



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería Química

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para la obtención del Grado Académico de: Doctor en Ingeniería Química

**“Síntesis Óptima de Procesos Híbridos con Énfasis en la
Recuperación de Solventes y la Producción de Bioetanol para
Combustibles”**

Autora: María Angélica Sosa

Director: Dr. Héctor José María Espinosa

Co-Director: Dr. Juan Carlos Basílico

Santa Fe, Argentina

2014

A mis padres

Agradecimientos

Desde abril del 2009, cuando me mudé a Santa Fe para comenzar mis estudios de doctorado, mi vida cambió de maneras que nunca pude haber imaginado. Durante todo este tiempo he conocido muchísimas personas excepcionales que enriquecieron mi vida no solo a nivel profesional, sino también a nivel personal. Sé que la inmensa ayuda que me ha sido dada y el incondicional apoyo recibido siempre han constituido el motor que me impulsa a seguir adelante. A todas estas personas, que forman o formaron parte mi vida en estos cinco años, deseo expresarles mi eterna gratitud y felicidad por haberlos encontrado en mi camino.

Particularmente y en primer lugar, debo agradecer a CONICET por el apoyo económico brindado a través de las becas de postgrado que me han sido otorgadas.

Agradezco a mis directores de tesis, el Dr. José Espinosa y el Dr. Juan Carlos Basílico, por guiarme constantemente, enseñarme tanto y ayudarme en cada paso; por la confianza, el estímulo y el apoyo que me han brindado durante el desarrollo de mi trabajo en estos años. Para resumir, por compartir conmigo sus conocimientos académicos y su gran calidad humana; Pepe y Juan Carlos, yo les agradezco inmensamente y de todo corazón.

Gracias a las Mg. Laura Frisón, Mg. Carolina Chiericatti y Dra. María de la Luz Zapata de Basílico (Laboratorio de Microbiología, Dto. de Ingeniería de Alimentos, FIQ-UNL), a la Lic. Silvina Adonna y el Lic. Juan Carlos Andini (Laboratorio de ensayos cromatograficos - SECEGRIN-CONICET, Santa Fe), quienes de una forma u otra fortalecieron mis conocimientos y brindaron un importante aporte durante la ejecución de esta tesis doctoral.

A todas las personas que forman parte del Instituto de Desarrollo y Diseño (INGAR. CONICET-UTN), en especial a mis compañeros y amigos de trabajo por su predisposición y colaboración, y sobre todo por la calidez brindada todos los días en las charlas, sobremesas, reuniones, etc.

A ARCOR S.A. y al INTA Santa Fe, quienes amablemente donaron los materiales para utilizados a lo largo de mi trabajo.

Al programa Erasmus Mundus de la Comisión Europea, que durante gran parte del 2011 y a través de una beca del Proyecto EADIC II, me permitió realizar una primera pasantía sumamente enriquecedora en la KU Leuven (Bélgica); y al Ministerio de Ciencia y Tecnología de la Nación, que a través del programa MINCyT-FWO financió la continuidad del trabajo comenzado en el 2011.

Deseo expresar mi gran gratitud al Prof. Bart Van der Bruggen y a todas las personas que forman parte del grupo a su cargo (ProcESS, Departamento de Ingeniería Química, KUL), por hacerme sentir parte del grupo desde el primer día y por su invaluable ayuda y apoyo durante mis estadías en Bélgica. En especial, quisiera agradecer a Simon Chovau, Marlene Brito Martínez, Nora Jullok, Patrizia Stutzenstein y Patricia Luis Alconero; los frutos del trabajo en conjunto han constituido grandes aportes a esta tesis.

A los "Argentinos en Leuven" Marianela, Ceci, Bea, Caro, Agustín, Mariela, Pablo y Silvia; quienes a través su amistad y cariño me hicieron sentir como en casa, incluso al otro lado del Mundo. Estoy eternamente agradecida de haberlos encontrado y de poder llamarlos aún mis amigos.

A mis amigos de siempre y a los que llegaron a mi vida en estos últimos años les agradezco su compañía, ayuda, paciencia y cariño. Sin ustedes, el camino no hubiese sido tan hermoso y alegre.

Gracias a mi familia en Misiones y en Rosario, por cuidarme siempre y acompañarme en todo momento de la mejor manera posible. Me siento bendecida por tenerlos en mi vida y les agradezco inmensamente el amor incondicional que me brindan.

A mi hermano Milton, por ser una fuente constante de estímulo y ánimo, y por transmitirme parte de su coraje y valentía, ¡Gracias!.

Finalmente, agradezco con todo mi ser a mis padres, Teresa y Eduardo, quienes han sido siempre mi sostén ya que con su apoyo incondicional me han provisto de la confianza necesaria para lograr todas mis metas.

¡Gracias, gracias, gracias!

Resumen

Durante los últimos años hemos atestiguado un crecimiento continuo de la población mundial. Como es de esperar, este crecimiento poblacional vino acompañado por una continua erosión del suelo, y significativa desertificación por acción antropológica directa: agricultura y urbanización. Todo lo anterior se agrava, cuando ello implica una mayor demanda de energía, alimentos (humanos), comida (ganado) y fibras.

Desde inicios del siglo pasado se pensó en el petróleo, el gas natural y el carbón como fuentes de energía económicas y abundantes. Sin embargo, en las últimas décadas se ha demostrado que estas fuentes de energía son recursos finitos y, por sobre todo, no renovables. La utilización de combustibles derivados de estas fuentes trajo aparejado además un aumento neto de CO₂ en la atmósfera, lo que se conoce como “efecto invernadero”, perturbando así el ciclo natural del carbono de la Tierra y generando un aumento promedio de las temperaturas globales. Estos hechos evidencian la necesidad no sólo de encontrar fuentes de energía alternativas y renovables, tales como los biocombustibles, sino también la urgencia en despertar una conciencia global sobre sustentabilidad, ahorro y eficiencia.

Esta tesis estudia dos casos íntimamente relacionados con los conceptos expuestos arriba. En primer lugar, se evalúa la factibilidad económico-técnica del reciclado “in situ” de solventes de una industria farmacéutica, donde a partir de la utilización de un proceso híbrido compuesto por una unidad de pervaporación hidrofílica y una columna de destilación se logra la separación deseada a un costo total muy por debajo del costo de reposición del solvente, cumplimentando al mismo tiempo las regulaciones legales vigentes relativas al medio ambiente.

El segundo caso explora la viabilidad de un producto agrícola de muy baja calidad comercial (maíz contaminado con micotoxinas de ocurrencia natural) para la producción

de bioetanol de grado combustible. El estudio desarrollado abarca desde la etapa de sacarificación y fermentación de la materia prima, hasta la purificación final del bioetanol producido. A lo largo del proceso productivo global se utilizan además, procesos híbridos que incluyen membranas de pervaporación hidrofóbica para la separación del producto del medio de fermentación, y membranas hidrofílicas para la deshidratación final del etanol.

Con el objetivo de obtener procesos cuasi-óptimos, se hace amplio uso tanto del modelado conceptual de procesos como de la evaluación de la performance de los procesos de fermentación y pervaporación, a través de experiencias a escala laboratorio. La simulación rigurosa también es empleada, aunque sólo en la etapa final del esquema de diseño. De esta manera se realizan tanto aportes metodológicos, como experimentales.

Como se demuestra en esta tesis, existen procesos de tamaño mediano para los cuales todavía es posible desacoplar el diseño global en una serie sucesiva de problemas de diseño de cada unidad por separado. Como se verá, la búsqueda de un diseño cuasi-óptimo del proceso global con la ayuda de modelos conceptuales para cada operación unitaria presenta dos ventajas sustanciales con respecto a los modelos de optimización rigurosa: su relativa sencillez y su capacidad de capturar los “tradeoffs” tanto a nivel de una unidad como a nivel del proceso global. En otras palabras, el enfoque propuesto en esta tesis enfatiza el saber ingenieril de las operaciones unitarias como un aspecto clave en la síntesis óptima de procesos.

Índice General

Índice de Figuras	X
Índice de Tablas	XIII
Nomenclatura	XV
Capítulo 1	
Introducción	
1.1. Introducción	1
1.2. Pervaporación	3
1.2.1. Modelo de Solución/Difusión	6
1.2.2. Membranas y aplicaciones de la pervaporación	8
1.2.3. Indicadores de performance de las membranas de pervaporación	10
1.3. Destilación	12
1.4. Procesos híbridos pervaporación-destilación	16
1.5. Diseño y Modelado de Procesos	19
1.6. Objetivos y motivación de la tesis	21
1.7. Estructura de la tesis	23
Referencias	26
Capítulo 2	
Procesos híbridos en la recuperación de solventes	
2.1. Introducción	33
2.2. Recuperación de isopropanol a través de un proceso híbrido con la ayuda de modelos conceptuales	36
2.2.1. Diseño del proceso	39
2.2.2. Balance de masa global	40
2.2.3. Metodología	41
2.2.3.1. Sector de pervaporación	42
2.2.3.1.1. Modelo de transferencia de masa	43
2.2.3.1.2. Modelado conceptual	47
2.2.3.2. Sector de destilación	51
2.2.4. Resultados del modelado conceptual del proceso	53
2.2.5. Cálculo de la performance y economicidad de las alternativas de diseño	54
2.2.6. Diseño cuasi-óptimo	56

2.2.7. Comparación de la performance de distintas membranas	59
2.2.7.1. Experimentos de pervaporación con la membrana Pervap 2261	60
2.2.7.2. Comparación de las membranas	62
2.2.8. Resultados y discusión	64
2.3. Conclusiones	65
APENDICE A. Evaluación de costos	67
Referencias	78

Capítulo 3

Bioetanol de maíz contaminado

3.1. Introducción	81
3.1.1. Panorama global	81
3.1.2. Situación energética regional y local	84
3.1.3. Normativas vigentes sobre biocombustibles	84
3.1.4. Matriz FODA para la producción de biocombustibles	87
3.1.5. Bioetanol	88
3.1.6. Bioetanol de maíz	90
3.1.7. Proceso productivo del bioetanol de maíz	92
3.1.8. Fumonisinias y maíz	95
3.2. Producción de bioetanol a partir de maíz contaminado con fumonisinas	98
3.2.1. Materiales y métodos	99
3.2.2. Resultados y discusión	102
3.3. Conclusiones	105
Referencias	107

Capítulo 4

Factibilidad del bioetanol de maíz contaminado

4.1. Introducción	113
4.2. Enfoque empleado	116
4.3. Caso A: Evaluación de la influencia de la materia prima en la producción de bioetanol	118
4.3.1. Descripción del proceso	118
4.3.2. Generación de los diagramas de flujo alternativos	120
4.3.3. Diseño del proceso	121
4.3.3.1. Columna Beer	122
4.3.3.2. Pervaporación	124
4.3.3.3. Columna principal	127
4.3.4. Modelo de costos	129
4.3.5. Resultados y discusión	133

4.4. Caso B: Alternativa híbrida Fermentación-Pervaporación hidrofóbica	138
4.4.1. Experimentos de pervaporación	138
4.4.2. Diseño de la planta	141
4.4.3. Análisis de costos	143
4.4.4. Resultados	143
4.5. Conclusiones	144
APENDICE B. Evaluación de costos	146
Referencias	150

Capítulo 5

Bioetanol de maíz contaminado. Parte II

5.1. Introducción	155
5.1.1. Curva de crecimiento y producción de bioetanol	158
5.1.2. Fermentación continua	160
5.1.2.1. Fermentación continua de una etapa	161
5.1.2.2. Fermentación continua de varias etapas	161
5.1.2.3. Fermentación continua con recirculación de levaduras (Sistema Biostill)	163
5.2. Análisis de los diferentes factores inherentes a la fermentación de maíz contaminado	164
5.2.1. Materiales y métodos	164
5.2.2. Indicadores de fermentación alcohólica	166
5.2.3. Coproductos de fermentación	168
5.2.4. Nivel de inhibición por etanol	170
5.2.5. Influencia de los sólidos en la performance de la fermentación	172
5.2.6. Diagrama de flujo modificado para el proceso de molienda en seco	173
5.3. Conclusiones	175
Referencias	177

Capítulo 6

Bioetanol de maíz: Alternativas de pervaporación hidrofóbica

6.1. Antecedentes	181
6.1.1. Introducción	181
6.1.2. Poli(1-trimetilsililo-1-propino) (PTMSP)	185
6.2. Materiales y métodos	186
6.2.1. Experimentos de pervaporación	186
6.2.2. Ensayos de sorción	187
6.3. Resultados y discusión	188
6.3.1. Performances de las membranas de pervaporación	188

6.3.2. Comparación de las performances de membrana aplicadas a un caso de estudio	190
6.3.3. Pervaporación de soluciones ternarias de etanol-agua con cada uno de los coproductos de fermentación	195
6.3.3.1. Componentes impermeables	196
6.3.3.2. Componentes permeables	199
6.3.4. Pervaporación con medios fermentados	202
6.3.5. Pervaporación de "mezclas" multicomponentes	204
6.4. Conclusiones	205
Referencias	207
Capítulo 7	
Conclusiones generales	
7.1. Introducción	211
7.2. Conclusiones y aportes principales	212
7.2.1. Procesos híbridos en la recuperación de alcohol isopropílico	212
7.2.2. Producción de bioetanol de maíz	212
7.2.3. Procesos híbridos aplicados a la producción de bioetanol	213
7.2.4. Aportes metodológicos	215
7.3. Recomendaciones para trabajos futuros	216
Bibliografía	219

Índice de Figuras

1.1.	Representación esquemática del proceso de pervaporación en el modo “cross flow”	3
1.2.	Perfil de temperatura de la corriente de retenido a través de los módulos de pervaporación	4
1.3.	Fracción másica de benceno en el permeado (pervaporación) y en la membrana (sorción) en función de la fracción másica de benceno en la alimentación a 25°C	5
1.4.	Representación esquemática de una columna de destilación del tipo de platos	13
1.5.	Diagrama de McCabe-Thiele en el caso límite de mínimo reflujo para un sistema binario de volatilidad normal	15
1.6.	Variación de los costos de una columna de destilación en función de la relación de reflujo [47]. El “tradeoff” entre los costos operativos y de inversión puede analizarse variando la relación de reflujo.	16
1.7.	Comparación de las performances de la pervaporación a 90°C y 2 kPa, y destilación a 101,3 kPa. Sistema etanol-agua.	17
1.8.	Ejemplos de procesos híbridos de deshidratación que incluyen pervaporación y destilación	18
2.1.	Curva de equilibrio líquido-vapor del sistema IPA/agua a presión atmosférica	37
2.2.	Representación esquemática del proceso híbrido	39
2.3.	(a) Área mínima de la membrana y (b) flujo de permeado total, vs. composición de alcohol en el retenido para el diseño #1	49
2.4.	Diagramas típicos de McCabe-Thiele para las separaciones correspondientes a las alternativas (a) #1 y (b) #3	52
2.5.	Variación de la fracción molar de agua en una unidad de pervaporación. Membrana PVA/PAN CMC-CF-23 (Celfa Membrantrenteknik, Suiza)	57
2.6.	Variación de (a) la temperatura y (b) el flujo a través de la membrana en una unidad de pervaporación. Membrana PVA/PAN CMC-CF-23 (Celfa Membrantrenteknik, Suiza)	58
2.7.	Representación esquemática del equipamiento de pervaporación	61
2.8.	Curva de calibración utilizada en el análisis de las muestras de los experimentos de pervaporación	62
2.9.	(a) Flujo total y (b) fracción másica de agua del permeado frente a la fracción molar de agua en el retenido según los resultados del modelo fenomenológico y los obtenidos experimentalmente	63
3.1.	Matriz energética mundial del año 2007	82
3.2.	Agotamiento de combustibles fósiles	83

3.3.	Emisiones mundiales de gases de efecto invernadero	83
3.4.	Matrices energéticas de Argentina, Brasil, Paraguay y Uruguay en el 2007	85
3.5.	Producción histórica y estimada de bioetanol de en los EEUU	91
3.6.	Emprendimientos para producir bioetanol a partir de maíz en Argentina	91
3.7.	Diagrama de flujo esquemático del proceso de molienda en seco	94
3.8.	Fotografía tomada del maíz sano (izquierda) y luego de 28 días de contaminación con <i>Fusarium verticillioides</i> (derecha)	98
3.9.	Procedimiento experimental	100
3.10.	Concentraciones finales de etanol para niveles crecientes de fumonisinas en el maíz usado como materia prima	103
4.1.	Proceso híbrido de purificación obtenido en Aspen+ para la evaluación de los costos del maíz contaminado	115
4.2.	Representación esquemática del proceso estudiado en el Caso A	119
4.3.	Influencia de la relación de reboiler en los productos de una columna con un número infinito de etapas	124
4.4.	Comparación entre la performance de separación de la pervaporación a 90°C y 2,026 kPa, y la destilación a 101,3 kPa	126
4.5.	Precios históricos del maíz en U\$S/bushel	132
4.6.	Precios históricos de DDGS, maíz y harina de soja	132
4.7.	Composición óptima del destilado en el caso base (6% en peso de etanol en la salida del fermentador)	135
4.8.	Costo del etanol producido vs. principales componentes de costos para las cuatro plantas analizadas	136
4.9.	Influencia de la concentración de etanol a la salida del fermentador en los costos de inversión y operación sin considerar la planta de DDGS.	137
4.10.	Precio máximo admisible por tonelada de maíz vs. concentración final de etanol en el fermentador, para una producción anual de 24 millones de litros de bioetanol	137
4.11.	Representación esquemática del equipamiento de pervaporación utilizado	139
4.12.	Flujo de etanol en el permeado en función de la composición de la alimentación para la membrana Pervatech PDMS	140
4.13.	Flujo total permeado en función de la composición de la alimentación para la membrana Pervatech PDMS	141
4.14.	Desglose de los costos de producción de bioetanol para el proceso convencional y el proceso continuo utilizando la membrana Pervatech PDMS.	144
5.1.	Concentración de fumonisinas esperada en el DDGS vs. concentración inicial en la materia prima	156
5.2.	Curva de crecimiento típica de las levaduras en plantas productoras de bioetanol	159
5.3.	Diagrama esquemático de un fermentador continuo de una etapa	162
5.4.	Sistema "Biostil" de fermentación continua	163

5.5.	Concentraciones finales de etanol para niveles crecientes de fumonisinas en el maíz usado como materia prima	167
5.6.	Concentración de los coproductos de fermentación hallados en los medios fermentados	169
5.7.	Concentración inicial y final de etanol, y de glucosa residual en el medio para los experimentos de inhibición	171
5.8.	Concentración final de glicerol para cada una de las concentraciones iniciales de etanol en los medios de fermentación	171
5.9.	Configuración propuesta para el diagrama de flujo del proceso de molienda en seco	174
6.1.	Dímero de PTMSP	185
6.2.	Flujos totales obtenidos con las membranas Pervap 4060, Pervatech PDMS y de PTMSP	189
6.3.	Selectividades obtenidas con las membranas Pervap 4060, Pervatech PDMS y de PTMSP	189
6.4.	Flujos parciales de etanol y agua obtenidos con las membranas a) Pervap 4060 y b) Pervatech PDMS	190
6.5.	Proceso híbrido compuesto por una membrana hidrofóbica, una columna de destilación y una membrana hidrofílica.	191
6.6.	Diagrama de McCabe-Thiele obtenido del diseño conceptual de la columna de destilación (Membrana hidrofóbica: Pervap 4060)	193
6.7.	Diagrama de McCabe-Thiele obtenido del diseño conceptual de la columna de destilación (Membrana hidrofóbica: PTMSP, VITO)	193
6.8.	Desglose de los costos de producción de bioetanol para el proceso convencional y el proceso continuo utilizando la membrana de PTMSP (VITO)	194
6.9.	Flujo total, y flujos parciales de etanol y agua en la pervaporación de soluciones binarias y de medios fermentados	203
6.10.	Comparación del flujo de agua pura antes y después de trabajar con el medio de fermentación	203

Índice de Tablas

2.1.	Especificaciones del proceso solicitado por la compañía farmacéutica	38
2.2.	Propiedades de las principales corrientes a 25 °C	41
2.3.	Balance de masa global del proceso híbrido	41
2.4.	Parámetros calculados del modelo	46
2.5.	Balances de masa y requerimientos de área de membrana para seis diseños diferentes del proceso híbrido de recuperación de IPA	48
2.6.	Variables de diseño y operación de cada una de las unidades del proceso propuesto para las alternativas de diseño analizadas	54
2.7.	Costos por tonelada de IPA recuperado	55
2.8.	Comparación de la performance puntual de las membranas CMC-CF-23 (Celfa) y Pervap 2216 (Sulzer)	59
2.9.	Valores promedio de los resultados obtenidos en las experiencias de pervaporación a 80°C de mezclas IPA-Agua con la membrana PERVAP 2216 (Sulzer)	61
2.10	Comparación de la performance de membranas en términos del nuevo PSI	64
A.1.	Costos de la carcasa y el relleno de la columna de destilación para los diferentes diseños.	70
A.2.	Datos utilizados en el cálculo de los hervidores	71
A.3.	Datos utilizados en el cálculo de los condensadores	73
A.4.	Datos utilizados en el cálculo de los calentadores de corriente	74
A.5.	Datos utilizados en el cálculo de los enfriadores de corriente	76
3.1.	Matriz FODA para el desarrollo y producción de biocombustibles	87
3.2.	Recomendaciones de la CE y la FDA sobre los niveles máximos de fumonisinas en alimentos y piensos	97
3.3.	Composición química centesimal del maíz utilizado como materia prima	99
3.4.	Condiciones utilizadas en las diferentes etapas del tratamiento de sacarificación	101
3.5.	Indicadores de la fermentación para los niveles de fumonisinas en maíz utilizado como materia prima	104
4.1.	Rendimiento en etanol del maíz correspondiente a cada concentración de salida de la etapa de fermentación	120
4.2.	Variables de diseño y operación de la columna beer con 20 etapas para las distintas concentraciones de salida del fermentador	124
4.3.	Valores de los parámetros utilizados por el modelo de la membrana MOL 1140 (GFT, Alemania)	126

4.4.	Balance de masa y área de membrana correspondientes al diseño óptimo para las distintas concentraciones de salida del fermentador	127
4.5.	Variables de operación y diseño de la columna principal para los diagramas de flujo óptimos	128
4.6.	Balance de masa global y variables de operación y diseño de la columna principal.	128
4.7.	Costos de inversión utilizados para la evaluación económica de los sectores previos a la etapa de separación y purificación	129
4.8.	Variables de operación y diseño de la etapa de pervaporación hidrofóbica (Membrana Pervatech PDMS).	142
4.9.	Variables de operación y diseño de la etapa de purificación y deshidratación (destilación + pervaporación hidrofílica)	143
5.1.	Indicadores de la fermentación para los niveles de fumonisinas en maíz utilizado como materia prima	167
5.2.	Comparación de los indicadores de fermentación obtenidos para las fermentaciones con y sin los sólidos en el medio de cultivo	172
5.3.	Variación de los principales componentes del grano debida a la contaminación de 28 días con <i>F. verticillioides</i> M7075.	175
6.1.	Performance de las membranas comerciales de pervaporación	182
6.2.	Parámetros de operación para la remoción continua de etanol de un fermentador con una concentración al 6% en peso con las membranas Pervap 4060, Pervatech PDMS y PTMSP (VITO)	192
6.3.	Parámetros de referencia para las membranas de PTMSP y Pervatech PDMS	196
6.4.	Resultados de las experiencias de pervaporación con glucosa, glicerol y ác. succínico como coproducto	197
6.5.	Resultados de las experiencias de pervaporación con alcohol isoamílico y alcohol amílico activo como coproducto	200
6.6.	Resultados de las experiencias de pervaporación con la solución multicomponentes	204
7.1.	Comparación de los parámetros de performance de las membranas hidrofóbicas Pervap 4060, Pervatech PDMS y PTMSP de Vito para la remoción continua de etanol de un fermentador.	214

Nomenclatura

a	Actividad
A	Area
A_m	Area de membrana
A_{min}	Area mínima
an	Anualidad
c	Concentración
C	Costo
c_p	Calor específico
D	Destilado
Dif	Coeficiente de difusión
E_a	Energía de activación
F	Alimentación
H	Entalpía
i	Tasa de interés
J	Flujo
J_{tot}	Flujo total
k	Coeficiente de partición
K	Coeficiente de sorción
l	Espesor de membrana
L	Coeficiente de proporcionalidad
m	Masa
\dot{m}	Caudal
M	Masa molecular
m_{tot}	Masa total de permeado

N	Número
P	Permeado
p	Presión
Pm	Permeabilidad
p_{sat}	Presión de saturación
p_{tot}	Presión total
Q	Potencia
R	Retenido
RR	Relación de reflujo
RR_{min}	Relación de reflujo mínima
S	Grado de sorción
p^0	Presión de vapor
t	Tiempo
T	Temperatura
T_{bp}	Temperatura de burbuja
\dot{v}	Caudal volumétrico
w	Fracción másica
W	Fondo de columna
x	Fracción molar en el líquido
y	Fracción molar en el vapor
Y	Tiempo de vida

Letras griegas

α	Selectividad
β	Factor de enriquecimiento

γ	Coeficiente de actividad
δ	Precio de compra
Δ	Variación
μ	Potencial químico
ρ	Densidad
ρ_m	Densidad de la membrana en contacto con la alimentación
τ	Coeficiente de plastificación
φ	Razón de flujos parciales

Subíndices

<i>cal</i>	Calefacción
<i>cond</i>	Condensación
<i>cool</i>	Enfriamiento
<i>DST</i>	Destilación
<i>EtOH</i>	Etanol
<i>i</i>	Componente i
<i>f</i>	Alimentación
<i>HE</i>	Intercambiador de calor
<i>j</i>	Componente j
<i>memb</i>	Membrana
<i>ML</i>	Media logarítmica
<i>o</i>	Isopropanol
<i>p</i>	Permeado
<i>PV</i>	Pervaporación
<i>reb</i>	Reboiler

<i>repl</i>	Reemplazo
<i>shell</i>	Carcasa
<i>stages</i>	Etapas
<i>steam</i>	Vapor
<i>TOT</i>	Total
<i>vap</i>	Vaporización
<i>w</i>	Agua

Superíndices

<i>adq</i>	Adquisición
<i>beercol</i>	Columna beer
<i>inv</i>	Inversión
<i>L</i>	Líquido
<i>M</i>	Membrana
<i>maincol</i>	Columna Principal
<i>mass</i>	Másico
<i>mol</i>	Molar
<i>op</i>	Operación
<i>ton</i>	Tonelada
<i>V</i>	Vapor
<i>z</i>	Coordenada espacial

Capítulo 1

Introducción

1.1. Introducción

A modo de definición, se puede decir que los procesos híbridos consisten en emplear, conjunta y complementariamente, dos tecnologías u operaciones unitarias preexistentes de manera de aprovechar las ventajas y paliar las desventajas que presenta cada una de estas operaciones por separado.

Un ejemplo de proceso híbrido utilizado en la industria es la manufactura de acetato de celulosa, donde el ácido acético es recuperado por destilación, mientras que el agua se separa mediante extracción, utilizando dimetil éter como solvente. Para separar la

Capítulo 1

mezcla agua-etanol, se agrega una etapa de decantación para completar la separación [1, 2].

Entre las operaciones encontradas en la industria química, la destilación es una de más populares; es ampliamente utilizada para la recuperación de componentes valiosos, y en la separación y purificación de productos de importancia. Sin embargo, la principal desventaja de la destilación es la gran cantidad de energía que se requiere para realizar la separación. En contraste, los procesos de separación basados en tecnologías de membrana han demostrado ser alternativas sustentables cuando se los compara con las alternativas clásicas. Entre estos procesos se encuentra la pervaporación, un proceso de membrana en el cual una mezcla líquida circula sobre una membrana densa, donde la adsorción y difusión selectiva, de uno o varios de los componentes de la mezcla, inducen la separación mediante la aplicación de vacío del otro lado de la membrana.

La característica más notoria de la pervaporación es su demanda relativamente pequeña de energía, especialmente cuando se la compara con la destilación. Sin embargo, y a pesar de esta baja demanda energética, los flujos que se alcanzan en operación son tan pequeños en relación a otros procesos que, a fin de alcanzar las especificaciones de separación deseadas, se requiere la adopción de unidades de membrana con requerimientos de área extremadamente elevados. Por este motivo, y debido al alto precio de las membranas comerciales, existe poco incentivo económico para aplicar esta tecnología en la forma "standalone"; pero las posibilidades de adopción de la pervaporación se incrementan enormemente cuando se utilizan procesos híbridos que la combinan con otras operaciones como la destilación.

