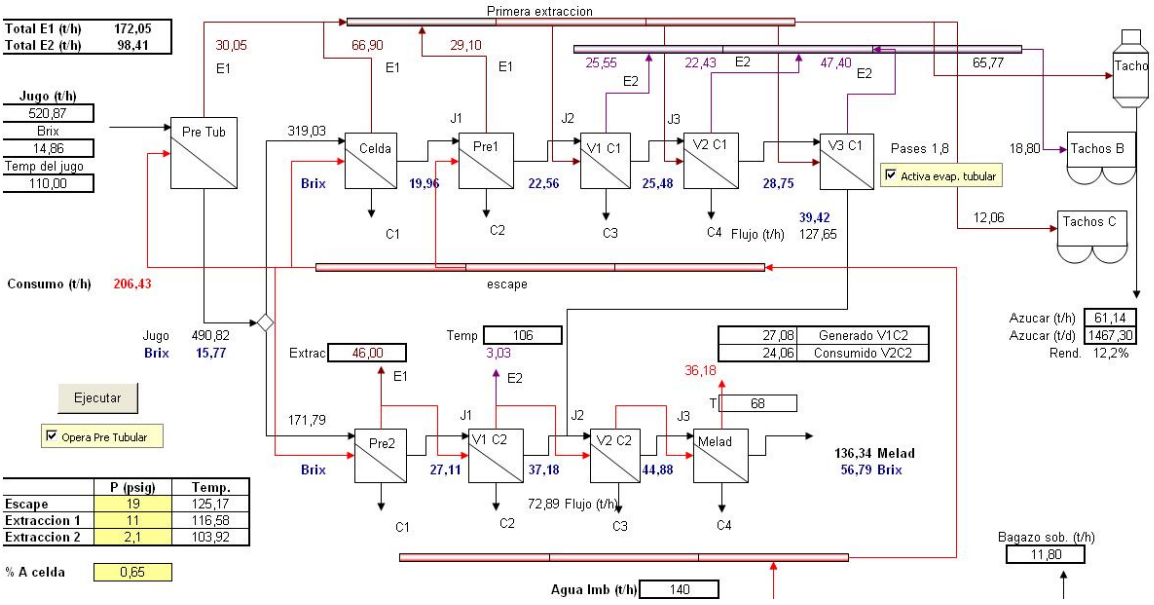


Figura 4 Esquema de evaporación simulado según la metodología descrita

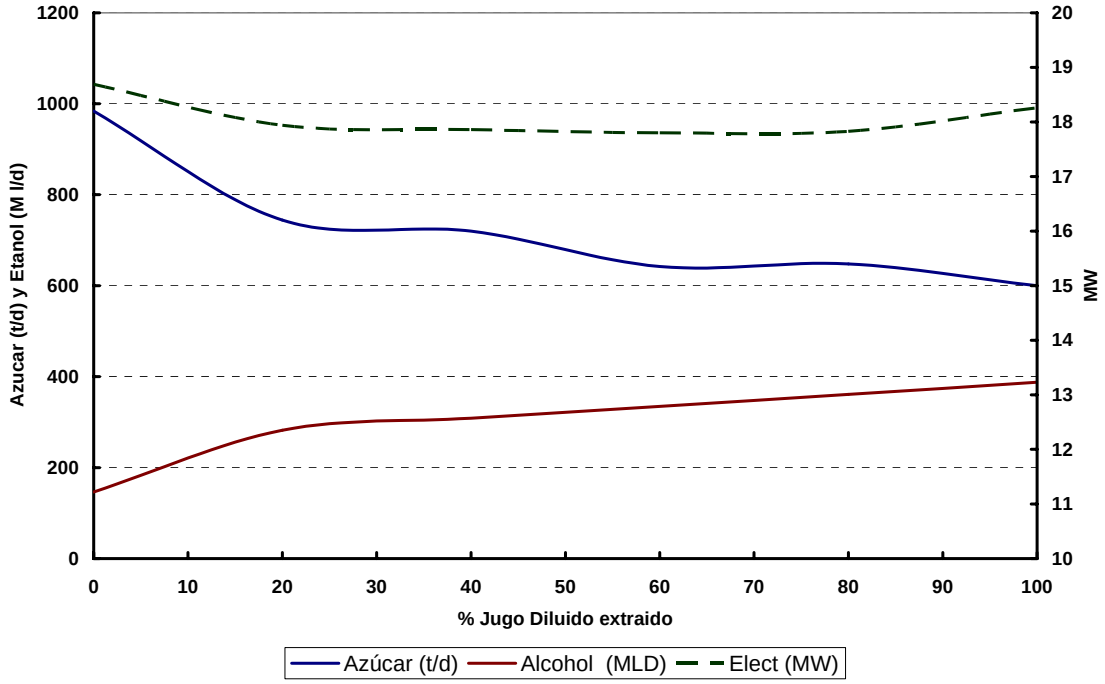


Figura 5 Variación en la producción de azúcar y etanol respecto al % de jugo diluido extraído hacia la producción de etanol para un ingenio de 10000 t/d. Esquema de dos masas para la producción de azúcar

En la figura 6 se muestra el comportamiento del mismo ingenio pero operando con un esquema de Doble semilla para la producción de azúcar.

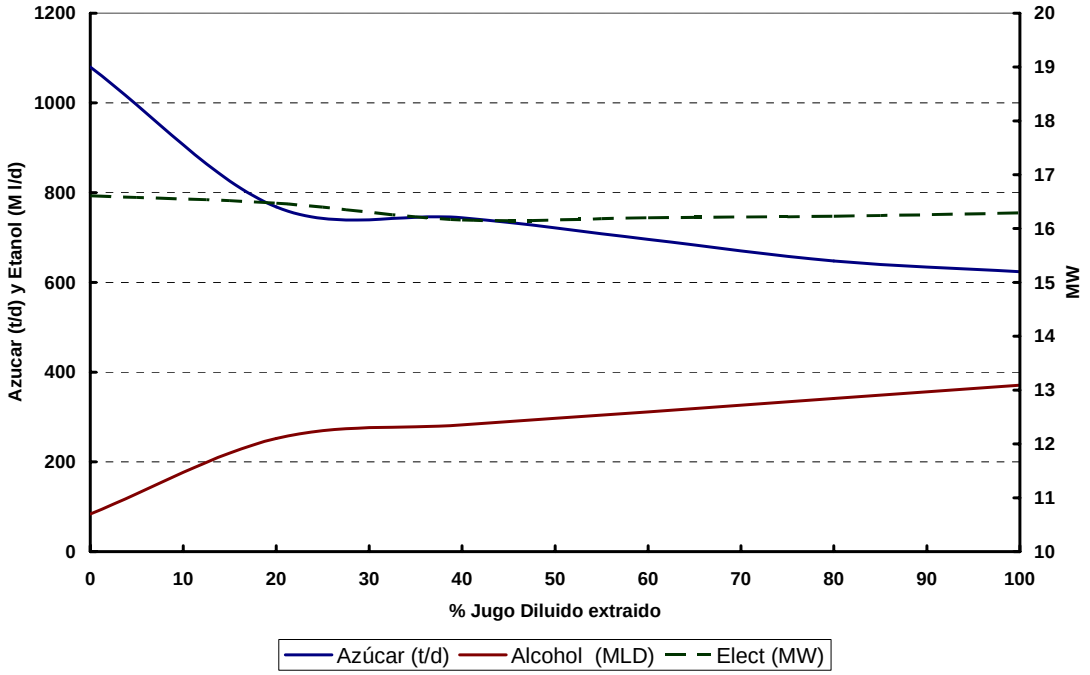


Figura 6 Variación en la producción de azúcar y etanol respecto al % de jugo diluido extraído hacia la producción de etanol para un ingenio de 10000 t/d. Esquema de Doble semilla para la producción de azúcar

Como se aprecia, el comportamiento de ambos gráficos es parecido con ligeros incrementos en la producción de azúcar para el esquema que opera con doble semilla.
Ahora bien, como se conoce, el incremento en las condiciones de generación de vapor no produce variaciones en la producción de azúcar y etanol, pero si en la entrega de electricidad a la red. En la Tabla 1 se ilustra el comportamiento de ambos esquemas productivos (Dos masas cocidas y Doble semilla) para diversas condiciones de generación de vapor y quema total del bagazo.

Tabla 1 Entrega de electricidad para diversas presiones de generación de vapor en un esquema de Dos masas y Doble semilla. Ingenio de 10000 t/d de molienda

Presión (bar)	**Temp. (C)**	**Elect. MW**	
		Dos Masas	**Doble Semilla**
18,25	360,00	13,62	12,42
28,60	400,00	16,28	14,89
42,40	450,00	18,94	17,47
63,10	500,00	21,39	19,57

Se evidencia que para lograr altos resultados en generación para la red es conveniente disponer de calderas a alta presión y alta temperatura

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se presenta una metodología de trabajo basada en el uso eficiente de las facilidades brindadas por Microsoft Excel para formular y ejecutar modelo matemáticos en estado estacionario que permitan estudiar de forma rápida diversos esquemas de producción combinada de azúcar, alcohol y cogeneración de electricidad. La metodología propuesta se sustenta en la formulación de una simulación estructurada en el aprovechamiento de la organización que recomienda Excel, el desarrollo y empleo de Complementos de propósito general y particular y la automatización de los cálculos mediante la implementación de Macros y programación en VBA.

BIBLIOGRAFÍA

Avram, P and Stark, T, International Sugar Journal, Vol 106, No. 1263, 2004.
Teixeira, S., "Evaluation of alternatives in Sugar cane- origin cogenration process in Brazil", First World Conferences and Exhibition for Energy and Industry, Sevilla, 5-9 June, 2000.
Wakenbach,J., "Excel 2002. Programacion con VBA", ANAYA Multimedia, Madrid, 2002.
Weiss, W., " Cane Factory modelling using Sugars for Windows" American Society of Sugar Cane Technologist. 29 Annual Joint Meeeting of the Florida and Louisiana Divisions, Florida, 1999.

PROCEDIMIENTO PARA LA INTEGRACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE ETANOL E HIDROGENO PARA LA GENERACIÓN DE ELECTRICIDAD A PARTIR DE LA CAÑA DE AZÚCAR

PROCEDURE FOR THE INTEGRATION OF THE PRODUCTION OF ETHANOL AND HYDROGEN FOR THE GENERATION OF ELECTRICITY FROM THE SUGAR CANE

Marlén Morales [1], Liliana C. Hernández[2], Viatcheslav Kafarov[3], Erenio González [4], Luís M. Peralta[5]

[1,5] Departamento de Ing. Química. Facultad de Química-Farmacia. UCLV. [2,3] Centro de Investigaciones en Simulación y Control de Procesos. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.[4] Centro de Análisis de Procesos. UCLV.
País: [1,4,5] Cuba, [2,3] Colombia.
Email: marlenm@uclv.edu.cu

RESUMEN

El modelo energético mundial está tomando un nuevo rumbo debido fundamentalmente a la crisis existente en el mercado del petróleo. Los combustibles fósiles suponen una fuente agotable de recursos, además de un alto grado de contaminación atmosférica. Ante este hecho, se hace necesaria la búsqueda de nuevas alternativas, el hidrógeno es el combustible en quien descansa esa posibilidad, en la cogeneración de electricidad y calor a través de pilas de combustible.
En el trabajo se refiere a la alternativa de utilización del bioetanol, como materia prima renovable, para la producción de energía eléctrica empleando pilas de combustible de alta temperatura, alimentadas con hidrógeno producido a partir del reformado con vapor de agua de bioetanol. En este contexto, se describe una estrategia de integración material y energética de los diferentes procesos involucrados que permite considerar la sustentabilidad energética, la compatibilidad ambiental y desde luego, la minimización de los costos de inversión, a partir de una materia prima disponible y las posibilidades de producción de energía eléctrica a través del reformado de bioetanol para hidrógeno de pilas de combustible.

Palabras clave: Integración, bioetanol, reformado, hidrógeno, pilas de combustible,

ABSTRACT

The energetic world model is taking a new course owed fundamentally to the existing crisis in the petroleum market. The fossil fuels suppose an exhaustible source of resources, besides a high degree of atmospheric pollution. Before this fact, there becomes necessary the search of new alternatives, the hydrogen is the fuel in whom it rests this possibility, in the cogeneration of electricity and heat across fuel cells. In the work it refers to the alternative of utilization of the bioetanol, as renewable raw material, for the production of electric power using fuel cells of high temperature, fed on hydrogen produced from reformed with water steam of bioetanol. In this context, there describes a strategy of material integration and energetic of the different involved processes that allows to consider to be the energetic sustainability, the environmental compatibility and certainly, the minimization of the costs of investment, from an available raw material and the possibilities of production of electric power across reformed of bioetanol for hydrogen of fuel cells.

Key words: Integration, bioetanol, reformed, hydrogen, fuel cells.

INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles suponen una fuente agotable de recursos, además de un alto grado de contaminación atmosférica.
El hidrógeno no es una fuente de energía primaria, sino un portador o vector energético, no contamina y sus reservas son inagotables. El hidrógeno como combustible, tiene dos tipos de utilizaciones: para la generación de calor (quemador catalítico) y para la cogeneración de electricidad y calor, a través de motores de combustión interna, turbinas de gas y pilas de combustible.
El hidrógeno se obtiene a partir de fuentes como los hidrocarburos, las aguas o la fisión nuclear, aunque, a largo plazo, se pretende vincularlo a las fuentes de energía alternativas renovables (biomasa, solar, eólica y oceánica). Las pilas de combustible se basan en la reacción de combustión del hidrógeno para producir electricidad y agua, como único subproducto. Sin embargo, actualmente, gran parte del hidrógeno utilizado en las pilas de combustible se produce a partir de gas natural, lo que significa la emisión de dióxido de carbono.
Una alternativa ambientalmente compatible para la generación de energía eléctrica es la generación de esta, empleando pilas de combustibles de alta temperatura, alimentadas con hidrógeno producido a partir del reformado de bioetanol con vapor de agua. Considerando lo anterior, se pretende desarrollar una estrategia de integración material y energética de los diferentes procesos involucrados que permita considerar la sustentabilidad energética, la compatibilidad ambiental y desde luego, la minimización de los costos de inversión, a partir de una materia prima disponible y las posibilidades de producción de energía eléctrica a través del reformado de bioetanol para hidrógeno de pilas de combustible.

MATERIALES Y METODOS

Obtención de hidrógeno a partir de la biomasa

El hidrógeno es un combustible que posee varias ventajas, como una alta densidad energética por unidad de masa (H_2:120MJ\Kg, gas natural: 50MJ\Kg y Nafta: 44.5MJ\Kg).
La obtención de hidrogeno a partir de biomasa es una nueva tecnología prometedora para el futuro, debido a que la materia prima que se utiliza es de carácter renovable (a diferencia del gas natural). Las tecnologías que se conocen en la actualidad, para la producción de hidrógeno a partir de biomasa se dividen en dos categorías, obtención directa: la gasificación y la pirolisis, y obtención indirecta vía alcoholes: la oxidación parcial y el reformado con vapor de agua.
El reformado con vapor de metanol y etanol, son tecnologías que llevan algunos años de estudio. Para el reformado de metanol, se han realizado una amplia cantidad de experiencias a nivel mundial, aunque esta tecnología no se encuentra disponible comercialmente aún. Este proceso se realiza a presión atmosférica y a temperaturas entre los 250 y 300^{o}C. El reformado de etanol es una tecnología en desarrollo, y este proceso se lleva a cabo a presión atmosférica y a temperaturas superiores a los 300 oC. (Laborde, 2004)
Adicionalmente, el etanol como fuente de hidrógeno para combustible, tiene ventajas gracias a su facilidad de transporte y almacenamiento, presenta bajas emisiones de CO y SOx, facilidad de apagado en caso de incendio, ausencia de toxicidad en caso de derrames, se puede obtener a partir de recursos renovables, y el hecho de obtenerse a partir de biomasa en crecimiento reutiliza el CO_2 generado en el proceso de reformado. (Benito, et.al, 2005) Se plantea que con cada tonelada de etanol utilizada en reemplazo de combustibles tradicionales, se logra una disminución de 2.3 toneladas de emisión de CO_2.

Generalidades sobre integración material y energética de procesos químicos

La Integración de Procesos es una tecnología sistemática, basada en un enfoque hacia el desarrollo de procesos que permite al ingeniero, ver un gran escenario primero y los detalles después, identificar los

objetivos globales de eficiencia antes de cualquier actividad de desarrollo y encontrar la estrategia óptima para llevarlo a cabo. Estos objetivos pueden ser por ejemplo minimización de los requerimientos energéticos, minimización de la generación de residuales, maximización de la eficiencia del proceso, etc.
Las herramientas de síntesis de procesos desarrolladas son técnicas de diseño genéricas, sistemáticas y de uso sencillo, que tienen como base el tratamiento de programación matemática, se trabaja con funciones objetivos, modelos matemáticos y el tratamiento termodinámico en el cual se encuentra el análisis Pinch, siendo ésta última la de mayor aplicación en el ámbito industrial.
La Integración de procesos se puede caracterizar a través de dos elementos: la *energía* y la *masa* (Cripps, 2000). La integración de *energía* caracteriza el flujo global dentro de cualquier proceso e identifica las políticas óptimas para su distribución (y redistribución) y de esta forma se obtiene la configuración óptima para el consumo mínimo de ésta. La integración de *masa* facilita un entendimiento global de los flujos de masa dentro del proceso, guía al ingeniero a través de las complejidades de éste y le permite extender el alcance de cualquier actividad de desarrollo de proceso (Hamad, Varma y Krishnagopalan, 1998).
En particular la fortaleza del concepto de Síntesis e Integración de Procesos encaminado a la prevención de la contaminación es que ha sido desarrollado para lograr:

- ✓ Proporcionar una visión general de todos los flujos de residuales en la planta (en lugar de analizar el flujo residual generado en cada equipo o etapa independientemente).
- ✓ Estudiar las tecnologías que pueden ser utilizadas en la recuperación de residuales.
- ✓ Identificar los objetivos de eficiencia (tales como costo mínimo, extensión máxima de la integración del proceso).

Entre las técnicas de Integración de procesos que han sido desarrolladas e implementadas en algunos procesos se encuentra las redes de intercambio de energía, HEN (Heat Exchanger Network). Los trabajos que abordan las redes de intercambio de calor fueron los primeros en los que se trató este tema de la integración de procesos, incluyéndose el análisis Pinch, que constituye un indicador de la eficiencia del sistema.
La tecnología Pinch (TP) surge en los años 70 como una herramienta para el mejoramiento del diseño de procesos contra la generalizada crisis energética mundial. Los principios están basados en los conceptos de calor y potencia termodinámicamente analizadas y su estrategia principal es numerar blancos (objetivos) a priori del diseño central (análisis de las reglas termodinámicas). Sin embargo, la metodología se ha extendido a otros sistemas que incluyen los que combinan el calor y la potencia, esquemas de integración de columnas de destilación, hornos, diseño general de procesos.
En el contexto de una estrategia de integración material y energética para la generación de energía eléctrica a partir de bioetanol, se considera como una de las etapas del proceso, la selección de la tecnología para la producción de hidrógeno a partir de bioetanol. Para el desarrollo de esta etapa, se hace necesaria la realización de un conjunto de actividades para cumplirla a cabalidad como la ejecución de un plan de vigilancia tecnológica del proceso de reformado con una posterior comparación entre las diversas alternativas estudiadas y finalmente, la selección de la mejor alternativa tecnológica de acuerdo con la selectividad y conversión que presente.
Posterior a la etapa descrita se hace necesario definir una metodología para realizar la integración másica, energética y la optimización del sistema en general, teniendo en cuenta que para ello se consideran múltiples criterios de naturaleza técnica, económica, energética y ambiental.

Obtención de energía eléctrica a partir de bioetanol mediante reformado a hidrógeno y pilas de combustible

Las pilas de combustible funcionan bajo el principio de intercambio de carga electrolítica entre una placa de ánodo negativa y una placa de cátodo positiva. Cuando se utiliza hidrógeno como combustible básico se produce hidrólisis inversa, dando agua y calor como subproductos, sin producir contaminantes, y convirtiendo energía química en eléctrica. Estas pilas no se agotan como lo haría una batería, ni precisan recarga, ya que producirán energía en forma de electricidad y calor en tanto se les provea de combustible.

En la actualidad se han realizado investigaciones orientadas hacia el desarrollo de pilas de combustible que pueden ser alimentadas directamente con combustibles diferentes al hidrógeno (alcoholes e hidrocarburos livianos) debido a las dificultades de almacenamiento y transporte de esta sustancia, pero las eficiencias alcanzadas por estos sistemas son muy bajas aún (< 40%)**.** De aquí que, se considere como una alternativa eficiente, implementar un sistema de reformado previo para el combustible antes de alimentarse a la pila.
La alternativa de producir energía eléctrica a partir de bioetanol mediante reformado a hidrógeno y pilas de combustible se ha estudiado por algunos autores, desde el punto de vista, energético y exergético.
En estos estudios se concluye, que en los procesos de generación de energía eléctrica tradicionales donde se emplea combustión, se presentan pérdidas significativas de potencial energético que podría utilizarse en forma de trabajo. (Dunbar, et.al.1994, Caton, 2000, Petela, 2000) Contrario a lo anterior, las pilas de combustible permiten la conversión directa de la energía química del combustible alimentado a energía eléctrica vía electroquímica, con menos pérdida tanto energéticas como exergéticas comparadas con los sistemas que utilizan combustión.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estrategia de integración del proceso de generación de energía eléctrica a partir de bioetanol empleando pilas de combustible

Considerando lo anterior, es posible desarrollar un proceso conjunto de producción de hidrógeno a partir de bioetanol para su utilización en una celda de combustible como se presenta en la figura 1. (Douvartzides, et, al. 2003)

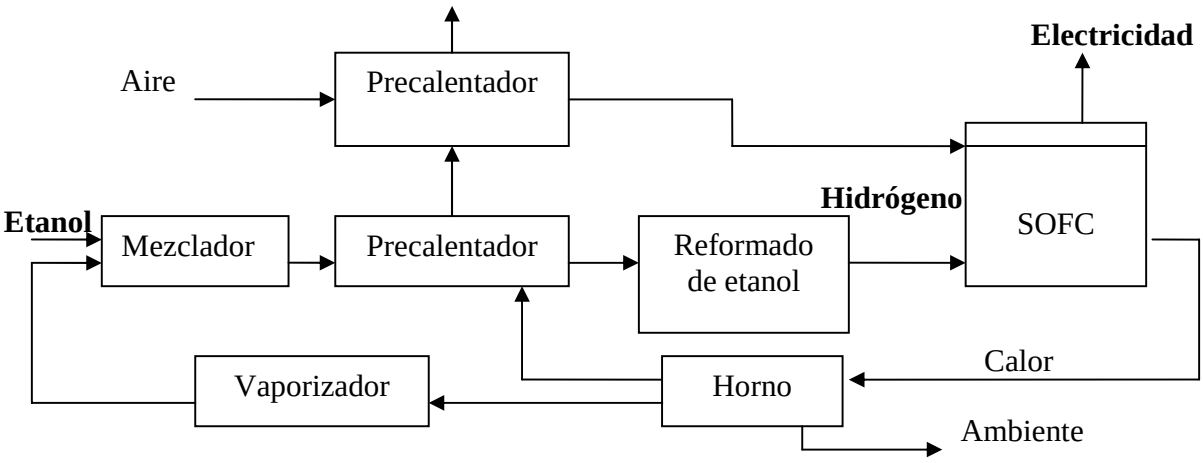
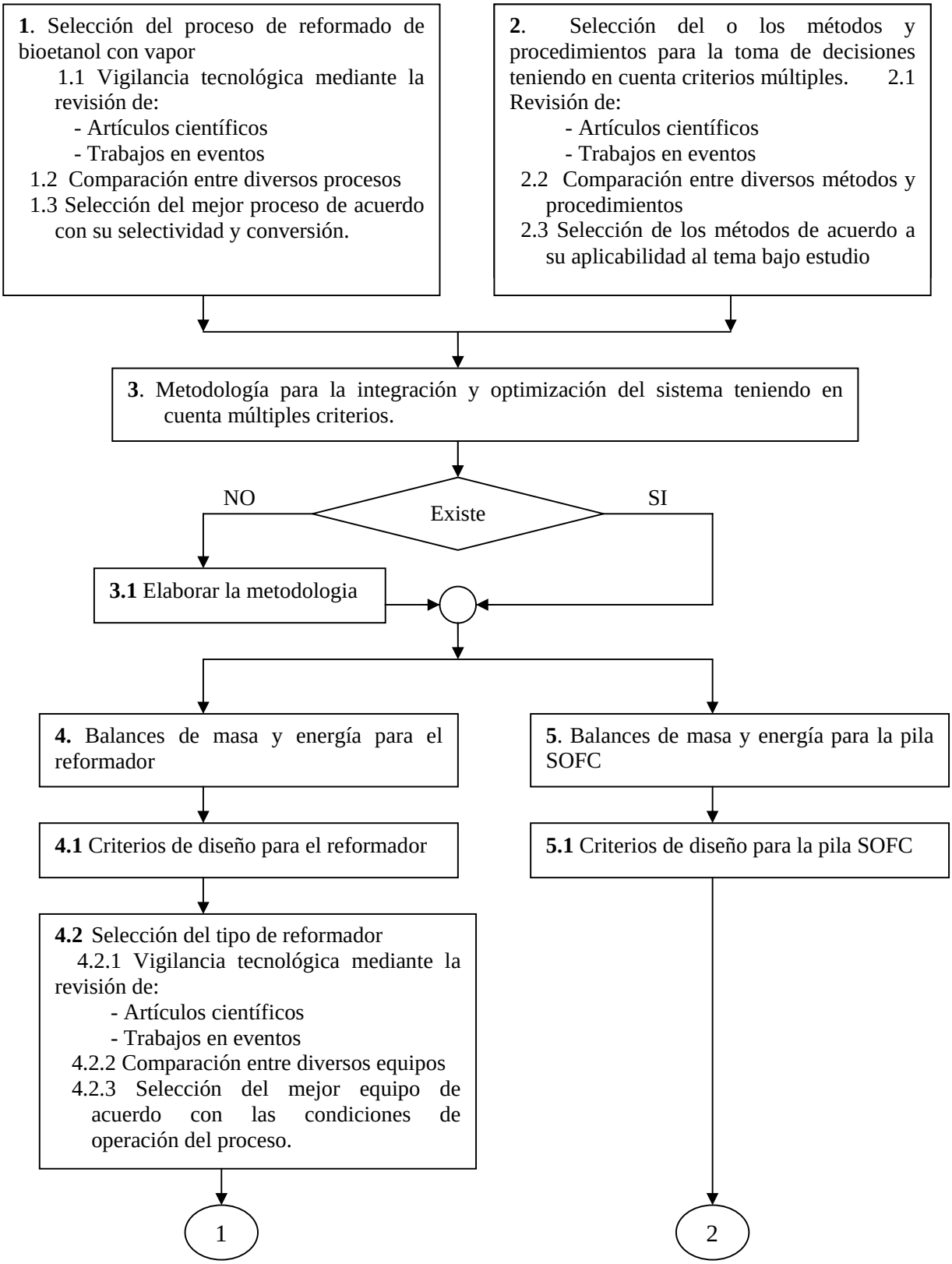


Figura 1. Diagrama del proceso integrado de reformado de bioetanol y pila de combustible para la generación de energía eléctrica.

Teniendo en cuenta la estrategia de integración sobre el proceso es necesario realizar los balances de materia y energía para cada uno de sus componentes, determinar los criterios de diseño de cada uno de estos equipos; seleccionar el tipo de reformador de acuerdo con las condiciones de operación y eficiencia energética del mismo y en ultimo lugar la estimación de los costos de inversión y operación de cada unos de ellos.
Para la determinación de los modelos de integración material y energética, se cuantifican las fuentes y sumideros, como primer paso, y para ello se consideran los aspectos de la metodología de integración

para la toma de decisiones previamente diseñada. Se plantea la utilización de un esquema de optimización multiobjetivo donde se plantean tres funciones objetivo: una de tipo técnico-económica, otra relacionada con la sostenibilidad energética y una de impacto ambiental y a su vez cada una de estas funciones cuenta con sus correspondientes restricciones para su solución.
Finalmente se elabora el procedimiento de optimización con base en la metodología de toma de decisiones anteriormente planteada con el fin de maximizar la generación de energía eléctrica mediante pilas de combustible utilizando el bioetanol elaborado a partir de la biomasa disponible, y su reformado a hidrógeno en condiciones energéticamente sustentables y ambientalmente compatible.
A continuación se resume la estrategia de integración desarrollada en el trabajo en la Figura 2.


1. Selección del proceso de reformado de bioetanol con vapor
1.1 Vigilancia tecnológica mediante la revisión de:
- Artículos científicos
- Trabajos en eventos
1.2 Comparación entre diversos procesos
1.3 Selección del mejor proceso de acuerdo con su selectividad y conversión.
2. Selección del o los métodos y procedimientos para la toma de decisiones teniendo en cuenta criterios múltiples. 2.1 Revisión de:
- Artículos científicos
- Trabajos en eventos
2.2 Comparación entre diversos métodos y procedimientos
2.3 Selección de los métodos de acuerdo a su aplicabilidad al tema bajo estudio
3. Metodología para la integración y optimización del sistema teniendo en cuenta múltiples criterios.
Existe
NO
SI
3.1 Elaborar la metodologia
4. Balances de masa y energía para el reformador
5. Balances de masa y energía para la pila SOFC
4.1 Criterios de diseño para el reformador
5.1 Criterios de diseño para la pila SOFC
4.2 Selección del tipo de reformador
4.2.1 Vigilancia tecnológica mediante la revisión de:
- Artículos científicos
- Trabajos en eventos
4.2.2 Comparación entre diversos equipos
4.2.3 Selección del mejor equipo de acuerdo con las condiciones de operación del proceso.
1
2

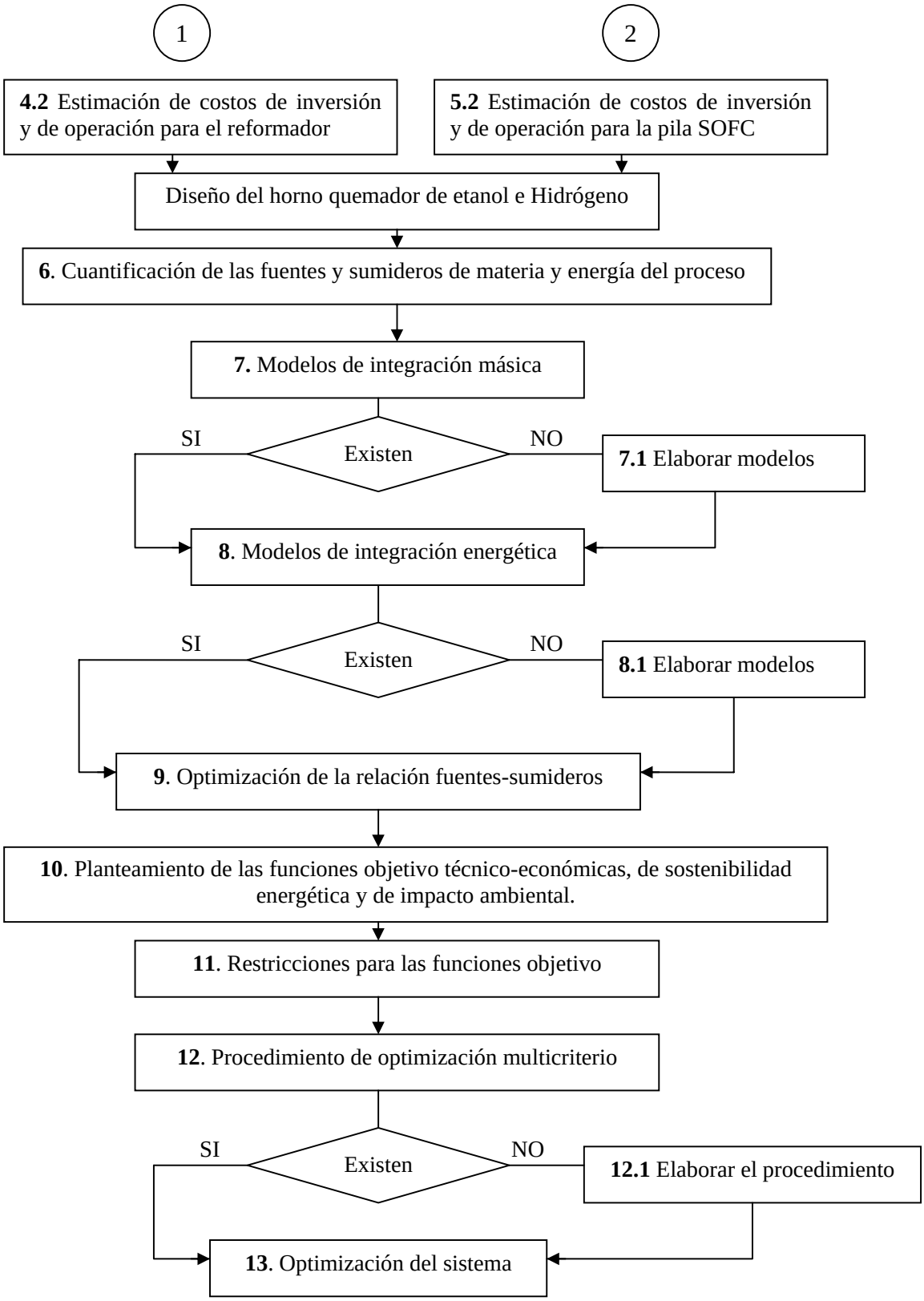


Figura 2. Diagrama de flujo para la estrategia propuesta

CONCLUSIONES

- Es posible considerar la alternativa de utilización del bioetanol, como materia prima renovable, para la producción de energía eléctrica empleando pilas de combustible de alta temperatura, alimentadas con hidrógeno producido a partir del reformado con vapor de agua de bioetanol.
- Se logra una estrategia de integración material y energética de los diferentes procesos i permitiendo considerar la sustentabilidad energética, la compatibilidad ambiental y la minimización de los costos de inversión, a partir de una materia prima disponible, y las posibilidades de producción de energía eléctrica a través del reformado de bioetanol para hidrógeno de pilas de combustible.

REFERENCIAS

1. Cripps, H. “Process integration in the pulp and paper industry”. Tappi journal. Vol. 81, No 10. February, 2000.
2. Hamad, A; Varma, V. “Mass integration analysis: a technique for reducing methanol and effluent discharge in pulp mills”. Tappi journal. Vol. 81, No 10.October,1998.
3. Tripathi, P. “Pinch technology reduces waste water”. Chemical engineering. Vol. 103, No 11, pp. 87-90. November,1996.
4. Parthasarathy, G; El-Halwagi, M. M. “Optimum mass integration strategies for condensation and allocation of multicomponent VOCs”. Chemical engineering science. March,1999.
5. González C., M. Impacto Global de una tecnología más limpia en la fabricación de papel para ondular. Tesis para optar por el grado de doctor en Ciencias Técnicas. Diciembre 2004.
6. Benito, M. et al. “Biethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production”. Journal of Power Sources. Article in press. 2005
7. Caton, J.A. Energy. 2000.Vol 25.pp 1097-1117
8. Douvartzides,S.L. et. Al. On the systematic optimization of ethanol fed SOFC- based electricity generating systems in terms of energy and exergy. Journal of Power Sources. 2003. Vol.114.pp 203-212
9. Dunbar, WR, et al. Combustion Science and Technology. 1994. Vol 103. pp 41-61.
10. Laborde, M. El hidrógeno como combustible. Universidad de Campinas.2do Workshop Internacional de Células a Combustivel. Brasil. 2004 (presentación magistral)

SIMULACIÓN DINÁMICA DE UN ESQUEMA DE FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA CON EL SOFTWARE FERMENTA 3.0

DYNAMIC SIMULATION OF AN ALCOHOLIC FERMENTATION PROCESS USING SOFTWARE TOOL FERMENTA 3.0

Ribas, M., Hurtado, R., Sabadí, R, Garrido, N., Díaz de los Ríos, M., Domenech, F., García, T., Rodríguez, D.

Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA).
P. O. Box 4026, Habana 10400, Cuba. Fax: 53-7-988243. e-mail: **mauricio.ribas@icidca.edu.cu**

RESUMEN

Con el desarrollo actual de los métodos matemáticos y la computación, la modelación matemática de procesos fermentativos puede realizarse de una forma más rigurosa y se puede obtener información del comportamiento del proceso en cualquier instante de tiempo sin necesidad de realizar experimentos cinéticos que podrían ser muy costosos y estar sujetos a grandes errores experimentales difíciles de estimar. Teniendo en cuenta lo anterior, se decidió representar mediante modelos matemáticos el funcionamiento de procesos fermentativos de tipo discontinuo (batch) a volumen constante, discontinuo a volumen variable (feed-batch), y continuo con tanques ligados en serie (Quemostato). Los mismos son lo suficientemente flexibles para ser adaptados a diferentes microorganismos y condiciones de cultivo. Como resultados de este trabajo se destacan dos, el desarrollo de la herramienta de software **FERMENTA 3.0** y su uso en la simulación de un esquema de fermentación de una destilería cubana donde se analiza la influencia que tienen algunos parámetros sobre la concentración alcohólica final, el tiempo de fermentación y la superficie de calor necesaria para mantener la temperatura del fermentador entre 33 y 34 $^{\circ}C$.

Palabras clave: Fermentación alcohólica, Modelación matemática, fermentación, alcohol.