Hasta aquí, y de manera intuitiva, se puede decir que la destilación y la pervaporación tienen ventajas y desventajas complementarias. De esta manera, en esta tesis se estudia la aplicación procesos híbridos de separación y/o purificación, que utilizan pervaporación y destilación, en procesos productivos en los cuales su implementación permite prever mejoras en la performance de la planta. A modo de introducción, se revisan a continuación los conceptos básicos de las dos operaciones mencionadas arriba.

1.2. Pervaporación

La pervaporación es una técnica de separación por membranas en la cual una mezcla líquida se vaporiza parcialmente mientras permea a través de una membrana densa [3, 4]. De hecho, su nombre deriva de la contracción de los términos permeación y evaporación [5]. Este cambio de fase es una característica que diferencia a la pervaporación de los demás procesos de separación que utilizan membranas, entre los cuales se destacan la permeación de vapor, la nano filtración, la ósmosis inversa y la electrodiálisis [6]. De esa manera, la pervaporación representa una operación compleja en la que se presentan transferencias tanto de masa como de energía.

El mecanismo de transporte se basa en las diferencias de solubilidades y velocidades de difusión de los componentes de la mezcla líquida en el material que compone la membrana [7]. En la Figura 1.1 se muestra una representación esquemática del proceso de pervaporación en el modo “cross flow” (flujo transversal).

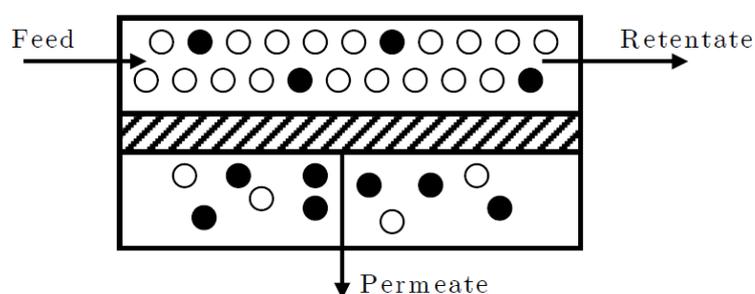


Figura 1.1. Representación esquemática del proceso de pervaporación en el modo “cross flow” [7].

La fuerza impulsora necesaria para el transporte de materia a través de la membrana se consigue aplicando bajas presiones en el lado del permeado, típicamente en el rango de 0,27 a 1,33 kPa (2 a 10 mm Hg). La presión de operación del lado del retenido no suele superar los 202,6 kPa y se establece con el objeto de evitar vaporizaciones parciales del

Capítulo 1

retenido. Así, se genera un gradiente de potencial químico que constituye la fuerza impulsora para la transferencia de masa.

La razón por la cual la pervaporación presenta una demanda energética relativamente pequeña se debe a que solamente la fracción permeada es la que se vaporiza. La energía necesaria para la evaporación del permeado proviene de la energía interna del líquido retenido, produciéndose entonces una disminución paulatina de la temperatura a medida que el retenido atraviesa el módulo (Figura 1.2). Por este motivo, una unidad de pervaporación está constituida normalmente por varios módulos de membrana, conectados entre sí a través de un intercambiador de calor que sirve para recalentar la corriente de retenido.

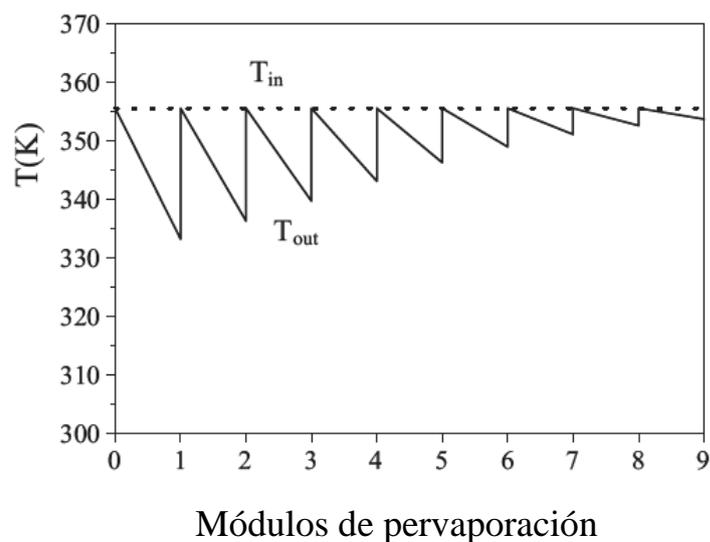


Figura 1.2. Perfil de temperatura de la corriente de retenido a través de los módulos de pervaporación [8].

Dado que la separación por pervaporación es independiente del equilibrio líquido-vapor (debido a que la resistencia al transporte depende básicamente del equilibrio de sorción y la movilidad de los componentes dentro de la membrana) esta tecnología ha sido ampliamente utilizada en la deshidratación de solventes utilizando membranas

hidrofílicas [9, 10, 11, 12] y está siendo considerada la posibilidad del uso de membranas hidrofóbicas para la extracción continua de productos de fermentación de sus respectivos caldos [13], proceso éste que puede ser considerado un híbrido fermentación/pervaporación.

Para comparar gráficamente las performances de la pervaporación y la destilación, en la Figura 1.3 se muestra la separación por pervaporación de una solución binaria de benceno y n-hexano, en un típico diagrama *versus x* a través una membrana de poliuretano [14]. Como puede verse, el proceso de pervaporación en este caso es más eficiente que el proceso de destilación en toda la gama de composiciones.

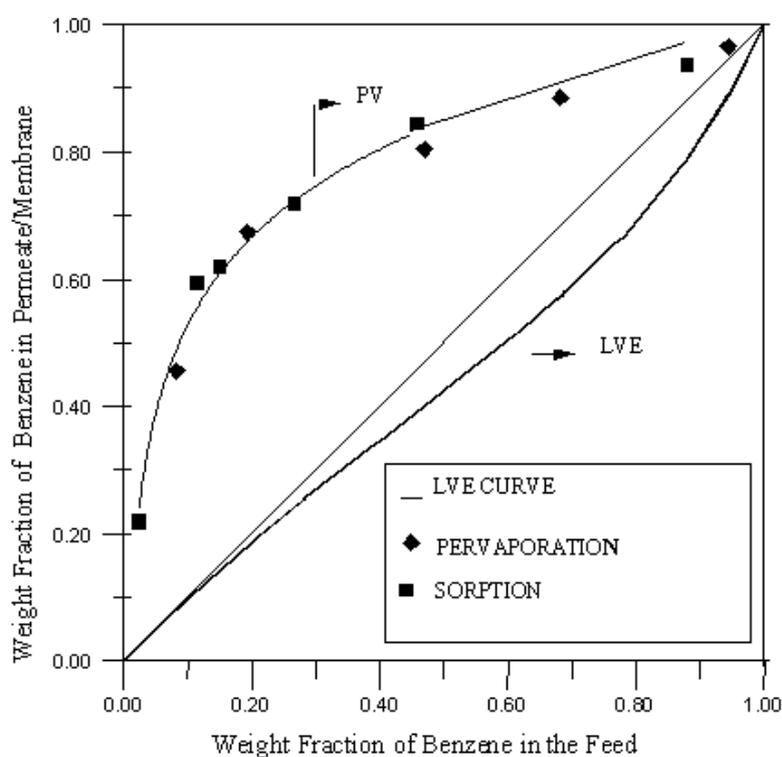


Figura 1.3. Fracción másica de benceno en el permeado (pervaporación) y en la membrana (sorción) en función de la fracción másica de benceno en la alimentación a 25°C [14].

El modelo más aceptado para el mecanismo de transferencia de materia en la pervaporación es el modelo de solución/difusión, el cual se caracteriza por las siguientes tres etapas fundamentales:

- i. la adsorción de los componentes de la alimentación en la membrana;
- ii. la difusión de los compuestos adsorbidos a través de la membrana, y
- iii. la desorción de los mismos en el lado del permeado.

Un estudio detallado de este modelo fue realizado por Wijmans y Baker [15], en el cual se demuestra que, cuando los efectos de acoplamiento y el hinchamiento o “swelling” de la membrana son despreciables, este modelo representa una muy buena descripción del transporte de masa por pervaporación. A continuación se desarrollan las principales características del modelo de solución/difusión.

1.2.1. Modelo de Solución/Difusión

Las hipótesis presentadas por el modelo de solución/difusión son [16]:

- Difusión unidimensional de las especies a través de la capa densa de la membrana.
- Velocidad de permeación independiente del tiempo, sin acumulación de materia en el interior de la membrana, y sin variaciones en la estructura de la misma.
- Igualdad de potencial químico en las interfases de la membrana.
- Aplicación del modelo restringida a membranas homogéneas o a la capa densa de membranas compuestas o asimétricas, donde el transporte es de carácter difusivo y no convectivo.
- El transporte en la membrana es la etapa determinante del transporte de materia.

El transporte de masa durante la pervaporación se debe a un gradiente de potencial químico que se traduce en una fuerza impulsora. Así, el modelo de Solución-Difusión afirma que flujo del componente i a través de una membrana es proporcional a la fuerza impulsora, tal como lo describe la ecuación (1.1) [3].

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (1.1)$$

Aquí L_i es un coeficiente de proporcionalidad, no necesariamente constante, que relaciona el gradiente de potencial químico $d\mu_i/dx$ con el flujo. Asumiendo que ambos lados de la membrana están en equilibrio de fases, e introduciendo el coeficiente de difusión Dif_i , se obtiene la ley de Fick [4]:

$$J_i = -Dif_i \frac{dc_i}{dx} \quad (1.2)$$

donde dc_i/dx es el gradiente de concentración a través de la membrana. Integrando esta última ecuación para el espesor de membrana l , la ecuación (1.2) se convierte en:

$$J_i = Dif_i \frac{(c_{i,f}^M - c_{i,p}^M)}{l} \quad (1.3)$$

donde el superíndice M se refiere a la concentración en el interior de la membrana y f y p denotan el lado del retenido y del permeado, respectivamente. La concentración en el interior de la membrana se puede relacionar con la concentración fuera de la membrana por medio del coeficiente de adsorción K_i del líquido (superíndice L) y el vapor (superíndice V), para el lado del retenido y permeado, respectivamente. La ecuación (1.3) se convierte entonces en:

$$J_i = Dif_i \frac{(K_i^L c_{i,f}^L - K_i^V p_{i,p}^V)}{l} \quad (1.4)$$

donde $p_{i,p}$ representa la presión de vapor del componente i . Considerando que un vapor hipotético está en equilibrio con el retenido líquido, la ecuación (1.4) se reordena y

$$J_i = Dif_i K_i^V \frac{(p_{i,f}^L - p_{i,p}^V)}{l} = \frac{Pm_i}{l} (p_{i,f} - p_{i,p}) \quad (1.5)$$

Pm_i se conoce como la permeabilidad intrínseca de la membrana, que relaciona el flujo con la fuerza impulsora real, es decir, la diferencia de presión de vapor del componente i a ambos lados de la membrana. El término Pm_i/l también es llamado permeabilidad.

Por último, las presiones parciales de la alimentación y el permeado pueden ser expresados por las ecuaciones (1.6) y (1.7):

$$p_{i,f} = p_{sat,i} \gamma_i x_{i,f} \quad (1.6)$$

$$p_{i,p} = x_{i,p} p_{tot,p} \quad (1.7)$$

donde x_i es la fracción molar de componente i , $p_{sat,i}$ la presión de saturación a la temperatura de interés, γ_i el coeficiente de actividad para la composición y temperatura dadas y $p_{tot,p}$ la presión total en el permeado. Cuando $p_{tot,p}$ es lo suficientemente baja, los términos de la derecha en las ecuaciones (1.3) a (1.5) se pueden despreciar respecto a los términos del lado izquierdo.

1.2.2. Membranas y aplicaciones de la pervaporación

Las membranas utilizadas en los procesos de pervaporación poseen una capa densa no porosa, llamada comúnmente “capa activa”, que es la que está en contacto con la alimentación o retenido [17]. Generalmente las membranas presentan también una capa porosa que le sirve de soporte y proporciona la resistencia mecánica necesaria, llamada “capa soporte”.

Las membranas se clasifican en poliméricas (orgánicas) o cerámicas (inorgánicas). Las membranas poliméricas ocupan actualmente entre un 90 y un 95% del mercado, y esto se debe principalmente a que se pueden fabricar de una gran variedad de materiales y con bajo costo. Las principales diferencias entre las membranas cerámicas y poliméricas, radica en que las últimas presentan mejor resistencia química y térmica que las cerámicas. Por otra parte, los módulos utilizados por las membranas cerámicas son mucho más caros que los que utilizan membranas poliméricas. Para compensar esta última desventaja, las membranas cerámicas presentan generalmente flujos mayores [10]. Las principales desventajas de las membranas poliméricas radican en su menor tiempo de vida útil y en su tendencia a hincharse en contacto con el líquido, fenómeno

conocido como “swelling” [16, 18]. Estos inconvenientes se pueden superar mediante el injerto, la mezcla, la reticulación o la adición de componentes inorgánicos (zeolitas, óxidos metálicos, sílica) en la solución polimérica.

La pervaporación se clasifica comúnmente en tres categorías dependiendo de la naturaleza del/los componente/s que se quieren remover de la mezcla: hidrofílica, hidrofóbica y organofílica [19, 20].

La aplicación más estudiada hasta la actualidad ha sido la pervaporación hidrofílica para la deshidratación de solventes orgánicos y para la extracción de agua de diferentes mezclas [21, 22]. Actualmente las membranas más utilizadas industrialmente son las basadas en alcohol de polivinilo (PVA) [23, 24]. También se ha reportado el desempeño de otras membranas poliméricas basadas en polielectrolitos [25, 26], y estudios de caracterización realizados con membranas relativamente nuevas, como las membranas cerámicas de sílice amorfa [27, 28], de óxidos mixtos [29, 30] y membranas zeolíticas del tipo NaA [31, 32], reportan altos valores de selectividad y flujo de agua.

Por otra parte, la pervaporación hidrofóbica es considerada una técnica fácil y económica para la recuperación de solventes de soluciones acuosas, la remoción de alcoholes de bebidas alcohólicas y para la recuperación de componentes aromáticos en la industria alimenticia [13, 33, 34, 35, 36]. El material más utilizado actualmente es el polydimetilsiloxano (PDMS), y ha sido estudiado extensamente para el caso de la recuperación de alcoholes [13]. El PDMS es un polímero elastómero compuesto por un esqueleto de óxido de silicio y grupos metilo agregados por sustitución. Presenta un alto grado de hidrofobicidad y una gran resistencia química ante un amplio grupo de solventes [37]. Otros materiales aplicados en la fabricación de membranas hidrofóbicas incluyen el poly-1-trimetilsilil-1-propileno (PTMSP), polyoctilmetilsiloxano (POMS) y el copolímero en bloque estireno-butadieno-estireno (SBS), junto con componentes inorgánicos como el silicato-1 y las zeolitas ZSM-5, y combinaciones de los dos [13, 38, 39, 40, 41].

Finalmente, la aplicación menos desarrollada es la separación de mezclas de componentes orgánicos. Entre las aplicaciones más populares del proceso de

pervaporación organofílica se encuentran la separación de compuestos orgánicos presentes en solución, mezclas de isómeros o compuestos con puntos de ebullición similares y mezclas azeotrópicas [42, 43, 44, 45]. Generalmente, cuando la alimentación a tratar es una mezcla polar/no-polar (como las mezclas de hidrocarburos aromáticos y alifáticos) también se pueden utilizar las membranas del tipo hidrofílico [16]. Las membranas de poliuretano (PU) presentan buenos resultados en este último campo de aplicación tanto para mezclas binarias como multicomponentes [14].

Más allá del material utilizado, el objetivo común que comparten todas las membranas de pervaporación es el de lograr una separación determinada ya sea mediante un proceso continuo o discontinuo. Así, para evaluar la performance que presentan las membranas de pervaporación se utilizan diferentes indicadores, los cuales son descritos a continuación.

1.2.3. Indicadores de performance de las membranas de pervaporación

La primera indicación sobre la performance de una membrana se obtiene de los flujos que ésta presenta en un experimento a escala laboratorio. Típicamente, el equipamiento utilizado para llevar a cabo estos experimentos consta de: (i) un tanque de alimentación con un volumen entre 0,5 y 3 litros con control de temperatura donde se carga la alimentación (retenido) de composición prefijada, (ii) una bomba de circulación de velocidad variable, (iii) una unidad de membrana de área conocida, (iv) una bomba de vacío y (v) un sistema de condensación (por ejemplo, una trampa de vapor sumergida en nitrógeno líquido). El retenido que atraviesa la unidad de membrana es recirculado al tanque de alimentación; de modo que el proceso se ejecuta en modo discontinuo o batch para cada composición de retenido deseada dentro de un rango de interés. Si el sistema es binario, los resultados pueden presentarse tal como se observa en la Figura 1.3 para el sistema benceno/n-hexano a 25°C [14].

Para un dado experimento, el flujo total J_{tot} se determina dividiendo la masa del permeado recogido $m_{tot,p}$ por el área de la membrana A_m y el periodo de tiempo t en el cual se ha recolectado el permeado, según la ecuación (1.8):

$$J_{tot} = \frac{m_{tot,p}}{A_m \cdot t} \quad (1.8)$$

A su vez, el flujo parcial del componente i , se obtiene a través la ecuación:

$$J_i = \frac{m_i}{A_m \cdot t} \quad (1.9)$$

Los flujos se expresan generalmente en $(k)g/(m^2h)$.

El rendimiento de separación se evalúa comúnmente utilizando la selectividad α :

$$\alpha_{i,j} = \frac{\left(\frac{w_i}{w_j}\right)_p}{\left(\frac{w_i}{w_j}\right)_f} \quad (1.10)$$

donde w representa la concentración del componente i o j y los subíndices p y f denotan el permeado y el retenido, respectivamente. Sin embargo, cuando la alimentación es un sistema multicomponentes, resulta más conveniente utilizar el el factor de enriquecimiento β , que se obtienen a través de la ecuación (1.11).

$$\beta_i = \frac{w_{i,p}}{w_{i,f}} \quad (1.11)$$

El rendimiento global membrana se determina combinando la velocidad de permeación (flujo) con la eficiencia de separación (factor) y, generalmente se expresa por el índice de separación de pervaporación (PSI, de sus siglas en ingles) [46].

$$PSI_{i,j} = J_{tot} \cdot (\alpha_{i,j} - 1) \quad (1.12)$$

La resta del factor de selectividad por uno en la ecuación (1.12) se deriva del hecho de que cuando no se produce ninguna separación, $\alpha_{i,j}$ es exactamente igual a uno.

1.3. Destilación

La destilación es ampliamente conocida y estudiada en la ingeniería química, y los fundamentos teóricos de esta operación se encuentran muy bien documentados, y en profundidad. A continuación, sin embargo, se resumen las principales características de la destilación presentadas en el Manual del Ingeniero Químico [47], que se consideran más relevantes para los casos de estudio presentados en esta tesis.

Básicamente, en la operación de destilación una alimentación F (generalmente un líquido o una mezcla líquido-vapor) se separa en dos productos B y D , mediante el equilibrio líquido-vapor. Entre los equipos más utilizados se encuentran las columnas de platos y las de relleno, los cuales sirven para aumentar el área de superficie de contacto entre las dos fases.

En la Figura 1.4 se muestra una representación esquemática de una columna de destilación del tipo de platos con sus principales accesorios externos. El material alimentación se introduce en uno o más puntos de la columna y, debido a la diferencia de gravedad entre las dos fases, el líquido corre hacia abajo mientras que el vapor asciende por la columna. Si la alimentación se introduce en un punto situado a lo largo de la carcasa de la columna, ésta última se divide en una sección superior, denominada sección de rectificación, y otra inferior, que se conoce como sección de agotamiento.

El líquido que llega al fondo de la columna se vaporiza parcialmente en un rehervidor o reboiler y el resto se retira como producto de fondo. El vapor que llega a la parte superior de la columna se condensa en el condensador superior, y parte de ese líquido es retornado a la columna como reflujo, para proporcionar el derrame de líquido.

La energía requerida para la separación de las especies se suministra en forma de calor al rehervidor en el fondo de la columna (donde la temperatura es máxima), mientras que se elimina calor del condensador en la parte superior (donde la temperatura es mínima). De esta manera, generalmente la destilación se caracteriza por una gran demanda de energía y una baja eficiencia termodinámica en general.

La separación global que se obtiene depende principalmente de las volatilidades relativas de los componentes, el número de platos de contacto y de la relación de reflujo de la fase líquida a la del vapor.

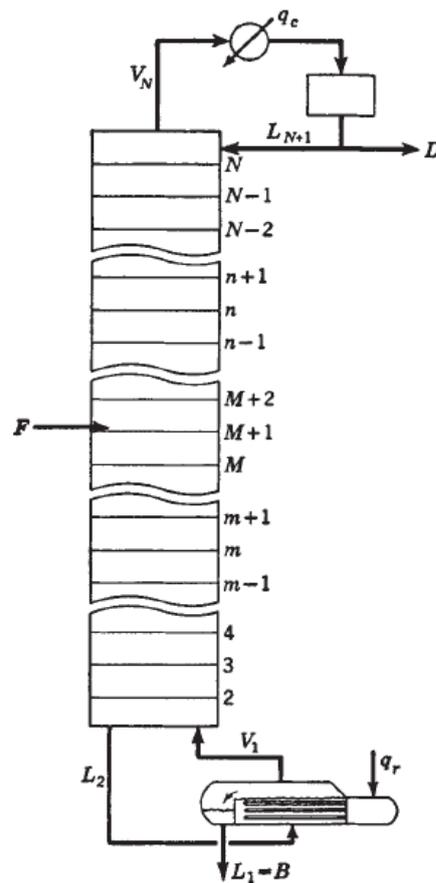


Figura 1.4. Representación esquemática de una columna de destilación del tipo de platos [47].

Por definición, las corrientes de vapor y de líquido que salen de una etapa están en equilibrio completo entre sí y por lo tanto se pueden utilizar ecuaciones termodinámicas para relacionar las concentraciones de las dos corrientes.

En el modelado de una columna de destilación, se diseña una columna hipotética que se compone de etapas de equilibrio en lugar de platos de contacto reales y a continuación, el número de etapas de equilibrio hipotéticas se convierte a un número real de platos. El empleo de este concepto separa el diseño de una columna de destilación en tres partes

Capítulo 1

principales: los datos y métodos termodinámicos requeridos para predecir las composiciones del equilibrio de fases; el cálculo del número de etapas de equilibrio que se requiere para una separación dada, o bien, la separación alcanzada con un número específico de platos; y finalmente, la conversión de las etapas de equilibrio a un número equivalente de platos de contacto o altura de relleno, y diámetro de columna.

Para el diseño de columnas de destilación de mezclas binarias, el método gráfico de McCabe-Thiele sigue considerándose el más útil por su simplicidad y representatividad. El método se basa en la representación de las ecuaciones del balance de materia como las líneas de operación del diagrama x-y. Para evitar el uso del balance de energía, estas líneas se hacen rectas mediante la suposición de que existe un flujo molar constante, es decir que se supone que el flujo de la fase líquida es constante de plato a plato en cada sección de la columna entre el punto de alimentación y de retiro del producto. De esta manera, si el flujo de líquido es constante, el flujo de vapor deberá serlo también. La relación entre el caudal de líquido descendente y el caudal de destilado se define como razón de reflujo externa, o relación de reflujo. Así, el reflujo se consigue suministrando calor al re-hervidor y retirándolo en el condensador, y tanto los costos del calor suministrado como del agua de enfriamiento, aumentan con el reflujo.

En destilación, la situación de mínimo de reflujo se caracteriza por la intersección de las líneas de operación (que nacen en las composiciones de los productos) sobre la curva de equilibrio. La composición en este punto es conocida como composición "pinch" [48]. La operación de una columna en su relación mínima de reflujo, necesitaría de un número infinito de etapas para lograr la separación especificada entre dos componentes (Figura 1.5). A medida que aumenta la relación de reflujo a partir del valor mínimo, el número de platos disminuye, al principio de una forma muy rápida y después cada vez más lentamente, hasta alcanzar un número mínimo de platos necesarios para las condiciones de reflujo total. Considerando que el área de la sección transversal de la columna es aproximadamente proporcional a la velocidad de flujo de vapor, al aumentar la relación de reflujo aumentan los flujos molares del líquido y el vapor, y por lo tanto el área del plato. Así, al aumentar la relación de reflujo, el número de etapas teóricas necesarias

disminuye pero aumentan las exigencias de flujo interno, diámetro del equipo y consumo energético.

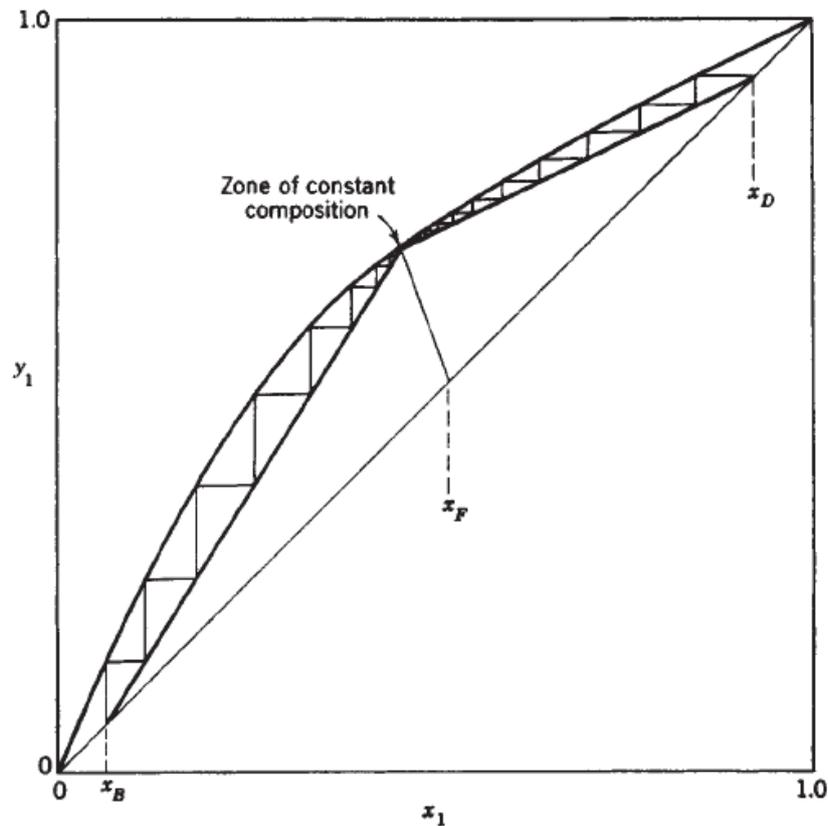


Figura 1.5. Diagrama de McCabe-Thiele en el caso límite de mínimo reflujo para un sistema binario de volatilidad normal [47].

En la figura 1.6 se muestra el efecto general de la relación de reflujo en los costos de la destilación. Normalmente, cuando la relación de reflujo operacional corresponde a un valor que supera a la relación de reflujo mínimo en un porcentaje del 5 al 50%, la curva de costos totales presenta un mínimo.

Además de su ineficiencia energética existe otra desventaja más que conocida de la destilación, y se debe a que no es físicamente posible obtener productos puros a partir de mezclas azeotrópicas. Los azeótropos son mezclas de dos o más componentes, cuyas proporciones son tales, que el vapor producido por evaporación parcial de la mezcla

tiene la misma composición que el líquido. En esta situación, dicha mezcla no puede ser separada mediante destilación ya que en este punto desaparece la fuerza impulsora para la transferencia de masa.