ABSTRACT

With the development of mathematical and computational methods, the simulation of fermentation processes can be done in a more rigorous way and it is possible to obtain information about the process behaviour at any time without making experiments that could be very expensive and involve difficult to estimate experimental errors. Taking into account the above mentioned, this job is aimed to developing the mathematical models of batch, feed-batch and continuous fermentation processes. These models are flexible enough to be adapted to different micro organisms and cultivation conditions. As final results of this job, two can be mentioned: the development of the software **FERMENTA 3.0** for simulation of fermentation processes and a case study of an alcoholic fermentation processes for the analysis of the influence of some parameters on the final alcoholic concentration, time of fermentation and the necessary heating surface to keep the temperature between 33 and 34 $^{\circ}C$.

Keywords: Alcoholic fermentation, mathematical modelling, Fermentation, alcohol.

INTRODUCCION

Entre los procesos asociados al aprovechamiento de los subproductos de la caña de azúcar, los correspondientes a la industria fermentativa desempeñan un papel relevante. La tecnología más tradicional de todas es posiblemente la producción de alcohol por vía de la fermentación anaeróbica de las mieles de caña. Este proceso, utilizado inicialmente en la producción de bebidas alcohólicas, alcanzó un alto grado de generalización durante la segunda guerra mundial con el fin de contar con una fuente alternativa de combustible. En la actualidad, aun se sigue produciendo alcohol a partir de mieles o de jugos azucarados con el fin de obtener alcoholes de diferentes grados de pureza cuyos usos van desde la industria farmacéutica y de cosméticos hasta el alcohol combustible para vehículos automotores. Por otra parte, las mieles y los jugos procedentes de la producción azucarera tienen diversos destinos en la industria fermentativa: la producción de biomasa (como fuente proteica) para la alimentación humana y animal, la producción de enzimas y de otros productos biológicos de alto valor agregado.

En la actualidad con la introducción de la computación la construcción de modelos matemáticos para la simulación de estos procesos adquiere gran importancia ya que a través de sus resultados se puede obtener información del proceso en cualquier instante de tiempo sin necesidad de realizar experimentos cinéticos que podrían ser muy costosos y estar sujetos a grandes errores experimentales.

Teniendo en cuenta lo anterior, en este trabajo, se detallan algunos modelos matemáticos para la simulación de una fermentación a partir de diferentes sustratos azucarados que pueden ser obtenidos del proceso de producción azucarera. Estos modelos incluyen los diferentes modos de operación de la fermentación: Fermentación por templas **(batch)**; Fermentación por templas con alimentación **(Feed-batch)** y Fermentación continua con tanques conectados en serie con o sin recirculación de levadura. También se da la opción de seleccionar la ecuación cinética de crecimiento celular entre un conjunto de modelos de crecimientos. Se puede escoger la cinética de formación de producto y se plantea el balance de energía en la fermentación.

El grado de generalidad de los modelos es alto, brindando posibilidades de ser adaptados a diferentes microorganismos, productos y sustratos, con coeficientes que permiten reflejar algunos tipos de condiciones extremas tales como inhibición por metabolitos, por sustrato, por baja viabilidad o muerte de microorganismos, etc.

En el trabajo también se presenta la herramienta de software **FERMENTA 3.0** desarrollada en ambiente Windows que cuenta con una interfase amigable para el usuario y poderosos algoritmos de cálculos para resolver los modelos mencionados anteriormente.

Esta herramienta fue utilizada para simular un esquema de fermentación de una destilería cubana donde se analizó la influencia que tienen algunos parámetros sobre la concentración alcohólica final, el tiempo de fermentación, la superficie de calor necesaria para mantener la temperatura del fermentador entre 33 y 34.

DESARROLLO

La conversión de azúcar en alcohol es una reacción biológica anaeróbica catalizada por células de levadura. Muchas levaduras usadas comercialmente son quimoheterotrofas, sus necesidades de carbón y energía son satisfechas por monosacáridos (Azúcares simples) como glucosa. Disacáridos como la sacarosa pueden también ser utilizados después de la hidrólisis de la levadura en fructosa y glucosa (Azúcar invertida).

Las materias primas utilizadas para la producción de etanol se clasifican en tres grandes grupos.

1. **Materias Azucaradas:** Jugos de diferentes frutas, de remolacha y caña de azúcar, las corrientes intermedias de la producción de azúcar (mieles intermedias y finales), sorgo azucarado, etc.
2. **Materias amiláceas:** En este grupo se incluyen todos los cereales que contienen almidón (maíz, cebada, malta, trigo, avena, centeno, arroz, etc.), tubérculos y raíces que contienen almidón tales como papa, boniato, yuca, etc.

3. **Materias celulósicas:** Madera y sus residuos, paja, residuos agrícolas, líquidos sulfíticos residuales de la producción de papel que contienen azúcares derivados de la celulosa y de las hemicelulosa. Estas se dividen en dos grandes grupos las directamente fermentables y las indirectamente fermentables.

Las materias primas azucaradas presentan ventajas con respecto a las otras puesto que la sacarosa es un polisacárido de cadena corta (***disacárido***) de fácil inversión y posterior conversión en etanol y dióxido de carbono. Por otra parte en los casos del almidón y la celulosa las uniones son más complejas, por ser azúcares de cadenas largas que exigen que el desdoblamiento se realice mediante sacarificación, que se puede efectuar por medio enzimático, fúngico o químico.
Por lo mencionado anteriormente la caña de azúcar se destaca por ser una materia prima de fácil transformación y cuyos aspectos agronómicos de cultivo no presentan limitaciones, por ser cultivada desde hace siglos. Por tal motivo es la materia prima económicamente más representativa.
De forma simplificada se puede calcular el rendimiento teórico de conversión de glucosa en etanol como:

	Glucosa	**Etanol**	**Dióxido de carbono**
	$C_6H_{12}O_6$	$\rightarrow 2C_2H_5OH$	$+ 2CO_2$ (1)
	100 g	51g	49g
Pesos Moleculares	(180 g/mol)	(46g/mol)	(44 g/mol)

De la ecuación anterior se pueden obtener los rendimientos teóricos de etanol y CO_2

$$y^T_{p/s} = 0.51 \text{ g etanol/ g glucosa consumida}$$
$$y^T_{CO_2} = 0.49 \text{ g } CO_2 \text{ / g glucosa consumida}$$

Los rendimientos reales, sin embargo, son menores porque parte de la glucosa se utiliza en la generación de biomasa y la formación de producto.

$$y_{p/s} = 0.434 \text{ g etanol/ g glucosa consumida}$$
$$y_{CO_2} = 0.415 \text{ g } CO_2 \text{ / g glucosa consumida}$$
$$y_{x/s} = 0.108 \text{ g células / g glucosa consumida}$$

El oxigeno también es necesitado como uno de los constituyentes de la masa de células producidas. Lo Nutrientes se refieren a otros constituyentes de la biomasa como: Nitrógeno, Fósforo, Sulfuros, Potasio, Magnesio y trazas de minerales. También se requieren factores de crecimiento orgánico, principalmente vitaminas en adición a amino ácidos, purinas y pirimidinas. Los subproductos de la reacción de fermentación son: glicerol, acetaldehído, 2,3-butanodiol y ácido acético, butírico, formico, láctico y succinico.
Tomando como base la ecuación anterior que expresa las necesidades de glucosa y biomasa para la producción de etanol, así como las de oxígeno para la generación de biomasa y los requerimientos de energía, se decidió implementar la herramienta de software **FERMENTA 3.0** para la simulación de la etapa de fermentación alcohólica.

Modelos Matemáticos

En el proceso de fermentación alcohólica la concentración de biomasa, sustrato y producto son variables dependientes del tiempo de gran interés durante toda la fermentación. Su importancia radica en que a partir de

ellas se puede evaluar el rendimiento de una fermentación. En la literatura aparecen reportados distintos modos de fermentación los cuales se pueden modelar matemáticamente mediante un sistema de ecuaciones diferenciales lineales de primer orden, entre ellos se destacan el cultivo discontinuo que se caracteriza por mantener un volumen constante durante toda la fermentación $\left(\frac{dV}{dt}=0\right)$ y no presenta ningún flujo de sustrato de entrada y salida $\left(F_e=F_s=0\right)$. Otro modo de fermentación es el cultivo discontinuo con flujo de alimentación. En este caso el volumen del fermentador varía con el tiempo $\left(\frac{dV}{dt}\neq 0\right)$ y no hay flujo de sustrato a la salida $\left(F_e\neq 0\right)$ y $\left(F_s=0\right)$. El tercer modo de fermentación consiste en el cultivo continuo que mantiene el volumen constante $\left(\frac{dV}{dt}=0\right)$ y el flujo de sustrato a la entrada es igual a la salida (Quemostato) $\left(F_e=F_s=F\right)$.

Cinética de crecimiento

En la literatura aparecen reportados distintos modelos para describir la cinética de crecimiento de los microorganismos. El más conocido lo propuso Monod en 1942 y consiste en lo siguiente:

$$\mu=\mu_{\max}\frac{s}{k_s+s}$$

Donde:

μ: Velocidad específica de crecimiento celular $\left(h^{-1}\right)$

$\mu_{\max}\in\left[0.01;1.0\right]$ Velocidad específica máxima de crecimiento celular $\left(h^{-1}\right)$

$k_s\in\left[0.1;30.0\right]$ Concentración máxima de sustrato que puede utilizar las células para su crecimiento. Valores de concentraciones de sustrato por encima de k_s significa que las células no lo utilizan para su crecimiento. Constante de saturación por sustrato $\left(g/l\right)$

El crecimiento discontinuo se caracteriza por varias fases de crecimiento. El modelo de Monod describe sólo tres:

1. Fase exponencial: Se caracteriza por tener valores de $\left(s\square\ ks\right)$ y en este caso $\left(\mu\approx\mu_{\max}\right)$.
2. Fase de declinación: Ocurre cuando $\left(s\square\ ks\right)$ en este caso los cambios en $\left(s\right)$ tienen efectos significativos sobre $\left(\mu\approx\frac{\mu_{\max}s}{ks}\right)$.
3. Fase estacionaria: En este caso el sustrato limitante se ha agotado y el modelo predice la detención del crecimiento. $\left(s=0\right)$ y $\left(\mu\approx 0\right)$.

Existen otras fases de crecimiento. Por ejemplo, si el inóculo del que se parte se toma de un cultivo que no está en crecimiento exponencial sino en estado estacionario o existe un cambio cualitativo en el medio, entonces el aparato biosintético de las células del cultivo, especialmente los de síntesis de RNA y enzimas, deben ser

inducidos y se producirá una fase de latencia. Este fenómeno se puede tener en cuenta introduciendo un término dependiente del tiempo en la velocidad específica de crecimiento:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{s}{k_s + s}\left(1 - e^{-\frac{t}{t_{lat}}}\right)$$

Donde (t_{lat}) es el tiempo de latencia. Este modelo predice que si el tiempo de latencia es muy grande entonces nunca μ alcanzará el valor de $\mu_{\max}$.

Posteriormente se han desarrollado otros modelos para describir la cinética de crecimiento que tiene en cuenta el fenómeno de la inhibición por sustrato, producto e inhibición mixta. Entre ellos se pueden señalar:

Modelo de Andrew o Monod (1968) Este modelo tiene en cuenta un término de inhibición por sustrato.

$$\mu = \mu_{\max} \frac{s}{k_s + s + \frac{s^2}{k_{is}}}$$

$k_{is} > \left(\frac{s^2}{2 * k_s}\right)$: Constante de inhibición por sustrato (g/L)

Levenspiel (1980) propuso el siguiente modelo que considera el fenómeno de inhibición por producto.

$$\mu = \mu_{\max} \frac{s}{k_s + s}\left(1 - \frac{p}{p_{\max}}\right)^n$$

Valor del parámetro $n \in [0.3; 2.0]$

$p_{\max}$: Concentración limitante de producto.

Maiorella et al (1984) desarrolló el siguiente modelo que constituye una generalización del de Levenspiel y Monod. Este es un modelo que describe la razón específica de producción de alcohol y biomasa a partir de la levadura Saccharomyces cerevisiae.

$$\mu_p = \left[\mu_{p\max} \frac{s}{k_s + s}\right]\left[1 - \frac{p}{p_{\max}}\right]^n$$

donde:

μ_p : Razón específica de producción de alcohol (g etanol/ g cel. h).

$\mu_{p\max} = 1.85$ Razón máxima específica de producción de alcohol (g etanol/ g cel.* h)

$K_s = 0.315$. Constante de saturación por (g / L)
$P_{\max} = 87.5$. Concentración de alcohol limitante (g/L)
$n = 0.36$

Los valores anteriores fueron obtenidos para la data experimental de Bazua (1977).
La razón específica de crecimiento de biomasa puede ser calculada a partir de la expresión anterior como:

$$\mu = E * \mu_p$$

En el software **FERMENTA 3.0** aparecen implementados más de 30 modelos de cinética de crecimiento entre los cuales se encuentran los anteriores. Estos modelos se clasifican en cuatro categorías: Modelos sin inhibición por sustrato, Modelos con inhibición por sustrato, Modelo con inhibición por producto y Modelos con inhibición mixta. Adicionalmente tiene implementado una serie de modelos matemáticos que sirven para estimar el parámetro $(\mu_{\max})$ en función de las condiciones medioambientales como el PH y la temperatura.

Cinética de formación de producto

Los productos pueden comenzar a formarse desde el principio de la fermentación, durante la fase estacionaria o comenzar durante la etapa de crecimiento y continuar en la fase estacionaria.

Formación de producto asociado al crecimiento

Son aquellos productos que comienzan a formarse desde el principio de la fermentación conjuntamente con el crecimiento celular.

$$r_p = \frac{Y_{p/s}}{Y_{x/s}} \mu x$$

$$r_p = Y_{p/x} \mu x = \alpha \mu x$$

$Y_{p/x}$: Coeficiente estequiométrico que relaciona la formación de producto con la cantidad de biomasa producida exclusivamente para ese fin.

Formación de producto no asociado al crecimiento

Son aquellos productos que ocurren durante la fase estacionaria del crecimiento celular o sea cuando $\frac{dx}{dt} = 0$. En estos casos la velocidad específica de formación de producto es ctte.

$$r_p = \beta x$$

Formación de producto parcialmente asociado al crecimiento

En este caso el modelo es un híbrido de los dos anteriores y la formación de producto ocurre cuando el crecimiento celular tiene una menor fase estacionaria.

$$r_p = \alpha\mu x + \beta x$$

Modelación Matemática

El modelo matemático más general que se puede construir para simular un proceso de fermentación tiene en cuenta el balance total, balance de biomasa, sustrato, producto y energía. Cuando se está en presencia de una fermentación aeróbica se puede incluir la ecuación de balance de oxígeno disuelto.

Balance total: La variación de la acumulación de volumen en el tiempo es igual al flujo que entra F_e menos el flujo que sale F_s.

$$\frac{dV}{dt} = F_e - F_s$$

Balance de biomasa: La variación de la acumulación de la cantidad de biomasa en el tiempo es igual a la cantidad de biomasa que entra en la alimentación menos la biomasa que sale menos la biomasa que muere más la biomasa que se genera.

$$\frac{d(xV)}{dt} = F_e x_e - F_s x_s + V(u - k_d)x$$

Balance de sustrato: La variación de la acumulación de la cantidad de sustrato en el tiempo es igual al sustrato que entra en la alimentación menos el sustrato que sale menos el sustrato que se consume por concepto de generación de biomasa, formación de producto y mantenimiento.

$$\frac{d(sV)}{dt} = F_e s_e - F_s s_s - V\left[\frac{\mu x}{Y_{x/s}} + \frac{r_p}{Y_{p/s}} + mx\right]$$

Balance de producto: La variación de la acumulación de la cantidad de producto en el tiempo es igual al producto que entra en la alimentación menos el producto que sale menos el que se degrada más el que se forma.

$$\frac{d(pV)}{dt} = F_e p_e - F_s p_s + V(r_p - k_{dp} p)$$

Balance de Energía: Plantea que la variación de la acumulación de calor en el tiempo es igual al calor total acumulado que entra con el flujo de alimentación menos el calor total acumulado que sale con el flujo de salida más el calor total evolucionado menos el calor total transferido a través de la interfase. En este caso se tiene en cuenta un término de perdidas de calor que ocurre por el alcohol y el agua que se evapora en el proceso. En la literatura se plantea que el porciento de pérdidas de calor por este concepto puede ser alrededor del 8 %.

Para realizar el balance de energía se consideró constante la entalpía de reacción, la densidad del mosto y el calor específico.

$$\frac{dQ}{dt} = Q^E - Q^S + Q_g - Q_{tranf}$$

$$Q = V * \rho_m * Cp_m * (T - T_0)$$

$$Q^E = F_e * \rho_e * Cp_e * T_e$$

$$Q^S = F_s * \rho_s * Cp_s * T_s$$

$$Q_g = (1 - \frac{PerdCalor}{100}) * V * (S_0 - S) * \Delta H_R = \left(1 - \frac{PerdCalor}{100}\right) * M_S * \Delta H_R$$

$$LMDT = \frac{(T - T_{af}) - (T_{vino} - T_{ao})}{\ln\left(\frac{T - T_{af}}{T_{vino} - T_{ao}}\right)}$$

$$Q_{tranf} = K * A * LMDT$$

$$\frac{dQ}{dt} = \rho_m * Cp_m * \frac{d(VT)}{dt} = F_e * \rho_e * Cp_e * T_e - F_s * \rho_s * Cp_s * T_s + \left(1 - \frac{PerdCalor}{100}\right) * V * M_s * \Delta H_R - V * K * A * LMDT$$

Balance de oxígeno: Plantea que la variación de la acumulación de oxígeno disuelto en el tiempo es igual a la cantidad de oxígeno disuelto que se transfiere al medio menos el oxígeno disuelto que se utiliza para el crecimiento celular menos el que se utiliza para el mantenimiento de las células.

$$\frac{d(oV)}{dt} = Fo_e - Fo_s + V\left[k_L a * (o_{\max} - o) - \frac{\mu x}{Y_{x/o}} * \frac{o}{k_o + o} - m_o x\right]$$

En las ecuaciones anteriores algunos términos se anulan de acuerdo al modo de fermentación que se utilice y las condiciones del cultivo.
En la herramienta de software desarrollada también incluye todos los modelos expuestos hasta aquí y permite además simular sistemas de fermentación continua con tanques ligados en serie y realiza el cálculo de los esquemas de recuperación de levadura incluyendo el consumo de potencia de las separadoras, el diámetro de las boquillas y el flujo a través de estas.

Herramienta de Software

El software **FERMENTA 3.0** fue desarrollado en lenguaje de programación Builder C++ 6.0 sobre Windows. Cuenta con una interfase amigable para el usuario y una gran variedad de posibilidades gráficas para poder visualizar los resultados. En la figura 1 se muestra el menú principal del sistema donde se puede configurar todos los datos de acuerdo al modo de fermentación seleccionado, las condiciones del cultivo, el modelo de cinética de crecimiento, la cinética de formación de producto y el intercambiador de calor.

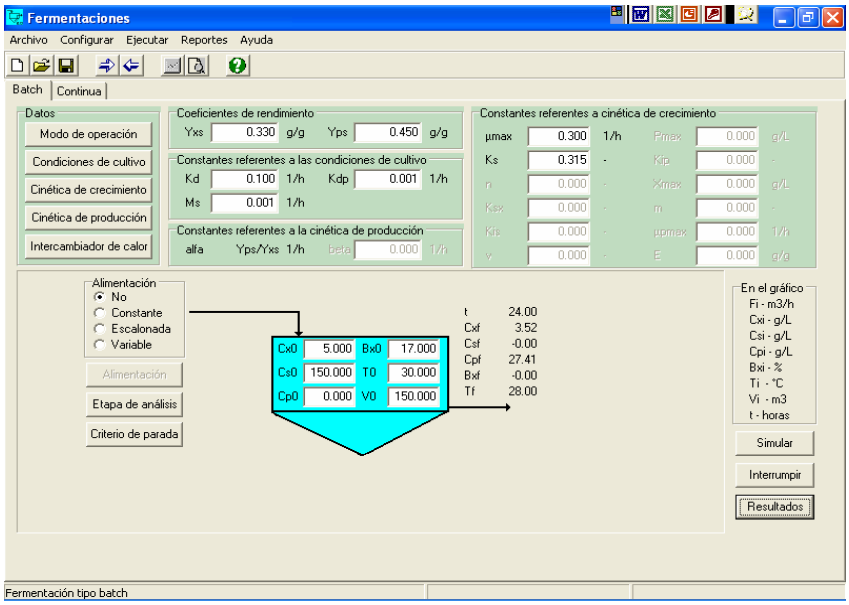


Figura 1: Menú principal del sistema FERMENTA 3.0.

FERMENTA 3.0 tiene implementado una versión en lenguaje C++ del método numérico desarrollado por Dormand, J. R., y P. J. Prince (1980) que incluye modificaciones a las fórmulas explícitas de Runge Kutta con una estrategia de tamaño de paso variable que garantiza la estabilidad del algoritmo. Los resultados de esta implementación se compararon con la que aparece descrita en el código **ode45.m** de **MATLAB** y muestra una gran coincidencia en todos los casos.

Simulación de un esquema de fermentación alcohólica

En este punto se simula un sistema de fermentación alcohólica discontinua anaeróbico para producir biomasa y producto a partir de la levadura Saccharomyces Cerevisiae. Se seleccionó el modelo cinético clásico de Monod para describir la velocidad de crecimiento del microorganismo con los siguientes valores de los parámetros.

Tabla 1: Valores de los parámetros para la simulación.

Parámetros	UM	Valor		Parámetros	UM	Valor
V	m^3	**150.0**		k_{dp}	h^{-1}	**0.01**
$Y_{x/s}$		**0.33**		S_{fin}	g/l	**3.0**
$Y_{p/s}$		**0.45**		t_{lat}	h	**0.0**
$U_{\max}$	h^{-1}	**0.30**		ΔH_R	Kcal/Kg	**150.0**
K_s	g/l	**0.315**		T_{ao}	$^{\circ}C$	**28.0**
m	h^{-1}	**0.001**		K	$\frac{Kcal}{h*m^2*^{\circ}C}$	**1500.0**
$k_{d\max}$	h^{-1}	**0.001**		C_{pm}	$(Kcal/Kg*^{\circ}C)$	**0.89**
A	m^2	**100.0**		ρ_m	g / l	**1069.0**

Tabla 2: Condiciones iniciales de la fermentación

x_0 (g/l)	s_0 (g/l)	p_0 (g/l)	T_0 (°C)
5	150	0	30

En la figura 2 se muestra algunos resultados de la simulación donde se puede apreciar que la biomasa alcanza una concentración superior a 26 g/l y el sustrato se agota hasta llegar a valores inferiores a los 3 g/l. Por otro lado la formación de producto se incrementa hasta llegar a valores por encima de 30 g/l. Estos resultados se obtienen en un tiempo de fermentación inferior a las 6 horas. Otro aspecto a señalar es que para mantener la temperatura del fermentador entre 33 y 34 $°C$ se necesita una superficie de calor mínima de 100 m^2.

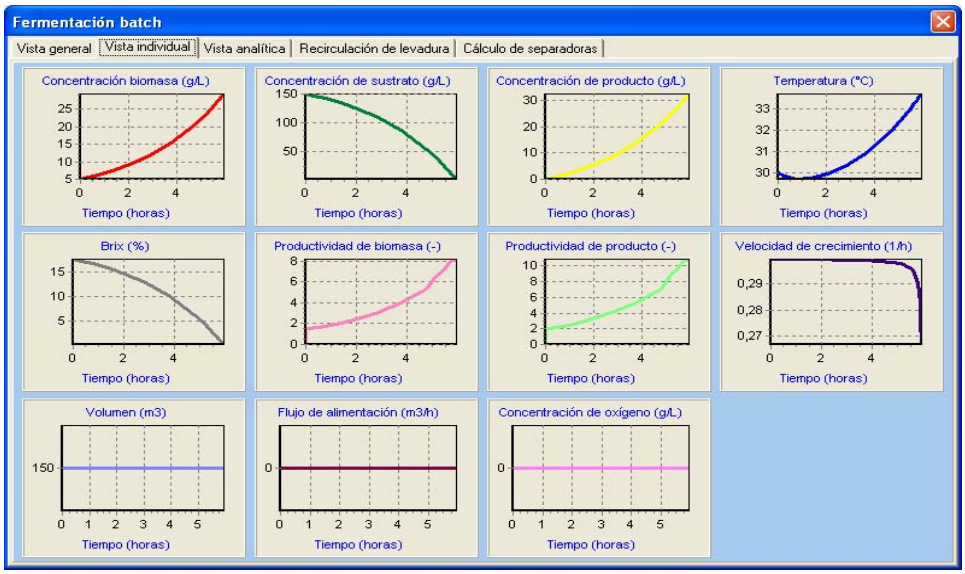


Figura 2: Resultados de la simulación de una fermentación batch.

A continuación se decidió realizar un diseño experimental 2^3 factorial con el objetivo de analizar la influencia de algunos parámetros sobre el tiempo final de fermentación $(tfin)$, el rendimiento de la fermentación y la superficie de calor necesaria para mantener la temperatura del fermentador entre 33 y 34 $°C$.

Tabla 3: Resultados finales de la fermentación.

Parámetros				**Resultados**				
No.	U_{max} (h^{-1})	$Y_{x/s}$	$Y_{p/s}$	$tfin\,(h)$	$A\,(m^2)$	R_{Bio}	R_{alc}	$T(°C)$
1	0.30	0.33	0.45	5.930	100	16.49	22.01	33.706
2	0.30	0.33	0.55	5.920	100	16.49	26.90	33.696
3	0.30	0.46	0.45	6.872	100	22.98	21.96	33.424
4	0.30	0.46	0.55	6.880	100	22.98	26.84	33.431
5	0.45	0.33	0.45	3.950	142	16.49	22.17	33.953
6	0.45	0.33	0.55	3.955	142	16.49	27.10	33.961
7	0.45	0.46	0.45	4.584	142	22.98	22.14	33.668
8	0.45	0.46	0.55	4.578	142	22.98	27.06	33.660

En la tabla 3 se aprecia como al aumentar la velocidad máxima de crecimiento del microorganismo es necesario incrementar la superficie de calor necesaria en 42 m^2 para mantener la temperatura final de fermentación entre 33 y 34 $°C$. En la misma se refleja el efecto de aumentar el coeficiente de rendimiento de producto $Y_{p/s}$ y biomasa $Y_{x/s}$ sobre los rendimientos finales de la fermentación. La simulación que ofrece mejores resultados desde el punto de vista del proceso es la número 6 correspondiente a un mayor valor de velocidad de crecimiento y coeficiente de rendimiento de producto. En todos los casos los tiempos de fermentación varían entre 4 y 6 horas aproximadamente.

CONCLUSIONES

1. Se desarrollaron modelos dinámicos para la simulación de sistemas de fermentación que tienen una gran generalidad y se pueden adaptar a distintas situaciones prácticas.
2. Se incorporaron distintas ecuaciones que representan la velocidad de crecimiento de los microorganismos.
3. Se desarrolló la herramienta de software **FERMENTA 3.0** para Windows que presenta una gran potencia de cálculo y una interfase amigable con el usuario.
4. Se simuló un proceso de fermentación alcohólica determinándose el tiempo de fermentación necesario para que se agote el sustrato así como las concentraciones de biomasa, sustrato y producto en cada instante de tiempo y la superficie de calor necesaria para mantener la temperatura de fermentación entre 33 y 34 $°C$.
5. Se realizó un diseño experimental 2^3 para estudiar la influencia de variar algunos parámetros de la fermentación sobre el rendimiento final de la misma y la superficie necesaria de calor para mantener la temperatura de fermentación en los niveles adecuados.
6. De los resultados del diseño se aprecia como cuando aumenta la velocidad máxima de crecimiento es necesario incrementar la superficie de calentamiento para mantener la temperatura de fermentación

en los valores óptimos. También se refleja el efecto que tiene el variar los coeficientes de rendimientos de producto y biomasa sobre la concentración final de estos componentes.

BIBLIOGRAFÍA

1. AIBA, S.; SHODA, M.; NAGATANI, M. (1968) - *"Kinetics of Product Inhibition in Alcohol Fermentation"*, Biotechnology and Bioengineering, 10(6): 845-864.
2. AIBA, S.; HUMPHREY, A.E.; MILLIS, N.F. (1973) - "Biochemical Engineering", 2nd ed, University of Tokyo Press.
3. Amaral, G., H. (1989), Fermentación Alcohólica, GEPLACEA Grupo de Países Latinoamericanos y del Caribe Exportadores de Azúcar.
4. ANDREWS, J.F. (1968) - *"A Mathematical Model for the Continuous Culture of Microorganisms Utilizing Inhibitory Substrates"*, Biotechnology and Bioengineering, 10(6): 707-723.
5. BAILEY, J.E.; OLLIS, D.F. (1986) - *"Biochemical Engineering Fundamentals"*, 2nd ed., McGraw Hill.
6. CONTOIS, D. E. (1959) - *"Kinetics of bacterial growth: relationship between population density and specific growth rate of continuous cultures"*, J. Gen. Microbiol., v. 21, p. 40-50.
7. Copersucar (1987), Fermentación, Coordinadora de Procesos, División industrial, Centro de Tecnología Copersucar, Brasil.
8. Corsano G., Pío A. A., Oscar A. I. y Montagna J. M. (2004), *"Batch Fermentation Networks Model for Optimal Síntesis, Design, and Operation"*, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (15) 4211-4219.
9. Corsano G., Oscar A. I., Montagna J. M. y Pío A.., (2004), *"Optimization Model for the Synthesis, Design and Operation of a Batch-Semi Continuous Ethanol Plant"*, Informe Interno INGAR Instituto de Desarrollo y Diseño – Avellaneda 3657-(3000) Santa Fe-Argentina.
10. Converti A., Saleh A., y Sunao S. (2003), *"Simplified Modeling of Fed-Batch Alcoholic Fermentation of Sugarcane Blackstrap Molasses"*, Biotechnology and Bioengineering, 84 (1) 88-95.
11. Enrique, F. y Colli, A. B. (2003) AnaBio. Un programa para el análisis de Birreactores Versión 1.0. Universidad Federal de San Carlos (UFSCar). Dpto. de Ing. Química.
12. Converti A., J. M. Dominguez, (2000), "Influence of Temperature and pH on Xylitol Production from Xylose by Debaryomyces hansenii", Biotechnology and Bioengineering, 75 (1) 39-45.
13. HOPPE, G.K.; HANSFORD, G.S. (1982) - *"Ethanol Inhibition of Continuous Anaerobic Yeast Growth"*, Biotechnology Letters, v. 4, no 1, 39-44.
14. Kastanek F., (1989), Bioingeniería, Academia Checoslovaca, Instituto de los Fundamentos Básicos de Ingeniería Química de Praga.
15. Kelsall y J.E. Murtagh. (2000), The Alcohol Textbook. Etanol Production by Fermentation and Distillation.
16. LEVENSPIEL, O. (1980) - *"The Monod Equation: A revisit and a generalization to Product Inhibition situations"*, Biotechnology and Bioengineering, v. 22, 1671.
17. LEE, J. M.; POLLAND, J. F.; COULMAN, G. A. (1983) - *"Ethanol fermentation with cell recycling: computer simulation"*, Biotechnology and Bioengineering, v. 25, p. 497-511.
18. Melo, F. S., Silva, F. L. H., (2001), *"Dynamic Modelling and Simulation of an extractive continuous alcoholic fermentation: Influence of by-products inhibition"*.ENPROMER 2001 Volume 3 (2001) 1831-1836.
19. Meleiro, L. A. C. y Maciel Filho, R. (2000), "State and parameter estimation based on a nonlinear filter applied to an industrial process control of etanol production", Brazilian Journal of Chemical Engineering, 17 (4-7) pág. 1-18 Sao Pablo Dec., Brazil.
20. MONOD, J.(1942) - *"Recherches sur la Croissance des Cultures Bacteriennes"*, Hermann & Cie., Paris.
21. MOSER, H. (1958) - *"The dynamics of bacterial population maintained in the chemostat'*, Carnegie Institute of Washington, Washington.

22. PIRT, S.J. (1975) - *"Principles of Microbe and Cell Cultivation"*, London, Blackwell Scientific Publications.
23. Ratkowsky, D. A., R. K. Lowry, T. A. McMeekin, A. N, Stokes, and R. E. Chandler. (1983).*"Model for bacterial culture growth rate throughout the entire biokinetic temperature range."*. J. Bacteriol. 154:1222-1226.
24. Ratkowsky, D. A., J. Olley,T. A. McMeekin, and A.Ball (1982).*"Relationship between temperature and growth rate of bacterial cultures."* J. Bacteriol. 149:1-5.
25. Rosso, L., J. R. Lobry, S. Bajard y J.P.Flandrois., (1995) *"Convenient Model To Describe the Combined Effects of Temperature and pH on Microbial Growth"*, Applied and Enviromental Microbiology 61 (2) 610-616.
26. Sabadí, R., De Armas, C., Hurtado R. y Nieto, F. (1990) "Manual de usuario del sistema SIMFAD 1.4", ICIDCA, Cuba.
27. SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. (2001) - *"Biotecnologia Industrial - Engenharia Bioquímica"*, Editora Edgard Blücher, Volume 2.
28. SHULER, M.L.; KARGI, F. (1992) - *"Bioprocess Engineering: Basic Concepts"*, Prentice-Hall
29. SINCLAIR, C.G.; KRISTIANSEN, B. (1987) - *"Fermentation Kinetics and Modelling"*, Open University Press.
30. Wijtzes, T., P. J. McClure, M. H. Zwietering, and T. A. Roberts. 1993. *"Modelling bacterial growth of Listeria monocytogenes as a function of water activity, pH and temperature."*, Int. J. Food Microbiol. 18:139-149.
31. WU, Y. C.; HAO, O. J.; OU, K. C.; SCHOELZE, R. J. (1988) - *"Treatment of leachate from solid waste landfill site using a two-stage anaerobic filter"*, Biotechnology and Bioengineering, v. 31, p. 257-266.

Notación

F_e : Flujo de alimentación (L/h)

F_s : Flujo de alimentación de salida (L/h)

x_s : Concentración de biomasa en la alimentación de salida (g/L)

s_s : Concentración de en la alimentación de salida (g/L)

p_s : Concentración de producto en la alimentación de salida (g/L)

x_e : Concentración de biomasa en la alimentación de entrada (g/L)

s_e : Concentración de sustrato en la alimentación de entrada (g/L)

p_e : Concentración de producto en la alimentación de entrada (g/L)

V : Volumen del fermentador (L)

x_{inic} : Concentración inicial de biomasa (g/L)

s_{inic} : Concentración inicial de sustrato (g/L)

p_{inic} : Concentración inicial de producto (g/L)

t_{inic} : Hora en que se inicia la fermentación (h)

t_{fin} : Hora en que se alcanza el volumen final del fermentador (h)

x : Concentración de biomasa en el instante t (g/L)

s : Concentración de sustrato en el instante t (g/L)

p : Concentración de producto en el instante t (g/L)

$Y_{x/s}$: Coeficiente estequiométrico que relaciona el crecimiento celular con la cantidad de consumido exclusivamente para ese fin.

$Y_{p/s}$: Coeficiente estequiométrico que relaciona la formación de producto con la cantidad de consumido exclusivamente para ese fin.

μ : Velocidad específica de crecimiento de células (h^{-1})

k_d : Constante de muerte celular (h^{-1})

r_p : Velocidad instantánea de formación de producto (g/L.h)

k_{dp} : Constante de degradación de producto (h^{-1})

o : Concentración de oxígeno disuelto en el medio en el instante t (g/L).

$K_L a$: Coeficiente específico de transferencia de de oxígeno volumétrico $(1/h)$. Se interpreta como volumen de oxígeno disuelto por volumen de medio por hora.

$o_{\max}$: Concentración de oxígeno saturado en el medio. O sea es la concentración máxima de oxígeno que puede tener el medio. Esta es equivalente a la concentración de oxígeno en la interfase gas/líquido.

k_o : Concentración de oxígeno disuelto máximo que puede utilizar las células para su crecimiento. Valores de oxígeno disuelto por encima de k_o significa que las células no lo utilizan para su crecimiento.

m_o : Coeficiente de mantenimiento expresa la proporción entre los gramos de oxígenos disueltos utilizados para el mantenimiento celular y los gramos de oxígeno disueltos en el medio por hora. $(1/h)$.

m : Coeficiente de mantenimiento celular (g de sustrato consumido/g de biomasa).

ΔH_R : Entalpía de reacción (Kcal/g).

K: Coeficiente de transferencia de calor $Kcal/hm^2°C$

A: Área de transferencia de calor m^2

T: Temperatura del fermentador $(°C/h)$.

Q: Variación de la razón de acumulación de calor.

Q_i^E : Representa el calor total aportado por el flujo de entrada i hasta un instante de tiempo t.

Q_i^S : Representa el calor total que sale por el flujo de salida i hasta un instante de tiempo t.

Q_g : Calor total desprendido por el proceso durante la reacción hasta un instante de tiempo t.

Q_{tranf} : Calor total transferido a través de la interfase hasta un instante de tiempo t.

Cp_m : Calor específico del mosto $\left(\frac{Kcal}{kg°C}\right)$

ρ_m : Densidad del mosto (kg/l)

T_{a0} : Temperatura del agua de enfriamiento en un instante de tiempo t $(°C)$

USO DE LAS TÉCNICAS DE INTEGRACIÓN DE PROCESOS PARA LA DIVERSIFICACIÓN DE LA DESTILERÍA DEL COMPLEJO HERIBERTO DUQUESNE

USE OF THE TECHNIQUES OF INTEGRATION OF PROCESSES FOR THE DIVERSIFICATION OF THE DISTILLERY OF THE COMPLEX HERIBERTO DUQUESNE

Dra. Nancy López Bello, Departamento de Ingeniería Química. UCLV. MES
Dra. Irenia Gallardo Aguilar Departamento de Ingeniería Química. UCLV. MES
Dra. Mayra Morales Pérez. Departamento de Ingeniería Química. UCLV. MES
Correo::nancyl@uclv.edu.cu,mmoralesp@uclv.edu.cu,igallardo@uclv.edu.cu.
Afiliaciones: ATAC, UNAIC, ANIR

RESUMEN

El trabajo conlleva al desarrollo de la industria alcoquímica en Cuba, realizando un estudio de las posibilidades de establecer nuevas producciones a partir de las ya existentes en la mayoría de las destilerías cubanas resolviendo una problemática de las más graves de esta industria. Específicamente para la integración de una planta de alcohol extrafino y una de diluente rico en acetato de etilo a la destilería Santa Fé del complejo Heriberto Duquesne, aplicando herramientas de integración de masa y métodos termodinámicos en la integración energética como los análisis exergéticos y la tecnolgía Pinch, demostrando la factibilidad de introducir las mismas con una tecnología más limpia ya que se incrementan las utilidades económicas, mediante el uso óptimo del agua, la energía y materias primas por unidad de producto, minimizando, al mismo tiempo, la generación de desechos al medio ambiente

Palabras Clave: integración, diversificación y alcohol

SUMMARY

The work entails to the development of the alcoquímica industry in Cuba, making a study of the possibilities of establishing new productions from the already existing ones in most of the Cuban distilleries solving a problematic one of most serious of this industry. Specifically for the integration of a plant of extra fine alcohol and one of rich diluents in acetate from ethyl to the distillery Santa Fé of the complex Heriberto Duquesne, applying thermodynamic tools of mass integration and methods in power integration like the exegetics analyses and technology Pinch, demonstrating the feasibility to introduce the same ones with one more a cleaner technology since the economic utilities are increased, by means of the optimal use of the water, the energy and raw materials by unit of product, diminishing, at the same time, the generation of remainders to the environment .

Keywords: integration, ethanol, diversification

INTRODUCCIÓN

Las herramientas de integración, se usan para identificar oportunidades de diseño de reducción de residuales y/o conservación de la energía en este trabajo se emplea el método de fuente y sumidero.
El problema a resolver, sería la integración material y energética de la planta del complejo Heriberto Duquesne ubicada en el municipio de Remedios, con las producciones de alcohol extrafino y del diluente rico en acetato de etilo. Para ello se procede a reunir todos los datos que serán utilizados en el análisis, los cuales se obtuvieron, a través de balances de masa y energía realizados. Se analiza primero una integración desde el punto de vista de masa. Las posibilidades de reciclo y mezclado pueden ser fácilmente analizadas con el uso del diagrama fuente sumidero.

Materiales y Métodos

Para el cumplimiento de la tarea se presenta como se encuentra el esquema actual de la planta figura 1

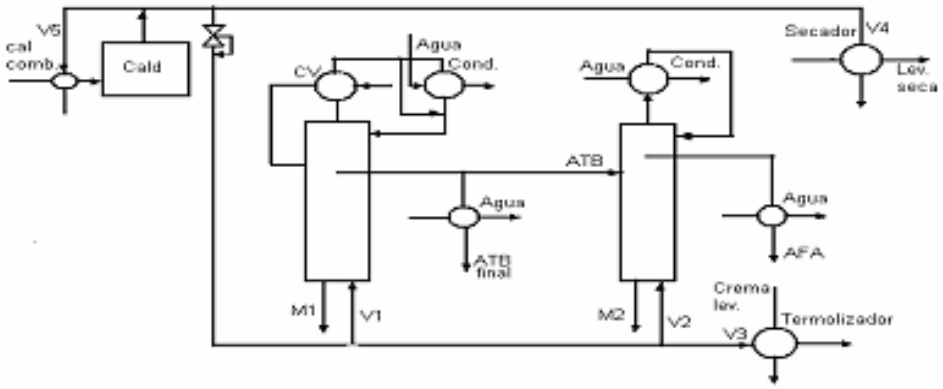
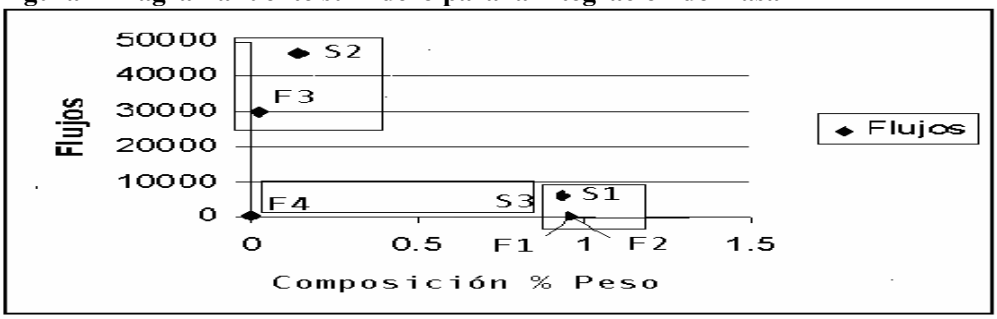


Figura 1 Esquema actual de producción y distribución de vapor

Representación del diagrama fuente-sumidero
El diagrama fuente sumidero para este caso, el % de etanol expresado en ^{o}Gl constituirá la especie de interés en el proceso de estudio**.** Para realizar la representación es necesario identificar las fuentes y los sumideros en el proceso. Las fuentes en el diagrama son representadas por puntos, si una fuente cae en la banda de operación de un sumidero significa que esta puede ser reciclada directamente al sumidero.
De la misma forma los flujos sumideros pueden ser identificados en el diagrama del proceso, es por esto que deben ser mostrados de una manera consistente con el diagrama de flujos del proceso.
La representación del diagrama fuente-sumidero tiene dos puntos de análisis fundamentales. El primer análisis debe identificar las oportunidades de segregación, mezclado y reciclo. En el segundo se identifican las necesidades de intersección de corrientes. La idea consiste en rutear los flujos terminales segregados que están dentro de una relación de flujo y composición aceptables al proceso unitario apropiado.
En la siguiente figura**,** se muestra la representación del diagrama fuente sumidero para el sistema analizado para el cual se obtuvo de los balances de cada planta, donde los flujos son dibujados como un punto simple.

Figura 2 Diagrama fuente sumidero para la integración de masa



Identificación de las oportunidades en el diagrama fuente sumidero

Oportunidades de reciclo directo

Estos son diseños que permiten el reciclo directo y reuso de una fuente, por ejemplo en la figura 2, F_3 (flujo de vinazas) y F_4 (etanol residual), puede reciclarse de forma directa al sumidero S3 (flujos de entrada a la columna hidroselectora) y S_2 (flujo de entrada a la columna rectificadora) respectivamente. Estas oportunidades de diseño involucran flujos de composición similar de la especie de interés pero no necesariamente de la misma relación de flujo.

Oportunidades de mezclado y reciclo

Estos son diseños que permiten el reciclo y el reuso de flujos fuentes como, F_1 y F_2 a un sumidero como S, después que los flujos fuentes han sido mezclados.

El mezclado se realiza para ajustar la composición del flujo de reciclo a un sumidero. La técnica gráfica es fácil de aplicar ya que consiste en la utilización de la regla de la palanca que es derivada de un balance de materiales.

Estrategias de diseño para recuperar alcohol y por tanto tener una producción más limpia a patir de la información del diagrama fuente sumidero.

- Se representan en diagramas ambas producciones y atendiendo al resultado del uso del diagrama fuente sumidero se comienzan a identificar las corrientes que pueden ser recicladas y las que pueden ser mezcladas.
- A continuación se determinan las operaciones que deben llevarse para que se efectúen dichos procesos
- Se realiza la unión de ambas plantas.

Análisis de las posibilidades que brinda la recirculación de las Vinazas figura 3.

Se aprovechan 30117 Kg/h de vinazas, se ahorran 216 846 ton/a de agua.

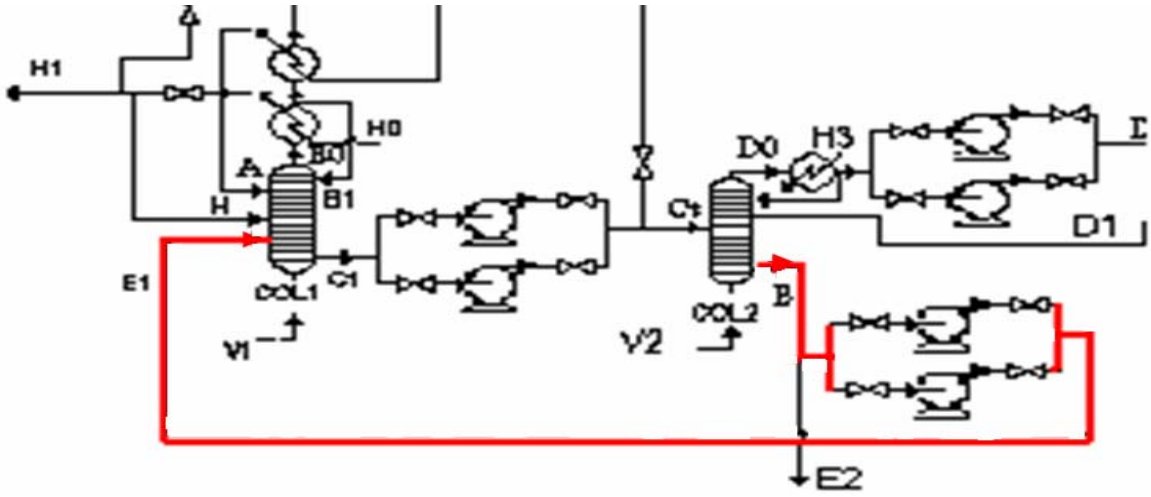


Figura 3 Recirculación de Vinazas

A continuación se muestra los resultados del mezclado y uso de las cabezas de rectificación del sistema de alcohol extrafino

Para lograr este se utilizan las cabezas de las Columnas hidroselectora y Rectificadora en la obtención de acetato de etilo, se convierte un residuo en un material de valor para el proceso

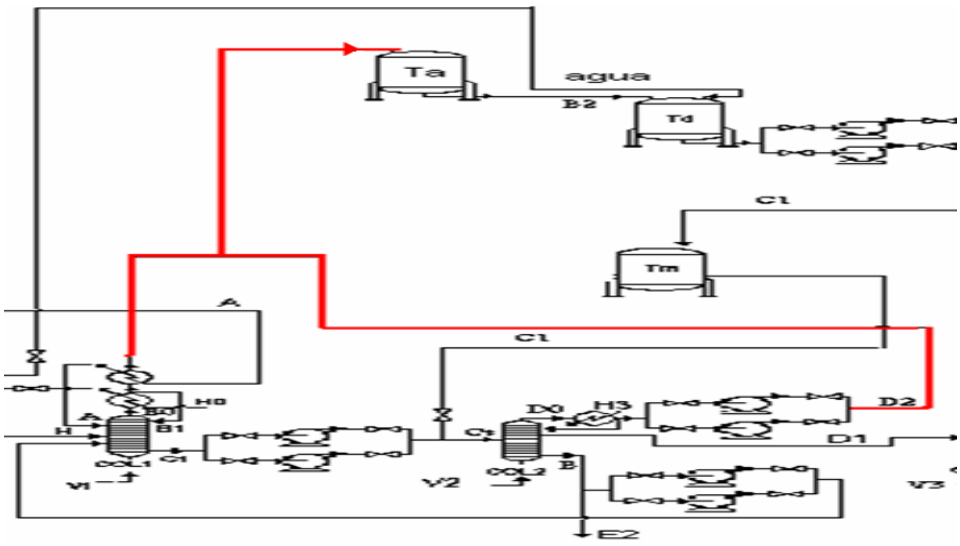
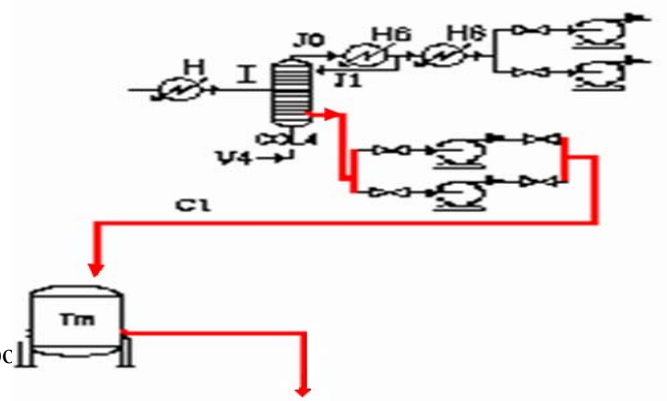


Figura 4 reutilización de las Cabezas

Para la recuperación del alcohol residual del sistema de obtención de la mezcla rica en acetato de etilo vease figura 5, los resultados fueron los siguientes, se reduce el vertido de residuos al medio, y se aprovecha un alcohol purificado en la columna de rectificación donde se ahorran 431Kg/h de materia prima.



Una vez analizada estas pc tas para su integración.

Redimensionamiento de las plantas atendiendo a las posibilidades del diagrama fuente y sumidero.

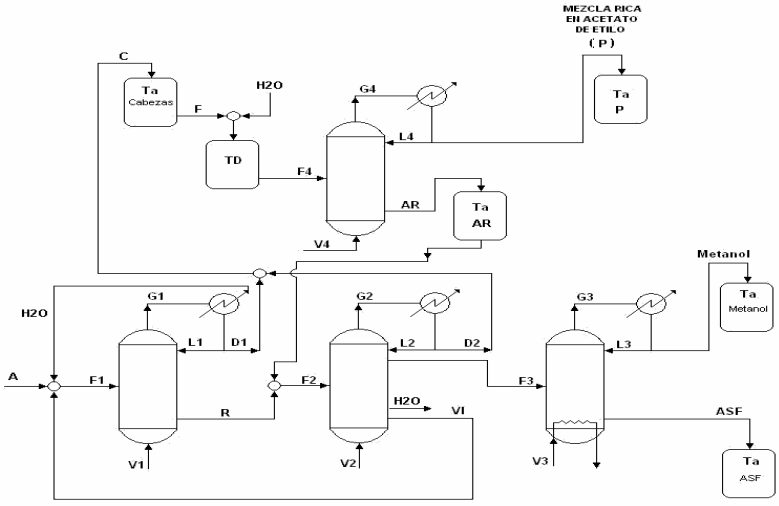
Para el redimensionamiento se tendrán en cuenta dos alternativas para integrar el proceso de producción de alcohol superfino con el de obtención de acetato de etilo. La diferencia fundamental entre estas variantes está en la forma de llevar a cabo la producción del acetato de etilo y su producción para el mercado.

En la figura 6 se muestra el diagrama de flujo del proceso que sirve para las dos alternativas.

Análisis de la alternativa I

Una primera variante se realiza para producir 300 HL de alcohol superfino por día a partir de alcohol A, y logrando a su vez la separación de acetato de etilo de estas mezclas hidroalcóholicas a razón de 34,96 Kg/h, para su uso como diluente de esmaltes, tomando como base las características de producción y relaciones de flujos similares al esquema de producción de ALFICSA figura 5, los balances aparecen en las tablas I-IV .

Figura 6 Diagrama de flujo del proceso integrado



Los resultados del balance de materiales y dimensionamiento de equipos para la producción de alcohol superfino se reflejan en la tabla 1, 2, 3.

Tabla 1 . Balance en la Columna hidroselectora

CORRIENTES	GRADO ALCOHÓLICO	X_{peso}	X_{mol}	KG/H	MM	KMOL/H
A	95	0,9362	0,8516	991,5	42	23,16
VI	4	0,0312	0,008	4953	18,2	272,14
D1	96,4	0,945	0,8932	24,6	43	0,57
R	17,5	0,1407	0,0605	7567,4	19,7	384,12
H2O	0	0	0	283,5	18	15,7
V1	0	0	0	1364	18	75,8

Tabla 2. Columna rectificadora

CORRIENTES	GRADO ALCOHÓLICO	X_{peso} (ETANOL)	X_{mol} (ETANOL)	KG/H	MM	KMOL/H
F2	17,5	0,1407	0,0605	7641,73	19,7	387,9
D2	96,4	0,954	0,8932	11,99	43	0,28
F3	96,3	0,953	0,8902	943,125	43	21,92
VI	4	0,0312	0,008	4953	18,2	272,14
H2O	0	0	0	4278,24	18	236,42
V2	0	0	0	2596,3	18	144,2

Tabla 3 . Columna desmetilizadora

CORRIENTES	X_{peso} (DE METANOL)	X_{mol} (DE METANOL)	KG/H	MM	KMOL/H
F3	0,047	0,1098	943,125	45	20,9
Metanol	0,968	0,977	1	35	0,028
ASF	0,046	0,1068	942,125	45	20,87

Tabla 4 Dimensionamiento de las columnas de alcohol superfino

PARÁMETROS	Col1	Col2	Col3
Número de platos	35	46	50
Diámetro (D en m)	1	0,8	0,5
Altura (H en m)	10.2	13,5	14,7
H / D	10.2	13,5	29,4

Para el caso del dimensionamiento de los equipos para la obtención del diluente se fija la producción de este en un valor de 34,96 Kg/h, y tomándose las mismas composiciones de las corrientes de la variante con dilución, los balances para este aparecen en las tablas 5 y 6.

Tabla 5. Balances de la columna para Acetato de Etilo

Resultados del balance	
Corrientes	**Flujo (kg/h)**
H2O	253,35
F	211,54
AR	429,93

Tabla 6 Dimensionamiento de la columna

Parámetro	**Valor**	**Parámetro**	*VALOR*
Velocidad de inundamiento (Win, m/s)	0,96	Número de platos teóricos	3
Velocidad (W, m/s)	0,77	HETP	0,66
Diámetro (D, m)	0,3	Altura (Z, m)	2
Tipo de relleno	Anillo rashing 15x15x2 mm	Caída de presión (ΔP, Pa)	584

Con esta alternativa solo se logra la producción de acetato de etilo para 4.15 h al día y esto en el estudio de mercado realizado anteriormente no es suficiente por lo que se prosigue al análisis de una nueva alternativa donde se supla esta dificultad.

Análisis de la alternativa 2.

Para superar las deficiencias técnicas y de mercado de la variante anterior en el proceso integrado, se toma entonces la variante de aumentar el flujo de cabezas extraído. Esto se logra aumentando el flujo de alcohol A a procesar para la obtención del alcohol superfino. Por tanto se procede al diseño de una nueva planta donde se logre este objetivo, los balances de materiales para esta alternativa se reflejan en las tablas 7, 8 y 9 .

Tabla 7 Balance en la Columna hidroselectora

Corrientes	**Grado alcohólico**	**Xpeso**	**Xmol**	**Kg/h**	**MM**	**Kmol/h**
A	95	0,9362	0,8516	6029,00	42	143,5
VI	4	0,0312	0,008	30117,60	18,2	1654,8
D1	96.4	0,945	0,8932	149,60	43	3.5
R	17.5	0,1407	0,0605	46013,98	19,7	2335,7
H_2O	0	0	0	1724,00	18	95,7
V1	0	0	0	8292,98	18	460,7

Tabla 8 Balances en la Columna rectificadora

Corrientes	Grado alcohólico	Xpeso	Xmol	Kg/h	MM	Kmol/h
F2	17,5	0,1407	0,0605	46443,91	19,7	2357,56
D2	96,4	0,954	0,8932	70,4	43	1,6
F3	96,3	0,953	0,8902	5537,6	43	128,8
VI	4	0,0312	0,008	30117,6	18.2	1654,8
H_2O	0	0	0	25119,9	18	1395,5
V2	0	0	0	15244,4	18	846,9

Tabla 9 Balances en la Columna desmetilizadora

Corrientes	Xpeso (de metanol)	Xmol (de metanol)	Kg/h	MM	Kmol/h
F3	0,047	0,1098	5537,6	43	128,8
Metanol	0,968	0,977	5,87	35	0,17
ASF	0,046	0,1068	5531,73	45	122,9

Para el dimensionamiento se siguió lo metodología de Sorel y Lewis, los resultados se expresan en la siguiente tabla.

Tabla 10 Dimensionamiento para la variante 2

Dimensiones	Hidroselectora	Rectificadora	Desmetilizadora
Número de platos	35	46	50
Diámetro (D en m)	1,8	2,5	0,5
Altura (H en m)	10,2	13,5	14,7

Análisis de los resultados de las alternativas

La alternativa I permite la integración de plantas que desde el punto de vista técnico conlleva a discontinuidad en el proceso para la demanda conque se realiza este, aunque puede ser rentable su ejecución véase anexo 1 , y la alternativa II aún cuando elimina las discontinuidades del proceso y económicamente puede ser rentable véase anexo 2 , conlleva a una cantidad de materia prima muy superior a la que dispone la destilería para las condiciones actuales y de mayor capacidad que las destilerías de alcohol superfino existentes en el país por lo que seria necesario comprar la materia prima o instalar un sistema completo de alcohol extrafino de mayor capacidad.

Integración energética de plantas

Para realizar la integración energética se realiza inicialmente un balance exergético en las plantas anteriormente integradas.

Los procesos de destilación son altamente consumidores de energía razón por la cual el cálculo de la eficiencia exérgetica es de vital importancia pues brinda no sólo cantidad de energía sino la calidad de ésta.

En el proceso de obtención de alcohol extrafino y de acetato de etilo se trabaja con mezclas binarias alcohólicas cuyo comportamiento en fase líquida es real, por lo que para determinar las magnitudes termodinámicas implícitas en el cálculo de la exergía física fue necesario utilizar una ecuación de estado tipo

cúbica que en la regla de mezclado clásica incluye un parámetro de interacción de estas mezclas que fue necesario optimizar para cada una de las características energéticas de las corrientes del proceso .
La condiciones del ambiente de referencia se fijaron como T = 298 K , P =0.101MPa. y los componentes presentes en la composición de aire atmosférico.

Cálculo de Exergía Física
La exergía física se calcula por la ecuación :
Para el caso de las dos primeras columnas, hidroselectora y Rectificadora, donde las corrientes están compuestas por etanol – agua, estas propiedades se calculan a través del software TERMO que incluye un método analítico haciendo uso de la ecuación de Patel Teja Valderrama para el cálculo de tales propiedades.
Para el cálculo de estas propiedades termodinámicas para mezclas etanol– agua, acetato de etilo-agua el software TERMO introduce el coeficiente de interacción binario (k_{ij}) calculado a partir de considerar la regla de mezclado de Van der Waals modificada en el termino atractivo (a_m)
La solución de la misma se programó en MATLAB , con el objetivo de optimizar el valor de K_{ij} a partir de datos P, T y los volúmenes molares de cada corriente que condicionan la validez de la ecuación. Se comprobó este cálculo con el criterio de convergencia de la diferencia de presión de equilibrio experimental y la calculada por la ecuación de estado de las distintas corrientes de entrada y salida de cada columna. Esto constituye un aporte del trabajo, pues de este sistema el parámetro solo se reportan en la bibliografía valores a partir de correlacionar datos de equilibrio y usando la ecuación de Peng Robinson, cuyo valor reportado es de -0.08681 **Kojima, K. and K. Tochigi, 1979**.
Los resultados óptimos de kij que representan el valor de la menor diferencia entre la presión experimental y la calculada utilizando la ecuación de Patel Tejas Valderrama aparece en la tabla 11

Tabla 11 Coeficientes de interacción binaria para mezclas etanol-agua

Corriente	**k_{ij}**
F_1	5,6
D_1	7,85
Fle	7,25
D_2	7,6

En la siguiente tabla se reflejan los datos así como los resultados obtenidos en el cálculo de la exergía física en cada una de las corrientes de la columna hidroselectora.

Tabla 12 Cálculo de la exergía física en la columna hidroselectora

Corrientes	**ΔH (Kj/Kg)**	**ΔS(Kj/Kg K)**	**Fm (Kg/h)**	**Eph (Kj/Kg)**	**Exf (Kw)**
F_1	172,59	0,5408	6054	19	115026
D_1	158,71	0,49924	149,6	9,93648	1486,497
R	156,08	0,4888	46013,98	10,4176	479355,2
Vi	247,58	0,75713	30117,6	21,95526	661239,7
H_2O	61,15	0,2	1724	1,55	2672,2
VI	406	1,27	8292,98	27,54	228388,7
Amilico	-16,4	-0,50207	29	133,2169	3863,289

Donde: $Eph = \Delta H - T_0 \Delta S$, $Exf = Eph \cdot Fm$, Fm: Flujo másico (Kg

Exergía Química

La exergía química se calcula por la ecuación:
$E_{ch} = \sum x_i \cdot E^0{}_{chi} + R \cdot T_0 \sum x_i \cdot \ln \cdot \gamma_i \cdot x_i$, este exergía hasta el momento no había sido considerada por ningún autor en el sistema de mezclas hidroalcohólicas, por lo que se realiza por vez primera.
La exergía química estándar para el metanol no aparece tabulada en la tabla del Kotas, por lo tanto fue necesario calcularla a partir del empleo de las energías libres de formación de GIbbs según aparece en la revisión bibliográfica del capítulo 1 y considerando como reacción de referencia la siguiente lo que constituye también un aporte de este trabajo:

$$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CH_3OH$$

$$Ech^o(metanol) = -\Delta G_{R(metanol)_{298}} + e^o(CH_4) + \frac{1}{2} e^o(O_2) \text{ (ecuación 4. 2)}$$

$\Delta G_{R(me\tan ol)_{298}} = \Delta G^o{}_f\,(CH_4) - \Delta G^o{}_f\,(CH_3OH)$ $\Delta G_{R(me\ tan\ ol)_{298}} = -50.80 + 167.6$
$\Delta G_{R(me\tan ol)_{298}} = 116.74 Kj/mol \qquad e^o(CH_4) = 836.51 Kj/mol$
$e^o(O_2) = 3.97 Kj/mol \qquad Ech^o(me\tan ol) = 721.755 Kj/mol$

Para la mezcla etanol metanol (solución ideal) las γ_i resultan igual a la unidad.
Para la mezcla etanol agua y acetato de etilo etanol(soluciones reales) las γ_i se calculan utilizando el programa Gamma haciendo uso del método de contribución grupal UNIFAC y los resultados se expresan en la tabla 14.

Tabla 14 Resultados para la exergía química en la columna Hidroselectora:

Comp.	**X_1 (mol)**	**X_2 (mol)**	**E^0_{ch} (1)**	**E^0_{ch} (2)**	**γ_1**	**γ_2**	**Echq Kw**
F_1	0,851	0,148	1364560	3120	1,01918	2,17653	46543,3
D_1	0,893	0,106	1364560	3120	1,01042	2,30833	1177,60
R	0,060	0,939	1364560	3120	4,28047	1,01413	53386
Vi	0,012	0,987	1364560	3120	6,33462	1.,0028	9072,30
Amilico			3525142				274,177

Donde:
$Echq = \frac{Ech}{MM} \cdot \frac{Fm}{3600}$ Fm: Flujo másico (Kg/h)

Cálculo de Pérdidas Exergéticas.
$I = \sum E(Entrada) - \sum E(Salida)$ (ecuación 4. 4)
$E = Exf + Exq$ (ecuación 4. 5)

Así se tiene:

Columnas	Hidroselectora	Rectificadora	Desmetilizadora	Acetato de etilo
Pérdidas	928,3808 Kw	2611,385 Kw	69,23654	1057,761 Kw

Cálculo de la Eficiencia Energética para cada columna.

Para hallar la eficiencia simple se utiliza la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{E(salida)}{E(entrada)}$$

Columna hidroselectora:

$$\eta = \frac{E_R + E_{D_1} + Amilico}{E_{F_1} + E_{Vi} + E_{V_1} + H_2O} = 0{,}98$$

Columna Rectificadora:

$$\eta = \frac{E_{F3} + E_{D2} + E_{Vi} + E_{H_2O+Col}}{E_{F2} + E_{V2}} = 0{,}95$$

Columna Desmetilizadora:

$$\eta = \frac{E_{me\,tan\,ol} + E_{ASF}}{E_{F3}} = 0{,}9908$$

Columna de Acetato de Etilo $\eta = 0{,}72$

Cálculo de las pérdidas totales y de la eficiencia exergética en todo el sistema antes de la integración de las plantas.

$$I = \left[E_{F1} + E_{V1} + E_{V2}\right] - \left(E_{H2OyCol} + E_{D1} + E_{D2} + E_{met} + E_{Asf} + E_{act}\right)$$

I= 336244

$$\eta = \sum E_{Salida} / \sum E_{entrada}$$

η= 0.59

Cálculo de las pérdidas totales y de la eficiencia exergética en todo el sistema despues de la integración de las plantas.

$$I = \left[E_{F1} + E_{V1} + E_{V2}\right] - \left(E_{H2OyCol} + E_{D1} + E_{D2} + E_{met} + E_{Asf} + E_{act}\right)$$

I= 236333,044

$$\eta = \sum E_{Salida} / \sum E_{entrada}$$

η= 70,5

Integración mediante metodología Pinch

Para lograr integración energética total se complementa el análisis exergético con el método termodinámico de integración Pinch.

Este se aplica a la planta existente en el complejo Heriberto Duquesne figura 1 para incluir en esta las plantas que se proponen en este trabajo de alcohol extrafino y mezcla rica en acetato de etilo.

El sistema actual de del complejo fue integrado por la autora, Espinosa y colaboradores y los resultados más importantes obtenidos se refieren a continuación. **Revista Centro Azúcar 2003**

Las principales deficiencias energéticas encontradas resultaron:

- Desaprovechamiento del calor del mosto.

- Calentamiento deficiente de la batición, este puede ser hasta 80^{o}C y se calienta hasta 66^{o}C, esto obliga a consumir más vapor.
- Serios problemas de contaminación ambiental, producida por el mosto caliente.
- Alto consumo de vapor de la columna por baja temperatura del alimento (6,7 t/ h).
- Un enfriador atravesaba los dos puntos de pellizco en violación flagrante del método Pinch.

Se analizaron tres variantes, tomando diferentes criterios para la división de la corriente M (mayor capacidad calorífica del sistema), de forma tal de no incumplir las reglas generales del apareamiento de las corrientes frías y calientes en el método aplicado. En los casos analizados el punto de pellizco dió valores entre 103 y 83^{0}C, por tanto hay libertad de trabajar en la red sin ninguna restricción (Qhmin=0).

Análisis de la variante seleccionada.

- Al dividir el flujo de mosto de mayor capacidad térmica de las corrientes calientes, se lograran equipos más compactos y de menos costo de inversión y operación.
- La temperatura del agua a caldera puede ser mayor de 75^{0}C (83^{0}C).
- Es posible alcanzar una temperatura de 80^{0}C en la batición alimentada a la columna de destilación, lo cual disminuye el consumo de vapor en la misma a -10%
- Se logra una temperatura menor en el mosto saliente de la planta (68,5^{o}C), reduciéndose su agresividad al medio ambiente.
- Se logra aprovechar 1845 - 1620 = 225 kW más de la corriente de mosto.

Una vez presentados los resultados de integración de la planta de alcohol en las condiciones actuales se procede a realizar la misma, teniendo en cuenta que se anexan las producciones de alcohol superfino y el diluente rico acetato de etilo.
Para iniciar éste, es preciso seleccionar una caldera de mayor producción pues con la existente no sería posible realizar la inversión la que se propone debe producir 45 ton/h.
El estudio de la integración del proceso se realizó a partir de limitar las corrientes calientes y frías en la Planta fusionada tabla 15

Tabla 15 Corrientes calientes y frías para la integración

Corrientes seleccionadas	Tipo	T1 (ºC)	T2 (ºC)	C Kw/ºC
1. Alimentación a la columna hidroselectora.	Fría	30	76,5	153,36
2. Cabezas de la columna hidroselectora.	Fría	79	81	3,79
3. Agua a la columna hidroselectora	Fría	48	79	36,04
4. Salida de amílico	Caliente	93	40	18,3
5. Cabezas columna rectificadora	Fría	80	81	1,76
6. Salida de impurezas de la columna rectificadora	Caliente	95	40	537,53
7. Salida de metanol	Caliente	65	30	0,09
8. Salida de alcohol extrafino	Caliente	75	30	139.9
9. Alimentación a columna de acetato de etilo	Caliente	81	76,5	16,02
10.Mezcla rica en acetato de etilo	Caliente	76	30	1,19
11. Residuo de la columna de acetato de etilo	Caliente	90	86	3,65
12. Batición del sistema original	Fría	37	66	40,56
13. Vapores alcoholicos del sistema original	Caliente	80	79,9	22850,30
14. Vap. del sistema orig.	Caliente	80	79,9	11430,20
15. Mosto	Caliente	103	90	45
16. Agua en sistema original	Fría	27	75	8,46
17. Alcohol A del sistema original	Caliente	80	40	1,52

El análisis se realizó a través de la tecnología Pinch con el uso del software TARGET II, dando como respuesta una temperatura umbral de 19,9 ºC y una temperatura media Pinch de 93ºC que permitió un Q min = 0 y un intercambio libre pues las temperaturas estaban por debajo de este valor.
A partir de estos resultados, se analizó el proceso para dos valores $\triangle T_{min}$ uno por debajo de la temperatura umbral, de 10ºC y otro cerca de este valor en 20ºC garantizando un mejor aprovechamiento del calor y se logra un menor costo de los consumos de las utilidades que están presentes, lo cual fijará una red de equipos intercambio de calor que determinará el menor costo de inversión.
Con las curvas simples obtenidas para ambos ΔT se analizaron los intervalos necesarios para determinar el área total mínima de intercambio de calor mediante la Ecuación del área mínima, teniendo en cuenta, las necesidades de áreas en cada intervalo, cuyos resultados se presenta a continuación.

$$A\min = \frac{1}{MLDT} * \sum \frac{qi}{hi}$$

Tabla 16 Determinación de áreas mínimas para diferentes ΔTmín

ΔTmin°C	**Área mínima / tramos**					**At m²**
10	175.91	2519,54	89,65	229,24	449,45	3463.
20	348	794,94	54,95	40,84	495,27	1734

Luego entonces se determinó el número de equipos mínimos para esta red en el proceso de integración el que queda definido por la ecuación que a continuación se presenta, que relaciona el número de corriente calientes (NCH), número de corrientes frías (NCC) y número de utilidades (Nutild) por encima de la temperatura media Pinch.

$N^o\ Equipos_{min} = NCH + NCC + Nutild - 1$

$N^o\ Equipos_{min} = 17$

A partir de aquí se realizan tres variantes de diagrama de rejilla usando diferentes criterios:
Combinación de la integración de la planta original con corrientes calientes y frías identificadas en el nuevo estudio.
Integración con aprovechamiento de la mayor cantidad de corrientes.
Integración con aprovechamiento de la corriente de mayor capacidad térmica
para determinar un número mínimo de equipos igual al mínimo teórico y la variante seleccionada
Se determinó el área total real de intercambio de calor para el diseño propuesto, donde se obtuvo las mejores resultados en la variante con aprovechamiento de la corriente de mayor capacidad térmica con un 29% de área en exceso por encima del área mínima, como se muestra en los anexos.

Análisis económico de la red
Ci = Costo de adquisición + Costo de instalación.
Cin = Cin = $3569{,}7(A)^{0.6}$ $/año.
donde : A = Área de transferencia de calor , m^2.
Cin = $3570.(A)^{0.6}$ $/año.
Costo de inversión: $3570*(4498)^{0.6}$ $=552262,60
Costo de las utilidades:
Cu = Cuh + Cuc = 0 + 116830 = 16830 $/año
Costo total = 555262,60 $ / año + 116830 = 672092,60 $ / año
Ahorros logrados :
- Por consumo de vapor a la columna :

Consumo actual(no incluye las nuevas plantas = 6,7 t/h (Temperatura de entrada de la batición = 66^0C)
Consumo de la red propuesta = 45 t/h

Con la red propuesta se eleva esta temperatura (Temperatura de entrada de la batición = 80^0C)

- Por consumo de combustible en caldera, por aumento de temperatura del agua de alimentación :

406 kW * (1 /2431) *3,6 *(1 / 14,2) = 0,042 kg/h

Equivalente a 40858 $ / año **Ahorro total : 378358 $ / año**

- Retorno en % : (378358 /552262,60) * 100 = 68,51 % Por ahorro de utilidad fría 337500 $ / año

Tiempo de recuperación: 672092.60 $ / 552262.60 $ / año = 1,21 años

CONCLUSIONES

1. El diagrama fuente sumidero para la integración de masas resultó una herramienta factible para la integración de plantas en la destilería analizada, lográndose una tecnología más limpia y un mayor aprovechamiento de las corrientes del proceso.
2. Ambas alternativas son económicamente factibles con los siguientes indicadores:

Variante 1 VAN = 2 564 448,32 USD TIR = 38 % PRD = 2,7 Años

Variante 2 VAN = 6 556 841,49 USD TIR = 36 % PRD = 3,0 Años

3. Se obtuvo una red de intercambio con un número de equipos igual al teórico.
4. Se logró aumentar la temperatura de la batición a 80 0C y disminuir la del mosto a 66 0 C.

BIBLIOGRAFÍA

1. Christodoulou P A. The pinch Technology and the energy reduction in the sugar process. Chemical Engineering, may 2000
2. Cripps, H. “Process integration in the pulp and paper industry”. Tappi journal. Vol. 81, No 10. February, 2000.
3. Ahern, J. E. The Exergy Method of Energy Systems Analysis, John Wiley, NY. 1980
4. Berg LLoyd. Patente US5993610 ,EUA.1999
5. Birizuela Enrique .Aspectos fundamentales del diseño de plantas industriales. Editorial Científica-técnica 1991

SIMULACIÓN DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN ALCOHÓLICA CON EL SOFTWARE DESTILA 3.0.