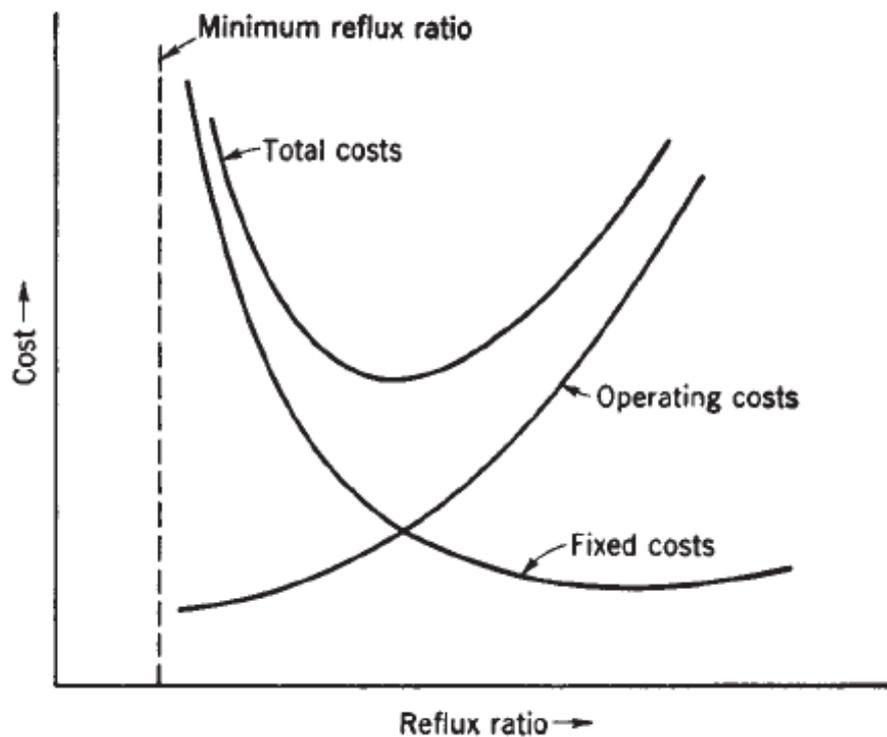


Figura 1.6. Variación de los costos de una columna de destilación en función de la relación de reflujo [47]. El "tradeoff" entre los costos operativos y de inversión puede analizarse variando la relación de reflujo.

1.4. Procesos híbridos pervaporación-destilación

El acoplamiento de las unidades de membrana a una columna de destilación en los llamados "procesos híbridos de separación" ha ganado mucha atención en los últimos años. Este acoplamiento se beneficia de las ventajas especiales de cada proceso: el bajo costo de la destilación en las regiones donde la diferencia de volatilidades relativas es grande, y la independencia de la pervaporación con el equilibrio líquido-vapor de la mezcla a separar. En la figura 1.7 se puede comparar las performances por separado de la destilación y la pervaporación hidrofílica para el caso del sistema etanol-agua.

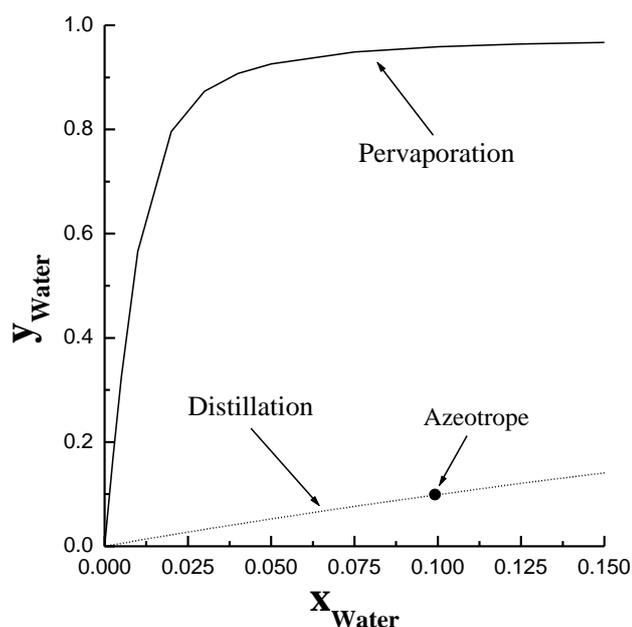


Figura 1.7. Comparación de las performances de la pervaporación a 90°C y 2 kPa, y destilación a 101,3 kPa. Sistema etanol-agua.

Así, el proceso de membrana se utiliza en las regiones con volatilidades relativas similares y para superar azeótropos, ya que se comprobó que es más económico que la destilación azeotrópica y extractiva [10, 49].

En general, la destilación y la pervaporación son operadas de manera tal que el producto de una de ellas es la alimentación de la otra. El primer proceso híbrido basado en esta tecnología de membranas es el que integra módulos de pervaporación con una columna de destilación, y fue propuesto por Binning y James [50] para la deshidratación de isopropanol y etanol. Sin embargo, esta configuración recién comenzó a ser estudiada en 1980, especialmente con destilación como el primer paso de separación. Lipnizki et al. [51] presentan una extensa revisión de estos procesos híbridos con aplicaciones industriales, clasificándolos principalmente en deshidratación de mezclas orgánicas, remoción de compuestos orgánicos y separación de mezclas orgánico/orgánico.

En la Figura 1.8 se muestran diferentes configuraciones del proceso híbrido para la deshidratación de compuestos orgánicos [52]. En (a) la alimentación al sector de membranas tiene una composición inferior a la azeotrópica, y la membrana se utiliza

para superar el azeótropo y realizar la deshidratación final. Este caso se encuentra, por ejemplo, en la deshidratación de etanol o acetona. En (b) la membrana se utiliza sólo para superar el azeótropo y la deshidratación final se realiza mediante la segunda columna de destilación. Un ejemplo de este proceso es la deshidratación de isopropanol o acetonitrilo. La tercera configuración (c) se utiliza cuando la composición de la alimentación original está en el lado orgánico de la mezcla azeotrópica; la columna separa la alimentación en un producto de fondo orgánico con alto punto de ebullición y una mezcla de bajo punto de ebullición, con composición cercana a la azeotrópica en la parte superior. El destilado puede ser condensado para realizar la deshidratación por medio de pervaporación, o bien utilizar la tecnología de membrana conocida como permeación de vapor (que se diferencia de la pervaporación en que la alimentación es un vapor).

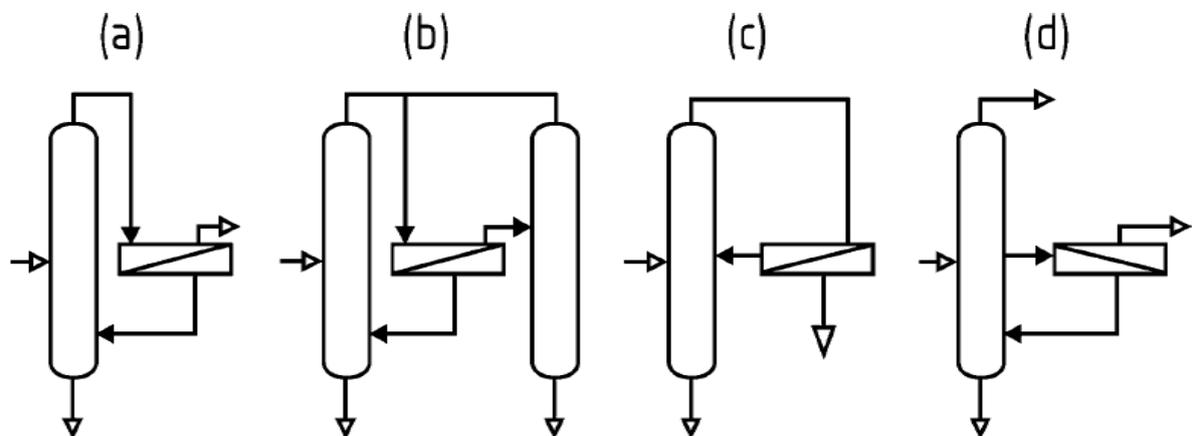


Figura 1.8. Ejemplos de procesos híbridos de deshidratación que incluyen pervaporación y destilación [52].

La configuración (d) se utiliza para la separación de una mezcla de tres componentes, como la del sistema de metanol-isopropanol-agua [53], en el que existe un azeótropo de temperatura mínima entre el agua y el isopropanol. La forma típica de separar esta mezcla por destilación es mediante el uso de un cuarto componente y al menos tres columnas de destilación. En el proceso híbrido alternativo, se extrae una corriente

lateral de la columna y el agua se separa continuamente por pervaporación. En la parte superior se puede obtener metanol puro y en el fondo de columna, isopropanol puro.

1.5. Diseño y modelado de procesos

En la actualidad, la “Ingeniería de Procesos” propone dos métodos de diseño para los procesos de separación: simulación rigurosa y optimización.

En la práctica industrial, la simulación rigurosa es el método más común para el diseño de procesos químicos. En este caso, se parte de un diseño inicial fijo, el cual es obtenido frecuentemente a través del uso de reglas heurísticas. Tanto la factibilidad como el costo del proceso propuesto, se determinan a partir de estudios de simulación variando paramétricamente las variables de decisión.

Otra alternativa hace uso intensivo de algoritmos de optimización MINLP y ha demostrado ser muy poderosa en la resolución de una gran variedad de problemas. Sin embargo, muchas veces estos algoritmos modelan las operaciones a través de modelos sencillos o “shortcuts” que no siempre capturan las complejidades del proceso real.

Actualmente existe otro enfoque del problema, que utiliza una nueva generación de shortcuts llamados “modelos conceptuales”. Estos modelos poseen una complejidad mayor que sus predecesores y permiten la reducción del esfuerzo tanto en las etapas de síntesis (reduciendo el número de alternativas posibles), como en las de diseño inicial del proceso (al proveer valores iniciales para las variables como la demanda de energía en destilación, o el área de membrana en pervaporación). Los procesos propuestos pueden entonces optimizarse con herramientas de simulación rigurosa o algoritmos de optimización que incluyan modelos rigurosos de las operaciones. Más aún, el uso de modelos rigurosos permite la eliminación de suposiciones simplificadoras y la inclusión de los reciclos y de los costos de operación e inversión. Una vez obtenido un diseño inicial de la planta es posible identificar distintas oportunidades de mejora que pueden

Capítulo 1

ser puestas a prueba a través las etapas de diseño conceptual y simulación hasta encontrar un diseño cuasi-óptimo.

El diseño de procesos se divide usualmente en dos etapas consecutivas. En la primera, deben generarse una o más alternativas. Esta etapa usualmente pertenece al dominio del “ingeniero creativo” tal como lo acreditan variadas experiencias exitosas entre las que se cuenta la producción de acetato de metilo mediante el proceso “Eastman Kodak”, que reemplaza dos reactores y ocho columnas de destilación por una columna de destilación reactiva [54, 55]. Las herramientas típicas a las que recurren los ingenieros son las herramientas heurísticas, las curvas de residuo (destilación), diagramas líquido-líquido (extracción líquida), etc.

En la segunda etapa deben evaluarse las nuevas alternativas de proceso. Más allá de que los factores que constituyen el criterio de selección más importante son la factibilidad de obtener los productos deseados y los costos, aspectos tales como la operabilidad y la sustentabilidad tienen también un rol relevante [55].

Un aspecto resaltado en la tesis doctoral de Brüggemann [55] es el hecho de que si bien a primera vista podría parecer que la evaluación del proceso puede ser realizada fácilmente aplicando secuencialmente métodos de diseño a cada operación unitaria, la mayoría de los procesos están caracterizados por grados de libertad a nivel del “flowsheet” que deben sumarse a los grados de libertad de cada una de las unidades. Las corrientes de reciclo son fuentes típicas de estos grados de libertad y en muchas ocasiones gobiernan la factibilidad del proceso global. Al influenciar en los valores óptimos de los grados de libertad internos, los grados de libertad a nivel de “flowsheet” también lo hacen sobre los costos del proceso. En resumidas cuentas, la evaluación económica de una alternativa de proceso requiere de la optimización simultánea de todos los grados de libertad. Tal optimización permite la comparación de cada una de las alternativas en sus puntos de operación óptimos.

Afortunadamente, como se demostrará en esta tesis, existen procesos de tamaño mediano para los cuales todavía es posible desacoplar el diseño global en una serie sucesiva de problemas de diseño de cada unidad por separado.

1.6. Objetivos y motivación de la tesis

Durante los últimos años hemos presenciado un crecimiento continuo de la población mundial. Como es de esperar, este crecimiento poblacional viene acompañado por una continua erosión del suelo, y significativa desertificación por acción antropológica directa: agricultura y urbanización. Todo lo anterior se agrava, cuando ello implica una mayor demanda de energía, alimentos (humanos), comida (ganado) y fibras [56].

Desde inicios del siglo pasado y hasta hace sólo algunas décadas, se pensó en el petróleo, el gas natural y el carbón como fuentes de energía económicas y abundantes, lo que generó el afianzamiento de un estilo de vida basado en gran proporción en la energía fósil. La utilización de combustibles derivados de este tipo de fuentes de energía trajo aparejado además un aumento neto de CO₂ en la atmósfera, lo que conocemos como “efecto invernadero”, perturbando así el ciclo natural del carbono de la Tierra y generando un aumento promedio de las temperaturas globales. Estos hechos, evidencian la necesidad no sólo de encontrar fuentes de energía alternativas y renovables, como son los llamados biocombustibles, sino también la urgencia en despertar una conciencia global sobre sustentabilidad, ahorro y eficiencia.

En cualquiera de las industrias de procesos existentes, las cuestiones más comúnmente estudiadas e investigadas son la disminución de los costos de producción y la cumplimentación de las exigencias legales, ambientales y de calidad en el proceso. Sin duda, las medidas de ahorro y eficiencia son el mejor camino para la mejora de la viabilidad e innovación productiva, sin embargo, la eficiencia tecnológica ayuda a reducir el consumo energético, lo que genera que la empresa gane no sólo productividad sino también competitividad. Además, si se optimizan los consumos energéticos y las emisiones por unidad de producción, todos estos beneficios potenciales se alcanzan respetando el entorno [57].

De acuerdo con el Ministerio de Energía de la Nación Argentina, el sector industrial nacional consume el 28% de energía total del país y, junto con el sector transporte, son responsables del 60% del consumo total. Si consideramos solamente a la industria

Capítulo 1

química, la destilación es una de las técnicas de separación más populares, y es, como ya se ha mencionado, una operación que precisa una cantidad de energía más que considerable. La importancia de la destilación en la industria se documenta, por ejemplo, en el hecho de que alrededor de 40.000 columnas de destilación están en funcionamiento sólo en los EEUU, y la operación de estas columnas consume el 7% de la demanda total de energía de dicho país [2].

Esta tesis está orientada al estudio de procesos híbridos que no sólo sean convenientes desde el punto de vista de la productividad y economicidad, sino que a su vez sean beneficiosos en cuanto a la demanda de energía, sustentabilidad y respeto por el medio ambiente.

Así, en primer lugar, se evalúa la factibilidad económico-técnica del reciclado “in situ” de solventes de una industria farmacéutica particular, donde la utilización de procesos híbridos logra disminuir los costos de operación, cumplimentando al mismo tiempo las regulaciones legales vigentes.

El segundo caso de estudio explora la viabilidad tanto económica como tecnológica de un producto agrícola de muy baja calidad comercial (maíz contaminado con micotoxinas de ocurrencia natural) para la producción de bioetanol de grado combustible. El análisis desarrollado abarca desde la etapa de sacarificación y fermentación de la materia prima hasta la purificación final del bioetanol producido. Por este motivo, gran parte del trabajo presentado está dedicado a aumentar el conocimiento del proceso productivo del bioetanol de maíz, no solamente en términos químicos y microbiológicos, sino también económicos y tecnológicos. El objetivo final es obtener un proceso energéticamente más eficiente que haga uso de alternativas híbridas a lo largo del proceso productivo global, que incluyan membranas de pervaporación hidrofóbica para la separación del producto del medio de fermentación, e hidrofílicas para la deshidratación final del alcohol.

Con el objetivo de obtener procesos cuasi-óptimos, a lo largo de esta tesis se hace amplio uso tanto del modelado conceptual como de la determinación experimental de la performance de los procesos estudiados. La simulación rigurosa sólo es empleada en la etapa final del esquema de diseño. La aplicación de estos conceptos se analiza en detalle

en el caso de procesos híbridos en la recuperación de solventes, para su subsiguiente aplicación en el diseño del proceso de producción de bioetanol.

1.7. Estructura de la tesis

Con el fin de facilitar la comprensión por parte del lector de los desarrollos realizados en el marco de la carrera doctoral, cada capítulo contiene toda la información necesaria para entender los aspectos relevantes de la temática tratada. Por este motivo se incluye una sección de referencias en cada uno de ellos. De esta forma, cada capítulo puede leerse como un “manuscrito” independiente. Hacia el final de la tesis, se añade una sección de referencias general.

Hasta aquí, en el **Capítulo 1** se ha efectuado una introducción a los aspectos y conceptos más generales que serán aplicados a lo largo de la tesis.

En el **Capítulo 2** se aborda el reciclado in situ de alcohol isopropílico de una corriente de desecho de una industria farmacéutica a través de la aplicación de un proceso híbrido, compuesto por una primera etapa de pervaporación hidrofílica y una etapa final de destilación. De acuerdo con los resultados obtenidos a partir de los modelos desarrollados para las etapas de pervaporación y destilación, el proceso alternativo resulta factible tanto desde el punto de vista tecnológico como económico, obteniéndose un producto de alta pureza y cumplimentando a la vez las regulaciones ambientales. Adicionalmente, se analiza comparativamente la performance de distintas membranas de pervaporación hidrofílicas a través de un nuevo índice de la performance de separación PSI (“Pervaporation Separation Index”), y para ello se presentan resultados experimentales para la membrana PERVAP 2216 (Sulzer Chemtech, Suiza).

El **Capítulo 3** comienza con una introducción sobre la problemática energética actual, los biocombustibles en general y el bioetanol en particular; luego se presenta una breve descripción de las diferentes etapas del proceso de producción del bioetanol de maíz y las principales características relevantes en cuanto a las fumonisinas en maíz. Posteriormente, se investiga la influencia presentada por el nivel de fumonisinas en el

Capítulo 1

maíz sobre la concentración final de alcohol, obtenida a través de fermentación alcohólica utilizando la levadura *Saccharomyces cerevisiae*. Se obtienen los indicadores típicos de la fermentación: eficiencia, productividad y rendimiento, en experimentos a escala laboratorio con niveles crecientes de fumonisinas en el maíz utilizado como materia prima.

El **Capítulo 4** incorpora resultados y enfoques de los dos capítulos anteriores para analizar la factibilidad técnica y económica de un proceso de producción de bioetanol a partir de maíz contaminado con fumonisinas. Se logra estimar el precio máximo (U\$S/tonelada) de una materia prima contaminada como el correspondiente a aquel que podría ser pagado sin afectar el costo del etanol por litro producido (U\$S/litro), correspondiente a un proceso que utilice maíz libre de fumonisinas. Dado el tamaño del problema de optimización, el enfoque empleado utiliza información experimental obtenida en el capítulo anterior, datos de costos de plantas de producción y métodos de diseño conceptual como el expuesto en el Capítulo 3. Se analiza, además, la factibilidad de un proceso que utilice pervaporación hidrofóbica para la extracción continua de etanol del fermentador y se determinan las condiciones que deben reunir las membranas para tornar atractiva la nueva tecnología.

En base a los resultados del capítulo 4, en el **Capítulo 5** se presentan las principales características de la fermentación continua y se acota el rango de concentración de fumonisinas en maíz para re-evaluar los indicadores de fermentación. Se evalúa la inhibición experimentada por la levadura ante la concentración de etanol y la influencia de los sólidos en el medio de cultivo, y se analiza (tanto cuali- como cuantitativamente) la presencia de coproductos generados durante el proceso fermentativo. En base a los resultados obtenidos, se propone un proceso de producción de bioetanol en el cual los sólidos son removidos del medio de cultivo previo a su ingreso al fermentador.

El **Capítulo 6** evalúa la performance de diferentes membranas de pervaporación hidrofóbica a través de experimentos de pervaporación a 30°C de soluciones binarias de etanol/agua y soluciones ternarias etanol/agua/coproducto-de-fermentación. Se enfatiza además el uso de modelos conceptuales como un método eficaz de selección de la membrana más adecuada.

Finalmente, se presentan también los resultados obtenidos de una solución multicomponente con todos los coproductos encontrados en el Capítulo 5 y con medios resultantes de experiencias de fermentación batch a escala laboratorio.

El **capítulo 7**, resume las conclusiones generales obtenidas durante el desarrollo de la tesis y propone recomendaciones para las líneas de investigación y trabajos futuros.

Referencias

- [1] Black C., 1980. Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for ethanol and gasohol. *Chem Eng Prog.*, 9: 78-85.
- [2] Stichlmair J.G., Fair J.R., 1998. *Distillation: Principles and Practice*, Wiley-VCH New York.
- [3] Baker R.W., 2004. *Membrane technology and applications*. 2nd ed. California: John Wiley & Sons, Ltd.
- [4] Mulder M.H.V. (Editor), 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2nd ed. Dordrecht: Kulwer academic Publishers.
- [5] Melin T., Rautenbach R., 2004. *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [6] Dobrak A., 2011. Tesis Doctoral: Determination of the transport mechanism through nanoporous membranes in nanofiltration and pervaporation. PhD Thesis, Katholieke Universiteit Leuven (Bélgica).
- [7] Chovau S., 2013. Tesis Doctoral: Integration of pervaporation into the production process of lignocellulosic bio-ethanol: Potential and pitfalls. Katholieke Universiteit Leuven (Bélgica).
- [8] Sanz M.T., Gmehling J., 2006. Study of the Dehydration of Isopropanol by a Pervaporation Based Hybrid Process. *Chem. Eng. Technol.*, 29(4): 473-480.
- [9] Bausa J., Marquardt W., 2000. Shortcut Design for Hybrid Membrane/Distillation Processes for the Separation of Nonideal Multicomponent Mixtures. *Ind Eng Chem Res.*, 39: 1658-1672.
- [10] Sommer S., Melin T., 2004. Design and Optimization of Hybrid Separation Processes for the Dehydration of 2-Propanol and Other Organics. *Ind Eng Chem Res.*, 43: 5248-5259.

- [11] Urtiaga A.M., Gorri E.D., Ortiz I., 2006. Pervaporative Recovery of Isopropanol from Industrial Effluents. *Sep Purif Technol*, 49: 245-252.
- [12] Hoch P.M., Espinosa, J., 2008. Conceptual Design and Simulation Tools Applied to the Evolutionary Optimization of a Bioethanol Purification Plant. *Ind Eng Chem Res.*, 47(19): 7381-7389.
- [13] Vane L., 2005. A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes. *J Chem Technol Biot.*, 80: 603-629.
- [14] Cunha V.S., Nobrega R., Habert A.C., 1999. Fractionation of benzene/n-hexane mixtures by pervaporation using polyurethane membranes. *Braz J Chem Eng.*, 16(3): 297-308
- [15] Wijmans J.G., Baker R.W., 1995. The solution-diffusion model: a review. *J Membr Sci.*, 107: 1-21.
- [16] Daviou M.C., 2005. Tesis Doctoral: Modelado y diseño óptimo del sector de membranas de pervaporación en procesos híbridos con destilación. Universidad Nacional del Sur (Argentina).
- [17] Verhoef A., Figoli A., Leen B., Bettens B., Drioli E., Van der Bruggen B., 2008. Performance of a nanofiltration membrane for removal of ethanol from aqueous solutions by pervaporation. *Sep Purif Technol.*, 60: 54-63.
- [18] Jonquière A., Clément R., Lochon P., Néel J., Dresch M., Chrétien B., 2002. Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries. *J Membr Sci.*, 206: 87-117.
- [19] Polyakov A.M., Starannikova L.E., Yampolskii Yu.P., 2004. Amorphous Teflons AF as organophilic pervaporation materials: Separation of mixtures of chloromethanes, *J Membr Sci.*, 238: 21-23.
- [20] Shao P., Huang R.Y.M., 2007. Polymeric membrane pervaporation, *J Membr Sci.*, 287: 162-179.

- [21] Feng X., Huang R.Y.M., 1996. Preparation and performance of asymmetric polyetherimide membranes for isopropanol dehydration by pervaporation. *J Membr Sci.*, 109:165-172.
- [22] Semenova S.I., Ohya H., Soontarapa K., 1996. Hydrophilic membranes for pervaporation: An analytical review. *Desalination*, 110: 251-286.
- [23] Rautenbach R., Hömerich U., 1998. Experimental Study of Dynamic Mass Transfer Effects in Pervaporation. *AIChE J.*, 44: 1210-1215.
- [24] Van Baelen D., Van der Bruggen B., Van den Dungen K., Degreve J. and Vandecasteele C., 2004. Pervaporation of Water-Alcohol Mixtures and Acetic Acid-Water Mixtures. *Chem Eng Sci.*; 66: 1583-1590.
- [25] Scharnagl N., Peinemann K.V., Wenzlaff A., Schwarz H.H., Behling R.D., 1996. Dehydration of organic compounds with symplex composite membranes. *J Membr Sci.*, 113: 1–5.
- [26] Ghazali M., Nawawi M., Huang R.Y.M., 1997. Pervaporation dehydration of isopropanol with chitosan membranes, *J Membr Sci.*, 124: 53–62.
- [27] Verkerk A.W., van Male P., Vorstman M.A.G., Keurentjes J.T.F, 2001. Properties of high flux ceramic pervaporation membranes for dehydration of alcohol/water mixtures. *Sep Purif Technol.*, 22–23: 689–695.
- [28] Casado C., Urtiaga A.M., Gorri D., Ortiz I., 2005. Pervaporative dehydration of organic mixtures using a commercial silica membrane. Determination of kinetic parameters. *Sep Purif Technol.*, 42: 39–45.
- [29] Asaeda M., Sakou Y., Yang J., Shimasaki K., 2002. Stability and performance of porous silica–zirconia composite membranes for pervaporation of aqueous organic solutions, *J Membr Sci.*, 209: 163–175.

-
- [30] Yang J., Asaeda M., 2003. Permeation mechanism of water through microporous SiO₂-ZrO₂ membranes for separation of aqueous solutions of organic solvents by pervaporation. *Sep Purif Technol.*, 32: 29–36.
- [31] Morigami Y., Kondo M., Abe J., Kita H., Okamoto K., 2001. The first largescale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane. *Sep Purif Technol.*, 25: 251–260.
- [32] Okamoto K., Kita H., Horii K., Tanaka K., Kondo M., 2001. Zeolite NaA membrane: preparation, single-gas permeation, and pervaporation and vapour permeation of water/organic liquid mixtures. *Ind Eng Chem Res.*, 40: 163–175.
- [33] Chovau S., Dobrak A., Figoli A., Simone S., Galiano F., Drioli E., et al., 2010. Pervaporation performance of unfilled and filled PDMS membranes and novel SBS membranes for the removal of toluene from diluted aqueous solutions. *Chem Eng J.*, 159(1-3): 37-46.
- [34] Figoli A., Donato L., Carnevale R., Tundis R., Statti G.A., Menchini F., Drioli E., 2006. Bergamot essential oil extraction by Pervaporation. *Desalination*, 193: 160-165.
- [35] Srinivasan K., Palanivelu K., Gopalakrishnan A.N., 2007. Recovery of 1-butanol from a model pharmaceutical aqueous waste by pervaporation. *Chem Eng Sci*, 62:2905–2914.
- [36] Takács L., Vatai G., Korány K., 2007. Production of alcohol free wine by pervaporation. *J Food Eng.*, 78:118-125.
- [37] Vandezande P., Gevers L.E.M., Vankelecom I.F.J., 2008. Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level. *Chem Soc Rev.*, 37: 365-405.
- [38] Claes S., Vandezande P., Mullens S., Leysen R., De Sitter K., Andersson A., et al., 2010. High flux composite PTMSP-silica nanohybrid membranes for the pervaporation of ethanol/water mixtures. *J Membr Sci.*, 351: 160–167.

- [39] Chovau S., Gaykawad S., Straathof A.J.J., Van der Bruggen B., 2011. Influence of fermentation by-products on the purification of ethanol from water using pervaporation. *Bioresource Technol.*, 102: 1669–1674.
- [40] Dobrak A., Figoli A., Chovau S., Galiano F., Simone S., Vankelecom I., Drioli E., Van der Bruggen B., 2010. Performance of PDMS membranes in pervaporation: Effect of silicalite fillers and comparison with SBS membranes. *J Colloid Interf Sci.*, 346(1): 254-264.
- [41] García M., Sanz M.T., Beltran S., 2009. Separation by pervaporation of ethanol from aqueous solutions and effect of other components present in fermentation broths. *J Chem Technol Biotechnol.*, 84: 1873–1882.
- [42] Fleming H.L., Slater C.S., 1992. Pervaporation. In: Winston W.S., Sirkar K.K. (Editores), *Membrane Handbook*. New York: Van Nostrand Reinhold; p. 105.
- [43] Huang R.Y.M. (Editor), 1991. *Pervaporation Membrane Separation Processes*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers.
- [44] Smitha B., Suhanya D., Sridhar S., Ramakrishna M., 2004. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - a review, *J Membr Sci.*, 241: 1-21.
- [45] Yoshikawa M., Yoshioka T., Fujime J., Murakami A., 2000. Pervaporation separation of MeOH/MTBE through agarose membranes. *J Membr Sci.*, 8: 178-175.
- [46] Kittur A.A., Kariduraganavar M.Y., Toti U.S., Ramesh K., Aminabhavi T.M., 2003. Pervaporation separation of water-isopropanol mixtures using ZSM-5 zeolite incorporated poly (vinyl alcohol) membranes. *J Appl Polym Sci.*, 90: 2441-2448.
- [47] Seader J.D., Siirola J.J., Barnicki S.D., 1999. Distillation. In *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th Edition. Eds: Robert H. Perry, Don W. Green, James O. Maloney. McGraw-Hill.