ALCOHOLIC DISTILATION PROCESS SIMULATION USING SOFTWARE TOOL DESTILA 3.0.

Autores: Hurtado, R.*, Ribas, M., Sabadí, R, Garrido, N., Doménech, F.

Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA).
P. O. Box 4026, Habana 10400, Cuba. Fax: 53-7-988243. e-mail: **rafael.hurtado@icidca.edu.cu**

RESUMEN

La producción de alcohol es conocida desde hace muchos años y ha sido uno de los procesos industriales más estudiados. El etanol producido mediante la fermentación puede tener diferentes usos como por ejemplo: para bebidas y licores, en perfumería, como solvente y combustible, entre otros. En las destilerías cubanas es de vital importancia la obtención de este producto con la mayor eficiencia posible para lograr un ahorro de combustible, debido al alto precio de éste en el mercado internacional y su efecto en el costo de producción.
Teniendo en cuenta lo anterior, en este trabajo se realiza la modelación matemática de esquemas de producción de alcohol hidratado con el objetivo de simular el funcionamiento de una destilería y analizar distintas variantes de operación del proceso que sirvan de ayuda a la toma de decisiones por parte de los especialistas y contribuyan a seleccionar la mejores condiciones de operación desde el punto de vista económico. Para facilitar el trabajo se desarrolló la herramienta de software **DESTILA 3.0** que permite simular el proceso de destilación alcohólica. Por último se toma como caso de estudio una destilería que produce 500 Hl/d, evaluándose la influencia que tiene el aumento del grado alcohólico y la temperatura de alimentación a la columna en el consumo de vapor, el alcohol total producido, la producción de vinaza y el consumo de agua.

Palabras clave: Destilación alcohólica, Modelación matemática, optimización, alcohol.

ABSTRACT

The alcohol production is known since many years and it has been one of the most studied industrial processes. The produced ethanol by alcoholic fermentation can have different uses like for example: drinks and liquors, in perfumery, like solvent and combustible, among others. In Cuban distilleries it is very important to produce alcohol with the best efficiency for achieving fuel savings and decreasing the cost of production.
Taking into account the above-mentioned, in this paper it is presented the mathematical modelling of alcohol distillation process for simulating it and analyze different alternatives of operation. This is a contribution to decisions support when it is necessary to select the best economic operation conditions. To facilitate this work a software tool called **DESTILA 3.0** was developed**.**

A case study of a distillery that produces 500 Hl/d is used for studying the influence of increasing alcoholic grade and temperature of the column feeding on vapour consumption, alcohol production, vinasses production and water consumption.

Keywords: Alcoholic distillation, Mathematical modelling, Optimization, Alcohol.

INTRODUCCION

El proceso de destilación tiene como objetivo extraer de un líquido sus componentes más volátiles, dejándolo completamente agotado aplicando los fenómenos de vaporización y condensación. En el caso de la destilación alcohólica, tiene por objeto separar el alcohol contenido en vinos fermentados.
Este proceso de destilación se puede efectuar en dos partes, cada una de las cuales constituye una operación distinta: destilación y rectificación, o en una sola operación denominada destilación-rectificación directa.
Del vino fermentado se extrae casi la totalidad del alcohol que contiene, juntamente con los productos más volátiles y algo de agua, esta parte extraída recibe el nombre de flemas, llamándose vinazas la parte del líquido agotada de alcohol, que contiene agua y las materias sólidas (sales) contenidas en el vino.
Esta flema alcohólica así separada en una primera destilación precisa otra segunda destilación en columnas adecuadas para obtener de ella, por una parte alcohol a una concentración y con un grado de pureza lo más elevado posible y por la otra el agua y las impurezas que lo acompañaban, además de otros productos, este segundo tratamiento constituye la operación conocida por rectificación.
Existen diversos esquemas de destilación que pueden incluir 2, 3 o 4 columnas de destilación. Según el esquema de destilación se pueden obtener diferentes tipos de alcohol que difieren en su grado alcohólico y calidad.
En Cuba se produce alcohol técnico A (95.5^0GL), alcohol técnico B (93.0^0GL), alcohol fino A (95.5^0GL), alcohol extrafino (96.3^0GL), alcohol absoluto (99.5^0GL), los cuales difieren además en el contenido de impurezas. El alcohol técnico A se utiliza fundamentalmente en salud pública, el técnico B como combustible doméstico, el fino A y el alcohol extrafino en bebidas, perfumería, cosméticos, farmacéutico, Herryman, M. y col., 2002.
El software **DESTILA 3.0** analiza dos variantes tecnológicas de un proceso tradicionalmente utilizado para obtener alcohol hidratado y alcohol absoluto. Las ecuaciones se forman a partir de los balances de masa y energía así como algunas restricciones de diseño y relaciones de equilibrio termodinámico. Para resolver el sistema de ecuaciones se emplea un método numérico del tipo Newton el cuál presenta una gran estabilidad y robustez en los resultados.
En el trabajo se utilizó el software **DESTILA 3.0** para simular una destilería que produce 500 Hl/d y se estudió la influencia que tiene el aumento del grado alcohólico y la temperatura de alimentación a la columna en el consumo de vapor, el alcohol total producido, la producción de vinaza y el consumo de agua.

DESARROLLO

En la figura # 1 se representa un esquema típico de alcohol hidratado con una columna Destiladora y una Rectificadora. En este esquema El vino proveniente de los fermentadores entra a $35\,°C$ al condensador **E** llamado Calientavinos y sale a una temperatura de $60\ °C$**,** posteriormente pasa al intercambiador **K** y alcanza su máxima temperatura antes de entrar en la sección intermedia de la primera columna, llamada columna depuradora **A1**, la función de esta sección es la de agotar el vino de los productos más volátiles (punto de ebullición menor que el etanol), principalmente ésteres y aldehídos. La mayor parte de estos productos conjuntamente con cierta cantidad de alcohol y agua pasan a la sección de concentración

(Concentradoras de cabezas **D**), donde finalmente son eliminados como alcohol de segunda por el condensador **R1**.

Los dos condensadores de esta columna son usualmente verticales, siendo la tendencia de sustituir el primero **R** por un condensador horizontal de menor área, debido a una mayor eficiencia en el intercambio térmico. El condensador **R** es un condensador parcial y el **R1** es un condensador total.

El producto de fondo de la sección D, flema en estado líquido, constituido esencialmente por agua, alcohol etílico, alcoholes superiores (N-propanol, N-butanol, isobutanol y amílicos) y pequeñas cantidades de ésteres y aldehídos que no son eliminados por evaporación son enviados a la columna rectificadora **B/B1** entrando a la altura del último plato de la sección de agotamiento de esta columna (**Sección B1**). Por otra parte el vino depurado llega a la columna A, esencialmente de la columna de agotamiento (A1), El producto de fondo de esta columna A1 se le llama vinaza y deberá tener una concentración máxima de alcohol de $\mathbf{0.03}\,°GL$**.**

En cuanto los vapores generados por esta columna constituye la alimentación principal de la rectificadora. De acuerdo al diagrama de flujo la rectificadora recibe la flema proveniente de la columna D en el espacio vacío entre las dos secciones de la columna, agotando el etanol en la región inferior y permitiendo la concentración a los valores especificados en la sección superior. Donde se retira el producto final.

Los tres condensadores de la columna **(E, E1 y E2)** tienen las mismas especificaciones que los de la primera columna. **E, E1** son condensadores parciales y el último es un condensador total.

En el diagrama de flujo también se observa la eliminación de los alcoholes superiores de la rectificadora por medio de dos retiradas laterales denominadas oleo bajo del cuál será extraído el fusel y el oleo alto constituido fundamentalmente por alcoholes superiores y agua.

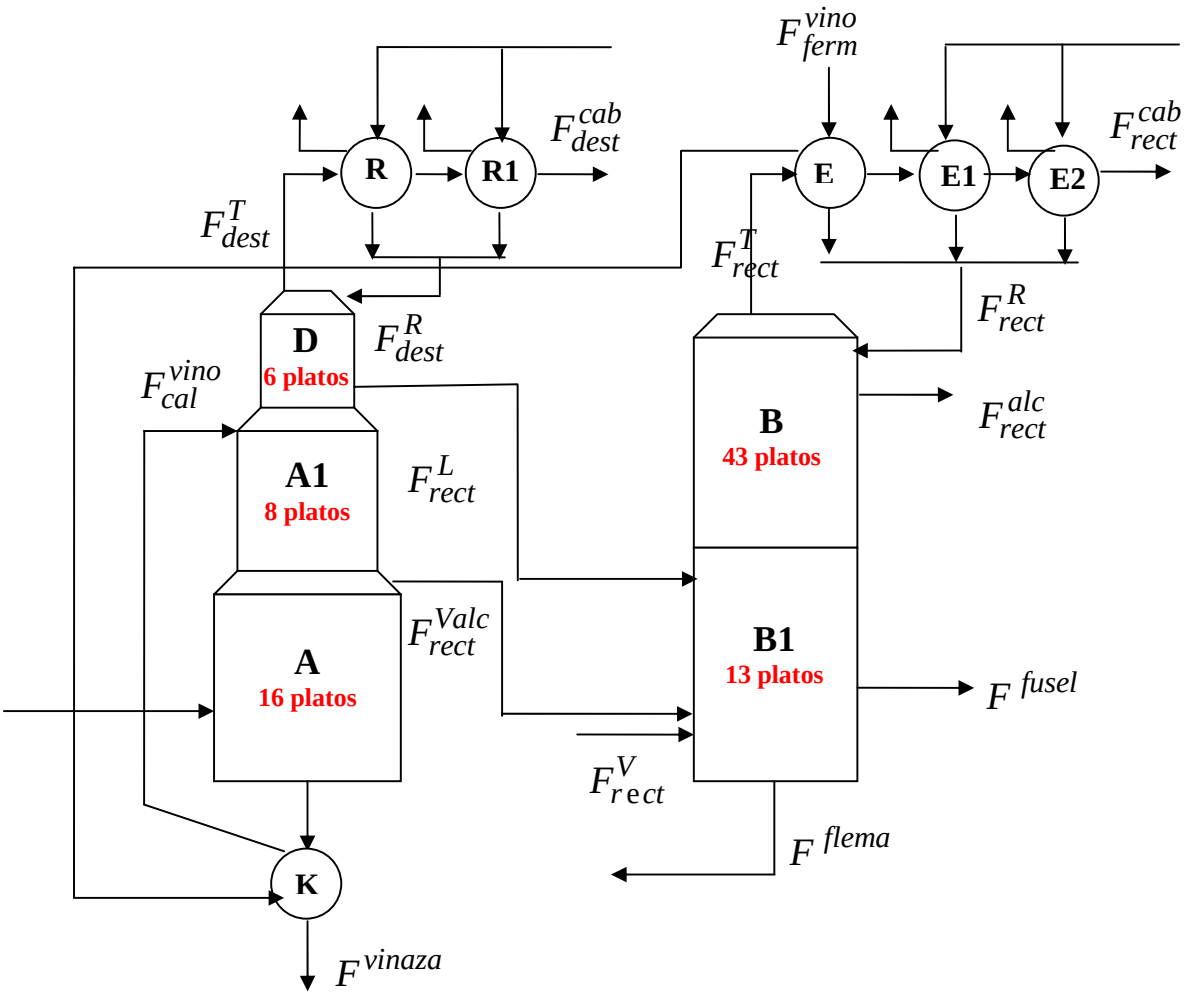


Figura # 1: Esquema de destilación de alcohol hidratado.

Modelo Matemático

El modelo matemático que caracteriza el comportamiento del esquema descrito anteriormente está basado fundamentalmente en el planteamiento del balance total, el balance alcohólico y el balance de energía en cada columna del esquema. En este caso se consideró el sistema objeto de estudio como un sistema binario (con dos componentes: etanol y agua).

Para el cálculo de las ecuaciones de equilibrio etanol-agua se tuvo en cuenta que esta es una mezcla no ideal y la desviación de la idealidad fue corregida utilizando los coeficientes de actividad que pueden ser estimados a partir de distintos modelos como el de Van Laar, Margules , Wilson etc. Todos estos modelos aparecen reportados en Perry (1980). Adicionalmente se obtuvo un ajuste regresional a partir de los datos de equilibrio reportados en International Critical Tables.

Las entalpías de los componentes puros fueron obtenidas a partir de las siguientes expresiones donde previamente se tenían expresiones que correlacionaran el calor específico del componente en función de la temperatura de fermentación.

$$H_{alc}(T) = H_{alc}(T_0) + \int_{T_0}^{T} Cp_{alc}(T)dT$$

$$H_{agua}(T) = H_{agua}(T_0) + \int_{T_0}^{T} Cp_{agua}(T)dT$$

donde:

T: Temperatura de fermentación $(°C)$

$Cp_{alc}(T)$: Calor específico del alcohol $(Kcal/Kg°C)$

$Cp_{agua}(T)$: Calor específico del agua $(Kcal/Kg°C)$

H_{alc}: Entalpía del alcohol como componente puro $(Kcal/kg)$.

H_{agua}: Entalpía del agua como componente puro $(Kcal/kg)$.

Conociendo las entalpías de los componentes puros se pudo estimar la entalpía de la mezcla líquida saturada por:

$$H_{ls}(x,T) = x * H_{alc}(T) + (1-x) * H_{agua}(T) + Q_s$$

donde:

x: Fracción másica de etanol en la fase líquida.

$H_{ls}(x,T)$: Entalpía del líquido saturado $(Kcal/kg)$

$Q_s \approx 0$: Calor integral de solución. En este caso se consideró aproximadamente cero teniendo en cuenta los valores de Q_s reportados en la literatura Perry J. H., Chilton C. H. and Kirkpatrick S. D. (1980).

Similarmente se pudo obtener expresiones para el cálculo de la entalpía del vapor saturado

$$H_{vs}(y,T) = y * H^{v}_{alc}(T) + (1-y) * H^{v}_{agua}(T) + Q^{v}_{s}$$

donde:

y: Fracción másica de etanol en la fase gaseosa.

$H_{vs}(y,T)$: Entalpía del vapor saturado $(Kcal/kg)$.

$H^{v}_{alc}(T)$: Entalpía del componente puro alcohol como vapor saturado. $Kcal/kg$

$H^{v}_{agua}(T)$: Entalpía del componente puro agua como vapor saturado. $Kcal/kg$

$Q^{v}_{s} \approx 0$: Calores de solución de vapores y gases. En este caso se tiene que estos calores de solución para presiones bajas son pequeños y por lo tanto se pueden despreciar. Perry J. H., Chilton C. H. and Kirkpatrick S. D. (1980).

El modelo matemático tiene en cuenta algunas relaciones prácticas que son observadas en los sistemas industriales como son:

Relación de reflujo en la columna destiladora:

$$F^{R}_{dest} - RR_{dest} * F^{L}_{rect} = 0$$

Relación de reflujo en la columna rectificadora:

$$F^{R}_{rect} - RR_{rect} * F^{alc}_{rect} = 0$$

Relación de cabezas en la columna destiladora:

$$F^{cab}_{dest} - R^{cab}_{dest} * F^{alc}_{rect} = 0$$

Relación de cabezas en la columna rectificadora:

$$F^{cab}_{rect} - R^{cab}_{rect} * F^{alc}_{rect} = 0$$

Relación práctica de FUSEL

$$F^{fusel} - 0.005 * F^{alc}_{rect} = 0$$

Herramienta de Software

El software **DESTILA 3.0** fue desarrollado en lenguaje de programación Builder C++ 6.0 sobre Windows. Cuenta con una interfase amigable para el usuario y una gran variedad de posibilidades gráficas para poder visualizar los resultados. En la figura 1 se muestra el menú principal del sistema donde se puede configurar todos los datos correspondientes a las corrientes del proceso así como las características de los condensadores. La herramienta tiene implementada una opción que permite realizar análisis de sensibilidad de todas las respuestas del modelo cuando se decide variar algunos de los datos de entrada. Con esta opción se puede estudiar por ejemplo como se comporta el índice de consumo de vapor cuando varía la concentración alcohólica de la alimentación en un rango determinado.

En la figura # 2 se muestra la pantalla principal del sistema que contiene las características antes señaladas.

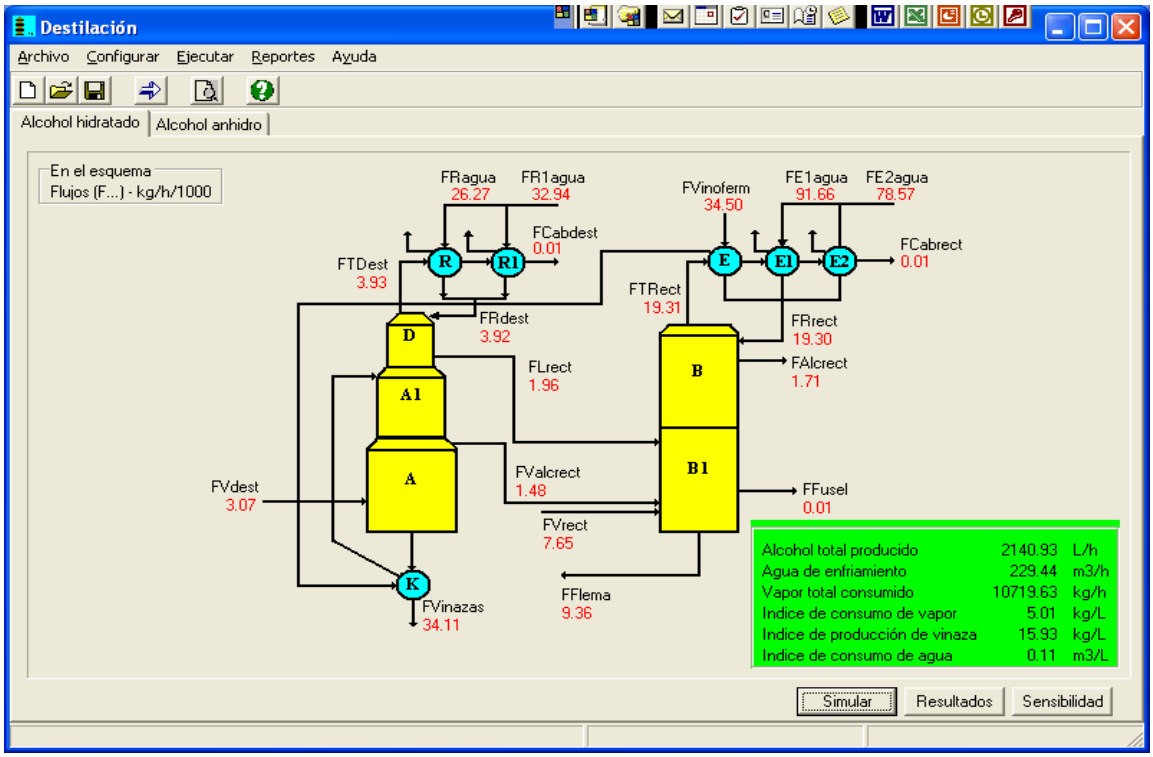


Figura 2: Menú principal del sistema **DESTILA 3.0**.

DESTILA 3.0 tiene implementado un método numérico de solución de sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales del tipo Newton el cual converge en todos los casos. Sus resultados fueron comparados con un método similar implementado en la herramienta MATLAB 6.5 obteniéndose total coincidencias en las soluciones encontradas.

Simulación de una destilería de 500 Hl/d

Para realizar las simulaciones se tomó como referencia una destilería de 500 Hl/d con un consumo de miel final de 400 Kg/Hl, la que posee 48 % de azucares fermentables. En esta destilería no se le realiza tratamiento a la miel y no cuenta con un sistema de enfriamiento en el sistema de fermentación.
En las figuras # 3 y 4 aparecen reflejados los datos relacionados con las distintas corrientes del proceso así como los que tienen que ver con el cálculo de los condensadores.
Posteriormente se decidió estudiar el efecto que tiene variar la temperatura de alimentación del vino a la columna de destilación entre $65°C - 75°C$ y el grado alcohólico de la alimentación entre $6 - 8\%$ sobre algunos indicadores de eficiencia como el índice de consumo de vapor, total de alcohol producido, índice de producción de vinazas e índice de consumo de agua.

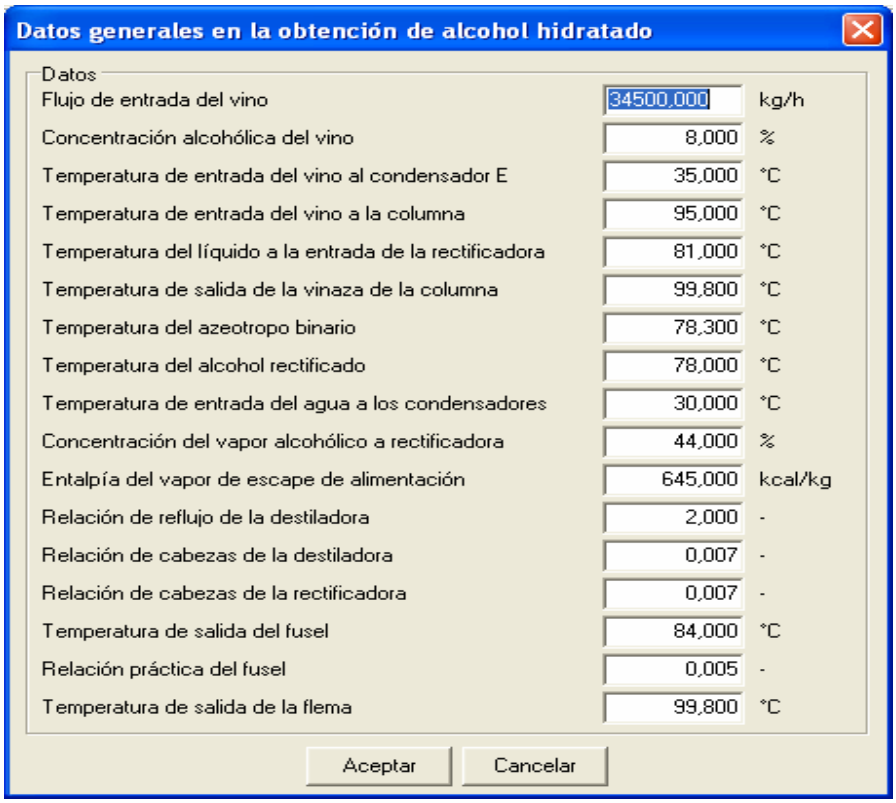


Figura 3: Datos de las corrientes.

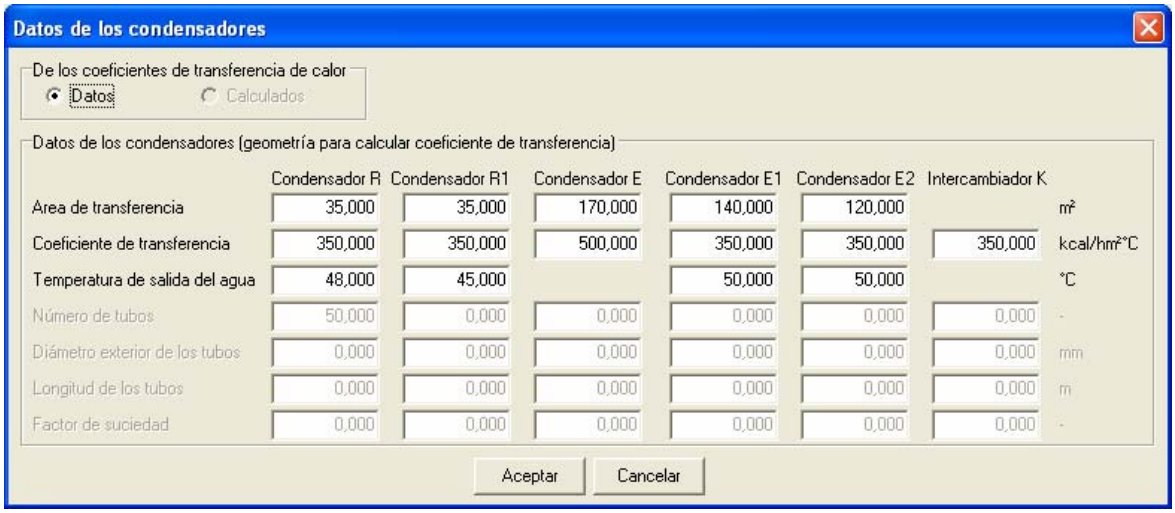


Figura 4: Datos de condensadores

Análisis de los resultados

En la tabla # 1 se muestran los resultados de las simulaciones realizadas con diferentes condiciones de alimentación. Como se observa el índice de consumo de vapor disminuye con el aumento del grado alcohólico. Esto se explica porque mientras mayor es la concentración alcohólica en el vino de

alimentación menor es la necesidad de vapor que se debe suministrar a la columna destiladora para lograr la separación del alcohol de la mezcla, se debe señalar que por cada grado alcohólico que se aumente en el vino alimentado se incrementa la producción de alcohol en aproximadamente 455 L/h. Esto implica que en 24 horas de trabajo se ha obtenido una producción adicional de 10920 L. En 300 días de trabajo equivale ha obtener un excedente de 32760 HL.

Suponiendo que la planta produce 500 HL diarios, la producción adicional obtenida en 300 días por concepto de aumentar en una unidad el grado alcohólico es igual a la que se obtendría si la planta trabajara aproximadamente 65 días adicionales.

Por otra parte también se aprecia una disminución del índice de producción de vinazas lo que tiene su efecto beneficioso para el medio ambiente.

Al aumentar la temperatura del vino manteniendo constante la concentración alcohólica se aprecia una disminución del consumo de vapor entre 0.27-0.42 Kg/L por cada 5 $°C$ de aumento de temperatura. A mayor temperatura menor es la cantidad de vapor que hay que suministrar.

Se puede ver que un aumento de 5 $°C$ de temperatura del vino de alimentación implica una menor disminución del consumo de vapor en comparación a un incremento de una unidad del grado alcohólico donde se obtienen ahorros superiores a 1.00 Kg/L.

El ahorro de consumo de vapor es proporcional al del combustible y por lo tanto tiene su efecto sobre este importante indicador que en las destilerías cubanas puede estar alrededor de 13 gal/Hl.

Con el objetivo de brindar alguna información económica vamos a suponer que la destilería comercializa alcohol técnico B a un precio de 35.50 $\$/Hl$ con un costo de producción promedio de 27.57 $\$/Hl$ que puede tener una pequeña variación en dependencia del grado alcohólico del vino de alimentación.

La producción adicional de alcohol obtenida de 32760 HL en 300 días al aumentar en un grado alcohólico el vino de alimentación trae consigo una ganancia de 259786.8 $ al año.

Tabla # 1: Resultados de la simulación

Temp. $65°C-75°C$	**Grado Alc.** $6-8\%$	**Indice Cons. Vapor** (Kg/L)	**Indice Cons. Agua** (m^3/L)	**Indice Prod. Vinazas** (Kg/L)	**Alcohol Producido** (L/h)
65	6	8.13	0.14	22.64	1628.28
65	7	6.34	0.11	17.58	2083.52
65	8	5.19	0.09	14.34	2538.75
70	6	7.68	0.14	22.06	1642.63
70	7	6.00	0.11	17.16	2097.83
70	8	4.92	0.09	14.01	2553.02
75	6	7.23	0.14	21.49	1657.01
75	7	5.67	0.11	16.75	2112.17
75	8	4.65	0.09	13.69	2567.32

CONCLUSIONES

1. Se desarrolló un modelo matemático basado en los balances totales de masas, balance alcohólico y de energía con el objetivo de simular cualquier esquema de destilación de alcohólica.
2. Se presentó la herramienta de software **DESTILA 3.0** enfocada a la simulación del proceso de destilación alcohólica para obtener alcohol hidratado y absoluto.
3. Se demostró la utilidad de la herramienta **DESTILA 3.0** para simular una destilería de 500 Hl/d.

4. De los resultados de la simulación se puede concluir que un aumento del grado alcohólico y la temperatura de alimentación a la columna disminuye el consumo de vapor y aumenta la producción de etanol.
5. El incremento del grado alcohólico reporta un beneficio al medio ambiente al disminuir la producción de vinazas.
6. Un incremento de un grado alcohólico en el flujo de alimentación aumenta las ganancias en 259786.8 $ al año.

BIBLIOGRAFIA

1. Blanco, G. La producción de alcohol a partir de la industria azucarera y sus posibilidades. Editorial Científico-Técnica, Ciudad de La Habana, 1982.
2. Garrido, N. (2004) "SIDEL: Sistema de Diseño y Simulación de Destilerías". Memorias Diversificación 2004. Comisión Alcohol y Bebidas ISBN 959-7165-17-1.
3. Henley E. J. and Rosen E. M. "Material and Energy Balance computations". U.S.A. 1999
4. Herryman, M.; Blanco, G.; Cordobés, M. Etanol Carburante. Consideraciones ambientales, problemática internacional y posibilidades económicas en Cuba. Editorial ICIDCA, Ciudad de La Habana, 2002
5. Holmes Michael J and Van Winkle Mattew. "Prediction of Ternary Vapor Liquid Equilibria from Binary Data". Industrial and Engineering Chemestry, Vol 62, 1970.
6. Hudson Ralph G. "The Engineerrs Manual". Ciencia y Técnica, 1970.
7. Jones C. A., Shoenborn E. M. and Colburn a. P. "Equilibrium still for miscible liquids. Data on Ethylene Dicloride – Toluene and Etanol Water". Industrial and Engineering chemistry Vol 35 1943.
8. King Judson C "Procesos de separación". Editorial Reverté, S. A. 1980.
9. Lewis W. K. and Carey J. S. "Studies in distillation. Vapor-Liquid Equilibria of Etanol Water mixtures". Industrial and Engineering Chemistry, Vol 24, 1932.
10. Maczynski Andrezej and Maczynska Zofía. "Termodynamical Data for Technology series A. Verified Vapor Liquid Equilibrium Data". Vol 5, Binary One-Liquid systems of Water and Organic Compounds; Warszawa, 1981.
11. Mc Cabe B. and Thiele E. W. "Graphical Design of Fractionating Columns". Industrial and Engineering Chemistry, Vol 17 1925.
12. The Merck index. Eleventh edition. Merck & CO., Inc., 1989
13. Palacio, LL.H. Fabricación de alcohol.
14. Pavón, J.A y Estévez, R. CubaAzúcar, VOL. XXIX, No.3, 2000.
15. Pérez O. and Gozá O. (2004), "Simulación Modular Secuencial de Destilerías de Alcohol con fines Energéticos". Memorias Diversificación 2004. Comisión de Alcohol y Bebidas.
16. Perry J. H., Chilton C. H. and Kirkpatrick S. D. "Chemical Engineers, Handbook". Tomo I and II. Edición Revolucionaria, La Habana, 1967.
17. Perry J. H. "Manual del Ingeniero Químico". Tomo I. México, 1958.
18. Robinson C. S. and Guilliland E. R. "Elements of Fractional Distilation". Edición Cuarta, 1950.
19. Rodríguez Balsero José. "Evaluación de las entalpías específicas del sistema de alcohol-agua para balances de energía por un método computacional". Trabajo de Diploma, 1985.
20. Rodríguez Francisco. "Eficiencia Energética en la producción de alcohol". ICIDCA, Informe Anual, 1981
21. Rueda Ferreiro A. "Modelado y Simulación Dinámica en ECOSIMPRO de una columna de destilación de etanol de la industria azucarera". 1ra Reunión de Usuarios de ECOSIMPRO, UNED, Madrid, 3-4 Mayo 2001.
22. Sabadí R., De armas, C., Hurtado R. y Nieto, F. (1990) "Manual de usuario del sistema SIMFAD

23. Smaranda Cristea, “Control Predictivo no lineal aplicado a columnas de destilación”. 2da Reunión de Usuarios de ECOSIMPRO, UNED, Madrid 24-25 Febrero 2003.
24. Smith “ Design of Equilibrium Stage Proceses”. Edición Revolucionaria, 1986
25. Torres Alfredo, Rodríguez F. “Simulación de un sistema de destilación de dos columna con la aplicación de un programa para solución de sistemas de ecuaciones”. Revista ICIDCA, Vol XXIV – No. 1 -1990.
26. International Critical Tables Vol 5., Mc Graw Hill Company U.S.A. 1933.

Notación

F_{ferm}^{vino} : Flujo de vino fermentado kg/h

T_{ferm}^{vino}: Temperatura del vino fermentado $°C$

F_{cal}^{vino} : Flujo de alimentación de vino kg/h

F_{dest}^{V} : Flujo de vapor a destiladora kg/h

F^{vinaza} : Flujo de vinazas kg/h

F_{dest}^{cab} : Flujo de cabezas de la columna destiladora kg/h

F_{R}^{cond} : Flujo de condensado del condensador R kg/h

F_{R1}^{V} : Flujo de vapor que entra al condensador R1 kg/h

F_{rect}^{L} : Flujo de líquido a rectificadora kg/h

F_{rect}^{valc} : Flujo de vapor alcohólico a rectificadora kg/h

h^{V} : Entalpía del vapor directo $kcal/kg$

F^{flema} : Flujo de FLEMASA de la rectificadora kg/h

F^{fusel} : Flujo de FUSEL de la rectificadora kg/h

F_{rect}^{V} : Flujo de vapor a rectificadora kg/h

RR_{dest} : Relación de reflujo de la destiladora -

RR_{rect} : Relación de reflujo de la rectificadora -

R_{dest}^{cab} : Relación de cabezas de la destiladora -

R_{rect}^{cab} : Relación de cabezas de la rectificadora -

OPTIMIZATION MODEL FOR THE SYNTHESIS, DESIGN AND OPERATION OF A BATCH ETHANOL PLANT WITH ENVIRONMENTAL CONSTRAINTS

MODELO DE OPTIMIZACIÓN PARA LA SÍNTESIS, DISEÑO Y OPERACIÓN DE UNA PLANTA DE ETANOL BATCH CON RESTRICCIONES AMBIENTALES

Gabriela Corsano[1*], Oscar A. Iribarren[1], Jorge M. Montagna[1], Pío A. Aguirre[1] and Erenio González Suarez[2]

[1] Instituto de Desarrollo y Diseño (INGAR) – Avellaneda 3657, Santa Fe, Argentina.
gcorsano@ceride.gov.ar
[2] Centro de Análisis de Procesos - Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, Santa Clara, Cuba.

ABSTRACT

A model is presented for the optimization of the synthesis, design and operation of an Ethanol plant involving batch/semicontinuos operations and recycle streams. In this model, the process variables are optimised simultaneously with the plant structure. The model includes a biomass fermentation - ethanol fermentation superstructure witch permits optimising the number of fermentors and their operation in series or in parallel. The batch items are modeled by discretizing the corresponding Ordinary Differential Equations. The process operates under a zero-wait (ZW) transfer policy. The Ethanol plant produces a non distilled waste called vinasses, which can eventually be recycled to the fermentation stage contributing to the total substrate, to water reuse and to reduce the environmental impact of the process. The substrate concentration of the vinasses was found to be a key variable for the design. The optimization problem is formulated as a Non Linear Program (NLP). Optimal design and operation for different studied cases are shown and a sensitivity analysis is reported. The number, size and operation mode of biomass fermentors and ethanol fermentors, the sugar substrates blending to each biomass and ethanol fermentor, the recycle of vinasses, the number of trays and the reflux ratio of the distillation are optimised in order to minimize the total annual cost of the process. The paper reports optimal plant structures and process variables figures different from industrial practice that may be worth to be explored.

Keywords: Ethanol Process, Modeling, Optimization, Sensitivity Analysis, Vinasses Recycles.

RESUMEN

En este trabajo se presenta un modelo para la optimización de la síntesis, diseño y operación de un planta de producción de Etanol en la cual intervienen operaciones batch y semicontinuas y corrientes de reciclos. En este modelo, las variables de procesos son optimizadas simultáneamente con la estructura de la planta. El modelo incluye una superestructura para las etapas de fermentación de biomasa y etanol la cual permite optimizar el número de fermentadores y el modo de operación: en serie o en paralelo fuera de fase. Los ítems batch son modelados discretizando las Ecuaciones Diferenciales Ordinarias correspondientes. El proceso opera bajo una política de transferencia sin espera (ZW). La planta de Etanol produce un residuo no destilado llamado vinazas, el cual puede ser eventualmente recirculado a las etapas de fermentación contribuyendo al sustrato total, al reuso del agua y reduciendo el impacto ambiental del proceso. La concentración de sustrato

de las vinazas representa una variable clave para el diseño. El modelo es formulado como un Programa No Lineal (NLP). El diseño y la operación óptima para distintos casos de estudios son mostrados y un análisis de sensitividad es reportado. El número, tamaño y modo de operación de los fermentadores de biomasa y etanol, las concentraciones de azúcar en las mezclas que se realizan a cada fermentador, el reciclo de vinazas, el número de etapas y la relación de reflujo de la destilación son optimizadas con el fin de obtener el mínimo costo total anual del proceso. El artículo reporta estructuras óptimas de la planta y variables de procesos que vale la pena ser explorados ya que difieren de la práctica industrial usual.

Palabras clave: Proceso de Etanol, Modelado, Optimización, Análisis de Sensitividad, Recirculación de Vinazas.

INTRODUCTION

Non continuous processes involve two types of operations, batch and semicontinuous. The constant time and size factors model (Biegler et. al., 1997) is the most widespread used to design batch processes. These models are used to optimize the plant design by proper selection of the batch sizes, the operating time of semicontinuous units and the structure of the plant (number of units in parallel at each stage and provision of intermediate storage). In an alternative approach, process performance models (Salomone and Iribarren, 1992) are used to describe time and size factors as functions of process variables selected as optimization variables. These process performance models are obtained from the mass balances and kinetic expressions that describe each unit operation. They are kept as simple as possible, yet retaining the economic impact of the variables selected to optimize the plant. The same size and time factors model is used in both approaches, with the process performance models as additional constraints in the second case. Salomone and Iribarren developed the single product case and later Montagna et al (1994) extended this methodology to multiproduct plants. These contributions have in common that the plant structure was given for the problem of optimizing the process variables.