- [48] Sosa M.A., Espinosa J., 2011. Feasibility Analysis of Isopropanol Recovery by Hybrid Distillation/Pervaporation Process with the Aid of Conceptual Models. *Separation and Purification Technology*; 78: 237-244.
- [49] Espinosa J., Salomone E., Iribarren O., 2004. Computer-Aided Conceptual Design of Batch Distillation Systems. *Ind Eng Chem Res.*, 43: 1723-1733.
- [50] Binning R.C., James F.E., 1958. Now separate by membrane permeation. *Pet Refiner.*, 37: 214-215.
- [51] Lipnizki F., Field R.W., Ten P.K., 1999. Pervaporation-based hybrid process: A review of process design, applications and economics. *Journal of Membrane Science.*, 153: 183-210.
- [52] Fahmy A., 2002. Tesis Doctoral: Membrane Processes for the Dehydration of Organic Compounds. Universität Hannover (Alemania).
- [53] Kuppinger F.F., Meier R., Düssel R., 2000. Hybridverfahren zur Zerlegung azeotroper Mehrkomponentengemische durch Rektifikationskolonnen mit Seitenstrom; *Chem.-Ing.Tech.*, 72: 333-338
- [54] Sundmacher K., Kienle A., 2003. *Reactive Distillation: Status and Future Directions*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [55] Brüggemann S., 2004. Tesis Doctoral: Rapid Screening of Conceptual Design Alternatives for Distillation Processes. RWTH Aachen (Alemania).
- [56] Patermann C., 2013. Europe en route into a biobased world - Best practices and perspectives. Simposio Bioeconomía Argentina.
- [57] Begoña M., Hernández Jorge E., Rabach S., 2010. Ahorro y gestión eficiente de la energía. Disponible en:
<http://www.ambiente.gov.ar/archivos/web/trabajo/file/delegados%20ambientales/Guia-ENERGIA.pdf>

Capítulo 2

Procesos híbridos en la recuperación de solventes¹

2.1. Introducción

El término solvente se refiere a una sustancia orgánica en estado líquido. Estas sustancias son utilizadas para disolver sólidos, gases u otros líquidos. Los solventes se clasifican en distintas clases de acuerdo a sus propiedades y a su estructura molecular y en su mayoría son derivados del petróleo o sintéticos. Los más utilizados son los alifáticos, aromáticos, alcoholes, ésteres, cetonas e hidrocarburos.

¹ Este capítulo está basado Sosa, M. A; Espinosa, J. "Feasibility Analysis of Isopropanol Recovery by Hybrid Distillation/Pervaporation Process with the Aid of Conceptual Models" Separation and Purification Technology 78, 237 (2011) [1].

Capítulo 2

Los solventes cumplen un rol relevante en la sociedad industrial moderna [2], pero la principal problemática que acarrea el uso de disolventes en la industria se debe a los riesgos que se corren al liberarlos a la biosfera, tanto para la salud del ser humano como para el medio ambiente.

Una característica general de la mayoría de los solventes es su alta volatilidad, que hace que se difundan rápidamente en el aire, llegando a concentraciones considerables en espacios cerrados. Sin embargo, los mayores riesgos para la salud humana no solamente vienen dados por la inhalación de estos compuestos, sino por la adsorción de los mismos a través de la piel. Esta adsorción puede causar efectos inmediatos o a largo plazo, cuando las concentraciones acumuladas de estos compuestos alcanza un valor riesgoso para la persona.

Debe mencionarse que en general la mayoría de los disolventes son inflamables o explosivos y además, aunque algunos no inflaman con facilidad, pueden descomponerse a temperaturas elevadas generando así otros compuestos tóxicos. Por ejemplo, existen algunos compuestos que se liberan al utilizar disolventes, como los CFC's y los HCFC's, y que contribuyen a la degradación de la capa de ozono que rodea a nuestro planeta.

De acuerdo con Smallwood [2], los solventes comparten otro aspecto en común, y es que todos ellos terminan siendo destruidos (por incineración, por ejemplo) o dispersados a la biosfera. De esta manera, para mitigar su impacto se torna imprescindible disminuir la cantidad de solventes orgánicos emitidos ya sea deliberadamente o no. Entre las principales alternativas de disminución del impacto ambiental se encuentran:

- El re-diseño de productos o procesos para eliminar el uso de solventes orgánicos.
- La recaptura y reciclado en caso de uso en cantidades importantes.
- La elección de solventes que maximicen la cantidad que puede ser reciclada.
- La elección de solventes que minimicen el impacto al ambiente y a las personas.
- El uso de solventes de baja volatilidad y alta solubilidad que faciliten su remoción con agua de lavado y su posterior tratamiento.
- La incineración, en caso de que todas las alternativas anteriores no puedan ser aplicadas.

Debido a las exigencias legales, ambientales y de calidad de proceso, existe una alta demanda de procesos de remoción y/o recuperación de solventes. La buena noticia para la industria, es que los sistemas de recuperación del disolvente permiten una notable reducción en los costos del proceso, facilitando su aplicación a una escala de mayor volumen de producción. Aún más, una buena instalación de recuperación de disolventes permite su utilización sin tener que verterlos en los cauces de agua, lo cual dio lugar, en su tiempo, a una serie de argumentos en contra del empleo de los disolventes.

Existe un esquema que refiere de alguna manera al concepto de gestión de residuos y el cual involucra en forma jerárquica a los siguientes elementos [3]:

- Reducción en la fuente.
- Reciclado en el proceso.
- Reciclado en el sitio.
- Reciclado fuera del sitio.
- Tratamiento del residuo.
- Disposición segura.
- Emisión directa al medio ambiente.

En general, se desalienta el reciclado fuera del sitio ya que normalmente su operación incorpora impurezas que pueden afectar la calidad del producto. Se enfatiza así el reciclado en el sitio, dado que esta forma de operar puede considerarse, según Allen y Shonnard [3], dentro del concepto de prevención de la polución [4].

En este capítulo, se abordará el reciclado en el sitio de solventes de la industria farmacéutica mediante un proceso híbrido que consta de una primera etapa de pervaporación hidrofílica seguida de una columna de destilación. A continuación, se presentan las principales características del proceso en particular.

2.2. Recuperación de isopropanol a través de un proceso híbrido con la ayuda de modelos conceptuales

El alcohol isopropílico o isopropanol (IPA) es ampliamente usado en diversas actividades industriales. En la industria farmacéutica se lo utiliza para la síntesis y cristalización de productos [5, 6], en la industria de los semiconductores para la limpieza de materiales llamados “wafers”, los cuales son utilizados en la fabricación de circuitos integrados y otros micro-dispositivos [7], también toma parte en la producción de herbicidas [8], y es uno de los solventes más utilizados en la industria de las tinturas y surfactantes [9]. Cabe mencionar, que esta última actividad industrial consume casi la mitad de la producción mundial de disolventes.

Generalmente, casi todas las industrias mencionadas arriba se caracterizan porque los flujos residuales de sus procesos presentan un contenido moderado o alto de disolventes, junto con componentes en trazas como por ejemplo sales inorgánicas y compuestos orgánicos. De esta manera, si se pretende respetar las normas ambientales y reducir a la vez los costos de las materias primas, la recuperación y reutilización de dichos solventes es inevitable.

Debido a la variedad de componentes presentes en las corrientes residuales de las industrias farmacéuticas, y a la formación de una mezcla azeotrópica de IPA-agua, la recuperación del IPA se basa comúnmente en una compleja combinación de etapas de separación [5]. En la figura 2.1., se presenta la curva de equilibrio termodinámico líquido-vapor para el sistema binario IPA-agua a presión atmosférica, mostrando un azeótropo de temperatura mínima cuando la cantidad de agua llega al 11,5% en peso (30,25% molar) y mezclas con puntos de ebullición cercanos al azeótropo cuando las cantidades de agua son menores. En otras palabras, tal como se observa en la Figura 2.1, la separación en la región de destilación donde el IPA es el componente pesado requerirá de una demanda de energía considerable dada la cercanía de la curva de equilibrio líquido-vapor con la línea $y = x$. Por estos motivos, la destilación tradicional no puede ser utilizada cuando se pretende reutilizar un producto de alta pureza. Así, la

separación de las mezclas de IPA-agua se lleva a cabo normalmente mediante las técnicas de destilación azeotrópica o destilación extractiva, siendo inevitable el agregado de un compuesto adicional. En el caso de la destilación azeotrópica se agrega como agente auxiliar ya sea di-isopropil-éter o ciclohexano [10], y cuando se utiliza destilación extractiva el agente de arrastre es etilenglicol [6]. En ambos casos se necesitan tres columnas de destilación y así, el proceso de recuperación demanda una gran cantidad de energía.

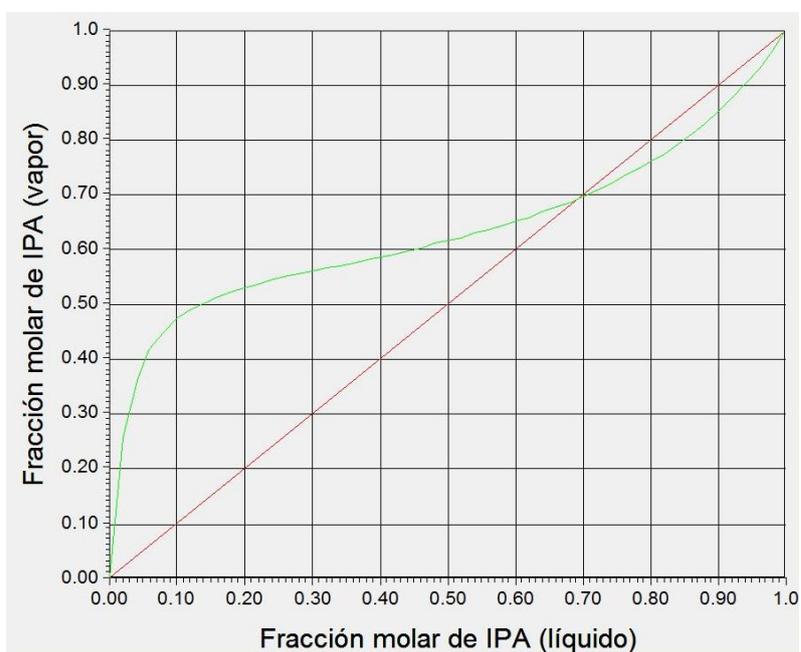


Figura 2.1. Curva de equilibrio líquido-vapor del sistema IPA/agua a presión atmosférica.

El incentivo para la realización de un estudio sobre la recuperación de IPA, vino dado por una tarea de asesoría realizada para una industria farmacéutica. Dicha tarea consistió en evaluar la factibilidad económico/técnica de un proceso híbrido pervaporación-destilación para la recuperación del solvente en cuestión. Las principales características y especificaciones del proceso fueron, por lo tanto, establecidas por la compañía y las mismas se resumen a continuación:

Capítulo 2

- la corriente a ser tratada tiene un 95,64% en peso de IPA y un 4,36% en peso de agua.
- el proceso debe ser capaz de producir 1.300 m³/año de IPA que presente una pureza del 99,7% en peso, el cual será reutilizado por la compañía.
- El efluente acuoso del proceso no deberá superar el 0,417% en peso de IPA, valor que corresponde a una demanda química de oxígeno (DQO) de 100 mg/l.
- La disponibilidad de la planta es de 11 meses por año, 24 horas al día (8.000 h/año).
- Operación continua.

Estas especificaciones se resumen en la Tabla 2.1., para futuras referencias.

Composición de la alimentación	
Fracción en peso de IPA	0,9564
Fracción en peso de H ₂ O	0,0436
Especificación de producto, capacidad de producción y límites para el efluente	
Capacidad de producción	1.300 m ³ /año
Fracción en peso de IPA	≥ 0,997
Fracción en peso de IPA en el efluente acuoso	≤ 0,00417 (DQO: 100 mg/litro)
Tiempo de operación por año	11 meses; 24 horas/día

Tabla 2.1. Especificaciones del proceso solicitado por la compañía farmacéutica.

Los procesos híbridos que comprenden destilación y separación por membrana están emergiendo como opciones económicamente viables para la recuperación de solventes [6]. Como ya se ha explicado, la ventaja comparativa de los procesos híbridos que combinan destilación con pervaporación, se debe principalmente a la independencia con el equilibrio de fases que presentan las tecnologías de membranas en la performance de separación. De esta manera, el proceso híbrido es capaz de superar composiciones azeotrópicas al tiempo que reduce la demanda de energía de la columna de destilación [11].

Por otra parte, el proceso híbrido pervaporación-destilación no sólo presenta un mejor panorama económico en comparación con los procesos de destilación-destilación extractiva y de destilación-destilación azeotrópica, sino que evita también la necesidad de un agente de arrastre para romper el azeótropo [10].

2.2.1. Diseño del proceso

Debido al bajo contenido de agua en la alimentación del proceso a diseñar, se seleccionó un híbrido de dos etapas para recuperar el solvente. La primera etapa fue constituida por un proceso de pervaporación hidrofílica en la cual se produce un retenido rico en IPA, mientras que la segunda es una etapa de destilación que recupera las trazas del alcohol remanentes en la corriente de permeado. El proceso propuesto se esquematiza en la figura 2.2.

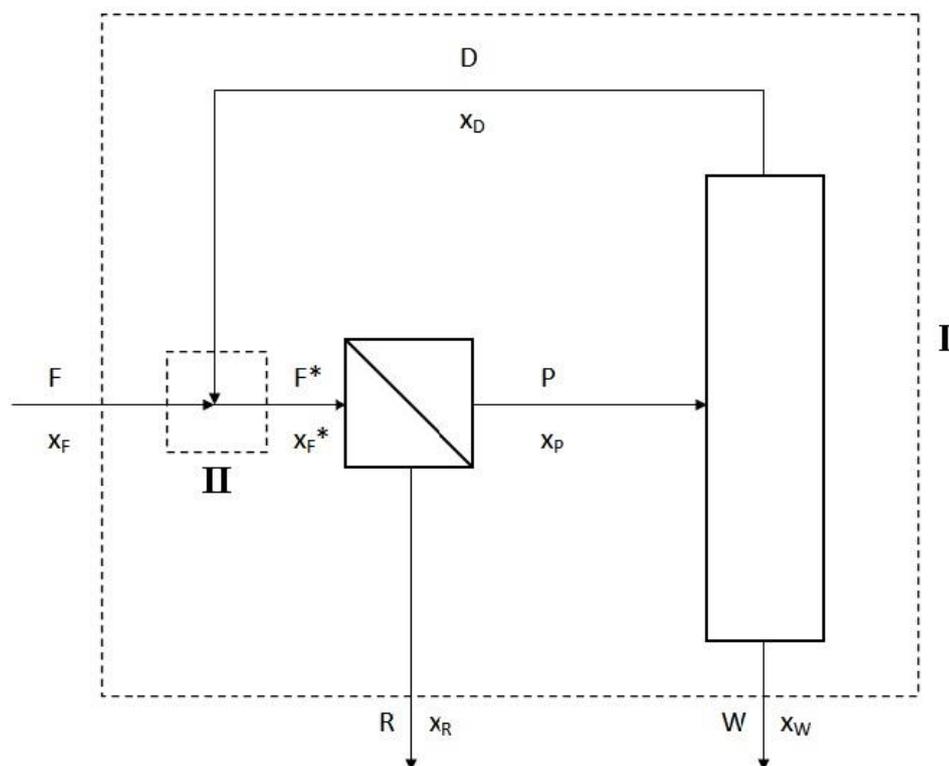


Figura 2.2. Representación esquemática del proceso híbrido.

Capítulo 2

La alimentación IPA-agua se dirige al sector de membranas para obtener un retenido R consistente en isopropanol de alta pureza y un permeado rico en agua con trazas de solvente. El permeado, cuya composición se ubica en la región de destilación donde el agua es la especie “pesada” (región a la izquierda del azeótropo en la Fig. 2.1.), se procesa luego en una columna de destilación que produce, por fondo, un efluente acuoso con cantidades de IPA tales que se corresponden con una DQO de 100 mg/litro y un producto destilado rico en alcohol, el cual se recicla a la etapa de pervaporación.

De acuerdo con las especificaciones presentadas en la tabla 2.1, la corriente R deberá corresponder a $1.300\text{m}^3/\text{año}$ y deberá presentar una composición del 99% molar de IPA, mientras que el producto de fondo de columna no debe superar el 0,125% molar de IPA. Note que el proceso continuo llevaría a una recuperación de aproximadamente 3900 litros/día de alcohol isopropílico. Sin embargo, dado que no se conocen plantas de pervaporación con capacidad menor a 5000 litros/día [12], se adoptó una política de acumulación de la alimentación de 10 días para luego procesar la cantidad total generada en el mes en los restantes 20 días. De esta manera, el sector de membranas trabaja 5.333 horas al año.

2.2.2. Balance de masa global

El caudal de retenido (que corresponde al producto deseado), se calculó a partir de las especificaciones provistas por la empresa y los datos presentados en la Tabla 2.2; de la siguiente manera:

$$R = 1300 \frac{\text{m}^3}{\text{año}} \cdot \frac{\text{año}}{5333\text{h}} \cdot \frac{12,983\text{kmol}}{\text{m}^3} \cong 3,165 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

Un balance de masa global alrededor del volumen de control I en la Figura 2.2., genera el siguiente sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, a saber:

$$F \cdot x_F = R \cdot x_R + W \cdot x_W \quad (2.1)$$

$$F = R + W \quad (2.2)$$

Utilizando los datos de las fracciones molares de la Tabla 2.2 y el valor del caudal de retenido obtenido, se obtienen los valores presentados en la tabla 2.3.

Corriente	Fracción en peso	Peso Molecular	Densidad	
	de IPA	<i>kg/kmol</i>	<i>kmol/m³</i>	<i>kg/m³</i>
Alimentación	0,9564	54,541	14,224	775,8
Retenido (producto)	0,997	59,678	12,983	774,82
Fondo de columna (efluente)	0,00417	18,016	55,916	1000,4

Tabla 2.2. Propiedades de las principales corrientes a 25 °C.

Corriente	Velocidad de flujo		Fracción molar	
	<i>kmol/s</i>	<i>kmol/h</i>	IPA	H ₂ O
Alimentación	$9,1335 \times 10^{-4}$	3,61027564	$8,68 \times 10^{-1}$	$1,32 \times 10^{-1}$
Retenido (producto)	$8,7921 \times 10^{-4}$	3,16516914	$9,9 \times 10^{-1}$	$9,938 \times 10^{-3}$
Fondo de columna (efluente)	$1,2364 \times 10^{-4}$	$4,4511 \times 10^{-1}$	$1,25 \times 10^{-5}$	$9,999 \times 10^{-1}$

Tabla 2.3. Balance de masa global del proceso híbrido.

Finalmente, el caudal de la alimentación corresponde a:

$$F = 3,610 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \cdot \frac{\text{m}^3}{14,224 \text{ kmol}} \cdot \frac{1000 \text{ l}}{\text{m}^3} \cong 254 \frac{\text{l}}{\text{h}}$$

Lo que equivale a una planta con capacidad de procesamiento de 6000 litros/día. Así, se aseguró un sector de membranas con una capacidad de procesamiento en el límite menor conocido.

2.2.3. Metodología

Con el objetivo de poder realizar una estimación del orden de inversión y de la factibilidad técnica del proceso, se generaron diseños factibles del proceso híbrido pervaporación-destilación para 5 valores de la fracción molar de entrada al sector de

pervaporación x_F^* . Nótese que este valor viene dado por la mezcla del caudal de entrada al proceso de recuperación F , con el caudal de destilado D (volumen de control II en la Figura 2.2). Los valores de x_F^* (IPA) seleccionados para los distintos diseños alternativos fueron 0,868; 0,860; 0,855; 0,850 y 0,840.

La composición para del primer caso es la composición de la corriente de desechos pre-tratada; de esta manera, se considera una alternativa que hace uso únicamente de la etapa pervaporación. La composición de la alimentación en las alternativas restantes es siempre menor en IPA, ya que la composición del destilado está limitada por el azeótropo IPA-agua (69,75% molar).

2.2.3.1. Sector de pervaporación

Como se detalló en el capítulo anterior la energía necesaria para la evaporación del permeado proviene de la energía interna del líquido retenido, produciéndose entonces una disminución paulatina de la temperatura a medida que el retenido atraviesa un módulo de área establecida. Esta disminución de la temperatura da lugar a un deterioro de la fuerza impulsora para la transferencia de masa a lo largo de cada módulo; esto es, los flujos y selectividades desmejoran notablemente a medida que el retenido atraviesa la unidad de pervaporación. Es por este motivo que para contrarrestar esta pérdida de performance las unidades de pervaporación están constituidas normalmente por varios módulos de membrana, conectados entre sí a través de un intercambiador de calor que sirve para recalentar la corriente de retenido.

Para el caso de las membranas hidrofílicas, utilizadas habitualmente para deshidratar un solvente, se produce una pérdida adicional de la fuerza impulsora causada por una disminución de la composición en el retenido del componente que permea preferencialmente (que en el caso de estudio es el agua).

Dado que para caracterizar el proceso de membrana resulta esencial conocer el área necesaria para una dada separación, en esta tesis se adopta el concepto de área mínima

de membrana introducido por Bausa y Marquardt [11] que permite una estimación de esta variable de diseño a partir de un modelo conceptual que requiere sólo de un modelo semi-empírico de la transferencia de masa a través de la membrana de cada uno de los componentes de la “mezcla”. La ventaja de este enfoque reside en que la economía del proceso se estima a partir del área requerida (conjuntamente con los costos operativos) sin considerar complejidades tales como la determinación del área por módulo.

El modelo conceptual se basa en el caso límite en donde el balance de masa unidimensional de la etapa de pervaporación se integra considerando la máxima fuerza impulsora para la transferencia de masa en cada elemento de volumen de la unidad de membrana, hasta que la composición del producto en el retenido alcanza el valor especificado. Este máximo en la fuerza impulsora se establece cuando no hay caída de temperatura del líquido. Así, se requeriría de un número infinito de intercambiadores de calor para el caso en el que el producto deseado sea el retenido. Una vez obtenida el área mínima, el área de membrana real se aproxima multiplicando a la primera por un factor fijo e igual a 1,25.

2.2.3.1.1. Modelo de transferencia de masa

El modelo utilizado para la transferencia de masa fue desarrollado para la separación de mezclas Agua-Ac. acético a través de la membrana CMC-CF-23 de Celfa [14], y luego aplicado con éxito a la separación IPA-Agua [5]. A continuación, se describen los aspectos principales del modelo.

El flujo de cada componente a través de la membrana CMC-CF-23 es calculado a través de las ecuaciones (2.3) y (2.4).

$$J_w = w_{w,p} \cdot J_{tot} \quad (2.3)$$

$$J_o = w_{o,p} \cdot J_{tot} \quad (2.4)$$

Capítulo 2

La selectividad de la membrana viene dada por:

$$\alpha_{w/o} = \frac{w_{w,p}/w_{o,p}}{w_{w,f}/w_{o,f}} \quad (2.5)$$

donde $w_{o,p}$, $w_{o,f}$ y $w_{w,p}$, $w_{w,f}$, son las fracciones másicas de IPA y agua, respectivamente, en el permeado (superíndice p) y la alimentación (superíndice f).

Si se asume que el transporte de masa se debe a un mecanismo de solución-difusión-desorción de una solución binaria en contacto con un material polimérico homogéneo y no poroso, los flujos parciales de los componentes se describen por la ley de Fick:

$$J_w = -\rho_m \cdot Dif_w \frac{dw_w^M}{dz} \quad (2.6)$$

$$J_o = -\rho_m \cdot Dif_o \frac{dw_o^M}{dz} \quad (2.7)$$

donde Dif_w y Dif_o son los coeficientes de difusión en la membrana para el agua y el IPA, respectivamente.

Cuando el material de la membrana experimenta el fenómeno de hinchamiento (swelling), generalmente el coeficiente de difusión aumenta debido a la concentración local (en el interior de la membrana) de los componentes que permean. La relación de dependencia más usada para el caso de un sistema con uno o dos componentes que permean es la exponencial, de esta forma:

$$Dif_w = Dif_{w,0} \exp(\tau_{ww} \cdot w_w^M + \tau_{wo} \cdot w_o^M) \quad (2.8)$$

$$Dif_o = Dif_{o,0} \exp(\tau_{ow} \cdot w_w^M + \tau_{oo} \cdot w_o^M) \quad (2.9)$$

Donde los parámetros τ_{ww} , τ_{wo} , τ_{ow} y τ_{oo} son los coeficientes de plastificación, los cuales toman en cuenta las interacciones señaladas arriba, y que tienen valores constantes para un sistema dada membrana-compuesto permeante, a una determinada temperatura.

Aproximaciones del modelo:

i) El flujo de agua es independiente de la presencia de IPA en el interior de la membrana, $\tau_{wo} = 0$.

ii) Como la concentración de IPA en la membrana es muy baja, su efecto de plastificación sobre su propio coeficiente de difusión puede ser ignorado, $\tau_{oo} = 0$

Asumiendo una situación de equilibrio termodinámico entre la fase fluida y la fase de la membrana, y considerando una relación lineal para modelar la solubilidad, que relaciona el coeficiente de actividad en la fase fluida con su concentración de equilibrio en la fase de la membrana a través del coeficiente de partición, se obtiene para el lado de la alimentación:

$$w_w^{M,z=0} = k_w a_{w,f} \quad (2.10)$$

$$w_o^{M,z=0} = k_o a_{o,f} \quad (2.11)$$

Sustituyendo en (2.6) las ecuaciones (2.8) y (2.10), y teniendo en cuenta que el contenido de IPA y agua en la membrana, del lado del permeado, $w_o^{M,z=l}$ y $w_w^{M,z=l}$, se acercan a cero para una presión de permeado lo suficientemente baja, se obtiene la siguiente expresión para el flujo de agua a través de la membrana, a partir de la integración de la ecuación (2.6):

$$J_w = \rho_m \frac{Dif_{w0}}{l\tau_{ww}} [\exp(\tau_{ww} k_w a_{w,f}) - 1] \quad (2.12)$$

Para describir el flujo de IPA a través de la membrana, se considera la razón de los flujos parciales $\varphi = J_w/J_o$. Esta razón se mantiene constante en todo el espesor de la membrana. A través de las ecuaciones (2.8) y (2.9), con $\tau_{wo} = 0$ y $\tau_{oo} = 0$, y las ecuaciones (2.10) y (2.11), se obtiene la siguiente expresión para φ :

$$\varphi = \frac{J_w}{J_o} = \frac{Dif_{w,0} \{ \exp[(\tau_{ww} - \tau_{ow}) k_w a_{w,f}] - 1 \}}{Dif_{o,0} (\tau_{ww} - \tau_{ow}) k_o a_{o,f}} \quad (2.13)$$

Capítulo 2

De acuerdo con el modelo de transferencia de masa definido por las ecuaciones (2.12) y (2.13), los parámetros de transferencia que caracterizan el flujo de los componentes de la mezcla IPA-agua por pervaporación a través de la membrana, se definen como:

$$A_1 = \rho_m \frac{Dif_{w,0}}{l\tau_{ww}} \quad (2.14)$$

$$A_2 = \tau_{ww}k_w \quad (2.15)$$

$$A_3 = \frac{Dif_{w,0}}{Dif_{o,0}(\tau_{ww} - \tau_{ow})k_o} \quad (2.16)$$

$$A_4 = (\tau_{ww} - \tau_{ow})k_w \quad (2.17)$$

Con el objetivo de obtener los parámetros característicos de transferencia de masa (ecuaciones 2.14-17) y para corroborar la validez del modelo (ecuaciones 2.12-13) Urtiaga et al. [5] realizaron corridas experimentales a 80 °C y 1.52 kPa. Los coeficientes calculados se muestran en la Tabla 2.4.