However, the optimization of process variables is not independent from the optimization of the structure. Barrera and Evans (1989) proposed a multilevel approach where the plant structure is at an upper level, the sizing of units at an intermediate level and the optimization of the process variables at a lower level. The authors restricted their studied case to the two lower levels, which presented feasibility problems because the optimization at the level of the process variables violated either size constraints imposed at the intermediate level or production targets imposed at the upper level.

The particular batch reactor - batch distillation example studied by Barrera and Evans received much attention in the literature, but in this case structural optimization is different from the general case, since it refers to the separation network synthesis or the recycle of intermediate cuts, and not to parallel units processing or provision of intermediate storage. Allgor et al (1999) described the multilevel approach as a sequence of ad hoc iterations between the structural and process variables optimization sub problems. These authors propose screening models based on the bounds of process variables to optimize the structure of the plant, for the particular batch reactor - batch distillation process.

Asenjo et al. (2000) proposed an approach where the process variables are optimized simultaneously with the plant structure. A first optimization is done in a single product-free intermediate storage scenario, unbiased with any plant structure. In such scenarios, they show that process variables behave as in continuous processes trading off cost components with a smooth dependence of the total cost on the process variables. Then, they used the optimal solution to generate a fixed size and time factors model for optimizing the plant structure.

In this paper we present a model for the optimal synthesis of a non continuous Ethanol plant, where decisions on the plant structure such as fermentors duplication in series versus in parallel, sizing of units, operating conditions and streams recycles are simultaneously considered. We incorporate the superstructure optimization for the biomass and ethanol fermentation stages presented by Corsano et al (2004) and

completed the plant description adding the design and operation model for a semicontinuous centrifuge, a batch distillation and the model for vinasses recycling. The fermentors are modeled by discretizing the Ordinary Differential Equations that describe the mass balances. Appropriate kinetics are used at the different fermentation stages. For the batch distillation we use the model presented by Zamar et al. (1998) that computes the number of stages and the reflux ratio in terms of the minimum number of stages and minimum reflux ratio. We consider that the total vinasses produced and its corresponding substrate concentration is also optimization variables. The vinasses can eventually be recycled to the biomass and or ethanol fermentation stages contributing to the sugary substrate of these stages in such a way that the molasses, the fresh water consumption and the environmental impact are diminished.

The vinasses substrate concentration and the allocation of the recycles represent critical variables for the model and present a trade off with the size of the fermentation units. Furthermore, as it will be shown, the optimal configuration of biomass and ethanol fermentation stages depends on the vinasses substrate concentration. These are critical variables in the sense that they produce changes in the optimal process structure. The models presented in this work are formulated as Non Linear Programming (NLP) problems.

ETHANOL PROCESS

Ethanol is still one of the most important products of the biotechnological industry considering both value and amount. The largest use has been as a partial substitute of gasoline because their mixtures increase the octane number avoiding the use of lead which is carcinogenic and of MTBE or TAME that are environmentally unfavorable. Additionally the total substitution of gasoline by alcohol allows reducing the presence in exhaust gases of carbon monoxide and nitrogen oxide, which are highly toxic. Other important uses of methanol are: as a reliable antiseptic, as a preservation and precipitation agent, a solvent of nitrocellulose, essential rubbers, soap, oils, drugs and waxes, in the elaboration of alcoholic drinks and many other products. Lately the use of the ethanol as the raw material for the manufacture of chemical substances has also gained interest.

We consider four stages for its production: biomass fermentation, ethanol fermentation, centrifugation and distillation. A simplified scheme of the process is shown in Figure 1.

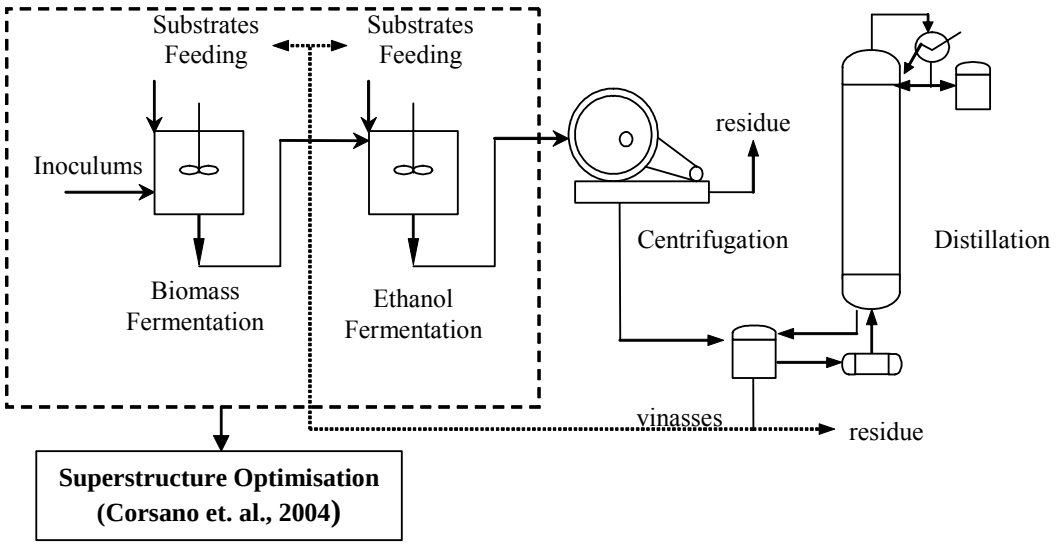


Fig. 1. Flowsheet for the Ethanol Process

The objective of the first stage is the production of biomass. This stage operates in batch form and it is fed with molasses and filter juices from a sugar plant, vinasses and water. The first biomass fermentor is fed with an inoculums broth containing biomass prepared in laboratory. At this stage, large amounts of air are supplied. The ethanol fermentor is also a batch item and it is fed with the product of biomass fermentors, molasses, filter juices, vinasses and water. Ethanol production occurs at this stage without air supply. We apply the biomass and ethanol fermentation superstructure model presented in Corsano et al (2004) to optimize the number of units, operation mode and size of each fermentor. This superstructure model considers the possibility of duplication in series or in parallel for both the biomass and ethanol fermentation stages.

The fermented broth is centrifuged in a disk stack centrifuge that operates in a semicontinuous mode. The objective of this stage is to separate the biomass from the liquid supernatant that contains the ethanol. The solids can be recycled to a yeast production plant or can be used as cattle feed. The last stage of the process is the batch distillation. The batch distiller model is a combination of two batch items: the distiller feed vessel and the distillate tank and three semi continuous items: the heating surface to evaporate, the cooling area to condense the vapor and the column itself. An analytical model presented by Zamar et al (1998) for batch distillation is adopted. This model relates both the minimum and operational reflux values as well as the minimum and operational number of stages.

ETHANOL PROCESS MODEL

The proposed model consists of a set of equations that describe the mass balances at each unit, the units connections constraints, the scheduling constraints corresponding to the ZW transfer policy and the objective function equation.

Biomass and Ethanol Fermentations

We adopt the model presented in Corsano et al. (2004). For the biomass fermentation stage, equation (4) is removed since in this stage only biomass is produced.

Biomass:
$$\frac{dX_j}{dt} = \mu_j X_j - \upsilon_j X_j, \tag{1}$$

Substrate:
$$\frac{dS_j}{dt} = -\frac{\mu_j X_j}{Y_{x/s,j}}, \tag{2}$$

Dead Biomass:
$$\frac{dX_j^{dead}}{dt} = \upsilon_j X_j, \tag{3}$$

Product:
$$\frac{dP_j}{dt} = \frac{\mu_j X_j}{Y_{x/P}} \tag{4}$$

where
$$\mu_j = \mu_{\max,j} \frac{S_j}{k_{s,j} + S_j}. \tag{5}$$

and suffix $j = b, f$ indicates the biomass fermentor set b ($b = b_1, .., b_{n_{biofer}}$) or the metabolite fermentor set f ($f = f_1, \ldots, f_{n_{metfer}}$). Different kinetic coefficients apply depending on the type of fermentor. The maximum specific growth rate of biomass ($\mu_{\max,j}$) is 0.5 hr^{-1} for biomass fermentation and 0.1hr^{-1} for metabolite production, and for this last fermentor $Y_{x/s,f} = 0.124$ and $Y_{x/P} = 0.23$.

The biomass / substrate yield coefficient $Y_{x/s,b}$ has been experimentally found to depend on the quality of the carbohydrate source, through a nonlinear expression that fits industrial data (De la Cruz et al., 2003):

$$Y_{x/s,b} = 0.3689x_{1b} + 0.4092x_{2b} + 0.2522x_{3b} + 0.1792x_{1b}x_{2b} + 0.3736x_{1b}x_{3b} + 0.1123x_{2b}x_{3b} \qquad (6)$$

where x_{1b}, x_{2b} and x_{3b} are the sugar contributions of molasses, filter juices and spent fermentation broth respectively, and $x_{1b} + x_{2b} + x_{3b} = 1$

The differential equations were discretized using the trapezoidal method. The set of discretized differential equations are put together with the algebraic equations that represent the total and components mass balances. Only the first biomass fermentor of the series is inoculated, the remaining units receive the biomass from the previous fermentor. For the first biomass fermentor ($b = b_1$):

$$x_{1b_1}V_{b1}S_{b_1,initial} = M_{b_1}S_{molass} \qquad x_{2b1}V_{b1}S_{b_1,initial} = FJ_{b_1}S_{FJ} \qquad x_{3b1}V_{b_1}S_{b_1,initial} = DV_{b_1}S_W \qquad (7)$$

The equipment interconnection equations are:

Biomass: $$X_{j-1,final}V_{j-1} = X_{j,initial}V_j \qquad j = b_2, \ldots, b_{n_{biofer}}, f_1, \ldots, f_{n_{metfer}} \qquad (8)$$

Dead Biomass: $$X^{dead}_{j-1,final}V_{j-1} = X^{dead}_{j,initial}V_j \qquad j = b_2, \ldots, b_{n_{biofer}}, f_1, \ldots, f_{n_{metfer}} \qquad (9)$$

Substrate: $$S_{j-1,final}V_{j-1} + S_{j,F}F_j = S_{j,initial}V_j \qquad j = b_2, \ldots, b_{n_{biofer}}, f_1, \ldots, f_{n_{metfer}} \qquad (10)$$

Product: $$P_{j-1,final}V_{j-1} = P_{j,initial}V_j \qquad j = f_2, \ldots, f_{n_{metfer}} \qquad (11)$$

Volume: $$V_{j-1} + F_j = V_j \qquad j = b_2, \ldots, b_{n_{biofer}}, f_1, \ldots, f_{n_{metfer}} \qquad (12)$$

and the initial biomass for the first biomass fermentor is $$X_{inoc}V_{inoc} = X_{b1,initial}V_{b1} \qquad (13)$$

Centrifugation

Previous to the distillation, a semi continuous disks stack centrifuge is used to separate the biomass. The design equations for this unit are:

$$Pow_{cen} = D_{cen}\frac{B_{cen}}{t_{cen}} \qquad (14)$$

where Pow_{cen} and B_{cen} are the centrifuge size and the batch of biomass to be separated respectively, t_{cen} is the centrifuge processing time and D_{cen} is the centrifuge duty factor:

$$D_{cen} = \frac{K_C}{X_{fer}\sigma_{cen}} \qquad \text{with } K_C = \frac{K}{v_g} = 0.5\frac{Kw}{m^3/hr} \qquad (15)$$

X_{fer} is the final biomass (active and dead) concentration of the fermentation stage, K is a constant that depends on the centrifuge type and v_g is the terminal settling velocity of the biomass in a gravitational field. K_C is 10 times smaller than the value reported by Petrides et al (1995) for *Escherichia Coli*, which considers the relative size between yeast and *E. Coli*. σ_{cen} is the centrifuge yield i.e. the ratio of biomass separated to total biomass in the feed.

At this stage, the metabolite and substrate concentrations do not change, but the volume and biomass balances are:

$$Wt_{cen}^{out} = (1 - C_{cen}) Wt_{fer}^{final} \quad (16)$$

$$Wt_{cream} = C_{cen} Wt_{fer}^{final} \quad (17)$$

$$V_{cen}^{out} = (1 - C_{cen}) V_{fer} \quad (18)$$

$$V_{cream} = C_{cen} V_{fer} \quad (19)$$

$$X_{cen}^{out} V_{cen}^{out} = (1 - \sigma_{cen}) X_{fer} V_{fer} \quad (20)$$

$$X_{cream} V_{cream} = \sigma_{cen} X_{fer} V_{fer} \quad (21)$$

The centrifugation dense phase is a cream that can be utilized as cattle feed or recycled to a yeast plant, integrating the processes. C_{cen} is the centrifuge concentration factor.

Distillation

For the distillation of the binary system water-ethanol the minimum boiling temperature azeotrope was taken as a light key pseudo component, while the water is the heavy key component. If *fl* and *fh* are the kilograms of azeotrope and free water fed to the column, η_l the light key component recovery (amount in the distillate after the separation *dl*, divided by the amount in the feed before the separation *fl*) and η_h the heavy key component recovery, then the mass balances become a linear system of equations:

$$dl = \eta_l \, fl \qquad wl = (1 - \eta_l) \, fl \quad (22)$$

$$dh = \eta_h \, fh \qquad wh = (1 - \eta_h) \, fh \quad (23)$$

The analytical batch distillation model of Zamar et al (1998) predicts the reflux ratio needed to obtain η_l and η_h in an N stages column by estimating the minimum number of stages $N_{\min}$ the minimum reflux $R_{\min}$ and a Gilliland like correlation for batch rectifications that relates these minimum figures with the actual R and N.

-. Design equations

Still Vessel: this is a batch item and we compute its size as

$$V_{SV} = SF_{SV}\ B \qquad \text{with} \qquad SF_{SV} = \frac{\sum f_i}{\rho_{feed} \sum d_i} \qquad (24)$$

where SF_{SV} is the size factor, B the batch of ethanol produced (kg) and ρ_{feed} is the density of the feed.

Distillate Tank: this is also a batch item that collects the product (ethanol), and we compute its size as:

$$V_{DT} = SF_{DT}\ B \qquad \text{with} \qquad SF_{DT} = 1/\rho_{et} \qquad (25)$$

where SF_{DT} is the size factor and ρ_{et} is the density of ethanol equal to 790 kg m^{-3}.

Evaporator: the evaporator is a semi continuous item and we compute its area as:

$$A_{evap} = D_{evap}\frac{B}{\theta} \qquad \text{with} \quad D_{evap} = \frac{\Delta H(R+1)}{U_{evap}\ \Delta T_{evap}} \qquad (26)$$

where D_{evap} is the duty factor, ΔH =250 kcal/kg the heat of vaporization of the azeotrope, U_{evap} = 1125 kcal/hr m^2 ºC the global heat transfer coefficient, ΔT_{evap} = 50 ºC the temperature difference between water and the heating media steam, and R is the column reflux ratio. θ is the processing time assigned to the distillation stage.

Condenser: this is also a semi continuous item and we compute its area as:

$$A_{cond} = D_{cond}\frac{B}{\theta} \qquad \text{with} \quad D_{cond} = \frac{\Delta H(R+1)}{U_{cond}\ \Delta T_{cond}} \qquad (27)$$

where D_{cond} is the duty factor ΔH =250 kcal/kg U_{cond} = 675 kcal/hr m^2 ºC the global heat transfer coefficient and ΔT_{cond} = 49.3 ºC is the logarithmic mean of the temperature differences between condensing azeotrope and cooling water that enters at 30 ºC and exits at 50 ºC

Column Cross Sectional Area: this is the last semi continuous item, we determinate this area as:

$$A_{trcol} = D_{trcol}\frac{B}{\theta} \qquad \text{with} \quad D_{trcol} = \frac{R+1}{\rho_G\ v_G} \qquad (28)$$

were D_{trcol} is the duty factor, ρ_G the vapor density ρ_G = 0.6 kg m^{-3}, v_G is the design velocity for the vapor in the column v_G = 2.5m sec^{-1} taken from the heuristic $F = v\sqrt{\rho_G / \rho_L}$ = 0.06 m sec^{-1}, where ρ_G and ρ_L are the vapor and liquid densities respectively. Finally, we adopted as the height of a separation stage 0.6 m.

-. Mass Balances between equipments

The model includes as constraints all the mass balances between the stages involved in the process. We assumed that the centrifugation stage does not change the substrate concentration and that the substrate that enters to the distillation stage stays in the bottom unaltered and constitutes the sugar contribution of the vinasses (*DV*).

The vinasses can be recycled to the biomass and ethanol fermentation stages to minimize the molasses and fresh water consumption and in turn minimize the environmental impact of disposing these vinasses, e.g. the vinasses balance is:

$$V_{DV} = DV_{fer} + DV_{res} \tag{29}$$

where DV_{fer} and DV_{res} represents the vinasses used in fermentation and residual vinasses (m^3) respectively.

-. Scheduling Constraints

The processing time of each unit is in principle, a variable. ZW transfer policy is the common assumption in fermentation processes (Ku and Karimi, 1988). Duplication of units in series or in parallel out of phase for the biomass and ethanol fermentation stages are alternatives imbedded in the superstructure. The plant cycle time for these stages is computed as:

$$CT_{eta} = \max\left\{CT_{fer}, t_{cen}, t_{dist}\right\} \tag{30}$$

$$CT_{fer} = \max\left\{\max_{j=p,f}\left\{\frac{T_j}{m_j}\right\}, \frac{T_{n_{ethfer}} + t_{cen}}{m_{n_{ethfer}}}\right\} \tag{31}$$

where m_j is the number of units in parallel out of phase at stage j (biomass (p) and ethanol (f) fermentation stages) and n_{ethfer} is the last ethanol fermentor in the series.

Due to the superstructure representation proposed in Corsano et al (2004), the definition of discrete variables is not needed, so these equations were rearranged in order to avoid a discontinuous NLP. The "max" functions were replaced by "≥" constraints. The production rate is fixed in this model and determined by the distilled product.

-. Objective function

The objective function to be minimized is the Total Annual Cost (*TAC*) of the process:

$$Min\ TAC = C_{ann} \cdot \left(\sum_j \alpha_j V_j^{\beta_j} + \sum_k \alpha_k V_k^{\beta_k} \right) + CO \tag{32}$$

where j and k are the batch and semi continuous units, α and β are annualized cost coefficients following Petrides et al (1995), V are the unit sizes, C_{ann} is an annualized coefficient that considers an amortization term of 0.1 plus 0.125 accounting for maintenance costs and OP represents the operative costs. We considered the following operative costs:

The raw material costs (molasses, filters juices, water):

$$\left(Z_{ML} ML + Z_{JF} JF + Z_{water} W\right) \frac{HT}{CT_{eta}} \tag{33}$$

The inoculum costs taken as the cost for producing them at the plant laboratory

$$\left(Z_{inoc}\,Inoc + Z_{water}\,W_{inoc}\right)\frac{HT}{CT_{eta}} \tag{34}$$

The centrifuge operation cost

$$Z_{cen}\,R_{cen} \tag{35}$$

The distillation operation cost computes the steam and cooling water costs

$$Z_{dis} = \Delta H\,(R+1)(dl+dh)\left(\frac{\alpha_{dis1}}{\lambda_{H2O}} + \frac{\alpha_{dis2}}{CP_{H2O}\,\Delta T_{cool}}\right)\frac{HT}{CT_{eta}} \tag{36}$$

The penalty for disposal of the distillery vinasses depends upon BOD concentrations, volume or both simultaneously. The recycle of vinasses to the fermentation processes or their disposal will depend on this penalty expression. In this work, we evaluated two situations:

Considering volume of the waste:

$$Z_{DV\,\mathrm{Res}} = Z_F\,DV_{res}\frac{HT}{CT_{eta}} \tag{37}$$

where Z_{DVRes} represents the total annual cost and Z_F the cost per m^3 of residual vinasses.
Considering volume and concentration of the waste:

$$Z_{VD\,\mathrm{Res}} = \frac{HT}{CT_{eta}}\left(Z_e + Z_T + \frac{S_{VD}}{Os}\,Z_{BO}\right)VD_{res} \tag{38}$$

where Z_e represents reception and conveyance charge per m^3, Z_T volumetric and primary treatment cost per m^3, S_{DV} the residual substrate concentration (kg/m^3), Os the concentration of settle sewage (kg/m^3) and Z_{BO} biological oxidation cost per m^3 settled sewage. In this sense, we compute vinasses disposal costs depending on volumes and concentrations of the residue. We adopt values for (Z_e + Z_T) and Z_{BO} from (Bates, 1981) and Os = 0.2 kg/m^3.

MODEL OPTIMIZATION

The study cases presented in this work consider a fixed production rate of 100 kilograms per hour, and a time horizon of 7500 hours. The contribution of Total Reducing Sugars TRS is equal to 779 g/l for molasses and 100 g/l for filter juices. The TRS for distillery vinasses (S_{DV}) is a process variable and it strongly depends on the fermentation time. We also imposed that the initial substrate concentration at any fermentor be upper bounded by 100 g/l to avoid substrate inhibition.

The examples were implemented and solved in GAMS (Brooke et. al., 1998) in a Pentium IV, 1.60 Ghz. The code CONOPT2 was employed for solving the NLP problems. The number of variables and constraints for the models solved was about 1200 and the CPU processing times varied between 70 and 90 seconds. We sorted the study in two cases in order to perform the analysis.

Case 1: S_{DV} free variable

With the purpose of obtaining the optimal value for the S_{DV} variable, we modeled the problem considering both vinasses disposal costs (37) and (38). As both optimal solutions do not waste vinasses, the configuration and the process variables values coincide for both cases and are presented in Figure 2. The optimal value for S_{DV} is 41.4 g/l, and as can be observed the second ethanol fermentor has an idle time. Note that the last fermentor is only fed with molasses in such a way of retaining a high value of biomass and product initial concentrations. The Total Annualized Cost is equal to $622,170.

Replacing the "greater than" by "equal than" scheduling constraints, we imposed no idle time. The optimal configuration is similar to that obtained in the previous case but the plant cycle time is equal to 10.64 hr. Now, the last ethanol fermentor in the series is fed with molasses, water and vinasses, a more diluted blending, and the initial and final concentration values of biomass and product are lower. This requires a more expensive separation task (12% computed over the total separation costs). Although the total cost of the fermentation stage is lower in this case in a 2%, the total annualized cost of the overall plant is larger in a 3% because of the increase in separation costs mentioned earlier.

Some industrial practices use to establish a bound on S_{DV}. Generally this variable is upper bounded by 10 g/l. The next case analyzes the results imposing this bound.

Case 2: S_{DV} upper bounded by 10 g/l

In this case, the optimal fermentation configuration involves two biomass fermentors and one ethanol fermentor, but the optimal variables change according to the vinasses disposal cost considered in the objective function:

Considering Eq. (37) the optimal solution discards 96% of the produced vinasses and the Total Annual Cost obtained is $ 721,230. Only the first biomass fermentor uses vinasses and the second biomass fermentor uses water instead of vinasses which improves its yield that depends on the substrate feed blending (Corsano et. al., 2004). The S_{DV} is equal to its upper bound. For this case, the equipments have not idle times.

Considering Eq. (38) all the produced vinasses are utilized in the fermentation stages. The Total Annualized Cost is equal to $ 726,832.5. This cost expression for vinasses disposal forces to reuse all the produced vinasses. So the equipment sizes are increased and more molasses are needed to reach the convenient biomass fermentation yield. There is an idle time in the ethanol fermentor. If we force the solution to have no idle time, the biomass fermentation time is reduced and the operative fermentation costs are increased due to a larger inoculums and molasses utilization. Some of the optimal variable values of these two last cases are shown in Table 1.

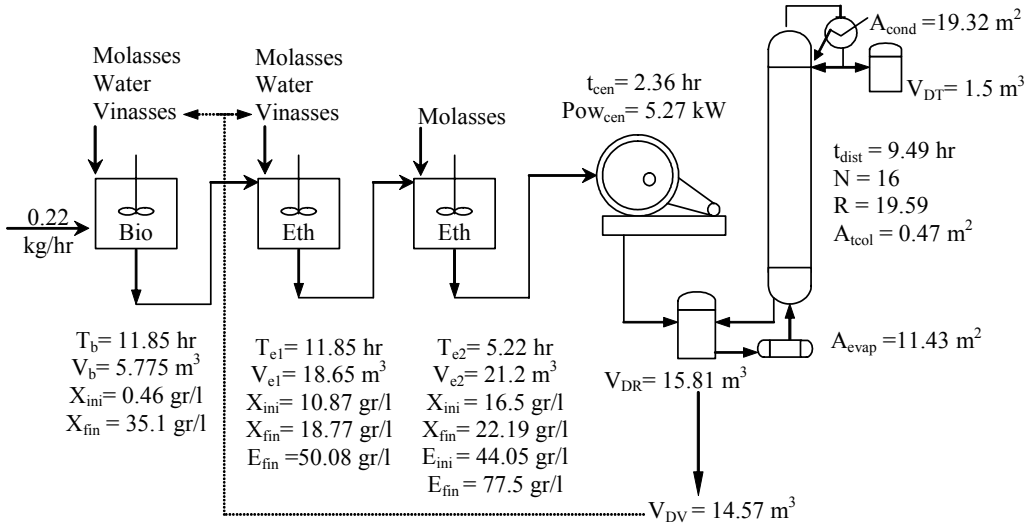


Fig. 2. Optimal Synthesis for *Case 1*

Table 1. Optimal Synthesis for Case 2

	Case 2 using expression (37)	**Case 2 using expression (38)**
Fermentation Operating Times (h)	8.195, 8.195, 6.678	8.174, 8.174, 5.711
Fermentation Sizes (m^3)	0.884, 15.01, 23.79	1.084, 17.3, 23.74
Biomass Fermentations Yield	0.388, 0.369	0.388, 0.385
Inoculums ($kg\ h^{-1}$)	0.18	0.22

The reason for using two biomass fermentors and one ethanol fermentor in series is to obtain a larger initial biomass concentration with the objective of attaining a proper ethanol concentration. Figure 3 compares biomass concentration in the biomass and ethanol fermentors for the plant structures that duplicate one of these stages. The initial ethanol fermentor biomass concentration is clearly larger when the biomass fermentation unit is duplicated.

As can be observed, all the models presented have units duplication *in series* at the optimal fermentation synthesis which reduces the total fermentation volume and reduces the consumption of inoculums, but not in parallel which permits leveling the cycle times of consecutive stages. This is because, even when the reaction kinetics of biomass and ethanol fermentation stages are quite different, a small exponent in the capital investment cost formulation penalizes the duplication of units.

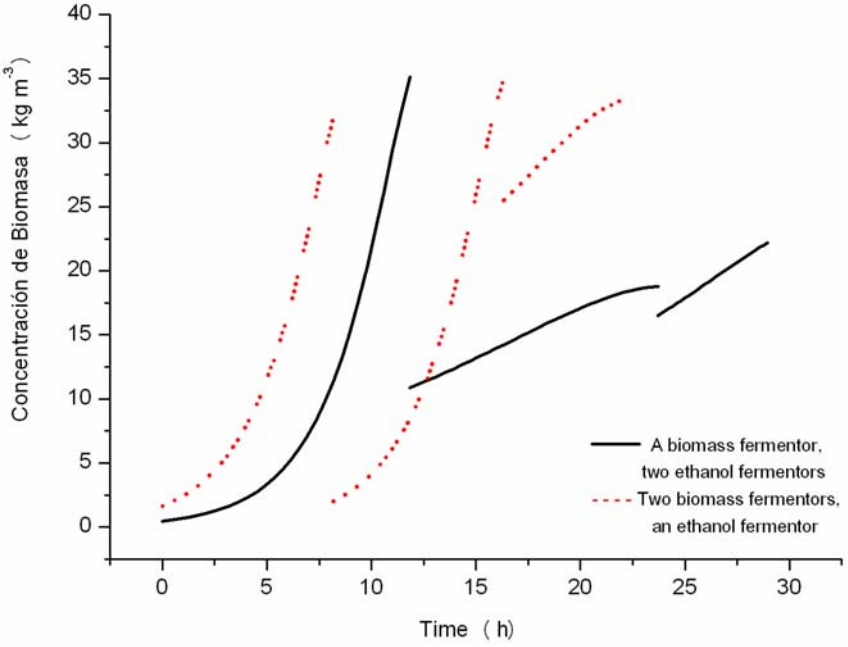


Fig. 2. Biomass Concentration Comparison

Furthermore, with the specific results presented in this work, this approach shows the capabilities of integrated formulations that simultaneously consider synthesis, design and operation decisions applied to a multiperiod context. This is a powerful tool for managers to analyze different scenarios, assessing the joint effect of all the involved elements. The model was written in a general manner, which allows the manager to introduce changes, modify the operative conditions, and add new process restrictions.

CONCLUSIONS

Design, synthesis and operational issues were simultaneously considered in this work when optimizing a batch Ethanol plant. A general formulation was proposed and then modeled as a NLP problem. Integration between units as well as variable feed blends, unit sizes and operation times were taken into account. The optimal number of units of the fermentation stages and the best operating policy (series vs. parallel) were determined simultaneously with the optimal values of the process variables and the optimal sizing of the downstream stages.

This approach considers the TRS of distillery vinasses as an optimization variable and different alternatives were studied depending on bounds of this variable. The economic tradeoffs were described for each case.

The kinetics and the scheduling constrains for this process model determined that the optimal configuration for biomass and ethanol fermentation stages consists of units duplicated in series. When the upper bound for the vinasses substrate concentration is equal or greater than 30 g/l this configuration consists in the duplication in series of the ethanol fermentation stage, while when this upper bound is less than or equal to 20 g/l the optimal configuration consists in the duplication in series of the biomass fermentation stage.

Depending on the expression utilized for the vinasses disposal cost, the total vinasses produced are partially recycled, totally recycled or totally discarded. Because the yield in the biomass fermentors are variable (feeding substrates dependent) in some cases it is not convenient to use the vinasses. As expression (38) strongly penalizes the vinasses disposal, all the cases when this expression was considered determined that the vinasses should be totally utilized and the Total Annualized Cost was increased because of greater unit sizes and greater molasses consumption. A trade off between the presence of idle times in the fermentation stage and units separation cost was also detected.

Duplication in series of biomass fermentors is an industrial practice, while duplication in series of metabolite production fermentors is not. And for the particular case of ethanol production from sugar plant residuals it is a common believe that the vinasses sugar concentration should be bounded to a small figure.

A strong point of this research report is, we believe, that constructing a model that permits to simultaneously optimize the structure of the plant and the process variables (the concentration of vinasses in this particular case) permitted to envisage that plant structures and process variables figures different from the present industrial practice may be worth to be explored. We are conscious that there may exist elements not considered in this modeling that may jeopardize its ultimate practical impact. But we are sure that the advances in modeling simultaneous optimization of batch plant structures and process variables is a research area worth to be explored.

REFERENCES

Allgor, R.J., Evans, L.B., Barton, P.I. (1999). Screening models for batch process development Part I: design targets for reaction distillation networks. *Chemical Engineering Science*, 54, 4145.

Asenjo, J.A., Montagna, J.M., Vecchietti, A.R., Iribarren, O.A., Pinto, J.M. (2000). Strategies for the simultaneous optimisation of the structure and process variables of a protein production plant. *Comp. and Chem. Engng*, *24*, 2277.

Barrera, M., Evans, L.B.. (1989). Optimal design and operation of batch processes. *Chemical Engng Communications*, *82*, 85.

Bates, A. J. (1981). Food Industry Wastes: Disposal and Recovery. *Applied Science Publishers*. London.

Biegler L.T., Grossmann, I.E., Westerberg A.W. (1997) Systematic methods for chemical process design. *Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall*. New York.

Brooke A., Kendrick D., Meeraus A., Raman R. (1998). GAMS, A User Guide. *Scientific press.* Calif.

Corsano, G., Aguirre, P. A., Iribarren, O. A., Montagna, J. M. (2004). Batch Fermentation Networks Model for Optimal Synthesis, Design, and Operation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *43*, 4211.

De la Cruz Soriano, R.; González Suárez, E.; Pedraza Gárciga, J. *Producción de Acetal a partir de Bioetanol.* First Edition. CYTED, Ciencia y Tecnología para el Desarrollo; Buenos Aires, 2003.

Ku, H.M., Karimi, I. (1988). Scheduling in serial multiproduct batch processes with finite interstage storage: a mixer integer linear program formulation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *27*, 1840.

Montagna, J.M., Iribarren, O.A., Galiano, F.C. (1994).The design of multiproduct batch plants with process performance models. *Chem. & Engng. Research Design, 72*, 783.

Petrides D., Sapidou E., Calandranis J. (1995). Computer-Aided Process Analysis and Economic Evaluation for Biosynthetic Human Insulin Production – A Case Study. *Biotechnology and Bioengineering*, *48*, 529

Salomone, H.E, Iribarren O.A. (1992). Posynomial modelling of batch plants. *Comput. Chem. Engng, 16*, 173.

Zamar, S.D., Salomone, H.E., Iribarren, O.A. (1998) Shortcut Method for Multiple Task Batch Distillations. *Ind. Eng. Chem. Res, 37*, 4801.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors want to thank the financial support from CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) and Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica from Argentina.

ANÁLISIS DE LA OPERABILIDAD DE UNA DESTILERÍA DE ALCOHOL BASADA EN EL MÉTODO HAZOP

ANALYSIS OF THE OPERABILITY OF AN ETHANOL DISTILLERY BASED ON HAZOP

Dr. Ing. Juan Arturo Pavón Muñoz*; Ing. Norge Garrido*; Ing. Aleida Martínez**;
Ing. Juan Carlos Pérez**.

* Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA)
e-mail: arturo.pavon@icidca.edu.cu.

** Destilería Paraíso. EA-Melanio Hernández.
e-mail: paraíso@derivados.ss.minaz

RESUMEN

En la operación eficiente de una industria de procesos juegan un papel importante la existencia del equipamiento tecnológico y medios técnicos necesarios para la operación y su organización adecuada, así como que los operadores tengan los conocimientos y estén adiestrados en la solución de los problemas operativos que puedan presentarse.
Basándose en el método de Análisis de Riesgo "HAZOP" (Hazard and Operability) se desarrolló una metódica para el análisis operacional de una destilería de alcohol con el objetivo de evaluar la existencia de los recursos necesarios para realizar una eficiente operación y recomendar las acciones a tomar en caso de no contar con ellos.
La aplicación de la metódica permite determinar las desviaciones que sufren las variables de operación en cada área tecnológica en que se ha dividido la fábrica, los medios de detectar estas desviaciones, las causas que las provocaron y sus consecuencias. Además, se determinan las medidas que deben tomarse para mitigar estas consecuencias y eliminar las perturbaciones que provocaron las desviaciones de las variables.
Comparando los resultados de este análisis con las condiciones reales de la operación, se determina el estado en que se encuentra la instalación para resolver sus problemas y se hacen las recomendaciones en caso de que no existan las condiciones.
La obtención de los Modelos Operacionales para la solución de las desviaciones en cada uno de los Nodos en que dividimos las áreas tecnológicas sirve de base para elaborar los programas de asesoramiento a la operación y el adiestramiento de los operadores.
El Diagrama Causa-Efecto, obtenido de los datos anteriores, nos relaciona las desviaciones de cada variable y sus efectos sobre los índices técnico – económicos de la instalación, además posibilita analizar si existen los denominados efectos dominó y sinérgico producto de las desviaciones de las variables.
La metódica fue probada en la Destilería de Alcohol Paraíso de la EA Melanio Hernández provincia de Sancti Spíritus, Cuba.

Palabras clave: HAZOP, Operabilidad, Industria Alcoholera.

SUMMARY

In the efficient operation of a process industry play an important paper the existence of the technological equipment and necessary technical means to the operation and their appropriate organization, as well as that the operators have the knowledge and are trained in the solution of the operative problems which can take place.
A procedure of operational analysis of an Alcohol Distillery was developed with the objective of evaluating the existence of the necessary resources to carry out an efficient operation and to recommend the actions to take in the event of not counting on them, based on the hazard identification method HAZOP (Hazard and Operability)
The application of the methodical one allows to determine the deviations that suffer the operation variables in each technological area in that the factory has been divided, the means of detecting these deviations, the causes that provoked them and its consequences. The actions that should take to mitigate these consequences and to eliminate the interferences that caused the deviations of the variables are also determined.
Comparing the results of this analysis with the real conditions of the operation, the state of the installation is determined to solve its problems and the recommendations are made if the conditions do not exist.
The obtaining of the Operational Models for the solution of the deviations in each one of the Node in that the technological areas is divided, serves as a base to elaborate the advice programs to the operation and the operators training.
The Cause - Effect Diagram, obtained of the previous data, relates the deviations of each variable and their effects on the technical - economic indexes of the installation, it also facilitates to analyze if the effects known as domino and synergy product of the deviations of the variables exist.
The methodical one was verified in the Alcohol Distillery Paraíso of the Melanio Hernández sugar factory in Sancti Spíritus province, Cuba.

Key words: HAZOP, operability, alcohol industry

INTRODUCCIÓN

Los procesos tecnológicos que transcurren en una destilería de alcohol, al igual que en cualquier otra industria de procesos, están sometidos a múltiples cambios y perturbaciones que hacen la operación de los mismos una tarea compleja. La rapidez con que el operador detecte que se ha producido una situación anormal en la operación, el tiempo que le lleve diagnosticar las causas que la han producido y tomar las acciones necesarias para reestablecer la operación normal serán decisivos en el mantenimiento de la producción, de la calidad de los productos y del estado técnico de los equipos, situación analizada por Ruiz (2002).
Dos factores influyen en forma determinante en la eficiencia de la operación en las industrias de proceso:

a.- Que se cuente con el equipamiento y los medios técnicos necesarios a la operación, que estén en buenas condiciones operativas y organizados en forma eficiente.
b.- Que los operadores tengan los conocimientos, experiencia y adiestramiento requeridos sobre el proceso y medios técnicos y en la operación misma, que cada área de la fábrica exija.

Los cambios que van sufriendo los equipos tecnológicos y medios de operación con el transcurso del tiempo y que dan lugar a modificaciones en diferentes secciones de la fábrica, así como el empleo de nuevos equipos y tecnologías, la introducción de variantes tecnológicas en la producción debido a cambios en las características de la materia prima o en los tipos de productos de salida, las desviaciones en las características exigidas en de los suministros de agua, vapor, electricidad, las perturbaciones que se producen en el transcurso del proceso y múltiples razones más hacen necesario que se comprueben, periódicamente, las condiciones en que se encuentra la operación del proceso y el re-entrenamiento de los operadores.

En este trabajo, nos proponemos mostrar los elementos esenciales de una metódica desarrollada en base a la adecuación del método de análisis de riesgo conocido como HAZOP (HAZard and OPerability) que nos permita analizar el estado de la operación en una destilería de alcohol en su puesta en marcha, en operación continua y en la parada, recomendando las acciones a tomar para mejorarla si fuera necesario.
Los ejemplos a los cuales nos referiremos, se han tomado de la aplicación de esta metódica al análisis de la operación del Área de Destilación de la Refinería "Paraíso", de la EA "Melanio Hernández".

MATERIALES Y MÉTODOS

1.- Análisis de Riesgo y Operabilidad de los Procesos (HAZOP).

De los métodos de análisis de riesgo existentes el más empleados, con el propósito de descubrir potenciales peligros y problemas de operabilidad, es el HAZOP.
El principio básico en que se fundamenta el HAZOP es el de que las situaciones peligrosas en las plantas de proceso surgen como consecuencia de la desviación de las condiciones normales para las que fue diseñado. En su implementación un equipo de especialistas analiza sistemáticamente todas las posibles desviaciones, sus causas y las consecuencias adversas que pudieran surgir de tales desviaciones y que puedan poner en peligro a las personas, al ambiente y a los medios técnicos y se identifican los problemas de operabilidad que podrían causar una operación ineficiente de la planta.
El procedimiento implica examinar los diagramas PID de cada área analizada con el nivel de detalle que se requiere en el estudio.
La metodología del Análisis HAZOP, con mayor detalle puede encontrarse en Pavón (2004).
Aplicaciones del uso de esta metódica en el diseño de controles automáticos puede verse en Ingaramo (2005).

2.- Metódica de Análisis de la Operación.

Para garantizar la buena operación del proceso se necesita, fundamentalmente, contar con los medios técnicos y la organización adecuados para la operación y que los operadores tengan los conocimientos necesarios y estén adiestrados en la solución de los problemas operativos.
El análisis que se hace empleando esta metódica va encaminado a detectar la situación que tiene cada área tecnológica para enfrentar los problemas propios de la operación y de ser necesario recomendar aquellas cosas que pueden mejorarlas. A continuación se desglosan cada uno de los pasos de la metódica y se muestran algunos de los resultados de su aplicación en la destilería Paraíso en Sancti Spíritus.

2.1.- División de la destilería en diferentes áreas tecnológicas.

Considerando las características tecnológicas de las destilerías en Cuba, se ha dividido el proceso en 5 áreas que tienen funciones específicas y características operacionales propias y que a su vez están acorde con la organización que se tiene de la operación, así tenemos las áreas de :

- Recepción y Almacenaje de Mieles
- Fermentación.
- Destilación.
- Columna de Aguardientes.
- Almacenaje y Despacho de Alcoholes.y tres áreas de servicios:
- Suministro de Vapor.
- Suministro de Agua.
- Suministro de Electricidad.

2.2.- División de cada área tecnológica en subsistemas o Nodos.

Como el objetivo de esta metódica es analizar la operación, cada área tecnológica se divide en nodos que agrupen todos los elementos que realizan determinada función dentro del proceso y tengan cierta independencia operacional, por ejemplo en el área de destilación para el caso de la destilería Paraíso se tienen los nodos:

- Nodo 1.- Alimentación de la batición.
- Nodo 2.- Columnas Destiladoras y Rectificadoras.
- Nodo 3.- Columna Depuradora.

2.3.- Elaboración de los Diagramas de Tubería e Instrumentación.(PID) para cada nodo

Se confeccionan los diagramas de Tubería e Instrumentación de cada nodo por área tecnológica, considerando en cada uno de ellos todos los equipos tecnológicos existentes, los instrumentos de medición y control automático y su ubicación, y las válvulas que intervienen en la operación y el piso donde están situadas.

La adecuada elaboración de los diagramas PID juega un papel muy importante en los resultados del análisis ya que permite considerar los elementos con que se cuenta para detectar y controlar las perturbaciones. La relación entre la ubicación de los instrumentos de control y monitoreo del proceso y la de los elementos con los que se acciona sobre el mismo es un factor a considerar ya que si no existe una posición relativa adecuada entre ellos resulta muy engorroso para el operador mantener las variables en sus valores normales sobre todo cuando se opera manualmente.

La fig 1 muestra el diagrama PID del nodo 3 del Área de Destilación.

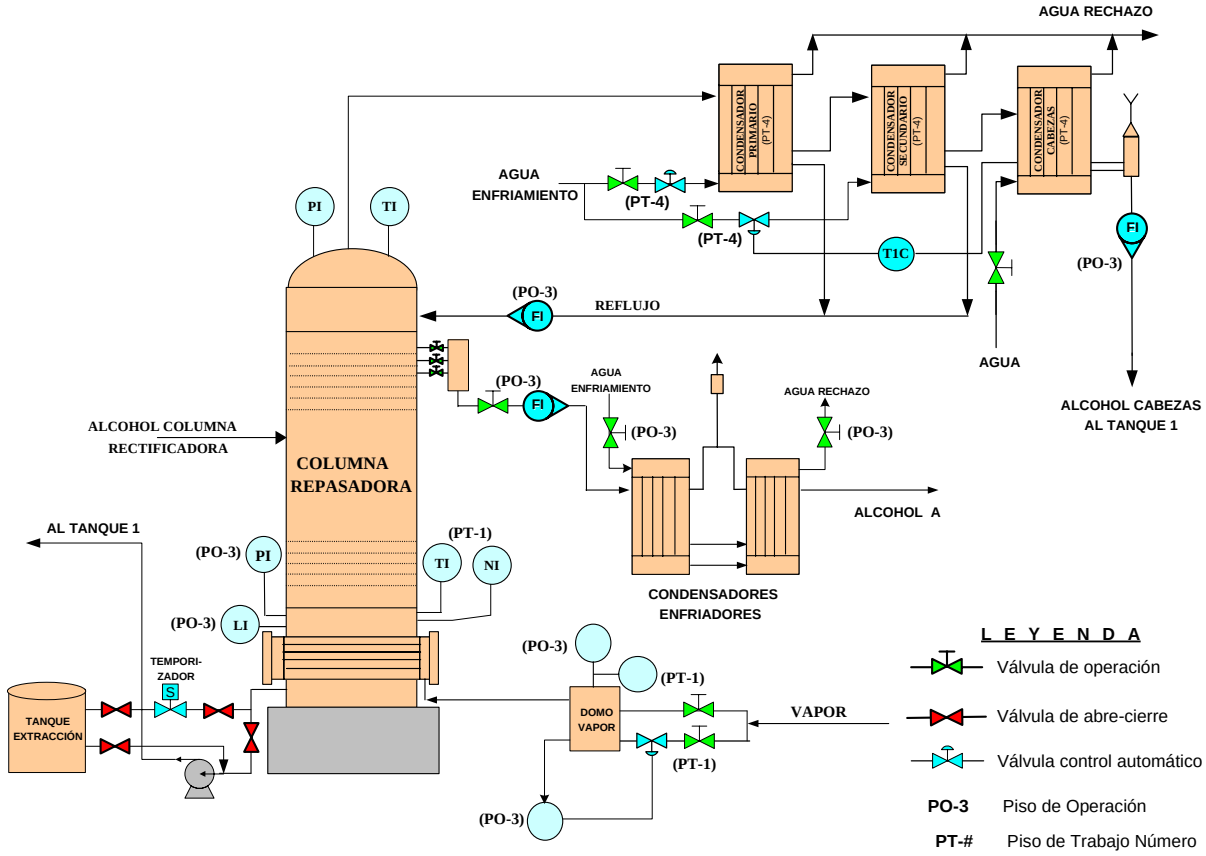


Fig. 1.- PID-Nodo 3.- Columna Repasadora

2.4.- Determinación de las Variables de Operación y sus posibles desviaciones

Para cada Nodo se determinan las variables que controlan el comportamiento del proceso y que deben mantener un valor prefijado de acuerdo con las condiciones establecidas para la operación, el área de destilación tiene 14 variables de operación con 35 posibles desviaciones. A manera de ejemplo a continuación listamos las variables y desviaciones del nodo 2 del área destilación.

Variables y Desviaciones - Nodo 2.- Columnas Destiladora y Rectificadora (CDR)-

V1.- Temperatura de la batición.

D2.1.- Menos temperatura en la batición

D2.2.- Más temperatura en la batición.

V2.- Presión de vapor en la base de la columna Destiladora.

D2.3.- Menos presión de vapor en la base de la columna destiladora.

D2.4.- Más presión de vapor en la base de la columna destiladora.

V3.- Flujo de vapor a columna Destiladora.

D2.5.- Más flujo de vapor a columna destiladora.

D2.6.- Menos flujo de vapor a columna destiladora.

D2.7.- No flujo de vapor a columna destiladora.

V4.- Temperatura de agua de enfriamiento a condensadores.

D2.8.- Más temperatura de agua de enfriamiento.

D2.9.- Menos temperatura de agua de enfriamiento.

V5.- Flujo de agua de enfriamiento a los condensadores.

D2.10.- Más flujo agua de enfriamiento

D2.11.- Menos flujo de agua de enfriamiento.

D2.12.- No flujo de agua de enfriamiento.

V6.- Flujo de alcoholes destilados.

D2.13.- Más flujo de alcohol destilado.

D2.14.- Menos flujo de alcohol destilado.

D2.15.- No flujo de alcohol destilado.

2.5.- Análisis de las posibles situaciones de riesgo.-

Conociendo las variables que determinan la operación de cada nodo y sus posibles desviaciones se analiza cada uno de los factores que pueden provocar estas desviaciones y la forma de detectar que se han producido, tomándose inicialmente las medidas que puedan mitigar los efectos de la perturbación para pasar a continuación a determinar las causas de la misma y tomar las medidas que resuelvan la situación anormal que se ha presentado, si esto es posible, o cualquier otra decisión sobre la operación. En fin se determinan las acciones que debe efectuar el operador cuando se ha detectado la ocurrencia de una desviación. En la fig.2 aparece un esquema sintetizando las causas y acciones a tomar ante la ocurrencia de perturbaciones durante la operación en forma continua del área de destilación.

En el estudio de la operación del área de destilación en la destilería Paraíso se determinaron 57 causas que pueden sacar de régimen normal las variables de operación, se analizaron los medios y formas necesarios para detectar estas desviaciones, los posibles efectos que tendremos si ocurren y los efectos secundarios producidos por la salida del régimen de la variable inicial, se describen 31 acciones diferentes para mitigar las consecuencias de la desviación y 16 acciones para eliminar las perturbaciones que provocan las desviaciones así como 9 acciones complementarias a estas últimas.

Toda esta información se obtuvo en las sesiones técnicas que se efectuaron en la destilería y fueron organizadas utilizando la planilla de datos que aparece en la fig. 3.

Durante el análisis se compara lo que debe hacerse ante cada posible desviación de las variables de operación ante la ocurrencia de una perturbación dada, con la operación que en la realidad y con los medios existentes puede hacerse, se observa si se cuenta con los recursos necesarios para enfrentar la situación creada, de no ser así se hacen recomendaciones con el objetivo de evitarla si es posible o mejorar el tratamiento de la misma. Por lo general, estas recomendaciones están relacionadas con:

- Sustitución de equipos, válvulas o tuberías en desuso que solo obstruyen la operación.
- Inclusión de equipos, válvulas o tuberías que por diferentes razones no existen.
- Aumento en las capacidades de los equipos tecnológicos para el régimen tratado.

- La no existencia de los medios para detectar en la forma requerida la desviación.
- Errores en el montaje de equipos e instrumentos.
- La inclusión de instrumentos y métodos que nos permitan determinar cual ha sido la causa que produjo una desviación ante diferentes posibilidades.
- Instrumentación en mal estado o no apta para las mediciones.
- Carencia de los medios técnicos adecuados para operar sobre el proceso.
- La no adecuada disposición entre los instrumentos de medición utilizados en la supervisión y el control del proceso y el lugar donde se sitúan los operadores que realizan esta función.
- Organización de los factores que intervienen en la operación.

3.- Modelos Operacionales.-

Partiendo de la información obtenida se elaboran los Modelos Operacionales, estos modelos son diagramas de bloques que recogen la secuencia de acciones a realizar por el operador ante cada desviación de una variable de operación. En ellos se resume las diferentes formas de detectar las desviaciones y que hacer para resolver la situación creada.
Estos modelos resultan básicos en la confección de programas de asesoramiento a operadores en la toma de decisiones ante las desviaciones y en el adiestramiento en la operación de los mismos.
Como ejemplo, el modelo operacional de la variable Flujo de Vapor en el Nodo 3 de la Columna Repasador aparece en la fig. 4.

4.- Diagrama Causa - Efecto.-

Es posible relacionar en un mismo esquema las perturbaciones que ocurren a la entrada de un área tecnológica, que está constituida por varios nodos y corrientes auxiliares de suministro como vapor y agua, con los efectos que en pasos intermedios o a la salida del área se producirán y su incidencia de estos sobre los índices técnico-económicos del área. Este esquema es el que denominamos Diagrama Causa – Efecto.
Del Diagrama Causa-Efecto podremos obtener por tanto:

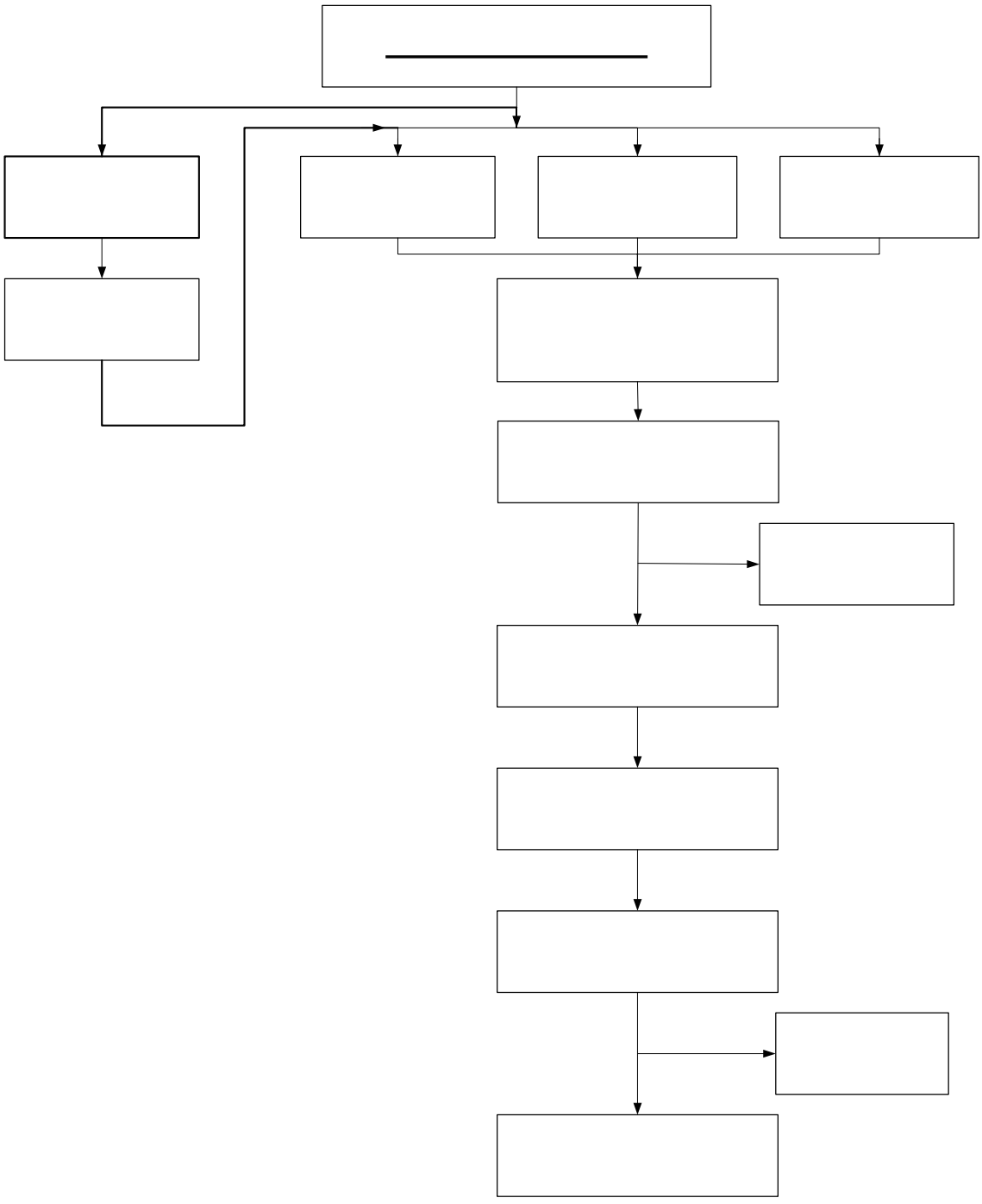


Fig. 2.- Causas y acciones a tomar por el operador ante una perturbación.

Cambio del modo de producción

PLANILLA DE DATOS
Estudio HAZOP "Destilería Paraíso"

1.- Área tecnológica:
2.- Nodo
3.- Variable:
4.- Palabra guía:
5.- Desviación de la Variable
D #Nodo. Orden desviación (D1.1 Desviación Nodo 1. Primera)
El orden se establece de acuerdo con la frecuencia de ocurrencia y el costo de las consecuencias.
6.- ¿Cómo se detecta la desviación de la variable?
DD. Orden (DD.1 Detecta Desviación. Primera)
7.- Posibles causas de la desviación.
C. Orden (C.1 Causa. Primera)
8.- ¿Cómo se detectan las posibles causas de la desviación?
DC. Orden dado a posible causa desviación (DC.1 Determinar Causa. No. 1).
9.- Consecuencias producto de la desviación de la variable.
CD. Orden (CD.1 Causa Desviación. Primera)
10.- Consecuencias producto de las posibles causas de la desviación.
CC. Orden dado a posibles causas (CC.1 Consecuencias Causa. Primera).
11.- Medios de control.
12.- Señalizaciones.
13.- Acciones a tomar.
AMC. # --- Acciones para Mitigar las Consecuencias de las Desviaciones .
AED. # --- Acciones para Eliminar las Desviaciones.
AC. # ----- Acciones Complementarias.
14.- Comentarios.-
C. Orden del comentario.
15.- Recomendaciones.-
R. Orden de la recomendación

Fig.3.- Planilla de Datos para Estudio HAZOP

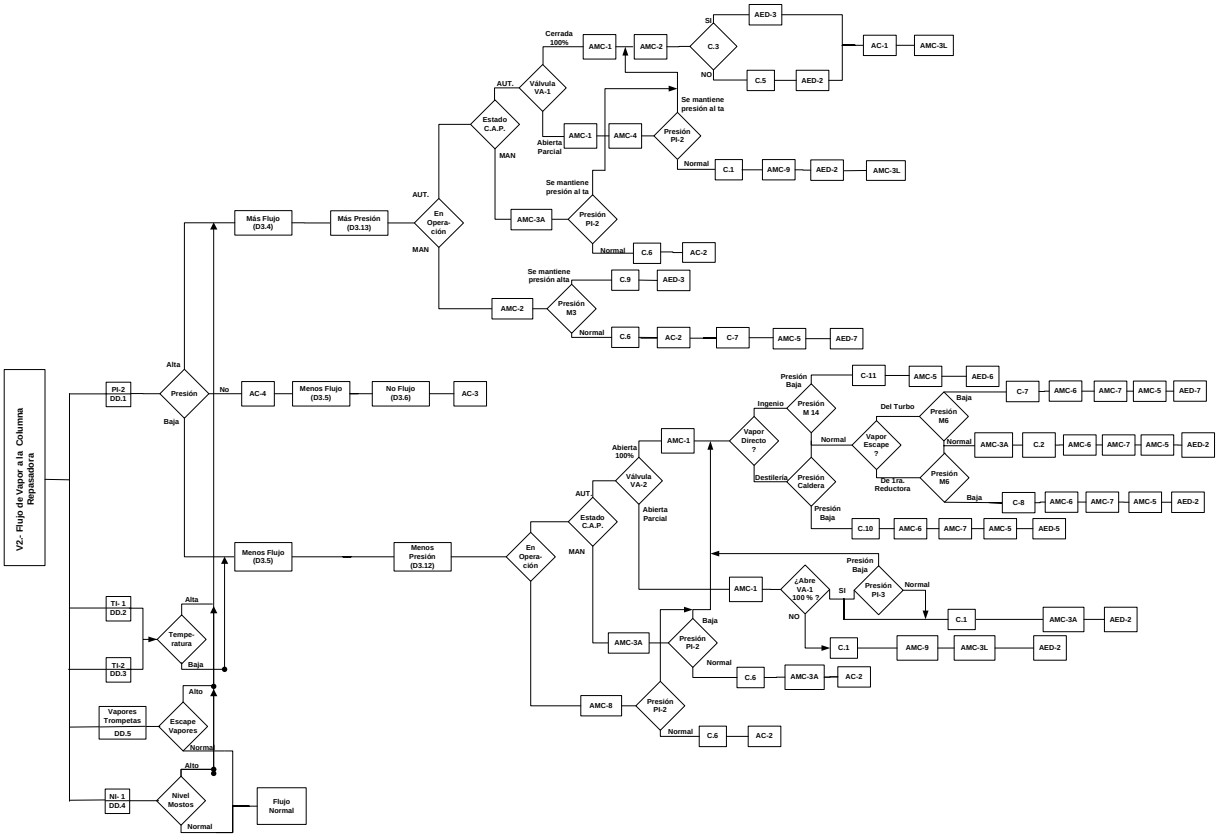


Fig.4.- Modelo Operacional de la Variable Flujo de Vapor en el Nodo 3 de la Columna Repasadora

- Los efectos que cada perturbación tiene sobre los índices técnico – económicos del nodo u área. Esto nos permite evaluar donde primero debemos tomar medidas para mejorar las condiciones de operación acorde con los beneficios que se pueden recibir.
- Determinar donde podemos tener el llamado “efecto dominó”, es decir, donde una desviación produce otra y esta otra la siguiente y así sucesivamente. Con esta información es posible tomar medidas anticipadas para romper la cadena de desviaciones que se producen.
- Encontrar las variables relacionadas por el “efecto sinérgico”, que se produce cuando los efectos de la desviación de una variable, por si mismo, no tienen el mismo significado que cuando se produce al mismo tiempo que otra desviación en otra variable. Esto nos permite tomar las medidas necesarias para evitar que esto ocurra.

El Diagrama Causa - Efecto de los Nodos 1 y 2 del área de Destilación aparece en la fig.5.

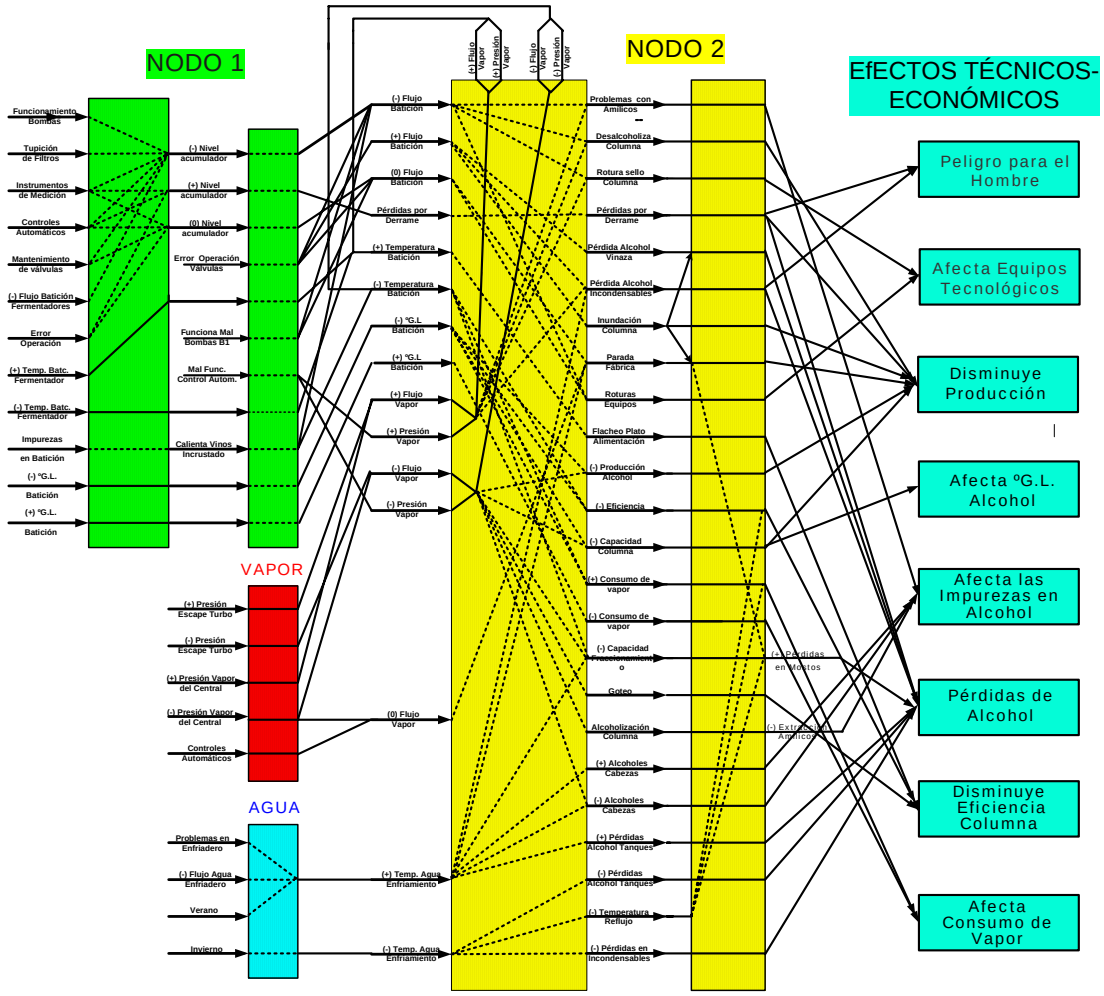


Fig 5.- Diagrama Causa-Efecto Nodos 1 y 2 Área Destilación

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.- Partiendo de la adecuación del método de Análisis de Riesgo denominado HAZOP (HAZard and OPerability) se ha desarrollado un método de diagnóstico de los problemas operacionales existentes en una destilería de alcohol.

2.- La aplicación de esta metódica al área de Destilación en la Destilería Paraíso, dio como resultado que se determinara la existencia de 14 variables de operación con 35 posibles desviaciones y 57 posibles causas

que pueden producir estas desviaciones, además se describen 31 acciones diferentes para mitigar las consecuencias de la desviación y 16 acciones para eliminar las perturbaciones que provocan las desviaciones así como 9 acciones complementarias a estas últimas.

3.- La implementación de este método permite localizar problemas en la destilería que afectan la operación, por lo general, estos están relacionadas con:
- Inclusión de equipos, válvulas o tuberías que por diferentes razones no existen.
- Aumento en las capacidades de los equipos tecnológicos para el régimen tratado.
- La no existencia de los medios para detectar en la forma requerida la desviación.
- Errores en el montaje de equipos e instrumentos.
- La inclusión de instrumentos y métodos que nos permitan determinar cual ha sido la causa que produjo una desviación ante diferentes posibilidades.
- Instrumentación en mal estado o no apta para las mediciones.
- Carencia de los medios técnicos adecuados para operar sobre el proceso.
- La no adecuada disposición entre los instrumentos de medición utilizados en la supervisión y el control del proceso y el lugar donde se sitúan los operadores que realizan esta función.
- Organización de los factores que intervienen en la operación.

4.- Partiendo de la información obtenida se elaboran los Modelos Operacionales. Estos modelos resultan básicos en la confección de programas de asesoramiento a operadores para la toma de decisiones ante las desviaciones y en el adiestramiento en la operación de los mismos.

5.- Se confeccionan los Diagramas Causa – Efecto que relacionan en un mismo esquema las perturbaciones que ocurren a la entrada de un área tecnológica, que está constituida por varios nodos y corrientes auxiliares de suministro como vapor y agua, con los efectos que a la salida del área se producirán y su incidencia de estos sobre los índices técnico-económicos del área. Del Diagrama Causa-Efecto podremos obtener:
- Los efectos que cada perturbación tiene sobre los índices técnico – económicos del nodo u área. Esto nos permite evaluar donde primero debemos tomar medidas para mejorar las condiciones de operación acorde con los beneficios que se pueden recibir.
- Determinar donde podemos tener el llamado “efecto dominó”, es decir, donde una desviación produce otra y esta otra la siguiente y así sucesivamente. Con esta información es posible tomar medidas anticipadas para romper la cadena de desviaciones que se producen.
- Encontrar las variables relacionadas por el “efecto sinérgico”, que se produce cuando los efectos de la desviación de una variable, por si mismo, no tienen el mismo significado que cuando se produce al mismo tiempo que otra desviación en otra variable. Esto nos permite tomar las medidas necesarias para evitar que esto ocurra.

6.- La metodología elaborada para el Análisis de la Operación de una Destilería de Alcohol fue probada en la Destilería Paraíso de la EA Melanio Hernández en Sancti Spíritus.

CONCLUSIONES Y REFERENCIAS

1- Se obtuvo y probó una metodología para el Análisis de la Operación del proceso tecnológico en una destilería de alcohol, basada en el método de Análisis de Riesgo “HAZOP” (Hazard and Operability).

2.- La metodología desarrollada permite el diagnóstico de las desviaciones de las variables de operación producidas por diferentes perturbaciones y propone las medidas a tomar para la eliminación de las mismas

3.- La aplicación de la metódica en la Destilería Paraíso de la E.A. Melanio Hernández en la provincia de Sancti Spíritus, Cuba nos permitió determinar las principales variables de operación que controlan el proceso tecnológico, sus posibles desviaciones y las perturbaciones que actúan sobre estas durante la

operación del proceso tecnológico, así como las medidas y recomendaciones a tomar para el tratamiento de las mismas.

4.- Se comprobó que con la información obtenida se pueden elaborar los Modelos Operacionales para cada variable de operación, esto permite la confección de programas de asesoramiento a operadores para la toma de decisiones y el adiestramiento de los mismos.

5.- Se confeccionan los Diagramas Causa – Efecto para el análisis de las incidencias de cada desviación de las variables operacionales sobre los índices técnico – económicos de la planta, además de determinar los llamados efectos dominó y sinérgico" entre las variables.

REFERENCIAS

Ruiz, D., (2001), Fault Diagnosis in Chemical Plants Integrated to the Information System. Tesis de Grado de Doctor. Universidad Politécnica Cataluña.

Ingaramo, A. y otros (2005), Síntesis de sistemas de control a partir de HAZOP. Experiencia en destilerías de alcohol. XI Reunión de Trabajo en Procesamiento de la Información y Control. Argentina

Pavón, J. (2004) y otros, Empleo del Método HAZOP en el Área de Destilación de una Destilería de Alcohol. Diversificación 2004. Cuba.

MODELACIÓN Y CONTROL DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ALCOHOL

MODELING AND PROCESS CONTROL OF ALCOHOL MANUFACTURING

Dra. Maria Eugenia O´Farrill Pie, Dr. Luis Manuel Peralta Suárez

Departamento de Ingeniería Química. Universidad Central "Marta Abreu de Las Villas.
ofarrill@qf.uclv.edu.cu

RESUMEN

El trabajo aborda la definición del sistema de control automático de las columnas de destilación en la destilería de la Ronera Central, anexa al C.A.I "George Washington", para la producción de alcohol.
Se define el modelo matemático multicomponente que caracteriza el comportamiento de cada columna, asumiendose el sistema de tipo pseudocomponente, para simplificar el modelo. Seguido de ello se establecieron las condiciones y parámetros para el control operacional de cada columna, llevándose a cabo el ajuste del modelo a través de la simulación computarizada con el simulador dinámico PSI.
Se definieron además los sistemas de control automático de cada columna de destilación, realizándose un estudio de las variantes con mayor posibilidad de implementarse en la industria.

Palabras Clave: modelación, simulación, producción de alcohol

SUMMARY

The following work comprises automatic control system definition of the distillation column of George Washington Distillery for rum production. In it was defined a multicomponent-mathematical model which describes the column behaviour. To simplify this mathematical model, one pseudocomponent-system was assumed. Following this, conditions and parameters for control were defined, taking into account the models adjust in the Simulation Program PSI. Finally, automatic control system of the column and it's implementation was defined.

Keys Words: modeling, simulation, alcohol productions**.**

INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente el alcohol se produce en los países productores de azúcar de caña, principalmente para la elaboración de bebidas y licores destinados a la exportación, así como a usos delimitados en las industrias farmacéuticas y de perfumería.
En nuestro caso el proceso de obtención de alcohol "A" y alcohol "D" a partir de la destilación de las mieles finales de la industria azucarera, para ser utilizados ambos productos : alcohol "A", en la fabricación de rones de alta calidad destinados a la exportación ; y el caso del alcohol "D" como combustible, despiertan el principal interés en la realización de este trabajo.

Del buen funcionamiento de este proceso depende la calidad de los productos finales (alcohol "A" y alcohol "D"), obtenidos en la destilería anexa al C.A.I. George Washington, lugar donde se desenvuelve nuestra investigación. Por lo tanto se impone el establecimiento de una estrategia de control de proceso que conduzca al adecuado funcionamiento del sistema de columnas de destilación que integran esta destilería.
A través de las herramientas que nos brinda el Análisis Complejo de Procesos, en el trabajo nos proponemos los siguientes objetivos:

- Lograr un adecuado funcionamiento de las columnas de destilación que conforman la destilería anexa al C.A.I. George Washington.
- Implementar y lograr el control adecuado del proceso, o en su defecto determinar la estrategia de control automático requerida, para garantizar la calidad en la obtención de los productos anteriormente mencionados, con el mínimo gasto de energía, apoyándonos en las técnicas de simulación computarizadas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Definición del modelo matemático que caracteriza el comportamiento de las columnas de destilación de alcohol.

El sistema de destilación de alcohol en la destilería del CAI "George Washington" está integrado por 4 columnas de destilación, son ellas: las columnas destiladora, rectificadora, purificadora y depuradora.
En la mayoría de los casos los modelos matemáticos que describen la dinámica del proceso de destilación de lcohol consideran al sistema objeto de estudio, como un sistema binario (dos componentes: etanol-agua).
En este trabajo se parte de analizar que la destilación del alcohol debido a la composición que presenta la vinaza (mieles) en la alimentación, constituye un proceso de destilación multicomponente según Magnet y otros (1997), lo cual fue corroborado por O'Farrill (1999) en este trabajo, mediante la aplicación de técnicas de análisis cromatográfico a muestras de la alimentación y el producto.
Al definir el modelo matemático que describe el proceso de destilación multicomponente para obtener alcohol, se tuvo en cuenta lo señalado en el párrafo anterior, y para simplificar el mismo, se consideró en el sistema un pseudocomponente ligero (agrupa a los elementos más volátiles) y un pseudocomponente pesado (agrupa a los elementos menos volátiles), quedando el sistema como un sistema binario-pseudocomponente, donde en la fracción ligera (pseudocomponente ligero) y en la fracción pesada (pseudocomponente pesado) quedan agrupados todos los elementos del sistema multicomponente.

Elementos
-Pseudocomponente ligero: alcohol etílico, aldehído, ésteres.
-Pseudocomponente pesado: alcoholes pesados, agua, ácido acético.

Balance de masa

- Plato de alimentación:

$$\frac{dMf}{dt} = L_{f+1} + F - Lf$$

$$\frac{d(Mf * xf)}{dt} = L_{f+1} * x_{f+1} + F*z - L_f * x_f + V*(y_{f-1} - y_f)$$

$$\frac{dMi}{dt} = L_{i+1} - L_i$$

$$\frac{d(Mi * xi)}{dt} = L_{i+1} * x_{i+1} - L_i * x_i + V*(y_{i-1} - y_i)$$

- Plato del tope (plato N):

$$\frac{dM_N}{dt} = R - L_N$$

$$\frac{d(M_N * x_N)}{dt} = R * x_N - L_N * x_N + V*(y_{N-1} - y_N)$$

- Platos de la sección de agotamiento:

$$\frac{dM_j}{dt} = L_{j+1} - L_j$$

$$\frac{d(M_j * x_j)}{dt} = L_{j+1} * x_{j+1} - L_j * x_j + V*(y_{j-1} - y_j)$$

- Plato 1:

$$\frac{dM_1}{dt} = L_2 - L_1$$

$$\frac{d(M_1 * x_1)}{dt} = L_2 * x_2 - L_1 * x_1 + V*(y_b - y_1)$$

- Balance en el fondo de la columna:

$$\frac{dM_b}{dt} = L_1 - L_b + V_v - V$$

$$\frac{d(M_b * x_b)}{dt} = L_1 * x_1 - L_b * x_b - V * y_b$$

- Balance en el condensador:

$$\frac{dM_D}{dt} = V - R - D$$

$$\frac{d(M_D * x_D)}{dt} = V * y_N - x_D * (R + D)$$

Simulación y ajuste del modelo

El modelo matemático definido anteriormente, fue ajustado utilizando para ello el programa de simulación PSI. Mediante el uso de este software se pudieron conocer datos fundamentales acerca del comportamiento de la columna de destilación del sistema, para condiciones normales de operación y para condiciones con el sistema de control automático instalado.
Para efectuar el ajuste adecuado, primeramente se obtuvo el modelo para las condiciones del estado estable (estado estacionario), obteniéndose luego la simulación en el estado dinámico (estado no estacionario). Los resultados principales para ambas condiciones se muestran a continuación para el sistema estudiado en este trabajo:

Tabla 1: Condiciones del estado estacionario obtenidas a partir dela simulación en el sistema de columnas para la obtención del alcohol “A” y ”D”.