Parámetro	Valor calculado
T [°C]	80
A_1 [kg · h ⁻¹ · m ⁻²]	0,2063
A_2	3,082
A_3	27,80
A_4	0,3786

Tabla 2.4. Parámetros calculados del modelo [5].

La dependencia de los flujos de IPA y agua con la temperatura, se relaciona a través de una ecuación del tipo Arrhenius, resultando:

$$J_i^T = J_i^{T_0} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right) \quad (2.18)$$

Donde $E_{a,i}$ es la energía de activación aparente del componente i y R es la constante de los gases ideales. Para los flujos de IPA y agua los autores estimaron, a partir de datos experimentales, los siguientes valores: $E_{a,w} = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $E_{a,o} = 25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [5].

Tal como mencionamos en la sección anterior, el modelo de transferencia predice un deterioro de flujos y selectividades para valores bajos de la temperatura y la composición del componente que permea preferencialmente (agua).

2.2.3.1.2. Modelado conceptual

Los valores de las variables de operación seleccionadas fueron: temperatura de 80°C, presión de vacío del lado del permeado de 1,52 kPa, y presión de operación del lado del retenido de 202,6 kPa. Con estos datos, junto con los obtenidos del balance de masa global (Tabla 2.3), fue posible simular la operación de la membrana para cada una de las alternativas de diseño propuestas a partir de un modelo compuesto por: i) ecuaciones de transferencia de masa (Ecuaciones 2.12-13), ii) balance de masa para cada componente en un elemento diferencial de la unidad de pervaporación (Ecuación 2.19).

$$\frac{dR_i}{dA} = -J_i \quad (2.19)$$

Sin embargo, el caudal de alimentación F^* de una alternativa dada no se conoce a priori, ya que éste vendrá dado por la mezcla de la corriente de alimentación F y la del destilado D . Para salvar esta cuestión, el balance de masa (Ecuación 2.19) se integró en primer lugar para un valor normalizado del caudal de alimentación $f^* = 1 \text{ kmol/h}$, y composición molar $x_f^* = [0,868; 0,860; 0,855; 0,850 \text{ y } 0,840]$ de cada una de las alternativas propuestas, hasta que se alcanzó la composición del retenido especificada x_R . Así, se obtuvieron los valores normalizados del área a_{min} y caudal de retenido r para cada una de las alternativas. El siguiente paso supuso el cálculo de los valores del área

Capítulo 2

mínima de membrana A_{min} , caudal de la alimentación F^* y caudal del permeado P , a partir de los valores de a_{min} , r , y R , utilizando las ecuaciones (2.20) a (2.22) [11].

$$A_{min} = \frac{R}{r} \cdot a_{min} \quad (2.20)$$

$$P = \frac{R}{r} \cdot (1 - r) \quad (2.21)$$

$$F^* = \frac{R}{r} \quad (2.22)$$

Este procedimiento, originalmente desarrollado por Bausa y Marquardt [11] para el sistema etanol-agua, es equivalente a una normalización del sistema de ecuaciones que representa el balance de masa en un elemento diferencial de la unidad de membrana. Esta normalización se logra al dividir numerador y denominador del primer miembro de la ecuación (2.19) por el valor “desconocido” del caudal de entrada F^* . Es relevante destacar aquí que mientras los valores normalizados del área mínima y del retenido (a_{min} y r) se obtienen de la integración del balance de masa de la unidad de membrana hasta que la composición del retenido alcanza la requerida en la Tabla 2.3, el caudal de retenido R es conocido a partir del balance de masa global del proceso.

Así, es posible estimar un valor del área mínima de membrana requerida para cada valor de la variable de optimización x_f^* presentado en las alternativas de diseño de la Tabla 2.5.

Diseño #	F^* [kmol/h]	x_f^*	P [kmol/h]	x_p	D [kmol/h]	x_D	A_{min} [m ²]	A [m ²]
0	3,610	0,868	0,528	0,1360	0,000	0,0000	59,817	74,771
1	3,730	0,860	0,565	0,1309	0,119	0,6183	61,122	76,402
2	3,753	0,855	0,588	0,1278	0,143	0,5263	61,905	77,381
3	3,777	0,850	0,611	0,1249	0,166	0,4593	62,659	78,324
4	3,824	0,840	0,659	0,1195	0,214	0,3679	64,102	80,127
5	3,923	0,820	0,758	0,1100	0,313	0,2664	66,761	83,451

Tabla 2.5. Balances de masa y requerimientos de área de membrana para seis diseños diferentes del proceso híbrido de recuperación de IPA.

La Figura 2.3 muestra el área mínima de la membrana (a) y el flujo de permeado total (b) frente a variaciones en la composición de alcohol en el retenido para el diseño #1.

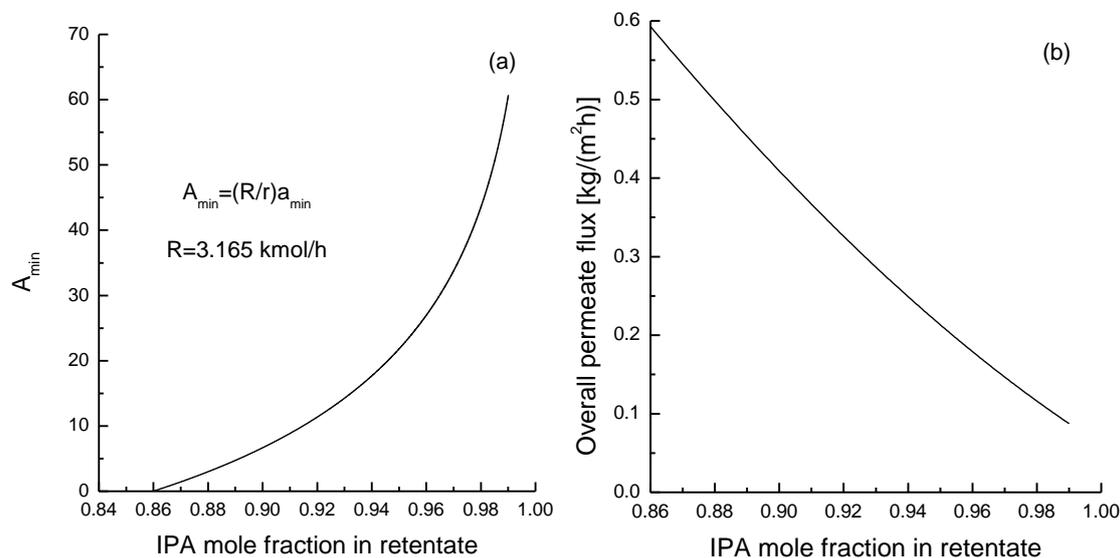


Figura 2.3. (a) área mínima de la membrana y (b) el flujo de permeado total, vs. composición de alcohol en el retenido para el diseño #1.

Note que en la Figura 2.3(b) se observa un deterioro en el flujo global a medida que el retenido se enriquece en alcohol (y por tanto se empobrece en agua); este comportamiento, como ya se comentó, está relacionado con una disminución de la fuerza impulsora que se traduce en permeados con mayor cantidad de alcohol. Sin embargo, la fuerza impulsora es máxima con respecto a la temperatura del retenido que se mantendría constante mediante infinitos intercambiadores de calor. Este concepto [11] se asemeja al de mínima demanda de energía para destilación, en el cual se requiere de una columna con un número infinito de etapas de separación.

Finalmente, se detalla a continuación el algoritmo correspondiente que puede aplicarse tanto al cálculo del área mínima (“modelado conceptual”) como a la simulación de un proceso con área conocida (“simulación”).

Capítulo 2

Paso 1. Calcular las actividades de los componentes a partir de los coeficientes de actividad γ_i (ecuación de Wilson) y las composiciones, $a_{i,f}^{353,14} = x_{i,f} \cdot \gamma_{i,f}^{353,14}$

Paso 2. Calcular el flujo de agua en kg/(m²h), $J_w^{353,14} = A_1 [\exp(A_2 a_{w,f}^{353,14}) - 1]$

Paso 3. Calcular la relación de flujos parciales φ , y luego el flujo de IPA [kg/(m²h)]:

$$\varphi = \frac{J_w^{353,14}}{J_o^{353,14}} = \frac{A_3}{a_{o,f}^{353,14}} [\exp(A_4 a_{w,f}^{353,14}) - 1]$$

Paso 4. Utilizar la ecuación (2.18) para tener en cuenta la dependencia de los flujos de agua e IPA con la temperatura:

$$\ln J_i^T = \ln J_i^{353,14} + \left(\frac{E_{a,i}}{RT} \right) \frac{1}{353,14}$$

Paso 5. Calcular los flujos molares en kmol/(m²h): $J_i^{T,mol} = \frac{J_i^T}{M_i}$, y luego resolver el balance de masas,

Modelado conceptual:
$$d \left[\left(\frac{R}{F^*} \right) x_i \right] = -J_i^{T,mol} \left(\frac{dA}{F^*} \right) \quad (2.23)$$

Simulación del proceso:
$$d(Rx_i) = -J_i^{T,mol} dA \quad (2.24)$$

con $\mathbf{r} = \mathbf{R}/F^*$ y $\mathbf{a} = \mathbf{A}$,

Paso 6. (Sólo para la simulación) Resolver el balance de energía a partir de:

$$Rc_p dT = -\Delta H_{vap} J_{tot}^{T,mol} dA \quad (2.25)$$

Paso 7. Actualizar los valores de temperatura T (constante e igual a 353,14 K para el diseño conceptual), de las composiciones de las especies en el retenido y del caudal de retenido y volver al paso 1.

Continuar el procedimiento hasta que la composición del retenido alcance el valor especificado (diseño conceptual) o se alcance el área de membrana establecida (simulación del proceso hasta un valor de área especificada).

El paso 6 debe omitirse en el cálculo de A_{min} . Otro aspecto importante a tener en cuenta cuando se aplica el algoritmo, es la ecuación del balance de masa presentada en el paso 5; en el caso del modelado conceptual tal como se explicó arriba, ambos miembros de la ecuación deben dividirse por F^* , el cual es desconocido aún. El algoritmo provee de esta manera, valores normalizados del área de membrana y caudal de retenido. En este paso, se deben utilizar las ecuaciones (2.20), (2.21) y (2.22) para calcular los valores reales de A_{min} , P y F^* .

Como resultado, además del balance de materiales y el área de membrana necesaria, se obtuvo la temperatura de burbuja del permeado (≈ 3 °C). Esta temperatura es un dato muy relevante para el diseño del sistema de refrigeración.

2.2.3.2. Sector de destilación

Como ya se ha explicado, la situación de mínimo de reflujo en destilación se caracteriza por la intersección de las líneas de operación, que nacen en las composiciones de los productos, en la curva de equilibrio; y la composición en este punto es conocida como composición "pinch". Para el caso de mínima demanda de energía, la separación requiere de infinitas etapas de separación dado que en el pinch la fuerza impulsora para la transferencia de masa tiende a cero. Es importante destacar que cuando la alimentación a destilar es un líquido saturado, la composición pinch coincide con la de la alimentación [15]. El número real de etapas se calcula por el método de McCabe-Thiele utilizando una relación de reflujo real un 20% mayor a la mínima ($RR = 1,2 RR_{min}$).

Como se puntualizó en la sección anterior, dado un valor para la composición de ingreso al sector de membrana x_f^* es posible dimensionar la unidad de pervaporación y resolver el balance de masa global alrededor de ésta. Para poder estimar la demanda de energía y el número de etapas de equilibrio de la unidad de destilación es necesario conocer tanto la composición como el caudal de destilado, habida cuenta que se conocen las características de la corriente de entrada (P , x_p : permeado de la unidad de pervaporación) y de la corriente de fondo (W , x_W : corriente acuosa del proceso global,

Capítulo 2

Tabla 2.2). La composición y el caudal del destilado (x_D, D) requeridos se obtienen a través del balance de masas en el mezclador situado aguas arriba de la unidad de pervaporación (volumen de control II en la Figura 2.2). Así, el cálculo de la performance de la columna de destilación se realizó para cada valor de x_f^* .

Las figuras 2.4. (a) y (b) muestran los diagramas típicos de McCabe-Thiele para las especificaciones de separación correspondientes a las alternativas de diseño # 1 y # 3, respectivamente. En el caso del diseño # 3 la columna es en realidad una columna de agotamiento o “stripper”.

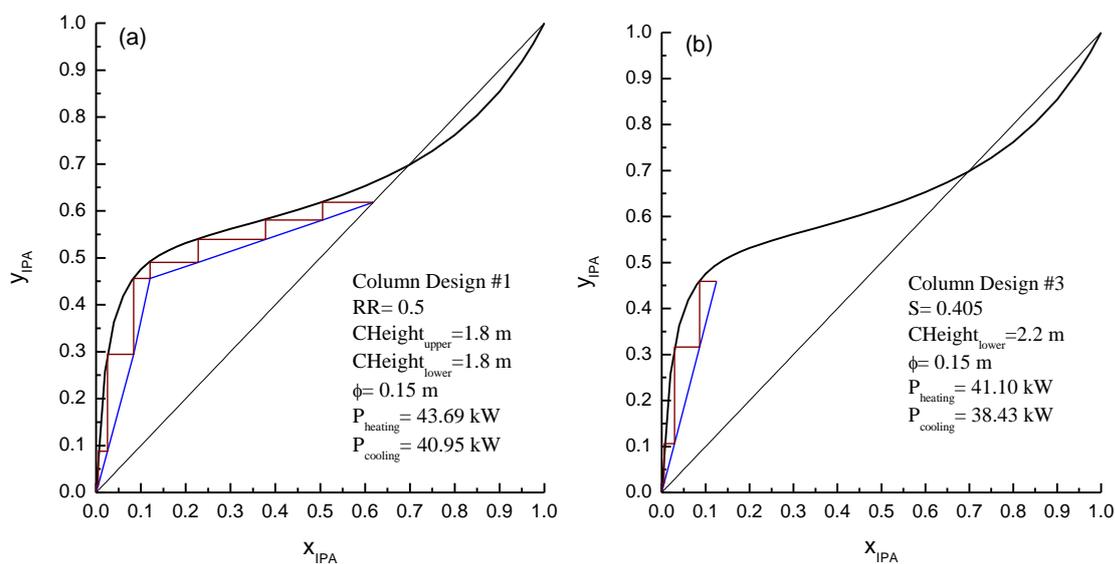


Figura 2.4. Diagramas típicos de McCabe-Thiele para las separaciones correspondientes a las alternativas (a) #1 y (b) #3.

Una manera fácil de decidir entre una columna convencional, esto es, una columna con una sección de agotamiento y una sección de rectificación, ó una columna de agotamiento, se basa en el uso de la intersección en el diagrama y *versus* x de la línea q , una línea vertical que nace en (x_p, x_p) (ya que en todos los casos estudiados la alimentación ingresa a la columna como un líquido en ebullición) con la línea de equilibrio. Siempre que la fracción molar del componente liviano en la fase vapor $y_{x_p}^*$,

que está en equilibrio con la alimentación x_P , sea mayor que la fracción molar del mismo componente en el destilado x_D , cualquiera de los dos tipos de columna mencionados previamente pueden utilizarse. Sin embargo, en el caso de una columna de destilación convencional, la alimentación debe introducirse como una mezcla líquido-vapor; de esta manera $0 \leq q < q_{max}$, con q_{max} definido a partir de la ecuación (2.26) donde m es la pendiente de la línea q definida en términos de la composiciones de la alimentación x_P , del destilado x_D , y la del líquido en equilibrio con el destilado $x(x_D)$.

$$m = \frac{x_D - x_P}{x(x_D) - x_P} = \frac{q_{max}}{q_{max} - 1} \quad (2.26)$$

En este estudio, en todos los casos en que una columna de agotamiento representaba una opción viable, esta disposición fue seleccionada.

2.2.4. Resultados del modelado conceptual del proceso

La selección de la composición de la alimentación a la unidad de pervaporación como variable de optimización, permite diseñar cada etapa del proceso híbrido por separado utilizando el modelado conceptual. Mientras el área de membrana real se aproxima multiplicando el área mínima obtenida en la etapa de modelado por un factor fijo de 1,25, el número real de etapas en la unidad de destilación se calcula por el método de McCabe-Thiele [16] con una relación de reflujo un 20% mayor a la relación de reflujo mínima. Las variables de diseño y operación para los principales equipos se resumen en la Tabla 2.6.

Por otra parte, mientras que la performance de la pervaporación se caracteriza por la temperatura de burbuja de la corriente de permeado y el área de membrana requerida para la separación, los diferentes diseños de la columna de destilación se caracterizan por el diámetro de la columna, la altura el relleno para las secciones de agotamiento y de rectificación, y la potencia de enfriamiento y calefacción involucradas en el condensador y hervidor, respectivamente.

Capítulo 2

Como se puede ver en la Tabla 2.6, para los últimos tres diseños las columnas no necesitan de una sección de rectificación para alcanzar la composición de destilado deseada. Además, siguiendo las recomendaciones brindadas por un constructor local, en todos los casos las variables de operación y diseño de la etapa de destilación corresponden a una columna que procesa en un día, todo el permeado producido en un mes. Esto se debe a que, dadas las especificaciones de la compañía de operación continua y el pequeño flujo de permeado obtenido de la etapa de pervaporación, el diámetro de la columna para cada diseño resultaba muy pequeño.

	Diseño #					
	0	1	2	3	4	5
$T_{\text{burbuja}} [^{\circ}\text{C}]$	2,86	2,91	2,94	2,97	3,03	3,15
Área de membrana [m ²]	74,8	76,4	77,4	78,3	80,1	83,5
Altura Col. Rectificación [m]	-	1,8	0,8	0,0	0,0	0,0
Altura Col. Agotamiento [m]	-	1,8	2,4	2,2	1,8	1,6
Diámetro de columna [m]	-	0,15	0,15	0,15	0,15	0,20
Calentamiento [kW]	-	43,69	39,47	41,10	52,40	75,64
Enfriamiento [kW]	-	40,95	36,76	38,43	49,76	73,08

Tabla 2.6. Variables de diseño y operación de cada una de las unidades del proceso propuesto para las alternativas de diseño analizadas.

2.2.5. Cálculo de la performance y economicidad de las alternativas de diseño

A continuación se presentan los resultados del cálculo de los costos de inversión y operación para cada una de las alternativas analizadas. Los costos totales y de inversión por tonelada de IPA recuperado se detallan en la Tabla 2.7. Para realizar estos cálculos, presentados en el Anexo A, deben tenerse en cuenta los siguientes aspectos:

- i. Los costos de inversión se anualizan considerando una tasa de interés del 10% y una vida útil del equipamiento de 10 años.
- ii. El costo de inversión para la unidad de membrana se estima a partir del área de membrana real, con un valor de 3.050 U\$/m² [17].
- iii. Los costos de operación de la unidad de pervaporación incluyen la refrigeración necesaria para condensar el permeado y mantener vacío. El recalentamiento entre etapas para mantener la temperatura y el costo de reemplazo de las membranas (400 U\$/m², vida útil de operación de 2 años).
- iv. Los costos de la carcasa y el relleno de la columna de destilación fueron provistos por un constructor local a partir de los datos obtenidos en la etapa de modelado.
- v. Los costos de operación de la unidad de destilación incluyen el costo del vapor para el precalentamiento de la alimentación hasta su punto de ebullición, el vapor utilizado como energía en el reboiler, y el agua de refrigeración utilizada para condensar y enfriar los productos.
- vi. Otros costos incluyen el mantenimiento, seguro, mano de obra y determinaciones analíticas.

Comparados con el valor de mercado del IPA (750 U\$/ton), los costos presentados en la Tabla 2.7 demuestran que la tecnología híbrida es una alternativa conveniente para la recuperación del alcohol de la corriente de desechos de la compañía farmacéutica.

Diseño	Costos de Inversión [U\$]			Costos totales por tonelada de IPA [U\$/ton]			
	Pervap.	Dest.	Total	Pervap.	Dest.	Otros	Total
0	228.052	-	228.052	53,85	-	22,81	76,66
1	233.028	50.037	283.065	55,94	10,33	24,41	90,68
2	236.013	48.234	284.247	56,74	9,90	24,44	91,08
3	238.887	47.667	286.554	57,51	9,89	24,50	91,90
4	244.389	50.707	295.096	59,00	10,84	24,71	94,55
5	254.526	59.172	313.698	61,79	13,16	25,17	100,12

Tabla 2.7. Costos por tonelada de IPA recuperado.

2.2.6. Diseño cuasi-óptimo

Debe mencionarse, que a pesar de que la alternativa # 0 parece ser muy atractiva por su bajo costo, esta alternativa no tiene en cuenta la recuperación del IPA en el permeado, que es del orden de 23 toneladas del alcohol al año. Teniendo esto en cuenta, existen tres razones importantes por las que se recomienda la aplicación del diseño #1.

En primer lugar, la recuperación del costo de inversión de la unidad de destilación se logra en un periodo de tiempo pequeño si se considera el valor comercial del IPA. Por otra parte, la tercerización de la recuperación del solvente contenido en el permeado no garantizaría el control de componentes en trazas que podrían agregarse durante el procesado, si la empresa encargada de la recuperación utilizara por ejemplo una columna de destilación batch común a otros procesos. Finalmente, como se dijo al principio del capítulo, el reciclado en el sitio ocupa un lugar destacado en la jerarquía de la gestión de residuos [3].

Sacando de consideración el diseño # 0, el # 1 es el que presenta menores costos de recuperación y, por lo tanto, este diseño fue el seleccionado como referencia para las recomendaciones finales realizadas a la compañía.

Elegida la alternativa # 1, se realizó una simulación del proceso de pervaporación incluyendo el balance de energía. Se requieren cinco módulos de 15 m² cada uno para alcanzar la pureza de IPA deseada. A pesar de que en el desarrollo de este estudio se utilizó una temperatura de 80°C; debido a que las membranas analizadas permiten una temperatura de operación máxima de 90°C, se recomendó la operación a una temperatura cercana a la máxima con el fin de contrarrestar diferencias de performance que puedan darse debido al escalado del proceso. Este último aspecto no formó parte de los objetivos del estudio.

La presión de operación recomendada para el lado del retenido fue de 202,6 kPa para evitar la posible formación de vapor a lo largo de los módulos.

La Figura 2.5 muestra la variación de la fracción molar de agua en el retenido a lo largo de la etapa de pervaporación. Las Figuras 2.6 (a) y (b) muestran la variación de la temperatura del lado del retenido de la membrana y la variación del flujo de permeado, respectivamente, para el diseño cuasi-óptimo.

Del análisis de estas figuras queda en evidencia cómo la disminución de la composición de la concentración de agua (Figura 2.5) y de la temperatura (Figura 2.6 (a)) producen un deterioro en la fuerza impulsora para la transferencia de masa, denotada por una disminución significativa del flujo de permeado a lo largo de la unidad de membrana (Figura 2.6 (b)).

Con respecto a la columna de destilación, se recomendó una unidad con un relleno de 3,6 m de altura y 0,15 m de diámetro para recuperar las pérdidas de IPA en el flujo de permeado. La simulación del proceso con un reflujo de 0,5, dio por resultado una composición del destilado de alrededor de 84,39% IPA en peso.

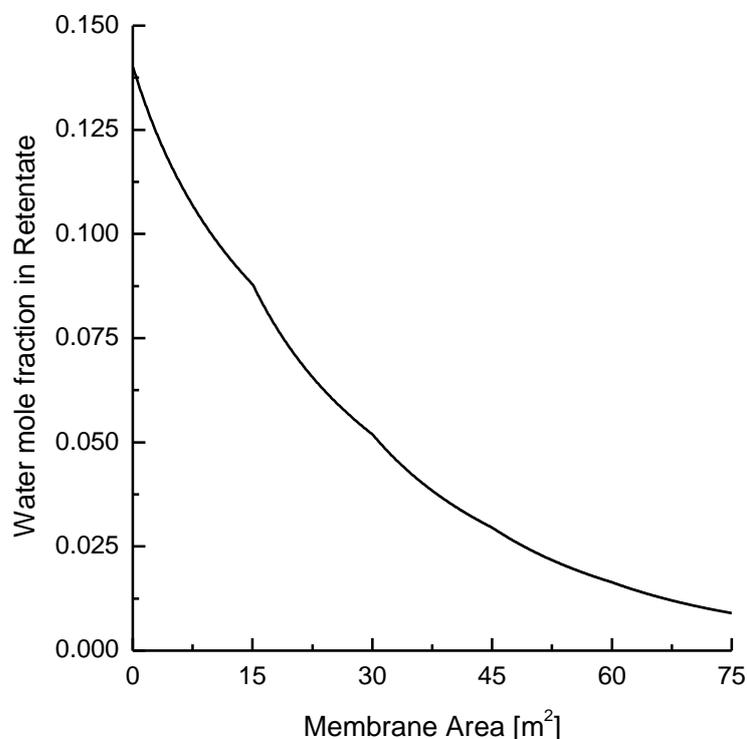


Figura 2.5. Variación de la fracción molar de agua en una unidad de pervaporación. Membrana PVA/PAN CMC-CF-23 (Celfa Membrantrentechnik, Suiza).

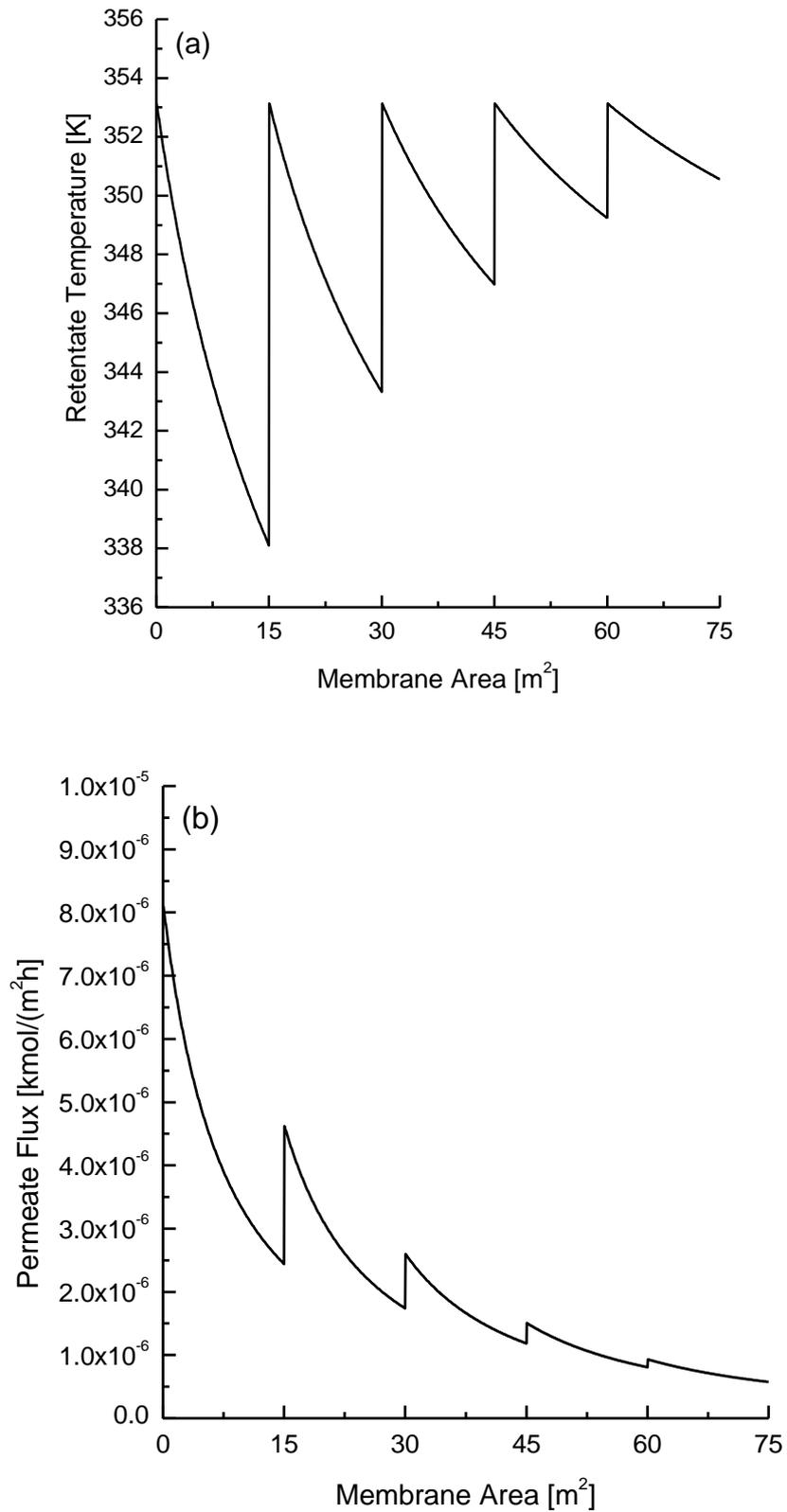


Figura 2.6. Variación de (a) la temperatura y (b) el flujo a través de la membrana en una unidad de pervaporación. Membrana PVA/PAN CMC-CF-23 (Celfa Membrantrenteknik, Suiza).