Columnas	Variables	Datos a partir de la simulación.	Datos reportados para el estado estacionario.
Destiladora	y_{19}	0,130938	0,12
	x_{clf}	0,0642852	0,00964
	x_{cl1}	0,0109307	0,0228
	M_{19}	0,153383	-
	M_f	0,636697	-
	M_{tf}	1,86432	-
Rectificadora	x_{cl42}	0,895738	-
	x_{cl41}	0,862641	-
	x_{cl39}	0,768375	-
	x_d	0,773902	-
	x_1	0,043474	0,0030869
	x_{alt}	0,841409	0,841400
Purificadora	x_{cl37}	0,870605	0,8753
	x_{dpur}	0,827537	-
	x_{clf}	0,799818	-
	M_{37}	1,24	-
	x_{cl1}	0,009238	-
	x_{clref}	0,914228	-
Depuradora	x_{ddep}	0,850804	0,8516
	x_{clref}	0,896184	-
	x_{cl1}	0,300490	0,2322-0,312
	Mo	11,46380	-

Tabla 2: Condiciones del estado no estacionario(dinámico) obtenidos a partir de la simulación, en el sistema de columnas para la obtención del alcohol “A” y “D”.

Columnas	Variables	Datos a partir de la simulación. .	Datos en el estado estacionario.
Destiladora	y_{19}	0,132665	0,130938
	x_f	0,064300	0,064285
	D	121,8280	121,8280
	y_f	0,130402	0,130938
	x_1	0,010900	0,010931
Rectificadora	x_{42}	0,890181	0,895738
	x_{41}	0,858708	0,862641
	x_{39}	0,769134	0,768375
	x_d	0,775308	0,773902
	x_1	0,007437	0,043474
	x_{alt}	0,839341	0,841409
Purificadora	x_{37}	0,870746	0,870605
	x_{dpur}	0,829918	0,827537
	x_{38}	0,896114	0,899702
	x_f	0,812372	0,799818
	x_1	0,004460	0,009239
	x_{19}	0,844985	0,837911
Depuradora	x_{ddep}	0,86548	0,850804
	V	64,3211	64,32110
	x_f	0,63120	0,650177
	x_1	0,28594	1,261200
	D_{dep}	1,26120	0,881107
	x_{20}	0,89953	0,300490

Estrategia de control automático para el proceso de obtención de alcohol en la destilería del CAI George Washington.

En las columnas de destilación de la Ronera Central, para la obtención de alcohol, cuyas dinámicas han sido descritas a través de los modelos definidos, se destacan las siguientes variables para establecer la estrategia del control automático:

Columna destiladora:
Variable a controlar:
- Composición de los vapores en el tope.

Variable manipulada:
- Flujo de vapor que se alimenta a la columna.
- Flujo de alimentación a la columna.

Disturbios:
- Composición del flujo de alimentación.

Variables medidas y/o registradas:
- Flujo de alimentación a la columna.
- Temperatura en varios puntos de la columna.
- Presión de la columna.

Columna rectificadora
Variable a controlar:
- Composición del líquido en los platos de extracción.(composición del alcohol técnico).

Variables manipuladas:
- Flujo de alcohol técnico, que se envía a la columna purificadora.
- Reflujo de condensados a la columna.

Disturbios:
- Composición de vapores alcohólicos que se alimentan a la columna rectificadora.

Variables medidas y/o registradas:
- Grado alcohólico del alcohol técnico.
- Flujo de alcohol técnico.
- Temperatura en varios puntos de la columna y en los condensadores.
- Presión de la columna.

Columna purificadora.
Variable a controlar:
- Composición del líquido en el plato de extracción.(composición del alcohol " A ").

Variable manipulada:
- Flujo de alcohol " A ".
- Flujo de condensados que se reflujan a la columna depuradora.

Disturbios:
- Grado alcohólico o composición del alcohol técnico que se alimenta a la columna.

Variables medidas y/o registradas:
- Grado alcohólico del alcohol "A".
- Flujo de alcohol "A".
- Temperatura en varios puntos de la columna y en los condensadores.
- Presión de la columna y del serpentín.

Columna depuradora.
Variable a controlar:
- Composición del destilado.(composición del alcohol “D”).

Variable manipulada:
- Flujo de alcohol “D”.
- Flujo de vapor que se alimenta a la columna.

Disturbios:
- Composición del flujo de alimentación a la columna.

Variables medidas y/o registradas:
- Flujo de alcohol " D ".
- Temperatura en varios puntos de la columna y en los condensadores.
- Presión de la columna.
- Flujos de condensados provenientes de las columnas rectificadora y purificadora y que constituyen la alimentación de la columna.

La selección de uno o varios sistemas de control automático depende de la complejidad operacional que presenta cada columna correspondiente a cada uno de los sistemas estudiados, así como de la sensibilidad del sistema objeto de estudio, ante la estrategia propuesta.
El control de las composiciones ya sea de los vapores como del líquido, pueden realizarse indistintamente a partir del control de la temperatura en los distintos puntos donde se requiera [Trevedi Y., 1993].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En sentido general las estrategias (o estructuras de control) que se probaron en la simulación de los sistemas a lazo cerrado (Ver Tabla #III), se comportaron en todos los casos favorablemente, no obstante a ello, del análisis que vamos a desarrollar a continuación se pueden derivar aquellas estrategias o estructuras que son más favorables y que por tanto serán las que se recomendarán posteriormente en el trabajo para el sistema estudiado.
Para ello se tuvieron en cuenta un grupo de indicadores que caracterizaron el comportamiento dinámico de las respuestas tales como : pico máximo relativo, tiempo final de respuesta, integral del error absoluto (IAE) y variación máxima relativa de la variable manipulada. En todos los casos estos indicadores se dan por su valor neto para propiciar posibles comparaciones cuando el tamaño de la perturbación tuvo que ser alterado. Un resumen de estos resultados para cada columna que integra el sistema de obtención de alcohol se pueden apreciar en las tablas #IV, V, VI y VII). Las magnitudes de las perturbaciones escogidas están sobredimensionadas a las que en la práctica pueden ocurrir en condiciones reales de operación, por lo cual existe un comportamiento a favor de los sistemas de control que nos permite asegurar su buen comportamiento en todo el rango de operación del proceso, ya sea cuando nos referimos a la estabilidad del sistema como a su comportamiento robusto, para cada sistema analizado.

Tabla 3. Resultados de la simulación con el sistema de control automático instalado en las *columnas de destilación*, para cambios en la composición de la alimentación a cada columna.

Columnas	**Variable manipulada**	**Variables respuestas**	**Datos a partir de la simulación**	**Datos en estado estacionario**
Destiladora	Flujo de alimentación de vinaza. (Ft)	y_{19}	0,132665	0,130938
		z	0,067900	0,067855
		Ft	1002,020	336,9700
		x_1	0,010990	0,010931
	Flujo de alimentación de vapor. (Vv)	y_{19}	0,161403	0,130938
		Vv	281,6510	214,9100
		z	0,081426	0,065855
Rectificadora	Flujo de Alcohol Técnico. (I)	x_{alt}	0,841354	0,841409
		I	13,58750	12,66640
		z	0,157125	0,130938
	Reflujo. (R)	x_{alt}	0,841367	0,841409
		R	936,0890	943,9950
		z	0,157125	0,130938
Purificadora	Flujo de Alcohol "A". (E_4)	E_4	10,20760	10,20600
		x_d	0,833544	0,827537
		z	0,883470	0,841400
	Flujo de Destilado. (D_{pur_dep})	z	0,883470	0,841400
		D_{pur_dep}	2,063190	2,094280
		x_D	0,833452	0,827537
Depuradora	Flujo de Alcohol "D" (D_{dep})	x_{dDep}	0,850850	0,850804
		z	0,594610	0,743262
		x_1	0,228254	0,300490
		D_{dep}	1,173999	1,261200
	Flujo de Vapor. (Vv)	x_{dDep}	0,850588	0,850804
		z	0,594610	0,743262
		x_1	0,221548	0,300490
		Vv	6,796250	6,646670

Tabla 4: Comportamiento de indicadores de calidad del sistema de control automático, para las variantes de control propuestas para la columna destiladora.

Variable manipulada / Indicadores	Flujo de alimentación (Ft)	Flujo de vapor (Vv)
Δz	20 %	20 %
Pico máximo/Δz	0,85	0,855
Tiempo final/Δz	0,11	0,0865
IAE/Δz	0,001015	0,00087
Variación variable manip./ Δz	0,3955	2,475
Kc	100	100
Ki	4000	4000
Kd	0,5	0,5

Del análisis de la tabla anterior se observa que la estrategia de control manipulando el flujo de vapor es similar en cuanto al pico máximo de la respuesta superior, tiempo final e integral del error; e inferior en cuanto a la variación máxima de la variable manipulada que es necesario agregar para rechazar la perturbación. Esto último implicaría una válvula con un rango de variación de flujo relativamente grande, pero lo más importante y más desfavorable que debemos analizar está en el tamaño de la perturbación que una variación de esta naturaleza introduciría en la columna rectificadora, que viene a continuación.
Lo anteriormente señalado implicaría complicar la estrategia de control de la columna rectificadora para que pueda rechazar esta perturbación satisfactoriamente, por lo cual se descarta esta alternativa no obstante a sus buenos resultados de algunos de los indicadores expuestos.

Tabla 5: Comportamiento de indicadores de calidad del sistema de control automático, para las variantes de control propuestas para la columna rectificadora.

Variable manipulada / Indicadores	Reflujo de la columna (R)	Flujo de Alcohol técnico (I)
Δz	20 %	20 %
Pico máximo/Δz	5,2853e-03	3,4242e-03
Tiempo final/Δz	0,04865	0,01765
IAE/Δz	7,8e-04	5,85e-04
Variación variable manip./ Δz	5,52665	0,11141
Kc	600	50
Ki	9000	910
Kd	0,008	0,0001

En esta columna se escogió el flujo de extracción del tope que implica la unión de las extracciones de los platos 39, 41 y 42 por ser esta variable manipulada la que se utiliza en la práctica industrial y se realiza su comparación con el reflujo, por ser este una variable que comúnmente se utiliza para ser manipulada en torres de destilación. No se ha utilizado el flujo de destilado, para evitar que este experimentara fuertes variaciones que afectarán a la columna depuradora, ni existe la posibilidad de variar el flujo de vapor que es la alimentación proveniente de la columna anterior, por la misma causa.
En general los valores obtenidos para los indicadores mencionados que están recogidos en la tabla para la columna rectificadora son más favorables al control manipulando el flujo de alcohol técnico, que el control manipulando al reflujo en una medida apreciable en todos los casos.

Según las normas se plantea que la variación entre el valor máximo y mínimo de composición es de un ± 0,01216 que es lo mismo que un 1,44%, por lo que las variaciones que se implementen pueden ser menores, pero no mayores que la variación según la norma, en nuestro caso la variación con control es de ± 5,5e-05 un 6,54e-03% para una perturbación de un 20% en la composición de alimentación (z).

Tabla 6. Comportamiento de indicadores de calidad del sistema de control automático, para las variantes de control propuestas para la columna purificadora:

Variable manipulada / **Indicadores**	**Flujo de Alcohol "A" (E_4)**	**Flujo de Destilado (D_{pur_dep})**
Δz	5 %	5 %
Pico máximo/Δz	0,168	0,160
Tiempo final/Δz	0,194	0,200
IAE/Δz	0,001804	0,001784
Variación variable manip./ Δz	0,48	2,400
Kc	10	10
Ki	100	100
Kd	0,005	0,005

En el caso de la columna purificadora, la misma juega el rol más importante en este proceso (de obtención de alcohol), por brindar el producto de mayor repercusión económica. Por lo que las exigencias en la calidad del control deben extremarse evitando que en cualquier circunstancia de tipo operacional se pueda producir una violación de la carta de control de calidad [NC, 1984], el cual establece para este producto los siguientes parámetros:

Composición del Alcohol "A"	°GL	% mol
Límite superior	96,2	88,7216
Límite inferior	95,5	86,644
Variación	± 0,7	± 0,020776

El pico máximo tolerable debe estar por debajo de 1,18% y el obtenido experimentalmente de la simulación para el tamaño de la perturbación antes mencionada es de 0,84%, es decir inferior en 1,4 veces. Si tenemos en consideración que la perturbación escogida de un 5% es superior al 0,99% que puede sobrevenir de la torre anterior (torre rectificadora), esto queda a favor del análisis anteriormente realizado. Por lo que el control de la calidad se cumple favorablemente con el sistema de control propuesto.

Este indicador cuando se manipula la extracción de alcohol "A" (E_4) es similar a cuando se manipula el destilado. El tiempo final de respuesta y la variación de la variable manipulada son favorables a la manipulación de E_4, no así la integral del error que resulta ser mayor, en este caso aunque no es apreciable la diferencia, siendo la práctica industrial del control manual de la torre la manipulación de E_4, y como quiera que el estudio realizado corrobora este proceder, seleccionamos esta variable la manipulada para el alcohol "A". Los parámetros ajustados para el regulador automático fueron los mismos y otros valores no aportaron mejoría en la respuesta.

Tabla 7. Comportamiento de indicadores de calidad del sistema de control automático, para las variantes de control propuestas para la columna depuradora.

Variable manipulada / Indicadores	Flujo de Destilado (D_{dep})	Flujo de vapor (Vv)
Δz	20 %	20 %
Pico máximo/Δz	0,0375	0,0325
Tiempo final/Δz	0,1935	0,265
IAE/Δz	0,00093	0,000995
Variación variable manip./ Δz	1,08	0,195
Kc	10	10
Ki	50	50
Kd	0,5	0,5

En este caso se escogieron como variables manipuladas a comparar el flujo de vapor y el flujo de destilado, ambos no tendrían efectos posteriores que pudieran causar influencia alguna en el proceso, pues esta es la última torre. El valor del pico máximo es más favorable al flujo de vapor, como se observó en la tabla correspondiente; así mismo en el caso de la variable manipulada flujo de destilado, los indicadores tiempo final e integral del error están por encima aunque no mucho, en cuanto a calidad respecto al flujo de vapor. En la práctica industrial se utiliza el flujo de destilado como variable manipulada (control manual), por lo cual teniendo en cuenta los factores a favor y en contra, seleccionamos esta variable en última instancia.
El valor mínimo que se obtendría para un 20% de la variación de la composición de alimentación es de ± 0,844.
Por último, una vez seleccionadas cada una de las estrategias de control automático para cada columna del proceso de obtención de alcohol, y verificadas a través de la simulación dinámica, se realizó una simulación donde se observa el comportamiento de los sistemas de control escogidos ante un cambio en la composición de la alimentación (vinaza), en esta simulación quedaron incluidas las cuatro columnas que conforman este sistema.
Para este programa se obtuvieron las funciones de transferencia de primer orden que caracterizan a cada columna del tipo :

$$Gp_{(S)} = \frac{K}{\tau * S + 1}$$

donde : K, es la ganancia del estado estable para cada columna y τ, es la constante de tiempo dinámica correspondiente a cada columna.
Estas funciones de transferencia fueron combinadas con las funciones de regulación automática seleccionadas, correspondientes a cada una de las columnas simuladas. A través de esta simulación, se pudieron analizar y combinar la utilización de todos los sistemas de control automático al mismo tiempo, o la utilización de los mismos de forma individual y sus variantes.
Los resultados de la simulación de diferentes variantes para el principal objetivo del control de este sistema (composición del Alcohol “A”) se muestran en la Tabla #VIII.

Tabla 8. Resultados del análisis de diferentes variantes de implementación de los Sistemas de Control Automáticos (SCA) seleccionados, a través de la Simulación General efectuada en el sistema de obtención de alcohol, para un cambio de un 20 % en la composición de la alimentación (vinaza).

	Alcohol "A"			**Alcohol "D"**		
Variantes	**Composición**	**Pico máximo**	**Tiempo de estabilización**	**Composición**	**Pico máximo**	**Tiempo de estabilización**
SCA sólo en la columna destiladora	0,8706532	9,0e-03	8 h	0,850923	6,19e-04	19,53 h
SCA sólo en la columna rectificadora	0,8706048	1,13e-03	1,53 h	0,857243***	-**	-*
SCA sólo en la columna purificadora	,870605	1,53e-03	4,06 h	0,85125***	-**	-*
SCA en la columna destiladora y rectificadora	0,8706053	9,26e-04	3 h	0,850909	9,05e-04	30 h
SCA en la columna rectificadora y purificadora	0,870605	3,22e-04	2,76 h	0,857124***	-**	-*
SCA en la columna destiladora y purificadora	0,8705988	1,04e-03	6,7 h	0,8508537	6,06e-05	4,57 h
Valores permisibles	0,870605	1,1856e-02	-	0,850605	4,6226e-02	-

* :No se tomó en cuenta el valor por resultar mayor de 30 h

** :No se tomó en cuenta por no observarse un pico definido durante el tiempo de simulación.

*** : Valor tomado a las 10 h de tiempo de simulación.

CONCLUSIONES

1. De acuerdo a los datos experimentales del sistema de control manual del proceso, no se garantiza, la norma de calidad del Alcohol “A”, que es el producto fundamental y más valioso del proceso.
2. Para la columna destiladora la estrategia de control propuesta permite obtener una calidad aceptable, de la regulación en la concentración del producto del tope (y_{19}) y evitar las perturbaciones tanto de concentración como de flujo en la columna subsiguiente.
3. En la columna rectificadora se obtiene un control adecuado de la concentración del producto (alcohol técnico), lo cual evita también que se produzcan perturbaciones de concentración en la columna siguiente; y han de ser muy pequeños los que se producirán en el flujo de alcohol técnico.
4. En la columna purificadora cuyo producto, “Alcohol A”, es el fundamental del proceso, el control ante las perturbaciones en concentración de alimentación, resulta ser muy favorable cumpliéndose absolutamente todos los parámetros de control de la calidad, por lo cual es de alta prioridad el control automático de esta columna, si se tiene en cuenta lo manifestado en la primera conclusión.
5. Para el caso de la columna depuradora, aunque las exigencias del control no son tan priorizadas, sin embargo el control automático de la concentración del Alcohol “D” resulta ser favorable y cumple con las especificaciones de control de la calidad de este producto.
6. Los modelos estacionarios y dinámicos (no estacionarios) de las columnas, respectivamente, resultaron representar con suficiente exactitud el comportamiento de las mismas ; a pesar de que no se cuenta con toda la información experimental posible, debido a las dificultades de instrumentación inexistente en la fábrica, como de los análisis de laboratorio que no se pudieron realizar en tiempo y forma.
7. Los modelos resultan en algunos casos novedosos, por el método empleado de la condensación de etapas, así como por la complejidad del sistema de destilación analizado, que es de carácter multicomponente y con extracciones en algunos casos múltiples en una misma columna.
8. El diseño del sistema de control mediante simulación y ajuste por computadora, permite realizar un análisis de las estrategias de control, de una forma muy directa y sencilla.
9. Al obtener los resultados de la simulación general de todo el sistema de obtención de alcohol, se observa que cada una de las variantes analizadas ofrecen resultados satisfactorios de acuerdo con las normas de control de calidad vigentes (en lo que se refiere al Alcohol “A”, producto de mayor interés en este sistema). Por lo que proponemos a la Corporación Cuba-Ron S.A, una automatización paulatina del proceso, comenzando por la implementación del sistema de control automático en la columna purificadora. No obstante de aumentarse las exigencias de calidad para los productos finales, entonces implementar la automatización general de todo el proceso.

REFERENCIAS

1. Magnet, R. y otros (1997), Study of the influence of microorganisms in the Rum composition: Aromatic potential of bacteria and yeasts (Memoria de TIPAL '97, Primer Taller Internacional de Alcohol). Universidad de Matanzas.
2. Norma Cubana 83-31-87. Alcohol. Especificaciones de calidad (1984), Ciudad de la Habana .
3. O’Farrill, M., Peralta, S. (1999), *Centro Azúcar* 1, 39-45
4. Trevedi, Y. (1993), *Chemical Engineering.* 100, 141-142.

LEYENDA

A: Area de la columna en (m).
alfa: Volatilidad relativa.
D: Flujo de Alcohol (Kmol/h)
Dc_i: Diámetro de la columna (m).
dMDxd: Acumulación total en el plato del tope (mol).
dMf: Acumulación total en el plato de alimentación (Kmol).
dMfxf: Acumulación de la fracción ligera en la alimentación (Kmol).
dMi: Acumulación total en los platos (Kmol).
dMixi: Acumulación de la fracción ligera en el plato (mol).
Emcl: Eficiencia de Murphee.
Er: Error del regulador PID.
F: Flujo libre de compuestos de alto peso molecular(Kmol/h).
Ft: Flujo total de vinaza (Kmol/h).
howf: Altura del líquido sobre el vertedero en el plato de alimentación (m).
howi: Altura del líquido sobre el vertedero en los diferentes platos(m).
hw: Altura del vertedero(m).
hwf: Altura del líquido en el plato de alimentación (m).
hwtf: Altura total del líquido en el plato de alimentación (m).
hwti: Altura total del líquido en los platos(m).
Iae: Integral del error absoluto
Int1: Término integral del error.
Kc: Ganancia del regulador.
Ki: Constante de integración.
Kp : Ganancia del proceso.
L: Flujo de mosto(Kmol/h).
Lf: Flujo de liquido en el plato de alimentación (Kmol/h).
Li: Flujo de liquido por platos (Kmol/h).
MDxd: Fracción del componente ligero en el tope(mol).
Mf: Moles totales en la alimentación (Kmol).
Mfxf: Fracción del componente ligero en la alimentación (mol).
Mi: Moles totales por plato(Kmol).
Mixi: Fracción ligera del componente por plato (mol).
Mo: flujo de mosto (Kmol/h).
Mv: Masa que se acumula que no interviene en la transferencia de masa (Kmol).
Pmv: Peso molecular del vapor (Kmol/Kg).
Pmvino: Peso molecular de la vinaza (Kmol/Kg).
Qd: Flujo de destilado (Kmol/h).
Qvi: Flujo de vapor Kmol/h).
R: Reflujo (Kmol/h).
Rrec-pur: Reflujo rectificadora-purificadora a la depuradora (Kmol/h).
Rrdep: Reflujo de la depuradora (Kmol/h).
Rdep: Reflujo de la rectificadora a la depuradora (Kmol/h).
Vb: Flujo de vapor que se evapora en la columna (Kmol/h).
Vv: Flujo de vapor que se alimenta a la columna (Kmol/h).
wl: Ancho del vertedero (m).
xalt: Composición del componente ligero en el líquido del alcohol técnico (fracción mol).
xclf, xf: Composición del componente ligero en el líquido del plato de alimentación (fracción mol).
xcli,xi: Composición del componente ligero en el líquido por plato (fracción mol).
Xd: Composición del destilado (fracción mol).
xddep: Composición del componente ligero en el líquido del destilado de la depuradora (fracción mol).
xdpur: Composición del componente ligero en el líquido del destilado de la purificadora (fracción mol).
xdrec: Composición del componente ligero en el líquido del destilado de la rectificadora (fracción mol).
yclef,yfeq: Composición en equilibrio del componente ligero en vapor en el plato de alimentación (fracción mol).
yclei,yieq: Composición en equilibrio del componente ligero en vapor por plato (fracción mol).
yclf: Composición del componente ligero en el vapor en el plato de alimentación (fracción mol).
ycli,yi: Composición del componente ligero en el vapor por plato (fracción mol).
zcl, z: Fracción mol en la alimentación (fracción mol)

DIVERSIFICACION 2006

Congreso Internacional sobre Azúcar y Derivados

TALLER

MECANISMOS DE DESARROLLO LIMPIO

PROYECTO INGENIO MONTE ROSA.

Humberto Solís (Grupo Pantaleón, Nicaragua)

(TRABAJO ENTREGADO TARDIAMENTE, NO DISPONIBLE EN LAS MEMORIAS)

EXPERIENCIAS EN TRATAMIENTO ANAERÓBICO DE RESIDUALES INDUSTRIALES.

Andrianus van Haandel (Holanda)

(TRABAJO ENTREGADO TARDIAMENTE, NO DISPONIBLE EN LAS MEMORIAS)

PROYECTO MDL EN EL MINAZ.

Paulino López (MINAZ)

(TRABAJO ENTREGADO TARDIAMENTE, NO DISPONIBLE EN LAS MEMORIAS)

OPCIONES DE PRODUCCIÓN DEL INTERFEROÓN ALPHA RECOMBINANTE.

Mariela Gil, Yaí Cruz, Tania de la Cruz, Manuel Montané (CIGB)

(TRABAJO ENTREGADO TARDIAMENTE, NO DISPONIBLE EN LAS MEMORIAS)

ESTRATEGIA DE LA INDUSTRIA ALCOHOLERA EN CUBA Y SU VINCULACIÓN CON LOS MDL.

Fidel Domenech (ICIDCA)

(TRABAJO ENTREGADO TARDIAMENTE, NO DISPONIBLE EN LAS MEMORIAS)

ANÁLISIS DE LA EFICIENCIA EN LA INDUSTRIA CUBANA PRODUCTORA DE VINOS PARA LA APLICACIÓN DE PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA.

Oscar Queris Hernández (IIIA)

(TRABAJO ENTREGADO TARDIAMENTE, NO DISPONIBLE EN LAS MEMORIAS)

“PERSPECTIVAS DE GENERACIÓN DE CRÉDITOS DE CARBONO EN PROYECTOS MDL PARA EL SECTOR DE AZÚCAR Y ALCOHOL”

“PROSPECTS ON GENERATING CARBON CREDITS THROUGH MDL PROJECTS FOR THE SUGAR AND ALCOHOL INDUSTRY”

Heidy Rodriguez Ramos

Alumna de maestría del Programa de Post-graduación en Integración de América Latina de la Universidad de São Paulo – PROLAM/USP. Graduada en Administración de Empresas por la Facultad de Economía, Administración y Contabilidad de la Universidad de São Paulo – FEA/USP.

E-mail: heidy@usp.br

RESUMEN

El Mecanismo de Desarrollo Limpio - MDL- del Protocolo de Kyoto, como instrumento para incentivar la detención del calentamiento terrestre global, determinó el surgimiento de un nuevo elemento en el mercado internacional, los Créditos de Carbono, cuyos valores provienen de la posibilidad de ser empleados por las empresas e instituciones de aquellos países que, por las reglas del Protocolo, quedan obligados a disminuir sus emisiones de gases de efecto invernadero. En el presente trabajo se analiza la potencialidad de la industria productora de alcohol y energía a partir de la caña de azúcar, para obtener estos créditos por vía de Proyectos MDL donde se demuestre su contribución para disminuir el consumo de combustibles fósiles y, por tanto, de reducción de emisiones de gases. Se comentan también en el trabajo algunos elementos sobre los mercados y la comercialización de los Créditos de Carbono.

Palabras Clave: Protocolo de Kyoto, Mecanismo de Desarrollo Limpio - MDL, Créditos de Carbono, Alcohol Carburante, Cogeneración.

ABSTRACT

The Clean Development Mechanism - CDM - of the Protocol of Kyoto, like an instrument to stimulate stopping the global Earth heating, have determined the emergence of a new element in the

international market, the Carbon Credits whose values come from the possibility of being employees for the companies and institutions of those countries that, by the rules of the Protocol, must diminish their emissions of gases of green-house effect. This paper review the potentials of the production of alcohol, and electric energy from sugar cane, to obtain these credits by means of CDM Projects in which the reduction of fossil fuel consumption is demonstrated and as a consequence they reduce de emission of gases. Main characteristics of the markets and the commercialization of the Credits of Carbon are also commented in the paper.

Keywords: Kyoto Protocol, Clean Development Mechanism, Carbon Credits, Fuel Alcohol, Cogeneration

INTRODUCCIÓN

El calentamiento global de la Tierra es un asunto ampliamente estudiado y discutido, del cual se deriva la necesidad de disminuir la acumulación de gases en la atmósfera, causantes del conocido efecto invernadero. La calidad ambiental está siendo drásticamente alterada debido a dicho aumento de la temperatura en lo cual juega un papel muy importante el consumo desenfrenado de combustibles fósiles.

a acentuación del efecto invernadero natural terrestre causa el calentamiento global, fenómeno en el cual los gases más importantes que deben ser considerados son dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), monóxido de carbono (CO), óxido nitroso (N_2O) y el óxido nítrico (NO), cuyas concentraciones en la atmósfera han aumentando sensiblemente debido a las acciones antrópicas, que provienen principalmente de la quema de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) en centrales termoeléctricas, industrias, vehículos automotores y sistemas domésticos de calentamiento. Algunos factores naturales que alivian el fenómeno mediante la absorción del CO_2 del aire son también afectados por acciones antrópicas, como las talas de bosques y las quemas, accidentales o provocadas, de bosques y cultivos agrícolas.

Ante la enorme necesidad de reducir las emisiones de los gases causantes del efecto invernadero y, con el propósito de no desacelerar el crecimiento de los países basado en el uso de combustibles fósiles para fines energéticos, el Protocolo de Kyoto[1] – en el ámbito de la Convención "Acuerdo Marco de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático"[2] , que entró en vigor en el 2005, establece mecanismos de flexibilización entre países del Anexo I[3] y los países en desarrollo, para la reducción de las emisiones de tales Gases del Efecto Invernadero - GEI o "*Greenhouse Gases - GHG* (MARTINS, 2004).

Los combustibles fósiles son resultado de la acumulación de biomasa que en escalas geológicas de tiempo se depositaron en el subsuelo. La extracción de esas reservas y su utilización como combustible energético, a través de la combustión, liberan carbono almacenado en el subsuelo en un período de tiempo que es millones de veces menor al tiempo que el carbono atmosférico requiere para transformarse en petróleo o carbón mineral por vía de la fotosíntesis y posterior descomposición de la biomasa. La diferencia entre las escalas de tiempo de uso y acumulación de carbono es uno de los factores que promueve el desbalance del ciclo del carbono, provocando la acumulación de carbono en estado gaseoso en la atmósfera. El otro vector mencionado de acumulación de carbono en la atmósfera es la tala forestal, que en general consiste en el derrumbe y quema de árboles. En este proceso el carbono contenido en la biomasa, es liberado para la atmósfera en forma de CO_2 (MARTINS, 2004). La quema que se aplica a algunos cultivos agrícolas, antes o después de la cosecha, como la caña de azúcar, actúan en la misma dirección.

[1] *Comprometimiento legal para una reducción en la emisión de GEI por los países industrializados miembros del Anexo I de la Convención Cuadro de las Naciones Unidas sobre la Mudanza del Clima – CQNUMC.*
[2] *Firmada durante la ECO-92, Rio de Janeiro, por 175 países (150 países en aquella fecha y los restantes posteriormente).*
[3] *El Anexo I de la Convención lista los países que están comprometidos com la reducción de emisiones de GEI.*

Se pueden identificar tres formas básicas de controlar las emisiones de carbono. La primera es la utilización eficiente de la energía producida, disminuyendo así la necesidad de aumentar el consumo energético. Otra manera es sustituir los recursos energéticos derivados de combustibles fósiles por otros con menores emisiones de carbono por unidad energía generada, como ocurre con las fuentes renovables (eólica, solar, biomasa, etc.) El tercer abordaje consiste en capturar y almacenar el carbono emitido a la atmósfera, y a través del cultivo, absorber carbono de la atmósfera por la fotosíntesis en plantas y en el suelo.

Este artículo concentra la atención en el uso de fuentes renovables de energía a partir de la biomasa, como es el caso del alcohol carburante y la cogeneración de electricidad producidos de caña de azúcar.

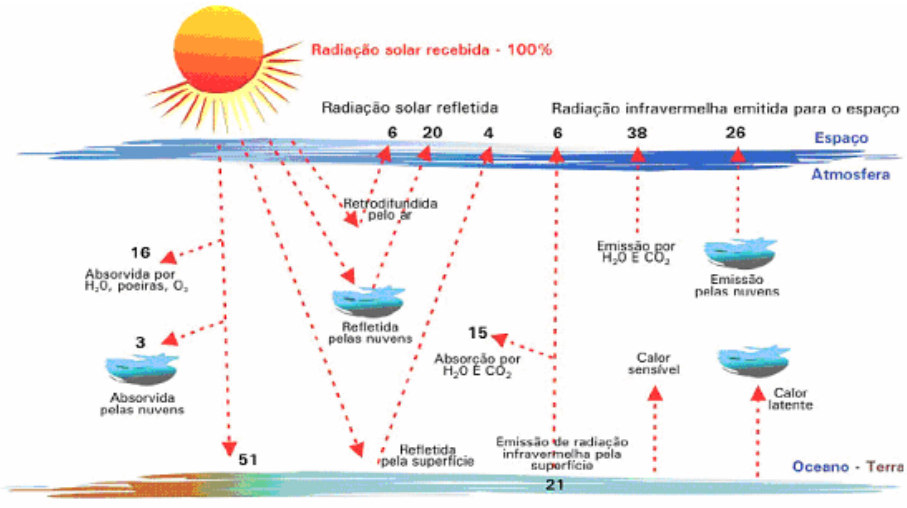
OBJETIVO

Hacer un análisis del potencial de generación de Créditos de Carbono de proyectos basados en el Mecanismo de Desarrollo Limpio del Protocolo de Kyoto dentro del sector cañero, considerando la producción y uso del alcohol etílico como combustible automotor y la cogeneración de energía eléctrica a partir del bagazo. También será realizado un breve estudio sobre los mercados para estos Créditos de Carbono.

CALENTAMIENTO GLOBAL Y EFECTO INVERNADERO

El calentamiento global es causado por la acentuación del efecto invernadero natural, como consecuencia de la absorción de la energía reemitida por la superficie del globo. La presencia de vapor de agua, nitrógeno, oxígeno y gases ricos en carbono, absorben el calor reflejado por la Tierra, haciendo que la temperatura media en la atmósfera del planeta sea de cerca de 30 ºC, adecuada para la existencia de agua en estado líquido y por tanto, para la evolución biológica. Sin este efecto, la temperatura sería de -17 ºC y la superficie terrestre estaría cubierta de hielo. Por tanto, el problema no es el efecto invernadero en sí mismo, sino su intensificación.

Figura 1- Balance energético global a partir de la energía luminosa proveniente del sol.



Fuente: Modificado de Kiehl & Trenberth, 1997, extraído de MARTINS, 2004.

Ese aumento de temperatura afecta de manera directa e indirecta los ciclos biogeoquímicos, que son

la base del funcionamiento de los sistemas naturales del planeta. La dinámica de los ecosistemas terrestres depende de las interacciones entre los ciclos biogeoquímicos, particularmente del ciclo de carbono, del ciclo de nutrientes y del ciclo del agua, los cuales pueden ser afectados por los cambios climáticos y por la acción antrópica directa (MARTINS, 2004).

Los principales gases de efecto invernadero son dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), monóxido de carbono (CO), óxido nitroso (N_2O) y óxido nítrico (NO), cuya concentración en la atmósfera han aumentando sensiblemente debido, principalmente, al uso de combustibles fósiles, los incendios forestales, las talas de bosques y el uso de fuego en las prácticas agrícolas.

Habiendo discutido los problemas del calentamiento global, en Junio de 1992 en la Conferencia Cumbre sobre Medio Ambiente (Eco-92) en Rio de Janeiro, se firma la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre Cambios Climáticos – *United Nations Framework Convention on Climate Change – UNFCCC*, por más de 150 países, cuyo objetivo principal es:

> *"... alcanzar la estabilización de las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera en un nivel que impida una interferencia antrópica peligrosa en el sistema clima. Ese nivel deberá ser alcanzado en un plazo suficiente que permita a los ecosistemas adaptarse naturalmente a cambios climáticos, que asegure que la producción de alimentos no sea amenazada y que permita que el desarrollo económico continúe de forma sustentable"* (MCT/CPMG, 1999).

La Convención reconoce que la mayor parcela de las emisiones globales, históricas y actuales de gases de efecto invernadero se genera en los países desarrollados, debiendo por tanto estos países, establecer medidas de reducción de sus emisiones. Reconoce también que, aunque las emisiones per cápita de los países en desarrollo todavía sean relativamente bajas, las emisiones globales originarias de esos países crecerá en la medida que los mismos tienden a satisfacer sus necesidades sociales y de desarrollo. (MCT/CPMG, 1999).

PROTOCOLO DE KYOTO

Realizada en diciembre de 1997, en Kyoto, Japón, la Tercera Conferencia de las Partes de la Convención Marco sobre Cambio del Clima (CQNUMC), con la presencia de representantes de más de 160 países, tuvo los siguientes objetivos: a) fijar compromisos de reducción y limitación de la emisión de dióxido de carbono y otros gases responsables del efecto invernadero para los países desarrollados y, b) ofrecer la posibilidad de utilización de mecanismos de flexibilidad para que los países en desarrollo puedan contribuir los objetivos fijados de reducción.