2.2.7. Comparación de la performance de distintas membranas

Teniendo en cuenta que el diseño final depende en gran medida de la performance de la membrana utilizada en la etapa de pervaporación, se decidió explorar la performance de otras membranas para la separación deseada. En especial se consideró la membrana PERVAP 2216 suministrada por Sulzer. Comparando datos de flujo y selectividad para un punto experimental se pudo estimar el índice PSI calculado como el producto del flujo [$\text{kg}/(\text{m}^2\text{h})$] y la selectividad (Tabla 2.8).

Debido a los valores similares del PSI encontrados entre ambas membranas se decidió realizar experimentos de pervaporación para la membrana provista por Sulzer de modo de contar con un modelo fenomenológico simple que permita estimar el área mínima de membrana para realizar la separación deseada. De esta manera, fue posible realizar la comparación de performance entre ambas membranas sobre la base de una serie de puntos experimentales, como se explicará en mayor detalle más adelante.

	Membrana	
	CMC-CF-23	Pervap 2216
Proveedor	CELFA	SULZER
Características	Agua<50%peso, T<90°C	Agua<40%peso, T<100°C
IPA en alimentación (% peso)	90	90
Temperatura (°C)	80	80
Flujo Permeado ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$)	1,15	0,45
IPA en permeado (% peso)	<6,6	<3
Selectividad	127	291
Fuente de información	[5]	Hoja técnica
PSI	146,05	130

Tabla 2.8. Comparación de la performance puntual de las membranas CMC-CF-23 (Celfa) y Pervap 2216 (Sulzer).

Las ecuaciones (2.27-29) resumen los resultados del modelo fenomenológico obtenido a 80°C y 1,52 kPa. Mientras que los flujos de cada componente se expresan en [$\text{g}/(\text{m}^2 \text{ h})$], las permeabilidades están dadas en [$\text{g}/(\text{m}^2 \text{ h kPa})$]:

$$\ln(Pm_{wo}) = 1,10178 + 4,01533x_w \quad (2.27)$$

$$Pm_o = 0,0544 \quad (2.28)$$

$$J_i^{mass} = Pm_i(x_{i,f}\gamma_{i,f}p_{sat,i} - y_{i,p}p_p) \quad (2.29)$$

2.2.7.1. Experimentos de pervaporación con la membrana Pervap 2216

Todos los experimentos se llevaron a cabo en un equipo de pervaporación batch a escala de laboratorio (CM-Celfa Membrantechnik AG P-28). El mismo se muestra esquemáticamente en la Figura 2.7. La membrana Pervap 2216 utilizada, es una membrana de pervaporación hidrofílica que consta de una capa selectiva de PVA reticulado y una capa porosa de poliéster que sirve de soporte [18].

Como alimentación, se utilizaron soluciones preparadas en el laboratorio a partir de isopropanol de grado análisis y agua destilada. La alimentación se mantuvo a temperatura y presión constantes de 80°C y 2·10² kPa, respectivamente, en un tanque de acero inoxidable de 0,5 litros. La mezcla líquida se hizo circular del lado selectivo de la membrana utilizando una bomba de engranajes hidráulica (Scherzinger, Serie 3000) y el área efectiva de la membrana (el área en contacto con el líquido) fue 0,0028 m². El lado del permeado se mantuvo una presión 1,52 kPa mediante una bomba de vacío para mantener la fuerza impulsora necesaria para la separación. El permeado en estado vapor se condensó en una trampa colectora sumergida en nitrógeno líquido.

El análisis de las muestras de permeado se realizó en el Laboratorio de Ensayos Físico-Químicos de SECEGRIN-CONICET utilizando un refractómetro Abbe ED (Bellinghan y Stanley) de alta precisión. El método utilizado está basado en las normas ASTM D1218 y D1747 y la curva de calibración que se utilizó en el análisis de las muestras se presenta en la Figura 2.8.

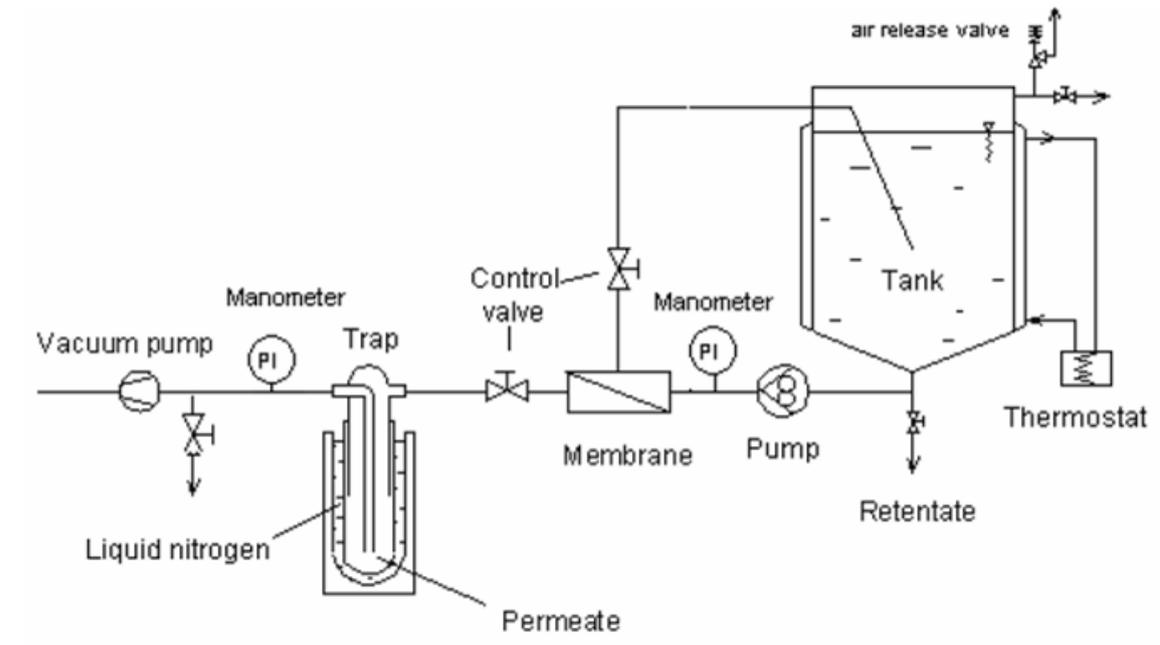


Figura 2.7. Representación esquemática del equipamiento de pervaporación.

El intervalo de composición de la alimentación evaluado abarcó de 0 a 12% en peso de agua en IPA. Este es el intervalo de concentración alrededor del azeótropo IPA-agua y, por lo tanto, el rango más importante desde el punto de vista de la deshidratación. Cada concentración se ensayó por duplicado y los resultados se resumen en la Tabla 2.9 y la Figura 2.9, donde puede apreciarse el ajuste entre los datos experimentales y el modelo fenomenológico propuesto.

Porcentaje de IPA en R		Contenido de IPA en P		Flujo Agua	Flujo IPA	
(Peso)	(moles)	(volumen)	(Peso)	[g/(m ² h)]	[g/(m ² h)]	
88	68,750	0,946	0,740	0,223	274,738	2,048
90	72,973	1,022	0,799	0,241	239,145	1,927
92	77,528	1,174	0,918	0,277	203,473	1,885
94	82,456	1,400	1,095	0,331	135,406	1,499
96	87,805	2,444	1,916	0,583	78,817	1,540
98	93,631	5,054	3,986	1,230	51,436	2,136

Tabla 2.9. Valores promedio de los resultados obtenidos en las experiencias de pervaporación a 80°C de mezclas IPA-Agua con la membrana PERVAP 2216 (Sulzer).

En el menos favorable de los casos, la cantidad de permeado colectado fue de aproximadamente 1,5 gramos (1,09% peso IPA), por lo tanto, se puede considerar que la variación de composición en el tanque de alimentación fue despreciable.

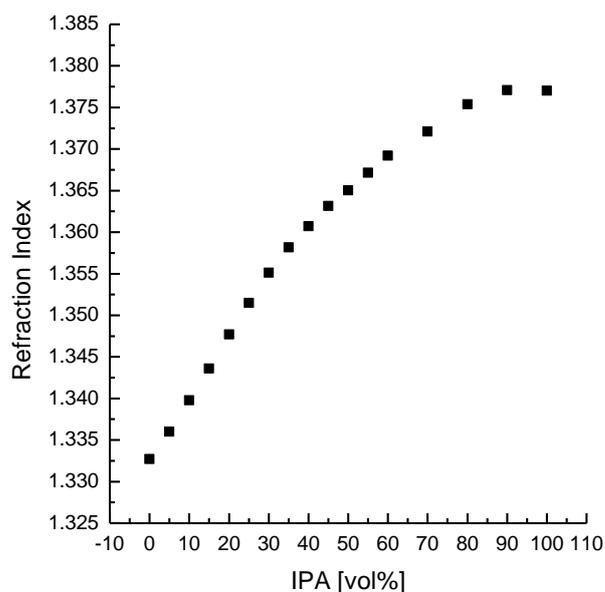


Figura 2.8. Curva de calibración utilizada en el análisis de las muestras de los experimentos de pervaporación.

2.2.7.2. Comparación de las membranas

Para evaluar la performance de la membrana Pervap 2216 con la CMC-CF-23 se decidió modificar el índice PSI considerando que, dado que el producto deseado es el retenido que egresa de la unidad de membrana, y que esta corriente sufre un cambio de composición desde aquella perteneciente a la alimentación hasta la correspondiente al grado de pureza deseada, no es recomendable extrapolar la performance del proceso a partir de la performance en un punto.

De esta manera se propone redefinir el índice de separación por pervaporación PSI* como el cociente entre el factor de separación “global” dividido por el área mínima

necesaria para una dada separación. A fines comparativos, se utilizó como base el diseño #0.

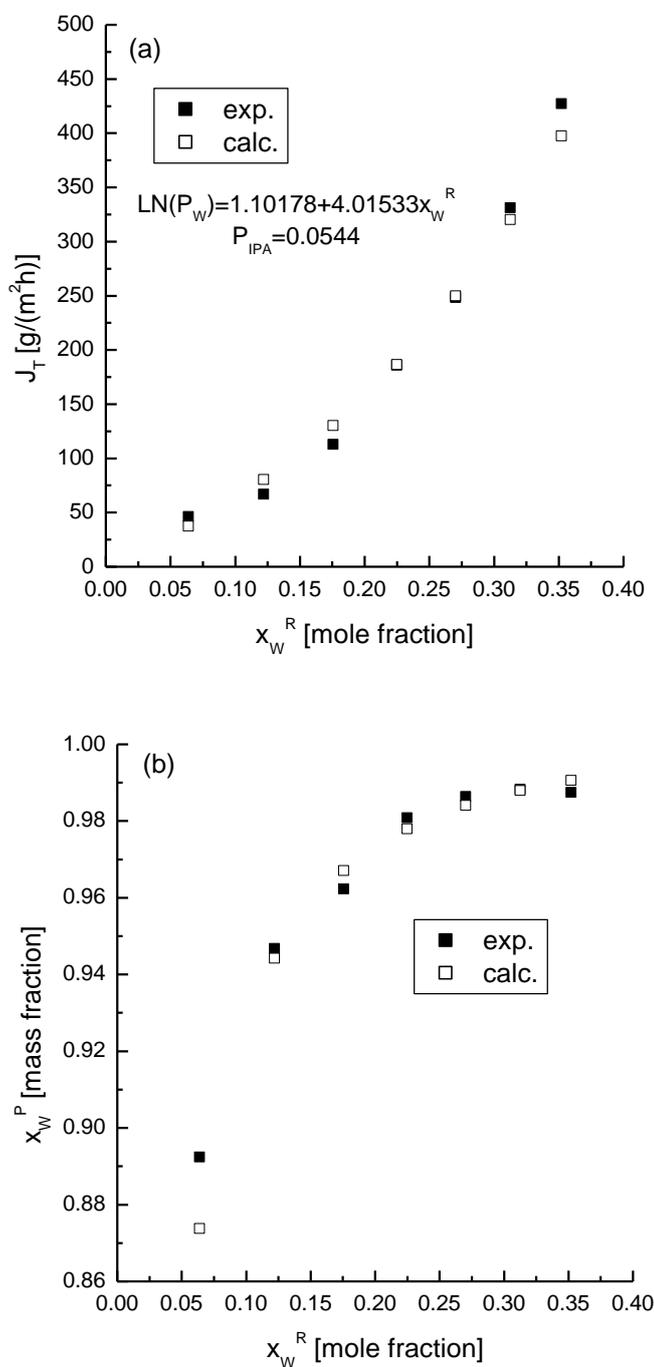


Figura 2.9. (a) flujo total y (b) fracción másica de agua del permeado frente a la fracción molar de agua en el retenido según los resultados del modelo fenomenológico y los obtenidos experimentalmente.

La Tabla 2.10 resume los resultados obtenidos a partir de la integración del modelo fenomenológico de las permeabilidades (Pervap 2216) y del modelo desarrollado por Urtiaga et al. [5] (CMC-CF-23). Mientras que el índice PSI* para la membrana de Celfa fue de 10,5, el valor correspondiente para la membrana de Sulzer fue de 4,02.

Analizando los resultados, resulta evidente que la mayor selectividad de la membrana Pervap 2216 no compensa, en este caso, que el área mínima de membrana necesaria para realizar la separación es mucho mayor.

Membrana	CMC-CF-23	PERVAP 2216
A_{\min} [m ²]	59,817	349,8
$x_{o,f}$	0,99	0,99
$x_{o,p}$	0,136040	0,065848
α_w	628,73	1404,46
PSI [1/m ²]	10,51	4,02

Tabla 2.10. Comparación de la performance de membranas en términos del nuevo PSI*.

2.2.8. Resultados y discusión

De acuerdo con los resultados obtenidos a partir de los modelos desarrollados para las etapas de pervaporación y destilación, el proceso híbrido alternativo estudiado resulta factible tanto desde el punto de vista tecnológico como económico, obteniéndose una alta pureza de isopropanol en el producto (99,7% peso) y cumplimentando a la vez las regulaciones ambientales. Por estos motivos, se recomendó la adopción de esta tecnología a la compañía farmacéutica.

Aún cuando el análisis económico tiene una precisión de aproximada de +/- 30% [13], la brecha entre el costo estimado por tonelada de IPA recuperado y el costo por tonelada de IPA fresco, incentiva el uso del proceso híbrido.

Teniendo en cuenta que los valores de las variables de diseño y operación obtenidos son solamente valores de referencia (ya que dependen en gran medida de las alternativas ofrecidas por los proveedores de tecnología) otras variantes que podrían ser relevantes son:

- Alternativas basadas en membranas cerámicas y pervaporación isotérmica.
- Alternativas basadas en permeado en fase vapor (vapor permeation).

Cualquiera sea la membrana seleccionada para realizar la separación, las recomendaciones finales incluyen operar la planta a una temperatura de operación cercana a la máxima factible.

2.3. Conclusiones

En cuanto al enfoque elegido para llevar a cabo el análisis de factibilidad, dos cuestiones principales merecen interés.

En primer lugar, la búsqueda de un diseño cuasi-óptimo del proceso global utilizando modelos conceptuales para cada operación unitaria, resuelta en una dada secuencia, presenta una ventaja notable con respecto a los modelos de optimización rigurosa y esto se debe a su relativa sencillez. La elección de x_F^* como variable de optimización resultó clave para permitir la resolución secuencial del problema. Adicionalmente, a través de la metodología propuesta, la adopción del tipo de columna de destilación (convencional, agotadora) más conveniente para distintos valores de la variable de optimización surgió naturalmente. De haberse optado por un enfoque riguroso, se tendría que haber recurrido a programaciones del tipo MINLP [19] o disyuntiva [20], a fin de tener en cuenta todas las configuraciones posibles del proceso. Esto último conlleva el riesgo de no haber previsto de antemano la necesidad de incorporar las alternativas mencionadas.

Por otro lado, para membranas poliméricas hidrofílicas sería más útil redefinir el índice PSI en términos de una separación dada, como el cociente entre el factor de separación global y el área mínima de membrana requerida. La nueva definición del índice PSI para

Capítulo 2

la comparación de performances de membrana, requiere de una cantidad limitada de experimentos a una temperatura cuasi-óptima (en este estudio se utilizaron siete concentraciones a 80°C) en lugar de un único punto experimental. De esta manera, la performance de una membrana en particular está relacionada a una separación específica deseada en lugar de estarlo a un único punto experimental.

APENDICE A. Evaluación de costos

Los costos totales del proceso híbrido C_{TOT} , se evalúan mediante la suma de los costos totales del sector de pervaporación y de destilación C_{PV} y C_{DST} , respectivamente:

$$C_{TOT} = C_{PV} + C_{DST} \quad (\text{A.1})$$

La unidad monetaria utilizada fue el dólar americano (U\$S), y los costos de inversión se ajustaron utilizando el factor de escalado equipo/costo CEPCI/400 (Chemical Engineering Plant Cost Index), actualizado al año 2011.

Los costos de inversión se anualizaron utilizando la expresión:

$$an = \frac{i(i+1)^Y}{(i+1)^Y - 1} \quad (\text{A.2})$$

donde i la tasa de interés (10%), Y el tiempo de vida (10 años) y an es la anualidad. Así, todas las expresiones para costos de inversión no anualizados se multiplicaron por el valor de anualidad obtenido.

$$C_{x,año} = an \cdot C_x \quad (\text{A.3})$$

Finalmente, los costos totales de cada sección, se calcularon por tonelada de IPA producido a través de la ecuación:

$$C_{TOT_x}^{ton} = \frac{(C_{x,año}^{op} + C_{x,año}^{inv})}{m_{IPA}} \quad (\text{A.4})$$

I. Sector de pervaporación

El costo de inversión se obtiene utilizando la expresión presentada en Hoch y Espinosa [17]:

$$C_{PV}^{inv} = 7,63 \cdot C_{memb} \quad (A.5)$$

donde

$$C_{memb} = \delta_{memb} \cdot A \quad (A.6)$$

con $\delta_{memb} = 400 \text{ \$/m}^2$

Así:

$$C_{PV}^{inv} = 3052 \cdot A \quad (A.7)$$

El costo de operación del sector pervaporación (C_{PV}^{op}) incluye la refrigeración para condensar el permeado y mantener vacío (C_{cool}), el recalentamiento entre las etapas para mantener el nivel de temperatura (C_{cal}), y el costo de reposición de membranas (C_{repl}).

$$C_{PV,año}^{op} = C_{cool,año} + C_{cal,año} + C_{repl,año} \quad (A.8)$$

El costo debido al sistema de refrigeración se obtuvo utilizando la expresión dada por Fahmy [21]:

$$C_{cool,año} = 285,74 \cdot Q_{cool} \quad (A.9)$$

Donde la potencia necesaria para la refrigeración se obtiene a partir del producto entre la entalpía de condensación [kJ/kmol] y el caudal de permeado [kmol/s]:

$$Q_{cool} = \Delta H_{cond,p} \cdot P \quad (A.10)$$

Donde el $\Delta H_{cond,p} = 41430 \text{ kJ/kmol}$.

Sin embargo, la función de costos presentada se multiplica por dos factores; el primero corresponde a la relación U\$S/euro (1,42), mientras el segundo tiene en cuenta el hecho de que la planta de pervaporación trabaja 5333h/año y no 8000h/año (5333/8000). La expresión utilizada resulta entonces:

$$C_{cool,año} = 11.206.136,67 \cdot P \quad (A.11)$$

El costo de calentamiento de la corriente de retenido se calcula utilizando la expresión dada por Sommer y Melin [6] que incorpora el caudal de vapor de agua de calefacción a 6 bar [t/h]:

$$C_{cal,año} = \dot{m}_{steam} (12500 + 9 \cdot t_{PV,año}) \cdot 1,42 \quad (A.12)$$

Donde $t_{PV,año}$ son las horas que opera la planta de pervaporación en un año, es decir, 5333 horas, y 1,42 es la relación U\$S/euro.

Como el calor utilizado durante la pervaporación es tomado del retenido, para calcular el caudal de vapor necesario para el recalentamiento entre etapas de pervaporación, se utiliza este dato; así:

$$\dot{m}_{steam} = \frac{3600 \cdot \Delta H_{cond}^{perm} \cdot P \cdot 18/1000}{\Delta H_{vap}^{steam}} \quad (A.13)$$

Donde $\Delta H_{vap,steam} = 38.910 \text{ kJ/kmol}$ para vapor de agua a 6 bar. De esta manera, la expresión final del costo debido al recalentamiento fue:

$$C_{cal,año} = 94.728.905,74 \cdot \dot{m}_{steam} \quad (A.14)$$

Finalmente, el costo de reemplazo de las membranas se calcula a través de la siguiente expresión (Tiempo de Vida Útil de la membrana = 2 años):

$$C_{repl,año} = \frac{\delta_{memb} \cdot A}{TVU} = 200 \cdot A \quad (\text{A.15})$$

II. Sector de destilación

El costo de inversión de la columna de destilación se obtiene a partir de las contribuciones individuales de cada componente del equipo, como son la carcasa, el relleno, el condensador y el reboiler [22]. En la asesoría a la compañía farmacéutica el costo de la carcasa y el relleno fue provisto por un constructor local a partir de los datos obtenidos de las simulaciones (Tabla A.1).

A continuación se presentan los cálculos de los demás componentes.

Diseño	C_{reb}^{inv}	$C_{reb,año}^{inv}$	$C_{columna}^{ton}$
1	12940,2	2105,96	2,11
2	12324	2005,67	2,01
3	11091,6	1805,11	1,80
4	10475,4	1704,82	1,70
5	12324	2005,67	2,01

Tabla A.1. Costos de la carcasa y el relleno de la columna de destilación para los diferentes diseños.

Hervidores. Los datos utilizados se muestran en la tabla A.2.

El caudal de vapor necesario, a 120°C, se calcula a partir de:

$$\dot{m}_{steam} = (18/1000) \cdot 3600 \cdot Q_{reb} / \Delta H_{vap,steam} \quad (\text{A.16})$$

El costo de operación por año se calcula mediante la ecuación presentada por Sommer y Melin [6].

$$C_{reb,año}^{op} = \dot{m}_{steam}(12500 + 9 \cdot t_{DST,año}) \cdot 1,42 \quad (A.17)$$

Donde $t_{DST,año}$ son las horas que opera la columna de destilación en un año, es decir, 1 día por mes de actividad (11 meses), 264 horas. Dado que los valores presentados por Sommer y Melin se encuentran en euros, el valor 1,42 que multiplica la ecuación representa la relación U\$\$/euro. Así:

$$C_{reb,año}^{op} = 21.124 \cdot \dot{m}_{steam} \quad (A.18)$$

Dato		Unidad	Valor
Coeficiente global de transferencia	U_{reb}	$\frac{kJ}{h \cdot m^2 \cdot ^\circ C}$	5.861
Diferencia de temperatura	ΔT	$^\circ C$	20
Entalpía de condensación del vapor de agua a 2 bar	$\Delta H_{vap,steam}$	$\frac{kJ}{kmol}$	39560
Producción anual de IPA	\dot{m}_o	$\frac{ton}{año}$	1.000
Potencia de calefacción	Q_{reb}	$\frac{kJ}{h}$	Tabla 2.6.

Tabla A.2. Datos utilizados en el cálculo de los hervidores.

El área de intercambio se calcula a partir de:

$$A_{reb} = UA / U_{reb} \quad (A.19)$$

$$UA = Q_{reb} / \Delta T_{reb} \quad (A.20)$$

El costo de inversión del rebullidor se calcula utilizando la siguiente expresión [17]:

$$C_{reb}^{inv} = f_q \cdot (1,3077 \cdot F_P \cdot F_M + 1,6923) \cdot C_{reb}^{adq} \quad (A.21)$$

Donde F_P es un factor de presión, F_M un factor de material y f_q un factor de contingencia y aranceles. Los valores utilizados fueron: $F_P = 1$, $F_M = 2,4$ (Acero inoxidable 304), $f_q = 1,534$.

Para el rebullidor:

$$C_{reb}^{adq} = 1.853,7 \cdot A_{reb}^{0,503} \quad (A.22)$$

De esta manera, el costo de inversión del rebullidor, actualizado al año 2011 ($CEPCI_{reb} = 1,248$)[*], se calcula a través de la fórmula:

$$C_{reb}^{inv} = CEPCI_{reb} \cdot 7,4101 \cdot 1.853,7 \cdot A_{reb}^{0,503} \quad (A.23)$$

Los costos de inversión se anualizaron utilizando la ecuación A.3, y a partir de ellos se obtuvo el costo total por tonelada de IPA producido con la ecuación A.4.

Condensadores. Los datos utilizados se muestran en la tabla A.3.

El caudal volumétrico de agua [m^3/h] se calcula a partir de:

$$\dot{v}_w = \frac{Q_{cond}}{18 \cdot \rho_w \cdot cp_w \cdot \Delta T} \cdot 3600 \quad (A.24)$$

El costo de operación por año se calcula mediante la ecuación presentada por Sommer y Melin [6]:

$$C_{cond,año}^{op} = \dot{v}_w \cdot 0,05 \cdot t_{DST,año} \cdot 1,42 \quad (A.25)$$

Note que 1,42 representa la relación U\$/euro. Así, la expresión para el costo de operación anualizado resulta:

$$C_{cond,año}^{op} = 18.744 \cdot \dot{v}_w \quad (A.26)$$

Dato		Unidad	Valor
Coeficiente global de transferencia	U_{cond}	$\frac{kJ}{h \cdot m^2 \cdot ^\circ C}$	2.826
Diferencia de temperatura del agua de enfriamiento	ΔT	$^\circ C$	10
Temperatura de condensación de la mezcla IPA-H ₂ O	T_{cond}	$^\circ C$	≈ 80
Producción anual de IPA	\dot{m}_o	$\frac{ton}{año}$	1.000
Potencia de enfriamiento	Q_{cond}	$\frac{kJ}{h}$	Tabla 2.6.

Tabla A.3. Datos utilizados en el cálculo de los condensadores.

El área de intercambio se calcula a partir de:

$$A_{cond} = UA / U_{cond} \quad (A.27)$$

Donde

$$UA = Q_{cond} / \Delta T_{ML} \quad (A.28)$$

y

$$\Delta T_{ML} = \frac{(T_{cond} - 30) - (T_{cond} - 40)}{\ln \left[\frac{(T_{cond} - 30)}{(T_{cond} - 40)} \right]} \quad (A.29)$$

El costo de inversión se calcula mediante la ecuación A.21, donde el costo de adquisición del equipo se obtiene de:

$$C_{cond}^{adq} = 450 \cdot A_{cond}^{0,70} \quad (A.30)$$

De esta manera, el costo de inversión del rebullidor, actualizado al año 2011 ($CEPCI_{reb} = 1,248$) [*], se calcula a través de la fórmula:

$$C_{cond}^{inv} = CEPCI_{cond} \cdot 7,4101 \cdot 450 \cdot A_{cond}^{0,70} \quad (A.31)$$

Los costos de inversión se anualizaron utilizando la ecuación A.3, y a partir de ellos se obtuvo el costo total por tonelada de IPA producido con la ecuación A.4.

Calentadores de Corriente. Los datos utilizados se muestran en la tabla A.4.

Dato		Unidad	Valor
Coficiente global de transferencia	U_{cal}	$\frac{kJ}{h \cdot m^2 \cdot ^\circ C}$	3.054
Temperatura de la corriente de alimentación	T_f	$^\circ C$	25
Temperatura del vapor	T_{steam}	$^\circ C$	120
Entalpía de condensación del vapor de agua a 2 bar	$\Delta H_{vap,steam}$	$\frac{kJ}{kmol}$	39.560
Temperatura de burbuja de la corriente de alimentación	T_{bp}	$^\circ C$	Tabla 2.6.
Producción anual de IPA	\dot{m}_o	$\frac{ton}{año}$	1.000
Potencia de calefacción	Q_{cal}	$\frac{kJ}{h}$	Tabla 2.6.

Tabla A.4. Datos utilizados en el cálculo de los calentadores de corriente.

El caudal de vapor necesario se calcula a partir de:

$$\dot{m}_{steam} = 3600 \cdot \left(\frac{18}{1000}\right) \cdot Q_{cal} / \Delta H_{vap,steam} \quad (A.32)$$

El costo de operación por año se calcula mediante la ecuación A.18.

El área de intercambio se calcula a partir de:

$$A_{cal} = UA / U_{cal} \quad (A.33)$$

Donde

$$UA = Q_{cal} / \Delta T_{ML} \quad (A.34)$$

Y

$$\Delta T_{ML} = \frac{(T_{steam} - T_f) - (T_{steam} - T_{bp})}{\ln \left[\frac{(T_{steam} - T_f)}{(T_{steam} - T_{bp})} \right]} \quad (A.35)$$

El costo de inversión se calcula mediante la ecuación A.21, donde el costo de adquisición del equipo se calcula a través de [17]:

$$C_{cal}^{adq} = 1.114,16 \cdot A_{cal}^{0,65} \quad (A.36)$$

De esta manera, el costo de inversión del calentador de corriente, actualizado al año 2011 ($CEPCI_{cal} = 1,386$) [*], se calcula a través de la formula:

$$C_{cal}^{inv} = CEPCI_{cal} \cdot 7,4101 \cdot 1.114,16 \cdot A_{cal}^{0,65} \quad (A.37)$$

Los costos de inversión se anualizaron utilizando la ecuación A.3, y a partir de ellos se obtuvo el costo total por tonelada de IPA producido con la ecuación A.4.

Enfriadores de Corriente.

Los datos utilizados se muestran en la tabla A.5.

El caudal volumétrico de agua [m^3/h] se calcula a partir de:

$$\dot{v}_w = \frac{Q_{cool}}{18 \cdot \rho_w \cdot cp_w \cdot \Delta T} \cdot 3600 \quad (\text{A.38})$$

Dato		Unidad	Valor
Coeficiente global de transferencia	U_{cool}	$\frac{\text{kJ}}{\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}}$	940
Diferencia de temperatura del agua de enfriamiento	ΔT	$^\circ\text{C}$	10
Diferencia de temperatura del efluente (agua)	$\Delta T_{product}$	$^\circ\text{C}$	65
Producción anual de IPA	\dot{m}_o	$\frac{\text{ton}}{\text{año}}$	1.000
Potencia de enfriamiento	Q_{cond}	$\frac{\text{kJ}}{\text{h}}$	Tabla 2.6.

Tabla A.5. Datos utilizados en el cálculo de los enfriadores de corriente.

El costo de operación por año se calcula mediante la ecuación A.26.

El área de intercambio se calcula a partir de:

$$A_{cool} = UA / U_{cool} \quad (\text{A.39})$$

Donde

$$UA = Q_{cool} / \Delta T_{ML} \quad (\text{A.40})$$

Y

$$\Delta T_{ML} = \frac{(35 - 30) - (100 - 40)}{\ln \left[\frac{(35 - 30)}{(100 - 40)} \right]} \quad (\text{A.41})$$

El costo de inversión se calcula mediante las ecuaciones A.21 y A.22. De esta manera, el costo de inversión del rebullidor, actualizado al año 2011 ($CEPCI_{reb} = 1,248$) [*], se calculó a través de la fórmula:

$$C_{cool}^{inv} = CEPCI_{cool} \cdot 7,4101 \cdot 450 \cdot A_{cool}^{0,70} \quad (\text{A.42})$$

Los costos de inversión se anualizaron utilizando la ecuación A.3, y a partir de ellos se obtuvo el costo total por tonelada de IPA producido con la ecuación A.4.

[*] $CEPCI_{reb}$ es en realidad un cociente de índices.

Referencias

- [1] Sosa M.A., Espinosa J., 2011. Feasibility Analysis of Isopropanol Recovery by Hybrid Distillation/Pervaporation Process with the Aid of Conceptual Models. *Separation and Purification Technology*; 78: 237-244.
- [2] Smallwood I., 1993. *Solvent Recovery Handbook*. McGraw Hill, Great Britain, pp. 1-5.
- [3] Allen D.T., Shonnard D.R., 2002. *Green Engineering: Environmentally Conscious Design of Chemical Processes*. Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, NJ 07458, pp. 63-79.
- [4] Pollution Prevention Act (PPA), USA, 1990.
- [5] Urteaga A.M., Gorri E.D., Ortiz I., 2006. Pervaporative Recovery of Isopropanol from Industrial Effluents. *Sep Purif Technol*, 49: 245-252.
- [6] Sommer S., Melin T., 2004. Design and Optimization of Hybrid Separation Processes for the Dehydration of 2-Propanol and Other Organics. *Ind Eng Chem Res.*, 43: 5248-5259.
- [7] Hsu Y-L, Wu H-Z, Ye M-H, Chen J-P, Huang H-L, Lin P. H-P, 2009. An industrial-scale biodegradation system for volatile organics contaminated wastewater from semiconductor manufacturing process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40: 70–76.
- [8] Cséfalvay E., Sztikai Z., Mizsey P., Fonyó Z., 2008. Experimental data based modelling and simulation of isopropanol dehydration by pervaporation. *Desalination*, 229: 94–108
- [9] Sanz M.T., Gmehling J., 2006. Study of the Dehydration of Isopropanol by a Pervaporation Based Hybrid Process. *Chem. Eng. Technol.*, 29(4): 473-480.

- [10] Van Hoof V., Van den Abeele L., Buekenhoudt A., Dotremont C., Leysen R., 2004. Economic comparison between azeotropic distillation and different hybrid systems combining distillation with pervaporation for the dehydration of isopropanol. *Sep Purif Technol.*, 37: 33-49.
- [11] Bausa J., Marquardt W., 2000. Shortcut Design for Hybrid Membrane/Distillation Processes for the Separation of Nonideal Multicomponent Mixtures. *Ind Eng Chem Res.*, 39: 1658-1672.
- [12] Jonquière A., Clément R., Lochon P., Néel J., Dresch M., Chrétien B., 2002. Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries. *J Membr Sci.*, 206: 87-117.
- [13] Melin T., Rautenbach R., 2004. *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [14] Gorri D., Urtiaga A., Ortiz I., 2005. Pervaporative recovery of acetic acid from an acetylation industrial effluent using commercial membranes. *Ind Eng Chem Res.*, 44: 977-985.
- [15] Doherty M.F., Malone M.F., 2001. *Conceptual Design of Distillation Systems*, 1st ed., McGraw-Hill Chemical Engineering Series, New York.
- [16] Stichlmair J.G., Fair J.R., 1998. *Distillation: Principles and Practice*, Wiley-VCH New York.
- [17] Hoch P.M., Espinosa, J., 2008. Conceptual Design and Simulation Tools Applied to the Evolutionary Optimization of a Bioethanol Purification Plant. *Ind Eng Chem Res.*, 47(19): 7381-7389.
- [18] Gallego-Lizon T., Ho Y.S., Freitas dos Santos L., 2002. Comparative Study of Commercially Available Polymeric and Microporous Silica Membranes for the Dehydration of IPA/water mixtures by Pervaporation. *Desalination*, 149: 3-8.

Capítulo 2

- [19] Caballero J.A., Grossmann I.E., Keyvani M., Lenz E.S., 2009. Design of Hybrid Distillation-Vapor Membrane Separation Systems. *Ind Eng Chem Res.*, 48: 9151–9162.
- [20] Caballero J.A., Milan-Yanez D., Grossmann I.E., 2005. Rigorous design of distillation columns: Integration of disjunctive programming and process simulators. *Ind Eng Chem Res.*, 44: 6760–6775.
- [21] Fahmy A., 2002. Tesis Doctoral: Membrane Processes for the Dehydration of Organic Compounds. PhD Thesis, Universität Hannover (Alemania).
- [22] Seider W., Seader J.D., Lewin D.R., 1999. *Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation*. John Wiley & Sons: New York.

Capítulo 3

*Bioetanol de maíz contaminado*²

3.1. Introducción

3.1.1. Panorama global

A pesar de las mejoras y las medidas de mejora en la eficiencia energética, la demanda de energía proyectada para los próximos años indica que la misma se duplicará para el año 2050 [2]. Según el Centro de Formación para la Integración Regional (CEFIR) [3], el 70% de este aumento proyectado, tendrá su origen en países en desarrollo.

² La parte experimental de este capítulo se basa en Sosa M.A., Basílico J.C., Espinosa J., "Estudio de la viabilidad del maíz contaminado con fumonisinas como materia prima para la producción de bioetanol" Libro del CAMic XII (2011). Trabajo ganador del premio al mejor trabajo científico en el área de biotecnología [1].

Capítulo 3

El uso de combustibles fósiles como base de la matriz energética mundial (Figura 3.1) es un tema de suma importancia en la actualidad por dos razones principales. En primer lugar, el nivel de las reservas mundiales de combustibles fósiles ha alcanzado valores críticos. La Figura 3.2, ilustra gráficamente el inevitable agotamiento que sufrirán las reservas de gas natural, carbón y petróleo en los próximos años. En el caso del petróleo, si se mantiene constante el nivel de consumo, se estima que las reservas conocidas se agotarán en los próximos 30 años, aproximadamente. Sin lugar a dudas, este agotamiento gradual conllevará un aumento de los precios del crudo y, lógicamente, de sus productos derivados.

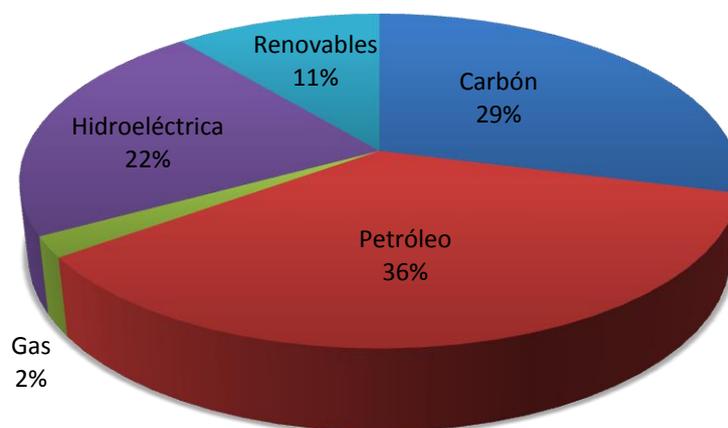


Figura 3.1. Matriz energética mundial del año 2007 [3].

La segunda razón que urge a un cambio de la matriz energética global se debe a que el uso de combustibles fósiles representa el 56% de las emisiones de gases de efecto invernadero que se registran en el planeta (ver Figura 3.3) [4]. Durante el último siglo, la temperatura media de la Tierra ha aumentado 0,74°C y, en la última década, el aumento del nivel del mar se ha duplicado (3,1mm anuales). Para el final del siglo, expertos del IPCC [4] pronostican un aumento de entre 1,1°C y 6,4°C en la temperatura y de entre 18 y 59 cm en el nivel del mar, para el mejor y peor escenario, respectivamente. De esta

manera, para el año 2050, deberán reducirse las emisiones de gases que producen el efecto invernadero para así controlar la temperatura global [5].

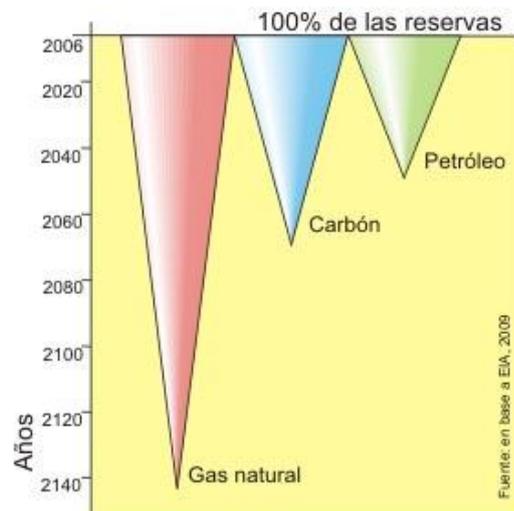


Figura 3.2. Agotamiento de Combustibles Fósiles [3].

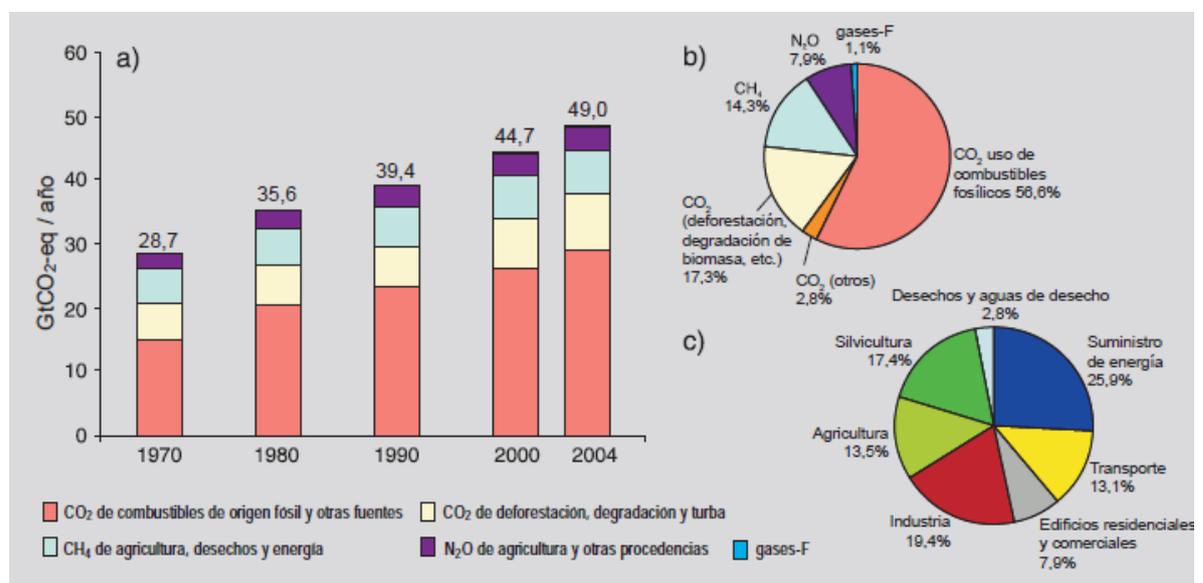


Figura 3.3. Emisiones mundiales de gases de efecto invernadero [4].

En este contexto, la producción de biocombustibles tales como el bioetanol y el biodiésel surge como una alternativa más que promisoría. Entre ellos, el bioetanol o etanol producido a partir de biomasa, ha sido reconocido como una potencial alternativa a los combustibles fósiles [6], tal como lo marca el incremento de producción mundial de 49.575,27 millones de litros en el 2007 a 85.394,35 millones en 2012 [7].

3.1.2. Situación energética regional y local

A nivel regional, el consumo de energía en el Mercosur se basa en una matriz altamente dependiente de los combustibles fósiles. La figura 3.4 muestra las matrices energéticas del año 2007 para Brasil, Paraguay, Uruguay y Argentina [3].

Al realizar una comparación, las cifras resultan alarmantes para nuestro país; el 92,8% de la matriz energética argentina en el 2007 estuvo basada en combustibles fósiles y así, de los cuatro países, la Argentina presentó la mayor dependencia de estas fuentes de energía no renovables.

El panorama mundial y regional presentado hasta aquí, incentivó una serie de leyes y normativas a nivel nacional, tendientes a lograr el afianzamiento y crecimiento de los biocombustibles en el territorio argentino, las cuales se resumen a continuación.

3.1.3. Normativas vigentes sobre biocombustibles

A nivel nacional, las principales acciones tendientes al fomento y desarrollo de la bioenergía se pueden sintetizar en las siguientes normativas [8]:

- Resolución 129/2001 de la Secretaría de Energía y Minería (26/07/2001): determina los requisitos de calidad que debe poseer el biodiesel puro (B100).

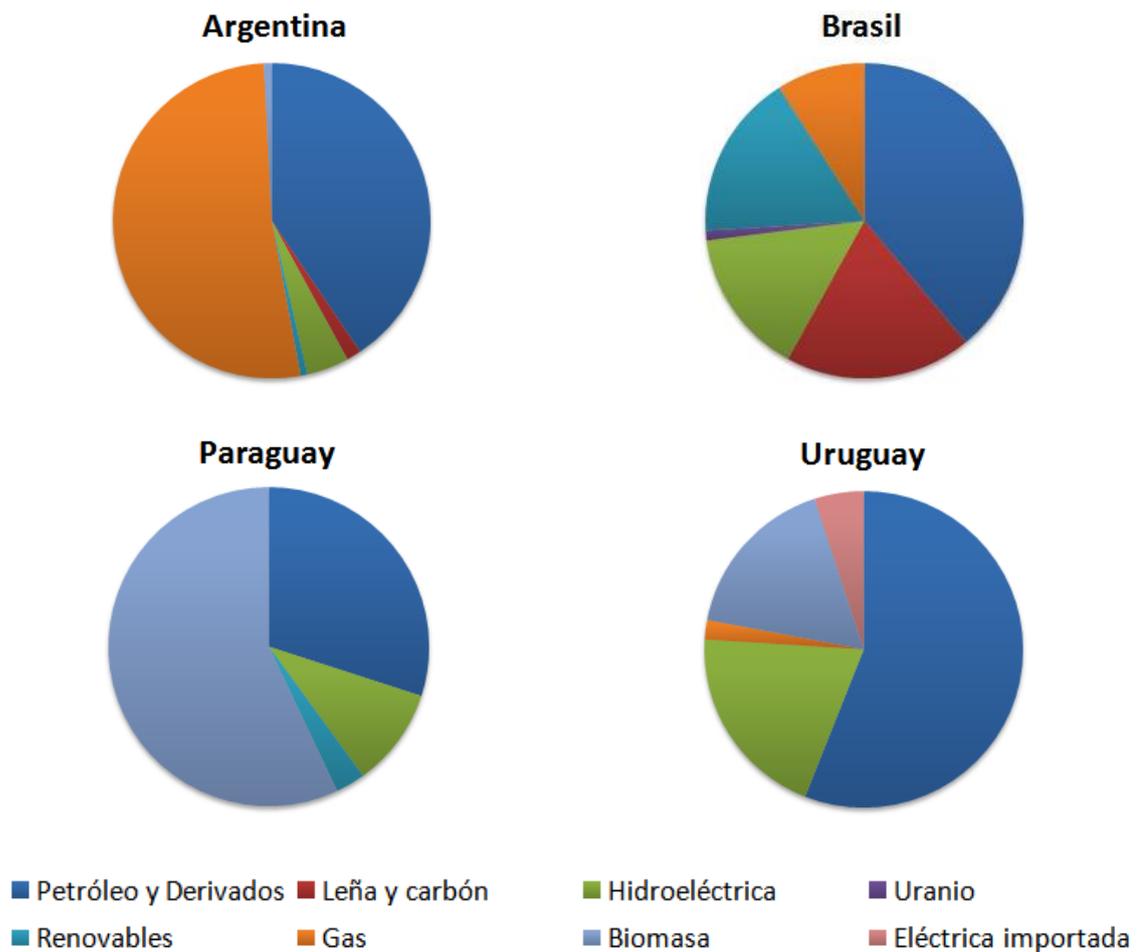


Figura 3.4. Matrices energéticas de Argentina, Brasil, Paraguay y Uruguay en el 2007 [3].

- Resolución 1076/2001 de la Secretaría de Desarrollo Sustentable y Política Ambiental (08/08/2001): se crea el Programa Nacional de Biocombustibles relacionado con la problemática del cambio climático.
- Decreto 1396/2001, Secretaría de Energía y Minería (04/11/2001): se establece el plan de competitividad para el biodiesel. Este decreto exime al biodiesel del Impuesto a la Transferencia de Combustibles (por diez años) a nivel nacional, y de los impuestos a los Sellos, Ingresos Brutos e Inmobiliario, a nivel provincial.
- Resolución 1156/2004 de la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos (10/11/2004): se crea el Programa Nacional de Biocombustibles.

Capítulo 3

- Decreto reglamentario de la Ley 26.093. Fija la autoridad de aplicación, los regímenes de promoción, habilitaciones, sanciones, promociones.
- Ley 26.093 Biocombustibles. Régimen de Regulación y Promoción para la Producción y Uso Sustentables de Biocombustibles, establece un régimen especial para incentivar su producción y uso en el país. Para ello, se instituye una serie de beneficios promocionales como deducciones y tratamientos impositivos y tributaciones especiales en relación a las vigentes. Se promueven el biodiesel, el bioetanol y el biogás. Se define la obligatoriedad de la participación del biodiesel y el bioetanol en los combustibles diesel y naftas comercializadas en un porcentaje del 5 % a partir de 2010.
- Ley Nº 26.190/2006. Fomento para el uso de las fuentes renovables de energía destinadas a la producción de energía eléctrica.
- Ley Nº 26334/2008. Régimen de promoción de la producción de bioetanol.
- Ley Nº 26492/2009. Presupuesto de gastos y recursos de la administración nacional para el ejercicio 2009. Disposiciones generales. Contempla en el artículo 89: Las empresas productoras y/o refinadoras e importadoras de biogás abonarán anualmente en carácter de sujetos pasivos una tasa de control de calidad de los combustibles de hasta pesos tres diezmilésimos (\$ 0,0003) por metro cúbico producido o importado.
- Resolución 1283/2006. Establece las especificaciones que deberán cumplir los combustibles que se comercialicen para consumo en el territorio nacional.
- Resolución 1293/2008. Establece el mecanismo de selección, aprobación y orden de prioridad para los proyectos de producción de bioetanol, mediante el cual se otorgaran los beneficios promocionales acordes al Régimen de Regulación y Promoción para la Producción y Uso Sustentables de Biocombustibles de la Ley Nº 26.093.
- Resolución 1294/2008. Procedimiento para establecer el precio de adquisición del bioetanol, destinado a la mezcla para la producción de combustibles.
- Resolución 1295/2008. Especificaciones de calidad que deberá cumplir el bioetanol.

- Resolución 1296/2008. Condiciones mínimas en plantas de elaboración, almacenamiento y mezcla de biocombustibles.
- Resolución 35/2009. Aprobación de las aperturas estructurales inferiores de la Secretaria de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos, (entre las mismas figura la Dirección de Agroenergía dependiente de la Subsecretaría de Agroindustria.)

3.1.4. Matriz FODA para la producción de biocombustibles.

Fortalezas	Debilidades
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Abundancia de recursos naturales y humanos ✓ Existencia de inversiones privadas en plantas de biodiesel y bioetanol ✓ Existencia de un marco legal sobre los biocombustibles ✓ Profesionales de alto nivel interesados en productos de energías renovables ✓ El gobierno trabajando en nuevas políticas energéticas para ayudar estratégicamente a los biocombustibles 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Materias primas disponibles de alto precio ✓ Bajo volumen de producción para materias primas de bajo costo ✓ Baja disponibilidad de materias primas producidas por agricultura familiar ✓ Investigaciones dispersas y poco sistematizadas sobre materias primas autóctonas ✓ Escaso flujo de información hacia el consumidor ✓ Problemas de coordinación en el sector público entre Ministerios, Unidades y Direcciones encargadas del área de biocombustibles ✓ Problemas de coordinación de inversiones necesarias entre productores de materias primas y productores de biocombustibles ✓ Falta de coordinación entre instituciones que realizan I+D
Oportunidades	Amenazas
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Posibilidad de desarrollo de proyectos de biodiesel con sectores marginados ✓ Planes de desarrollo en la región y el mundo en el área de los biocombustibles ✓ Interés de los principales actores en establecer políticas y organizar el sector de los biocombustibles ✓ Conciencia creciente sobre los problemas medioambientales y existencia de convenios ✓ Continuo crecimiento del precio del petróleo ✓ Existencia de recursos para financiar proyectos de I+D ✓ Posibilidad de integrar cultivos energéticos 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Bajo costo del petróleo en la actualidad ✓ Poco financiamiento a largo plazo para el sector productivo en el país ✓ Intereses económicos del sector de combustibles fósiles contrarias al desarrollo de la agroenergía

Tabla 3.1. Matriz FODA para el desarrollo y producción de biocombustibles. Fuente: [9]

3.1.5. Bioetanol

La obtención de etanol a través del proceso de fermentación para la producción de bebidas alcohólicas es, entre los procesos utilizados por el hombre, uno de los más antiguos y conocidos. Las fuentes de carbono utilizadas en la producción de bioetanol incluyen una variedad de materias primas, que pueden subdividirse en tres grupos principales: melazas (caña de azúcar, remolacha, sorgo dulce, etc.), materiales amiláceos (maíz, papa, mandioca, etc.) y materiales lignocelulósicos (residuos madereros, agrícolas, etc.).

El proceso fermentativo lo realiza un microorganismo (levadura o bacteria) y como resultado del proceso se obtiene etanol y CO₂, además de otros compuestos que son indeseados en el caso de bioetanol para combustibles. Estos últimos, son generalmente compuestos intermediarios en las rutas metabólicas que lleva a cabo el microorganismo para transformar los azúcares en etanol y, entre ellos, los más comúnmente encontrados son: glicerol, alcoholes superiores, ácidos y aldehídos.

Normalmente, las concentraciones de etanol alcanzada en fermentaciones batch por medio de las levaduras estándar (*Saccharomyces cerevisiae*) es menor al 5-8% en peso, dependiendo siempre de la cepa utilizada. Esto se debe a que estos microorganismos experimentan una fuerte inhibición debida al producto, por lo que la producción de etanol disminuye a medida que la concentración de este alcohol aumenta en el medio de fermentación [10]. Así, la corriente de salida del fermentador es una solución acuosa con bajas concentraciones de etanol, trazas de los coproductos de fermentación, glucosa no digerida y, generalmente, otros compuestos como por ejemplo los ácidos láctico y acético, que son el resultado de la contaminación cruzada con bacterias; el cual es un aspecto observado comúnmente en las plantas productoras de bioetanol [11].

Para ser utilizado como combustible, el bioetanol debe tener una pureza del 99,5-99,9%. El valor exacto depende de la temperatura de combustión, que determina cuándo ocurre la separación entre las fases agua e hidrocarburos [12]. Por lo tanto, como la purificación por destilación está limitada a un 95-96% (debido a la formación del azeótropo etanol-agua) el estado del arte en las plantas productoras de bioetanol se

basa en un tren de destilación compuesto por tres columnas (una columna de agotamiento llamada comúnmente columna “beer”, y dos columnas convencionales), seguido de una etapa de adsorción por medio de tamices moleculares para la deshidratación final [13, 14].

Las mezclas gasolina-etanol aceptadas actualmente son llamadas E10 y E85, y tienen un 10% y 85% por ciento de etanol, respectivamente [15]. Sin embargo, de acuerdo a Pietronave [12], en los automóviles modernos se pueden utilizar en general mezclas con hasta un 30% de etanol, sin ninguna modificación del motor. Según este último autor, los principales obstáculos que presenta el uso de etanol con respecto a la flota de automóviles actual son los siguientes:

- El etanol puro reacciona o se disuelve con ciertos materiales de goma y plásticos por lo que no puede utilizarse en motores sin modificar.
- El octanaje del etanol puro es mucho mayor que el de la gasolina común, requiriendo cambiar el cociente de compresión o la sincronización de la chispa para obtener el rendimiento máximo.
- Para utilizar etanol puro como combustible, el automóvil necesita carburadores y caudales más grandes, resultando en un aumento de área de alrededor del 35%.
- Los motores de etanol necesitan un sistema de arranque en frío para asegurar la suficiente vaporización, con temperaturas por debajo de 13°C para maximizar la combustión.

Este cambio de tecnología necesario para la aplicación de bioetanol como combustible representa un alto costo potencial para los fabricantes de automóviles, lo que genera un obstáculo importante para la aceptación de mezclas superiores a la E15. Una vez que se supere este obstáculo y durante el período de tiempo que se requiera para modificar la flota de vehículos actual y traer más vehículos “flexibles” al el mercado, una alternativa atractiva puede ser aumentar el límite de mezcla del etanol con la gasolina [15].

Finalmente, se debe mencionar que de acuerdo al Fondo de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) y la Comisión Económica para América Latina y el

Caribe (CEPAL), los países de Latinoamérica que poseen mayor potencial para producir biocombustibles son Brasil, Argentina, Perú, Colombia, Bolivia, Paraguay y Uruguay. Dentro de los mismos, los que tienen mayores condiciones para desarrollar etanol son Brasil, Argentina, Bolivia, Colombia, Paraguay y Uruguay [16].