El Protocolo de Kyoto es un instrumento creado por la CQNUMC y firmado en diciembre de 1997, que determina que los países desarrollados signatarios, que ratificaron el protocolo en 2005, deben reducir en 5,2% el nivel de emisiones de gases, en relación a los índices de 1990. El plazo para alcanzar esa meta es entre 2008 y 2012 período denominado "primer período de compromiso", fijando porcentuales individuales de reducción a los diferentes países.

Las acciones que deberán ser realizadas por los países del Anexo I, con el objetivo de alcanzar las metas de reducción, están concentradas en el aumento de la eficiencia energética, la promoción de agricultura sustentable, el desarrollo de tecnologías y políticas de reducción de emisiones, así como otras formas alternativas de producción energética y prácticas sustentables de manejo de bosque, y acciones de forestar y reforestar.

Con relación a los países que no son parte del Anexo I, los llamados "en desarrollo", hasta la 10ª Conferencia de las Partes, el Protocolo no prevé compromisos de reducción de emisiones debido al principio de la "Responsabilidad Común Diferenciada", una vez que estos países con relación a los países desarrollados presentan índices bien inferiores de emisiones per cápita de gases de efecto invernadero y,

consecuentemente, son menos contaminadores.

El Protocolo abarca los siguientes gases de efecto invernadero:

1. CO_2 - Dióxido Carbono;
2. CH_4 – Metano;
3. N_2O – Óxido Nitroso;
4. HFCs – Hidrofluoro de Carbono;
5. PFCs – Perfluoruro Carbono;
6. SF– Hexafluoruro de Azufre.

El Protocolo de Kyoto establece tres "mecanismos económicos de flexibilidad" que permiten a los países cumplir con las exigencias de reducción de emisiones fuera de sus territorios. Dos de esos mecanismos corresponden solamente a los países del Anexo I (países desarrollados) y se refieren a la Implementación Conjunta (*Joint Implemention*) y al Comercio de Emisiones (*Emission Trading*).

En particular el tercer mecanismo del Protocolo, llamado Mecanismo de Desarrollo Limpio, MDL, (*Clean Development Mechanism, CDM)*, nació de una propuesta brasileña a la Convención Cuadro. Este mecanismo se refiere al comercio de créditos de carbono basado en proyectos de secuestro o mitigación, permitiendo actividades entre los países del Anexo I y aquellos que no son parte del Anexo I, con el objetivo de apoyar el desarrollo sustentable de estos últimos.

De esta forma, los proyectos basados en el MDL son alternativas que permiten contribuir al cumplimiento de las metas de reducción de emisiones por parte de los países desarrollados, al mismo tiempo en que se promueve el desarrollo en los países subdesarrollados, mediante la aplicación de recursos financieros en proyectos forestales, de producción de energía renovable y el uso de combustibles limpios como el alcohol etílico.

Según Frangetto y Gazani (2002, p. 60), en el artículo 12.5 del Protocolo de Kyoto constan los requisitos de elegibilidad definidos para proyectos MDL, los cuales son necesarios para que este tipo de proyecto sea legalmente aceptable. Estos principios son:

1. Participación voluntaria y aprobada por ambas partes relacionadas.
2. Beneficios reales, mensurables y de largo plazo, relacionados con el clima.
3. Reducciones de emisiones que sean adicionales a las que se producirían en ausencia de la contribución certificada de proyecto.

El Mecanismo de Desarrollo Limpio puede ser visto como una oportunidad ofrecida a los países en desarrollo para ejecutar proyectos que tengan como objetivo la reducción de emisiones o absorción de carbono, principalmente lo que se refiere a las energías renovables, aumento de la eficiencia energética y reforestación. En la implementación de tales proyectos existe la posibilidad de transferencia de tecnologías y recursos externos de empresas de los países del Anexo I, interesados en la obtención de "Reducción de Emisiones Certificadas – REC" de gases de efecto invernadero (*CER – Certified Emissions Reduction*). Por tanto, es también una oportunidad para que esos países desarrollados cumplan las metas a que están obligados a través de proyectos de menor costo que los que tendrían que acometer en sus propios territorios.

Conforme está establecido por el Protocolo de Kyoto y en los Acuerdos de Marraqueche (COP 7), todo proyecto MDL tiene que ser adicional. Para verificar esa "adicionalidad" es necesaria la construcción de una línea base confiable, una vez que es una condición necesaria para la aprobación del proyecto por el Consejo Ejecutivo del MDL.

En el caso de proyectos de aumento de la eficiencia en el uso de electricidad y de generación de electricidad a partir de fuentes renovables para entrega a la red, se debe establecer la fuente de la energía eléctrica que el proyecto sustituye. En otras palabras, se debe determinar cuál es el tipo de fuente primaria (gas natural, diesel, carbón mineral, hidroelectricidad o nuclear) que estaría generando para la red en el escenario de referencia (ausencia del proyecto) y cuantificar la energía que será economizada o substituida

por el proyecto. El contenido de carbón de esa **generación evitada** es el que determina la cantidad de RCEs de la actividad y, consecuentemente, la ganancia con la venta de créditos de carbono propiciada por el proyecto[4].

Los acuerdos de Marraqueche establecen tres enfoques opcionales para la definición de líneas de base:

1 Emisiones actuales existentes o históricas;
2 Emisiones de la tecnología que representa un camino económicamente atractivo, considerando las barreras a las inversiones;
3 Media de emisiones del sector relacionado a la actividad del proyecto referente a los últimos cinco años y cuyo desempeño esté entre los 20% mejores de su categoría.

A partir del Protocolo de Kyoto surgió un nuevo mercado mundial, el de créditos de carbono, que será abordado a seguir.

MERCADO DE CRÉDITOS DE CARBONO

Los Certificados de Reducción de Emisiones – CERs *(Certified Emission Reductions)* son derivativos financieros, o créditos, que interesan a las empresas de los países que deben, obligatoriamente, reducir las emisiones de CO_2, que es el más importante de todos los gases de efecto invernadero. Frangetto y Gazani (2002, p. 59) destacan que después de la implementación de un proyecto MDL en países subdesarrollados *"una vez comprobada la efectiva reducción de emisiones de esos gases, los participantes de los proyectos deben otorgar certificados que las avalen"*. Esos certificados pueden entonces ser comercializados a través de las Bolsas de Valores y Mercancías. Las empresas reciben bonos negociables en la proporción de sus responsabilidades, los cuales son cotizados en Dólar Norteamericano o Euro para una tonelada de CO_2 equivalente reducido.

El objetivo de cuantificar el volumen de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, o sea, de medir el volumen de créditos de carbono, se justifica por el hecho de que la unidad de medida del Mercado de Carbono, conforme los Acuerdos de Marraqueche y la Declaración de Marraqueche[5] está definida como siendo la tonelada métrica de CO_2 equivalente (tCO_2e) (JUNQUEIRA, 2002).

Mercado Internacional

Proyecciones del Banco Mundial indican que los principales compradores de créditos de carbono en el período de enero de 2004 a mediados del 2005 fueron Japón (21%), Holanda (16%), Reino Unido (12%) y el restante de la Unión Europea (32%). Del lado de los vendedores, India es el país líder, con un participación de 31%. Asia y China representan 14% de este mercado, seguido por Brasil con 13% de participación. América Latina en su conjunto representa el 22%. Es importante destacar que la participación de India y del resto de Asia es expresiva por sus proyectos de destrucción de Gas Freón de refrigeración, que aunque de menor volumen emitido, tiene efecto de calentamiento global por unidad de peso de carbono 11.700 veces al del CO_2[6].

---

[4] *Cuaderno NAE - Nucleo de Asuntos Estratégicos de la Presidencia de la República – Cambios Climáticos, Capítulo 3. Disponible en: http:// www.presidencia.gov.br/secom/nae/Clima2/04b.pdf*

[5] *El Acuerdo de Marraqueche, firmado durante la séptima reunión de la Convención de las Partes (COP7), en 2001, define las modalidades y procedimientos de los Mecanismos de Flexibilización previstos en el Protocolo de Kyoto. El acuerdo está previsto en la Decisión 17/CP.7 y fue bautizado con ese nombre por haber sido firmado en la ciudad de Marraqueche, en Marruecos.*

[6] *Disponible en: http://www.biodieselecooleo.com.br/credito-de-carbono*

Actualmente los contratos futuros de créditos de carbono ya son negociados en la Bolsa de Chicago y en países como Canadá, República Checa, Dinamarca, Francia, Alemania, Japón, Holanda, Noruega y Suecia. En 2005 también entró en vigor el mercado regional europeo, bautizado de "European Union Emission Trading Scheme". Lo que se refiere al precio de venta de la tonelada de carbono de los proyectos de MDL, está en torno de US$ 5,00 a 6,00, para proyectos que obedezcan todas las premisas del Protocolo de Kyoto.

Sin embargo, están surgiendo otras alternativas de comercialización (iniciativas voluntarias) que presentan reglas más flexibles, como la CCX *(Chicago Climate Exchange - Bolsa del Clima de Chicago)*, donde los precios para la tonelada son más bajos (alrededor de US$ 0,90). Con la reciente ratificación del Protocolo, la expectativa es que estos valores sufran aumento a lo largo del tiempo[7].

El Banco Mundial creó y administra cinco fondos enfocados al mercado de carbono. El total disponible de esos fondos es de cerca de US$ 400 millones, de los cuales US$ 332 millones ya se encuentran en una fase avanzada de negociación[8].

Mercado en Brasil

Actualmente Brasil ocupa una posición de liderazgo en el mercado de proyectos de MDL, por ser uno de los principales vendedores de créditos de carbono, así como por las inversiones externas realizadas en el país para el desarrollo de proyectos de reducción de emisiones de gases asociados al efecto invernadero. De acuerdo con estimativa del Banco Mundial, el país podrá tener una participación de 10% en el mercado de MDL, equivalente a US$ 1.300 millones en el 2007[9].

De los veintitrés proyectos de MDL aprobados oficialmente en todo el mundo, dos son brasileños, ambos de quema de gases en enterramientos sanitarios de basura. Uno de ellos es el Proyecto Plantar, en Belo Horizonte, MG, que representa la sustitución de carbón mineral con un equivalente a 1,3 millones de toneladas de Dióxido de Carbono que se comercializaron a US$ 3,5 la tonelada, para totalizar US$ 5 millones[10]. El segundo proyecto es para la conversión de fuente renovable – biogás de basura– en energía, en la Central de Tratamiento de Residuos (CTR) de Nova Iguaçu, en Rio de Janeiro[11]. Además de esos dos proyectos aprobados, actualmente están siendo analizados varios proyectos, uno de ellos de cogeneración de energía eléctrica con aprovechamiento del bagazo de la caña de azúcar, en la región de Ribeirão Preto. Otro proyecto es el de energía eólica para irrigación en el Nordeste**.**

ALCOHOL COMBUSTIBLE

Las discusiones entre los países sobre la disminución y substitución de energía fósil por fuentes renovables de energía, es un asunto que ha sido objeto de discusión desde finales del siglo pasado. El uso de la biomasa es actualmente una alternativa bastante viable para la generación de energía de forma sustentable y reducción de los GEI en la atmósfera, siendo que el IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) estima que entre 60 y 87 miles de millones de toneladas de carbono podrán ser almacenadas en los bosques, entre 1990 y 2050, equivalentes a 12-15% de las emisiones por combustible fósil, en el mismo período. Para que la biomasa pueda, efectivamente, atender las expectativas de mitigar los impactos de los combustibles fósiles en el ambiente, algunas condiciones necesitan ser cumplidas:

1. Producción sustentable de materia prima y uso de los recursos energéticos de forma a resultar en una producción neutra de CO_2;

[7] *Disponible en: http://www.biodieselecooleo.com.br/credito-de-carbono*
[8] *Disponible en: http://www.ambiente.sp.gov.br/destaque/2004/marco/24_workshop.htm*
[9] *Disponible en: http://www.pointcarbon.com*
[10] Mayores informaciones sobre el proyecto están disponibles en: *http://www.plantar.com.br/portal/page.html*
[11] Mayores informaciones sobre el proyecto están disponibles en: *http://www.bancomundial.org.br/index.php/content/.html*

2. Secuestro y fijación de carbono por largos periodos, inclusive después de la vida útil del vegetal (Ej.: producción de muebles de madera);
3. Sustitución directa de combustibles fósiles, como es el caso del alcohol como combustible y de los biocombustibles derivados de aceites vegetales.

Comparando las dos estrategias para reducción de las emisiones de GEI, el uso energético de la biomasa es más ventajoso que el secuestro y fijación del carbono en el suelo, debido a que:

a) Los biocombustibles y la biomasa energética en general pueden sustituir, directamente, los combustibles fósiles;
b) Hay menos incertidumbre en las mediciones de las contribuciones de la biomasa energética que en el secuestro de carbono;
c) Los costo de la inversión para la utilización energética de la biomasa es menor, ya que el secuestro de carbono significa que, de alguna forma, la energía para la sociedad necesitará ser suministrada;
d) La reducción de emisiones por la biomasa energética es definitiva, mientras que los bosques, cuando son utilizadas para fines no permanentes, devuelven el CO_2 a la atmósfera;
e) Los estudios disponibles demuestran que, a largo plazo, el uso de biomasa energética es más eficiente por unidad de área que los bosques permanentes, para el secuestro de carbono.

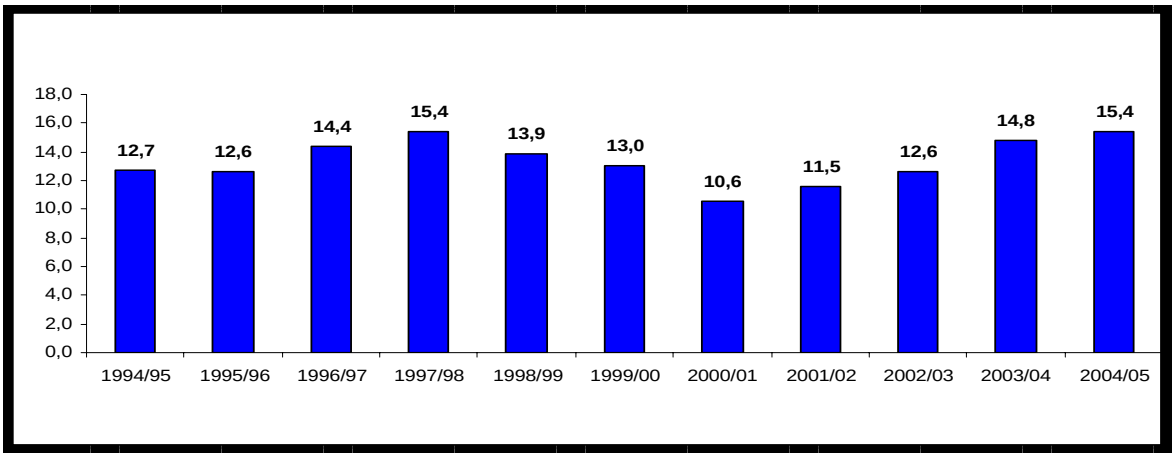
Estos y otros argumentos han actuado de manera conjunta para estimular el desarrollo de combustibles alternativos a los derivados del petróleo, que sean no sólo menos contaminadores sino también renovables. Brasil ha tenido un papel principal en este mercado por ser el pionero y propulsor del uso de este combustible. En ese sentido, diversos factores han indicado que cada vez más el mercado mundial de alcohol combustible se consolida, con el progresivo aumento de países que presentan programas para su utilización en la mezcla con la gasolina. Otro factor importante es la tendencia de alta en los precios del petróleo, así como el lanzamiento del contrato futuro de alcohol anhidro carburante en la, bolsa de Nueva York y con el éxito de la comercialización de los carros *flex-fuel*, en Brasil, los cuales funcionan con alcohol, gasolina o cualquier mezcla entre estos dos combustibles.

El mercado internacional del alcohol combustible, de acuerdo con las proyecciones de F. O Licht[12], en el 2003 la producción fue de 37,8 miles de millones de litros, lo que evidencia un aumento de 15,6% con relación al año de 2002, en el cuál fue registrada una producción de 32,7 miles de millones de litros. En el 2004 la producción mundial de alcohol fue alrededor de 40 mil millones de litros, siendo en el 2005 de 45 millones de litros, distribuida en 57 países productores. De este valor, se presume que más de 25 millones de litros sean utilizados para fines energéticos. En el 2005, los principales productores de este combustible eran Brasil, actual líder del mercado con 36,4% de la producción mundial, seguido por los Estados Unidos (35,5%), China (8,2%) y la India (3,7%).

Actualmente, Brasil mantiene su posición de líder en este mercado, con una producción de más de 17 mil millones de litros en la zafra 2005/2006, obtenidos de unos 5,8 miles de millones de hectáreas de caña. El gráfico siguiente presenta la evolución de la producción de alcohol de Brasil, hasta la zafra 2004/05. Por otro lado, están siendo construidas unas 40 nuevas destilerías de alcohol, y se estima una expansión de la producción actual hasta llegar a los 25 billones de litros por año hasta el 2010. (UNICA, 2005)

[12] *Organización que trabaja con la producción de informaciones que auxilian la industria de alimentos europea e internacional. Una gran parte de los trabajos realizados por F.O.Licht GmbH son referentes al análisis y a la producción de estadísticas del comercio internacional de commodities como azúcar, café, te y alcohol. Una información más detallada puede ser encontrada en: http://www.fo-licht.com.*

Gráfico N° 1 – Brasil: Producción Total de Alcohol (miles de millones de litros)



Fuente: Unica
Elaboración: Autora

Lo que se refiere al balance energético del sector, el mismo puede ser considerado como muy favorable, a partir de que cada unidad de energía utilizada para producir alcohol, genera una producción de energía de nueve (9) a once (11) veces mayor. Por otra parte, el balance de CO_2 es más favorable considerando que si se cuantifican y suman todas las emisiones de CO_2 para producir equipamientos y máquinas que serán utilizados en la producción de caña y de alcohol, las emisiones de producir fertilizantes y otros insumos y las emisiones de la quema de la caña, y el total se resta del "secuestro" del CO_2 por la substitución de la gasolina por alcohol y del petróleo por el bagazo en la combustión, se obtiene como resultado final, que el "sistema caña", líquidamente, secuestra 20% de todas las emisiones de CO_2 del sector de petróleo y derivados en Brasil. (NEGRÃO e URBAN, 2005).

Brasil dispone de una extensa experiencia sobre el efecto del uso del etanol en la calidad del aire en las grandes ciudades como São Paulo. Diversos estudios muestran que el aumento del contenido de alcohol en la gasolina redujo sensiblemente la contaminación en São Paulo. (MURGUEL, 1990).

En el caso de Brasil, con una utilización de alrededor de 13 millones de metros cúbicos de alcohol combustible, se estima que hace un aporte de siete (7) millones de toneladas de carbono equivalente dejadas de emitir a la atmósfera, cada año. En este cálculo, Czapski (2004) parte de un balance energético completo, en el que se tiene en cuenta toda la energía fósil empleada para la producción de la caña y su transformación en alcohol.

En resumen, no hay dudas de los diversos beneficios ambientales del alcohol usado como combustible. De un lado está su contribución a los problemas ambientales "locales". El alcohol etílico es un combustible de los llamados "oxigenados" por la elevada relación Oxígeno / Carbono de su molécula, lo cual le proporciona una menor emisión de monóxido de carbono durante la combustión. Este es un tema de primera importancia para el control de la calidad del aire en los grandes centros urbanos, afectado fundamentalmente por las emisiones gaseosas del transporte automotor. De igual modo, la adición de alcohol etílico anhidro a la gasolina, le hace mejorar su "índice de octano", en tal grado, que viabiliza la eliminación total del uso del Plomo Tetraetilo, sustancia ésta de elevada toxicidad y de alto riesgo a la salud humana. (RAMOS, 2004).

COGENERACIÓN CON BAGAZO DE CAÑA

La Cogeneración permite la producción de energía eléctrica y térmica, además de la energía mecánica, siendo capaz de ofrecer al consumidor final mayor eficiencia energética y costos optimizados, utilizando una única fuente de combustible. En los ingenios sucro-alcoholeros de Brasil, el bagazo de la caña

de azúcar, el cuál es un residuo en gran cantidad de la producción de alcohol y azúcar, se integra de modo favorable al proceso de cogeneración. Entre el 25 y el 30 % del peso de la caña molida se obtiene en forma de bagazo. La cogeneración es una práctica tradicional no solo aplicada en Brasil, sino en diversos países del mundo. Específicamente en el caso de Brasil, los ingenios utilizan el bagazo para la producción de energía desde el PROÁLCOOL[13]. (BRIGHENTI, 2003).

De acuerdo con ese autor, la cogeneración en Brasil puede llegar a rendir excedentes que son vendidos a la red. Algunos estimados apuntan que, solamente el Estado de São Paulo, representa aproximadamente 5% de la demanda de energía, valor que podrá tener un crecimiento del 10% hasta el 2006, lo que representaría aproximadamente 1.500 MW. Los principales proyectos de cogeneración llegan a sumar más de 500 MW utilizando el bagazo de la caña de azúcar. Algunos de estos proyectos que utilizan la biomasa son: Cia. Azucarera Valle del Rosario, Ingenio Santa Elisa, Ingenio Equipav, Cresciumal y Cocal, entre otros[14].

El sector sucro-alcoholero es uno de los más apropiados para la utilización de la cogeneración, siendo no únicamente uno de los pocos sectores auto-suficientes para atender a sus necesidades energéticas, sino que también es el de mayor potencial generador de excedente de energía (BRIGHENTI, 2003).

La cantidad de energía de la caña de azúcar es bastante mayor que las necesidades energéticas del propio ingenio. En cifras, se conoce que 1/3 de esta energía es fijada químicamente en los azúcares que darán origen al alcohol, y los 2/3 restantes se encuentran en la biomasa, paja, hojas y bagazo (HOLLANDA, 2005).

Las hojas y la paja son generalmente quemadas en el campo con la intención de facilitar la cosecha. Actualmente cerca de 65% de esta parte de la biomasa es quemada, pero sería susceptible de aprovecharse en el ingenio. Aun sin aprovechar la paja y empleando tecnologías conocidas y probadas, los ingenios pueden generar excedentes de energía eléctrica del orden de 80-100 Kwhr por cada tonelada de caña molida. Ello significa que una unidad no muy grande, procesando 12.000 toneladas de caña por día, pondría a disposición una potencia eléctrica entre 40 y 50 Mw.

El Programa del Gobierno Federal de Incentivo a las Fuentes Alternativas de Energía Eléctrica - PROINFA, estableció un valor de R$ 93,77[15] por cada MWhr, mientras que el costo de la producción en termoeléctricas a gas es de R$ 120 por MWh. Esos valores muestran la viabilidad económica del uso de energía producida por sistemas de cogeneración en ingenios sucro-alcoholeros.

De acuerdo con Hollanda (2005), en la zafra 2004/2005, cerca de 300 ingenios deben haber procesado 390 millones de toneladas de caña de azúcar. Considerando que, una tonelada de caña de azúcar es equivalente a 1,2 barriles de petróleo, se puede concluir que ese volumen de caña produjo el equivalente a 1,3 millones de barriles de petróleo por día, lo que significa 2/3 de todo el petróleo producido en Brasil.

La antigua regulación energética brasileña mantenía la generación y distribución de energía eléctrica como un monopolio estatal, convirtiendo de esta manera a los residuos industriales de los ingenios sucro-alcoholeros en un problema, en lugar de una solución energética. El gobierno de Fernando Henrique Cardoso, legalizó la generación y distribución de electricidad por parte de pequeños productores. Relacionado a eso, en el 2001 ocurrió la crisis energética que hizo necesaria la creación de alternativas de generación de energía eléctrica para el abastecimiento de la demanda nacional (JUNQUEIRA, 2002).

En el 2001, época en que Brasil enfrentó la mayor crisis energética de su historia, las previsiones de la Eletrobrás eran que sería necesario aumentar la oferta energética en 4,4% al año hasta 2003 y en los cinco años siguientes, más 4,5% para que la capacidad instalada aumentara de 61,3 mil MW para 84,2 mil MW hasta 2003. Dentro de ese contexto, el sector sucro-alcoholero con capacidad de generación de 11% del volumen necesario, despuntó como una alternativa viable e interesante para reducir los impactos de la crisis (COMCIÊNCIA[16], 2001).

---

[13] *Programa Nacional del Alcohol, criado en 1975 por el gobierno brasileño con el objetivo de reducir la importación de petroleo.*
[14] *Diponible en: http://www.ambientebrasil.com.br*
[15] *Ministerio de Minas y Energía – Portería 45 de 30/03/2004.*
[16] *Diponible en: http://www.comciencia.br/energiaeletrica/energia06.htm.*

Apenas en la Región Sudeste, el potencial teórico de la caña de azúcar llega a 353,2 MW siendo que la mayor parte de ese potencial está concentrado en el Estado de São Paulo (COELHO *et al*, 2002).

De esta forma, la cogeneración utilizando el bagazo de la caña de azúcar es una alternativa viable, que aun se explota de forma muy incipiente. Además de ser económica y técnicamente viable, este sistema tiene la ventaja de estar distribuido en diversos puntos, con productores independientes. Aunque la generación sea baja, comparada a los números de las grandes hidroeléctricas, con una gran cantidad de ingenios generando electricidad, aunque haya falta en uno de ellos, habrán centenas de otras unidades que podrán garantizar el abastecimiento, sin ocasionar prejuicio a los consumidores finales, en caso de esa energía generada sea incluida a la red nacional. Ello además disminuye las pérdidas de energía en la transmisión.

CONCLUSIONES

Por lo expuesto en este trabajo, se puede concluir que la creación del Protocolo de Kyoto, el cual establece metas concretas para que los países reduzcan sus emisiones de CO_2, creó, a nivel internacional, un incentivo interesante para la sustitución de los combustibles fósiles por fuentes renovables, como es el caso del alcohol carburante, así como para desarrollar la práctica de la cogeneración de energía a partir de una biomasa como es el caso del bagazo de la caña de azúcar.

Lo que se refiere al uso del alcohol carburante, su contribución resulta significativa para resolver uno de los problemas "globales" de mayor interés actual, el llamado "efecto invernadero" que significa el progresivo aumento de la temperatura del planeta como resultado de la acumulación de gases en la atmósfera. El uso del alcohol, producido de una fuente vegetal como la caña de azúcar, en la medida que sustituye un combustible fósil como la gasolina, contribuye a disminuir la emisión neta de gases de "efecto invernadero", en este caso el dióxido de carbono, siendo una alternativa importante.

Por otro lado, el constante aumento de los precios del petróleo, conduce también a la sustitución de combustibles fósiles lo que de igual modo contribuye a disminuir el efecto invernadero. Los países desarrollados y de altos niveles de contaminación al medio ambiente, tendrán que modificar sus matrices energéticas y buscar alternativas en los mercados externos. Un ejemplo de ello, es el estudio hecho por Japón, en el cuál se demuestra que la adición de 10% de alcohol a la gasolina y 15% al diesel, permitirá al país adecuarse al Protocolo de Kyoto, en cuanto a la reducción de las emisiones de los gases causadores del efecto invernadero.

Otra gran oportunidad para las agroindustrias es la generación de energía a partir de residuos o co-productos. Los proyectos de cogeneración a partir del bagazo de la caña de azúcar, ya están generando créditos de carbono, en el ámbito del Protocolo de Kyoto, además de otros proyectos que están siendo actualmente implementados, considerando que la metodología ya fue aprobada. En este sentido, se espera que un gran número de proyectos sean presentados. Esto abre margen para otras oportunidades, como es el aprovechamiento de la paja del arroz, residuos de la industria de la madera, entre otros.

En Brasil, la cogeneración como tecnología es una práctica común en los ingenios, los cuales están pasando de auto-suficientes, a generadores de energía excedente, incentivados además por posibles beneficios en la comercialización de Créditos de Carbono en el ámbito del Mecanismo de Desarrollo Limpio.

La aprobación de nuevos proyectos del MDL en los ingenios sucro-alcoholeros ofrecen beneficios inmediatos para la empresa y para el país. Se crean nuevos empleos, aumenta la captación del capital externo por parte de ingenio, generando ganancias a sus accionistas, al Gobierno Federal mediante la recaudación de impuestos, etc. Todos estos aspectos tienen un fuerte impacto en la economía nacional e incentiva nuevas inversiones externas. De esta forma, el gran atractivo de los proyectos de MDL es innegablemente financiero, aunque, considerando el principio de la "adicionalidad", es posible no apenas generar ganancias, como también mitigar los efectos nocivos de la acción antrópica al medio ambiente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social - BNDES & Ministério da Ciência e Tecnologia. *Efeito Estufa e a Convenção Sobre Mudança do Clima*. Coordenação de Pesquisa em Mudanças Globais. Area de Planeamiento, Acesoría Especial de Medio Ambiente.

Brighenti, C. R. F. (2003) *Integração do Cogerador de Energia do Setor Sucroalcooleiro com o Sistema Elétrico*. Universidade de São Paulo, Instituto de Electrotécnica y Energía, Programa de Interunidades de Pós-Graduación en Energía. Claudia Rodrigues Faria Brighenti, Tesis de Maestría, São Paulo.

Caderno Nae (2006) - Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. *Mudança do Clima*, Capítulo 3. Disponible en: http://ww.presidencia.gov.br/secom/nae/Clima2/04b.pdf.

Czapski, S. (2004), *Uso de etanol reduz emissão de carbono na atmosfera*. Periódico Valor Económico, suplemento 16 de Febrero, p. 12.

Coelho; Silva; Consíglio; Pisetta; Monteiro. (2002), *Panorama do Potencial de Biomassa no Brasil*. Proyecto BRA/00/029 - Capacitação do setor elétrico brasileiro em relação à mudança global do clima, Diciembre.

Costa, D. F. (2005), *Desenvolvimento de Projetos e a Comercialização de Créditos de Carbono – IIR*, ECOENERGY.Marzo.

Frangetto, F. W; Gazani, F. R. (2002), *Viabilização Juridical do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) no Brasil*. São Paulo: Pierópolis; Brasília, DF: IIEB – Instituto Internacional de Educação do Brasil.

Hollanda, J. B. (2006), *Geração distribuída e a Cana de Açúcar*. Disponible en: <http://www.portalgd.com.br/zpublisher/materias/default.asp?id=16265>.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2001), *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Summary for Policymakers.* Geneva, Switzerland: Intergovernmental Panel on Climate Change. Disponible en: <http://www.unep.ch/ipcc/pub/spm22-01/pdf>.

Junqueira, M. S. D. (2002), *Determinação do Incremento na taxa interna de retorno resultante dos certificados de redução de emissão (CER) para projetos de cogeração de energia: o caso da Cia Açucareira Vale do Rosário.* Fundação Getúlio Vargas, Escola de Administração de Empresas de São Paulo. Marcelo Schunn Diniz Junqueira, Tese de Mestrado, São Paulo.

Martins, O. S. (2004), *Determinação do Potencial de Seqüestro de Carbono na recuperação de matas ciliares na região de São Carlos – SP*. Universidad Federal de São Carlos, Centro de Ciencias Biológicas y de la Salud, Programa de Pósgraduación en Ecología y Recursos Naturales. Osvaldo Stella Martins. Tesis de Doctorado, São Carlos.

Ministerio de Minas y Energía – MME. (2004)**,** *Portaria 45 de 30/03/2004.*

Ministério de Ciencia e Tecnología – (1999), Coordenação de Pesquisa em Mudanças Globais. *Comunicação Nacional Inicial*. MCT/CPMG.

Murgel, E M. (1990*), Veículos Automotores. O Proálcool e a qualidade do ar*. Rio de Janeiro, CNI, COA – SE.

Negrão, Luiz Celso Parisi; Urban, Maria Lucia de Paula. (2005), *Alcohol como "commodity" internacional*. Economia & Energia Ano VIII -No 47: Diciembre 2004 – Enero.

Ramos, Heidy Rodríguez (2004), *El alcohol como commodity internacional*. In: Congreso Internacional sobre Azúcar y Derivados de la Caña - DIVERSIFICACIÓN, Ciudad de La Habana – Cuba.

União das Indústrias Canavieiras de São Paulo – ÚNICA (2005). Información Unica. *Edición Nº 67* - Noviembre/ Diciembre.

_____. (2006), *Usinas recebem autorização para negociar carbono.* Disponible en: <www.portalunica.com.br/noticias.jsp?pkNoticia=3147>.

Sites Consultados:

http://www.aneel.gov.br

http://www.ambientebrasil.com.br

http://www.bancomundial.org.br

http://www.biodieselecooleo.com.br

http://www.embrapa.com.br

http://www.plantar.com.br

http://www.portalunica.com.br

http://www.pointcarbon.com

http://www.fo-licht.com

POTENCIAL DE GENERACIÓN DE BIOGÁS A PARTIR DE RESIDUALES DE LA INDUSTRIA ALIMENTICIA CUBANA.

Jorge S. González (IIIA)

(TRABAJO ENTREGADO TARDIAMENTE, NO DISPONIBLE EN LAS MEMORIAS)

VERTIMIENTO CERO.

Louis Michel, Jean Luc. (Finca, Henkel)

(TRABAJO ENTREGADO TARDIAMENTE, NO DISPONIBLE EN LAS MEMORIAS)

Aguirre, Pío A. N29
Alfonso Lorenzo, Marlen de la Caridad N2
Alfonso, Guillermo N12
Alvarez, Amaury N1
Aranda Donato G. N13
Bell, Antonio N15
Bello, Daniel N5
Bermúdez, Rosa C. N7
Betinardi Strapasson, Alexandre I13
Blanco C., Idania N10
Camacho, Miladis N7
Cañete, Rafael N1, N2
Caro Sanabría, Rinaldo. N2
Castillo, Edmundo N3
Carrizales, Víctor I12
Catá Salgado, Yenlys N21, N23
Cavado Osorio, Alberto N13, N12
Cháves Solera, Marco I9
Corsano, Gabriela N21, N23, N29
Cotta Martins, Luis Custodio I7
Cruz,Yaí M4
da Silva, José Antônio N14
de Assis, Pedro I2
de la Cruz,Tania M4
Díaz de los Ríos, Manuel N22, N26, N24
Diez Pérez, Katia N20
Domenech López, Fidel N18, N22, N26, N28, I4, M5
Duarte Vasallo, Milagros. N2
Finguerut, Jaime I3
Eng Sánchez, Felipe N18
Enríquez Poy, Manuel I11
Estévez Báez, Roberto E. N8
Fonseca Pupo, Jennifer N19
Forsthoffer, Július N4, I6, I20
Fraga Vidal, Reinaldo N8
Gallardo Aguilar, Irenia N27
Gálvez Taupier, Luis O. I10
García, Alberto N1
García, Roxana N5
García, Tania N26
Garrido, Norge N26, N30, N28
Gil, Miriela M4
Goire Diago, Isabel N19
González Cortés, Meilyn N21, N23
González Díaz de Villegas, Tania N19
González Flórez, María D N10, N9
González, Jorge S. M8
González Suárez, Erenio N6, N25, N21, N23, N29
Gracia, Ignacio N1
Guardarrama, Raimundo N10
Hernández, Liliana C. N25
Herrera Marrero, Nancy N8, N11
Hurtado, Rafael N26, N28
Jolly, Lindsay I5
Iribarren, Oscar A. N29
Kafarov,. Viatcheslav N6, N25
León, Olga Lídia N20
López Bello, Nancy N27
López Murguía, Agustín N3
López, Paulino M3
Lorenzo Acosta, Yaniris N20
Luc, Jean M9
Manganelly, Edilberto N15, N2
Martín, Carlos N16
Martínez – Valdivieso Piloto, Julio A. N5, N8
Martínez, Aleida N30
Michel Louis M9
Michelena, Georgina N3
Montagna, Jorge M. N29
Montané, Manuel M4
Mora, Norma E. N12
Morales Carmouze, Misley N20
Morales Pérez, Mayra N27
Morales Zamora, Marlén N6, N25
Moreira dos Santos, Antônio N14
Nastari, Plinio I1
Navarro Campa, José I17
O´Farrill Pie, Maria Eugenia N31
Obaya Abreu, María Cristina N20
Otero, Miguel A. N5
Palacios Durán, Viviana Basilia N2
Paulo, Pedro N13
Pavón Muñoz, Juan Arturo N30
Pedraza Garciga; Julio N23
Peralta Suárez, Luis Manuel N31, N6, N25
Pérez, Juan Carlos N30
Pérez, María C. N5
Porto Ruz, Olga N11
Queris Hernández. Oscar M6
Ramil, Marlen N22
Ramos A., Hildeliza N10
Raudi, Ricardo I16
Rebroš, Martin N4
Redondo Denis, Delfa N9
Reyes Cruz, Yordanka N13
Reyes Linares, Arlyn N11
Ribas, Mauricio N22, N26, N28
Rodríguez Ramos, Heidy M7
Rodríguez, Daniel N26
Rodríguez, Juan F. N1
Rosenberg, Michal N4
Sabadí, Raúl N26, N28
Saska, Michael N16
Saura, Gustavo N5, I14
Serrat, Manuel N7
Solís, Humberto I21, M1
Soto Pau, Felipe N14
Stloukal, Radek N4
Ulloa, Yaremis N15
Valdés Jiménez, Esperanza N20
Valle Orta, Maiby N2
van Haandel, Adrianus I15, M2
Vasallo S., María del Carmen N10, N5, N11, I19
Vázquez García, Miguel A. N10, N9
Vera Díaz, Julio César I8
Villa, Tomás G. N7
Villar, José C. N17
Viñals Verde, Mabel N15
Wagner Franco, Douglas I18