3.1.6. Bioetanol de Maíz

El maíz es el material amiláceo de mayor uso en la producción industrial de bioetanol en Estados Unidos [10, 17]. El análisis realizado por Curtis [15] sobre la producción de bioetanol a partir de maíz en dicho país es de suma importancia porque EEUU es además el país que lidera la producción mundial de bioetanol. A continuación, se resumen los aspectos más significativos del reporte:

- La industria del etanol para combustible en los EEUU atestiguó un significativo punto de inflexión en el periodo 2006-2007. Este periodo se caracterizó por un incremento importante en la capacidad instalada de las plantas industriales. Esta capacidad siguió aumentando en el 2008 aunque a un ritmo más moderado.
- Los beneficios del etanol de maíz han sido objeto de escrutinio en la prensa por competir con el suministro de alimentos, contribuir al aumento de los precios de las materias primas y fomentar un alto consumo de agua.
- El mayor costo para los productores de bioetanol a partir de maíz es, con mucho, la materia prima. En los últimos años, los precios del maíz aumentaron dramáticamente con un impacto significativo en los márgenes de los productores. La materia prima compuso el 56% de los costos del etanol en 2007.

La figura 3.5 muestra la producción de bioetanol histórica (hasta el 2008) y estimada (hasta el 2022) en EEUU y resume el comportamiento esperado de la industria. De acuerdo con este estudio, después del 2015 el segmento de etanol de maíz alcanzará una meseta en un patrón de largo plazo con limitada capacidad de crecimiento, pero mejora continua del proceso.

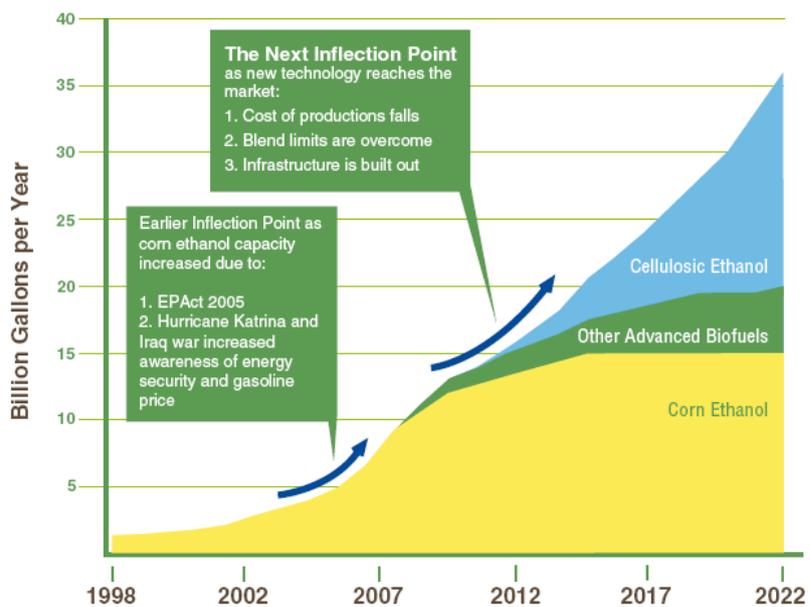


Figura 3.5. Producción histórica y estimada de bioetanol de en los EEUU [15].

Combustible verde Hay al menos 20 proyectos para construir plantas de etanol en los próximos dos años

PLANTA	Comienzo de operaciones	Capacidad instalada (m ³)	Maíz procesado (toneladas)
Bio IV (Río IV)	Sep. 2012	80.000	186.047
Agroctanos (La Carlota)	2014	80.000	186.047
Porta (Córdoba)	Ene. 2012	50.000	116.279
Las Lajitas (Salta)	Sin fecha	50.000	116.279
ACA (Villa María)	Dic. 2013	125.000	290.698
AGD (Alejandro Roca)	Ene. 2013	135.000	313.953
Vicentín (Avellaneda)	Ago. 2012	50.000	116.279
Alimentos del Sur (E. Ríos)	2014	80.000	186.047
Diaser (San Luis)	2014	80.000	186.047
Bahía Energ. Renov. (B. Blanca)	2014	100.000	232.558
Bioterai (por definir)	2014	121.000	281.395
GreenPampas (Timbúes)	Sin fecha	450.000	1.046.512

Figura 3.6. Emprendimientos para producir bioetanol a partir de maíz en Argentina [19].

El desarrollo en sitio durante este período probablemente será consecuencia de la adición de capacidad para etanol celulósico en las mismas plantas y/o de la transición a biorefinerías multiproducto [15].

En nuestro país, el maíz es el tercer cultivo más importante, después de la soja y la caña de azúcar, con 22,7 millones de toneladas por año [18] y se planean inversiones del orden de 1.500 millones de dólares en los próximos dos años para la producción de bioetanol a partir de maíz [19]. La Figura 3.6 muestra los proyectos en marcha, la capacidad instalada y el requerimiento de materia prima.

De acuerdo con Costa [20], los precios internacionales del maíz del período 2010-2013 experimentaron un aumento del 52% en comparación con el período 2005-2010 y la producción mundial durante el año 2013 fue de alrededor 850 millones de toneladas.

3.1.7. Proceso productivo del bioetanol de maíz

Para la producción de bioetanol de maíz, la primera etapa de procesamiento se basa en la hidrólisis de los polímeros que componen el almidón contenido en la semilla, para liberar las moléculas de glucosa. Para esta primera etapa existen actualmente dos técnicas [21]:

- I. Molienda húmeda: Este proceso fue diseñado para separar eficientemente las diferentes partes y productos obtenidos del maíz, y se usa principalmente en la industria alimenticia. Los productos primarios obtenidos son el almidón de maíz y el aceite de maíz comestible. En promedio, un “bushel” de maíz pesa 25,4 kg al 10% de humedad y a través del proceso de molienda húmeda, se obtienen 14,3 kg de almidón de maíz, 5,7 kg de alimento a base de gluten de maíz, 1,1 kg de harina de gluten de maíz y 0,7 kg de aceite de maíz. El almidón puede utilizarse luego de la hidrólisis enzimática para la producción de bioetanol y jarabe de maíz con un alto contenido de fructosa, el cual es un edulcorante barato y de uso común en la industria alimenticia.

- II. Molienda en seco: A través de este procesamiento, un “bushel” de maíz produce en promedio 10,2 litros de etanol, 8,2 kg de granos secos de destilería con solubles DDGS (en inglés: “distiller’s dried grains with solubles”) y 8,2 kg de CO₂. Después de la molienda las etapas de la hidrólisis enzimática del almidón contenido en el maíz incluyen la gelatinización (cocción), licuefacción y sacarificación. Las etapas subsiguientes incluyen la concentración y purificación del etanol y el procesado de la vinaza [22]. Los coproductos obtenidos a través de este proceso son los granos de destilería húmedos WDG (en inglés: “wet distiller’s grains”) y la vinaza fina o DS (en inglés: “distiller’s solubles”) que se obtienen de la centrifugación del producto de fondo de la columna beer. Así, el WDG está formado por las partículas gruesas restantes del maíz triturado, mientras que la vinaza fina contiene los restos de células de levadura, nutrientes solubles y partículas muy pequeñas del grano.

Las ventajas comparativas del proceso de molienda húmeda son fácilmente visibles debido a la variedad de productos que ayudan a compensar el costo del proceso. Sin embargo, gran parte de la maquinaria necesaria es mucho más cara que la utilizada en el proceso de molienda en seco. Y es por eso que éste último es el elegido industrialmente en la producción de bioetanol. La Figura 3.7 esquematiza el diagrama de flujo del proceso de molienda en seco de producción de bioetanol de maíz.

Las dos versiones de granos de destilería más comúnmente consumidas por el ganado son WDG y DDGS. El WDG contiene residuos de granos no fermentados (principalmente proteínas, fibra, grasa) y hasta un 70% de humedad, tiene una vida útil que varía de cuatro a cinco días e implica el transporte del 70% en peso de agua. De esta manera, el transporte de WDG es generalmente viable desde el punto de vista económico dentro de un radio de 200 km alrededor de la planta de producción de etanol. El DDGS es el WDG que junto con el DS pasa por una etapa de secado donde la humedad se concentra hasta un 10-12%. Tiene una vida útil casi indefinida y puede ser vendido y enviado a cualquier mercado, independientemente de su proximidad a una planta. Por supuesto, la operación de secado se traduce en mayores costos de operación, ya que demanda más energía [23].

Capítulo 3

A pesar del panorama favorable presentado para la producción de bioetanol a partir de maíz, uno de los aspectos más controversiales que presenta este producto se debe a la naturaleza alimenticia de la materia prima. Existiendo así un problema de naturaleza ética que debe ser resuelto por la sociedad a través de sus gobernantes. Sin embargo, en la producción de etanol moderna, para cada bushel de maíz que se procesa, una tercera parte se devuelve al mercado de la alimentación del ganado, es decir, por cada 100 kg de maíz procesado para la producción de bioetanol, se obtienen aproximadamente 33 kg de DDGS [24]. Esto se debe a que la producción de etanol requiere solamente la porción de almidón del grano. El resto de las proteínas, grasas, fibra y otros nutrientes son devueltos a los mercados de la alimentación de aves de corral y ganado.

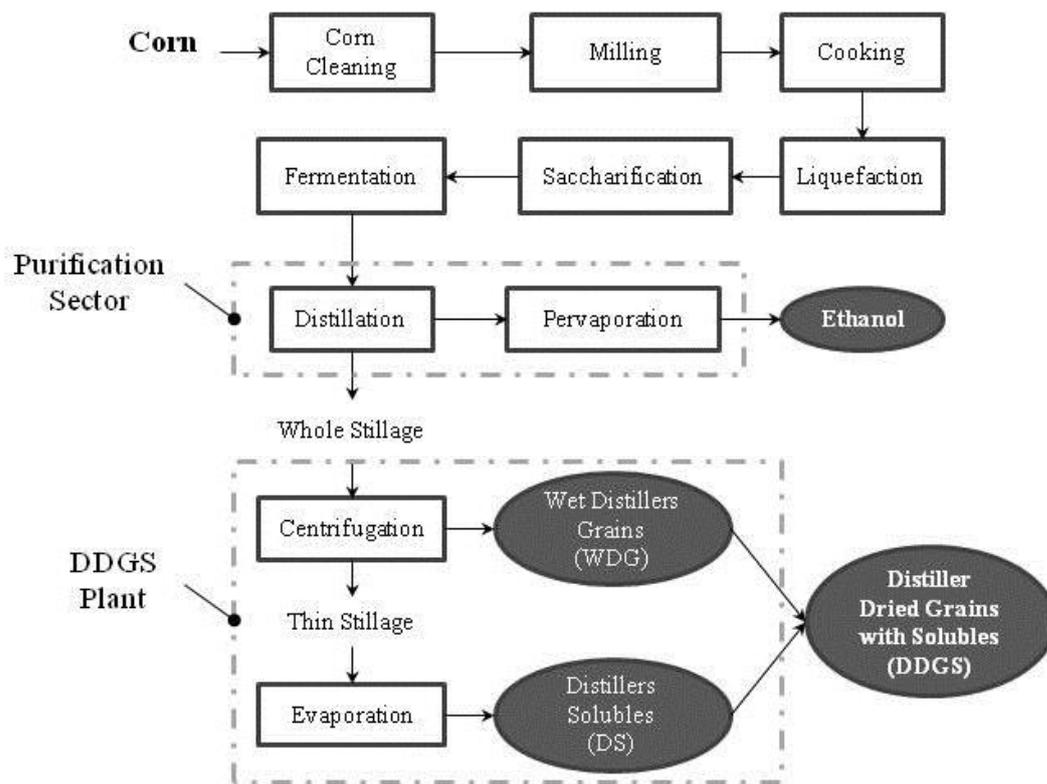


Figura 3.7. Diagrama de flujo esquemático del proceso de molienda en seco.

3.1.8. Fumonisinias y maíz

Uno de los mayores problemas que se afrontan en el cultivo de granos y cereales se debe a que éstos pueden (y suelen) infectarse con hongos ya sea antes de la cosecha o durante su almacenamiento. A pesar de que el uso de fungicidas es una actividad común para minimizar la infección fúngica de los cultivos, la eficiencia de esta medida profiláctica depende fuertemente de las condiciones ambientales y por lo tanto, aunque la contaminación puede ser minimizada, no es posible asegurar la salubridad del cultivo.

Los granos de maíz, en particular, suelen ser objeto de infección de una variedad de hongos toxicogénicos; los más comúnmente encontrados son *Aspergillus flavus*, *Fusarium verticillioides* (también llamado *F. moniliforme*) y *F. proliferatum* [25]. Los del género *Fusarium*, en particular, producen una variedad de micotoxinas entre las cuales las más significativas desde el punto de vista de la salud y la productividad son los tricotecenos, la zearalenona, la moniliformin y las fumonisinias B1, B2 y B3 [26].

Como la infección con *F. verticillioides* se ha encontrado alrededor de todo el planeta, no es sorprendente que se hayan hallado fumonisinias en maíz de todas las regiones geográficas analizadas hasta la fecha [27]. La ocurrencia natural de fumonisinias ha sido reportada en el maíz comercial y/o alimentos y piensos a base de maíz en Argentina, Australia, Brasil, Botsuana, Bulgaria, Canadá, China, Egipto, Francia, Italia, Japón, Kenya, Hungría, Nepal, Perú, Sudáfrica, Suiza, Estados Unidos, y Zimbabwe [26, 27, 28, 29]. Un estudio realizado por el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), mostró que la variabilidad en las concentraciones de fumonisinias del maíz contaminado naturalmente varía entre 5,2 ppm hasta 154,4 ppm [30]. Este amplio rango de concentración no es sorprendente si se tiene en cuenta que la contaminación natural del maíz con *F. verticillioides* depende principalmente de las condiciones ambientales que se presentan pre y post cosecha.

Chulze et al. [31] encontraron que la capacidad de producción de fumonisinias en maíz presentada por diferentes cepas de *F. verticillioides* aisladas en Argentina, varía de 10 a 3.990 ppm. Los concentraciones presentadas por Gallardo-Reyes et al. [32] en un estudio similar realizado en México, variaron entre 500 a 4.893 ppm.

Capítulo 3

De acuerdo a la FAO, la exposición a la fumonisina B₁ (FB1) del maíz produce leucoencefalomalacia (LEM) en ganado equino y edema pulmonar en ganado porcino. Se han registrado casos de LEM en numerosos países, entre ellos los Estados Unidos, Argentina, Brasil, Egipto, Sudáfrica y China. La FB1 produce también efectos tóxicos en el sistema nervioso central, hígado, páncreas, riñones y pulmones de varias especies de animales. Más aún, la presencia de fumonisinas en maíz se ha relacionado con casos de cáncer de esófago en habitantes de la zona de Transkei, África austral y China [33].

En nuestro país no se han establecido límites oficiales para las fumonisinas en el maíz. Sin embargo, en Europa y EEUU existen niveles máximos para productos de alimentación animal, y humana (solo en EEUU). Las recomendaciones de la Comisión Europea (CE) y la “Food and Drug Administration” (FDA) se resumen en la tabla 3.2.

Se debe mencionar, además, que de acuerdo con la OMS [34] “las tasas de infección con hongos son más altas en los cultivos que crecen en campos donde anteriormente se había plantado maíz, especialmente cuando se han dejado residuos de esos cultivos sobre el terreno”, esto es de singular importancia en nuestro país que se caracteriza por el sistema de siembra directa, en el cual se deja sobre la superficie del suelo el rastrojo del cultivo anterior.

La contaminación con *F. verticillioides* produce cambios en el contenido nutricional del maíz y también, cuando la contaminación alcanza una etapa avanzada, el maíz es visiblemente más oscuro y presenta el típico aspecto putrefacto (ver Figura 3.8). Este maíz, que por lo general tiene una alta concentración de fumonisinas, no es aceptable para la alimentación humana o animal, por lo que representa una considerable pérdida de dinero para el agricultor. Sin embargo, una estrategia práctica para salvar el valor de grano es la producción de etanol para combustibles [35].

Durante la fermentación las fumonisinas se degradan muy poco y el contenido original de micotoxinas permanece casi en su totalidad en los co-productos finales del proceso WDG y DS, pero no se encuentra en el etanol destilado. Se ha reportado que el 85% de la FB1 contenida en maíz de partida se recuperó en su mayoría en el WDG, y DS [35, 36].

Producto	Valor orientativo [ppm]	Valor establecido [ppm]
	Comisión Europea (FB1+FB2)	Food & Drug Administration (EEUU) (FB1+FB2+FB3)
Alimento humano:		
Productos de maíz sin germen molidos en seco	No existe	2
Productos de maíz molidos secos total o parcialmente desgerminados	No existe	4
Salvado de maíz molido seco	No existe	4
Maíz limpio	No existe	3
Materias primas para piensos:		
Maíz y productos a base de maíz	60	No existe
Piensos complementarios y completos para:		
Cerdos	5	20
Caballos y conejos y animales de compañía	5	5
Peces	10	20
Crías de terneros, corderos y cabras	20	30
Rumiantes mayores de 3 meses y visones	50	60
Animales de compañía	5	10
Aves de corral	20	100

Tabla 3.2. Recomendaciones de la CE y la FDA sobre los niveles máximos de fumonisinas en alimentos y piensos.

Finalmente, debe tenerse en cuenta que aunque el maíz contaminado pueda presentar un gran valor potencial como materia prima para la producción de bioetanol, las micotoxinas podrían influir en los procesos metabólicos de la levadura *Saccharomyces cerevisiae*, debido a sus diversas propiedades tóxicas [37]. Kłosowski et al. [38] estudiaron la influencia debida a la presencia de fumonisinas en el maíz de partida de las fermentaciones alcohólicas (concentración de alcohol, productividad, rendimiento y energía), sin encontrar efecto alguno. Sin embargo, la concentración utilizada en sus

Capítulo 3

experiencias es muy baja cuando se compara con los valores reportados, por ejemplo, por Presello et al. [30].



Figura 3.8. Fotografía tomada del maíz sano (izquierda) y luego de 28 días de contaminación con *Fusarium verticillioides* (derecha).

3.2. Producción de bioetanol a partir de maíz contaminado con fumonisinas

En esta sección se evalúa el potencial del maíz contaminado con fumonisinas como materia prima para la producción de bioetanol. Para ello, se realizaron experiencias de fermentación a escala laboratorio a partir de maíz contaminado in vitro con una cepa de *Fusarium verticillioides* altamente productora de la micotoxina en cuestión. El rango de concentraciones estudiado abarcó de 0 a 1400 ppm de fumonisinas. La Figura 3.9 ilustra el procedimiento experimental seguido.

3.2.1. Materiales y métodos

El maíz utilizado como materia prima en este estudio fue provisto por el INTA sede Santa Fe. El mismo no tuvo niveles detectables de micotoxinas, y su composición química se muestra en la tabla 3.3.

Como agente fermentativo se empleó la cepa N°506 de la levadura *Saccharomyces cerevisiae* de la Facultad de Ingeniería Química, UNL. La contaminación previa del maíz para asegurar un alto contenido de fumonisinas se realizó mediante un cultivo de 2 semanas de edad de *Fusarium verticillioides* MRC826 en placas de Petri con medio PDA (Potato dextrose agar). Ambos microorganismos presentan las características descritas por Pitt y Hocking [35] y una eficacia comprobada [36].

Materia Seca	89.17%
Almidón	66,62%
Proteína cruda	9.84%
Fibra detergente neutra (NDF)	17.26%
Fibra detergente ácida (ADF)	3.99%
Lignina detergente ácida (ADL)	0.34%
Extracto etéreo	5.94%
Cenizas	2.74%

Tabla 3.3. Composición química centesimal del maíz utilizado como materia prima. (Porcentaje en base seca)

Para asegurar la esterilidad inicial del maíz, los granos fueron emulsionados con agua a un 40% en peso y esterilizados por 15 minutos a 121°C en un autoclave a vapor. La contaminación del maíz se realizó in vitro en erlenmeyers de vidrio de 1 litro. Un cultivo puro del hongo se obtuvo a partir de una placa de PDA, se diluyó en agua destilada estéril y el maíz fue entonces inoculado con esta solución. Los erlenmeyers se conservaron a 28°C por 40 días y luego fueron esterilizados nuevamente para frenar la producción de fumonisinas. La cuantificación de las fumonisinas en el maíz se llevó a cabo después de su esterilización mediante la prueba de Veratox siguiendo el

Capítulo 3

procedimiento ELISA. La concentración final de fumonisinas medida en el maíz fue de 1400 ppm. El contenido de almidón final del maíz fue de 48,16%.

Las enzimas necesarias para la etapa de hidrólisis fueron proporcionadas por ARCOR SAIC sede San Pedro, Argentina. Se utilizaron Alfa-amilasa (GSAU) y glucoamilasa (GAU) de Genencor-DuPont con actividades enzimáticas de 940-1081 u/ml (unidades enzimáticas por ml) 350-390 u/ml.

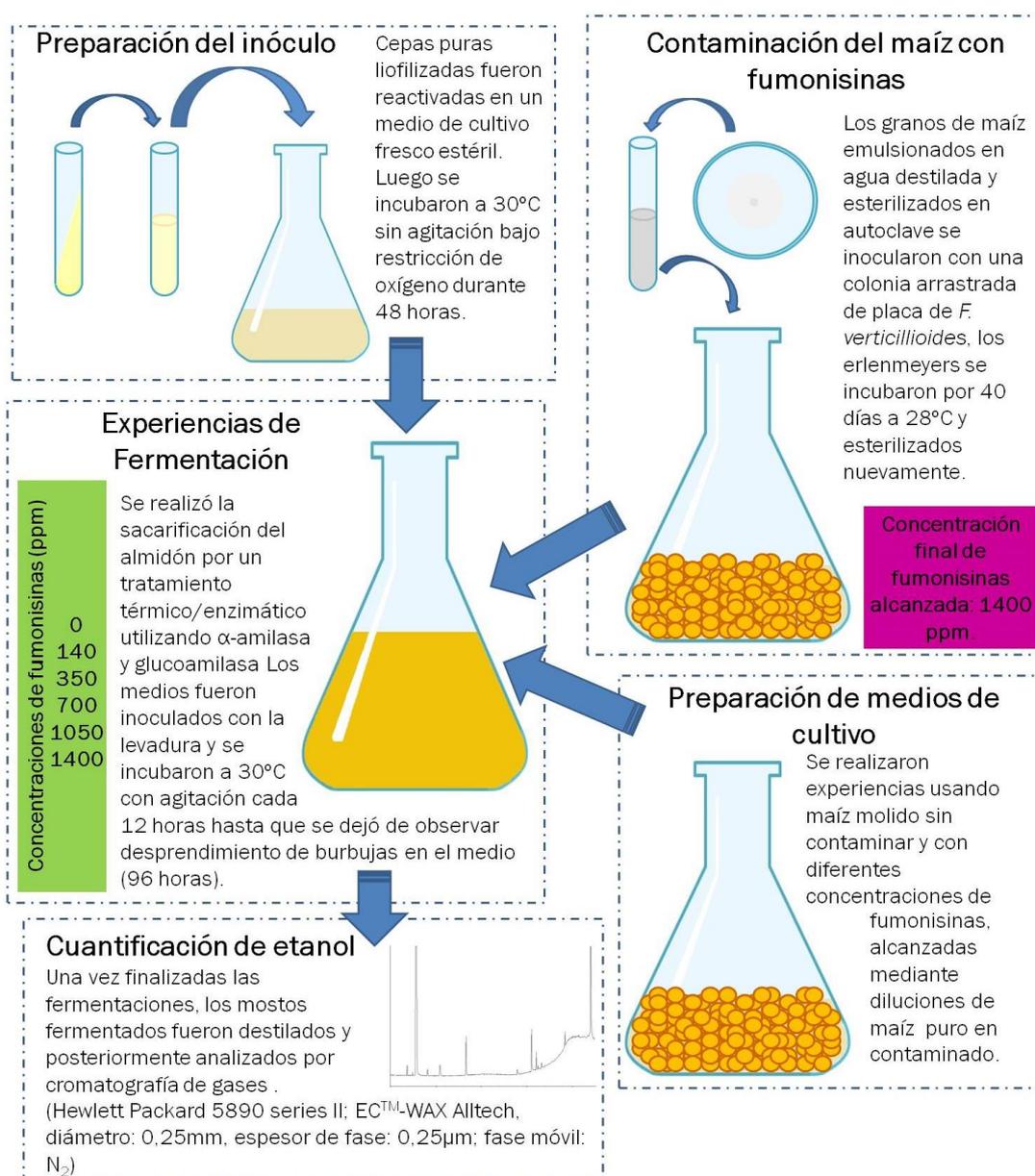


Figura 3.9. Procedimiento experimental.

El maíz contaminado y no contaminado (MC y MNC, respectivamente) fueron molidos utilizando en un molinillo eléctrico. Para evaluar la performance del proceso fermentativo en el rango más amplio posible, se diluyó MC en MNC de manera de alcanzar las siguientes concentraciones de fumonisinas en el maíz inicial: 0, 140, 350, 700, 1050 y 1400 ppm.

Para la preparación del medio de cultivo, se partió de suspensiones al 18% en peso de maíz molido en agua destilada. El mayor contenido de humedad en MC fue tomado en cuenta a fin de mantener constante la cantidad de sólidos en los medios de cultivo, ya que los sólidos pueden influenciar el proceso de fermentación interfiriendo en la transferencia de calor desde y hacia el medio exterior. La sacarificación del almidón se logró a través de un tratamiento enzimático y térmico. Varios autores utilizan este tipo de tratamiento [41, 42, 43, 44] y cada uno de ellos utiliza condiciones distintas para los diferentes pasos de la hidrólisis enzimática. Las condiciones suficientes para lograr la sacarificación completa del almidón durante este estudio se detallan en la Tabla 3.4. Una vez terminado el pretratamiento de sacarificación, los medios de cultivo se esterilizaron durante 15 minutos a 121°C en un autoclave a vapor, y se dejaron enfriar a temperatura ambiente para su posterior inoculación con *S. cerevisiae*.

Etapa	Tipo/cantidad de enzima	pH	Temperatura (°C)	Tiempo (min.)
Pre-cocción	-	-	50	20
Pre-sacarificación	α – amilasa / 2v.%	-	90	3
Cocción	-	-	121	20
Sacarificación I	α – amilasa / 2v.%	6	90	30
Sacarificación II	Glucoamilasa / 2v.%	4	60	30

Tabla 3.4. Condiciones utilizadas en las diferentes etapas del tratamiento de sacarificación.

Células puras liofilizadas de la levadura 506 se reactivaron en medios de cultivo frescos y estériles con 30 g/l de extracto de malta, 3 g/l de peptona y 100 g/l de glucosa, y se incubaron luego a 30°C bajo restricción de oxígeno durante 48 horas. La pureza y viabilidad de las células se verificó y luego se conservaron a una temperatura de

refrigeración con sucesivos repiques en medio fresco estéril. La concentración de la suspensión de células utilizadas como inóculo fue de 1×10^7 UFC/ml (Unidades formadoras de colonia por mililitro).

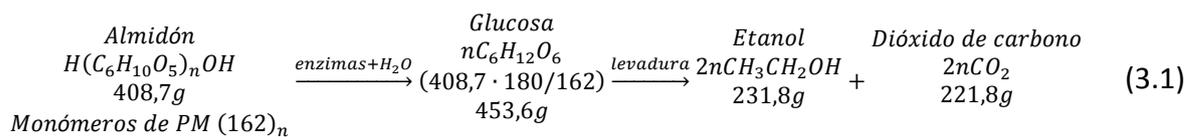
Los experimentos de fermentación se realizaron por duplicado a escala laboratorio en erlenmeyers de vidrio de 0,5 l. en donde el medio de cultivo abarcó 80% del volumen del frasco. La relación “volumen de inóculo/volumen de medio de cultivo” utilizada fue 0,1. Una vez inoculados, los erlenmeyers se incubaron a 30°C, con agitación suave cada 12 horas para evitar la transferencia de oxígeno a los medios de cultivo. El proceso de fermentación concluyó a las 96 horas, cuando cesó el desprendimiento de CO₂ del medio de cultivo.

El contenido final de los erlenmeyers fue pesado y luego se separaron los productos volátiles de los sólidos y el agua por destilación simple a presión atmosférica. La concentración de etanol en la fracción volátil se analizó por cromatografía de gases (Hewlett Packard 5890 serie II; CEMT-WAX Alltech, diámetro: 0,25 mm, espesor fase: 0.25µm, fase móvil: N₂).

3.2.2. Resultados y discusión

En la Figura 3.10 se muestran las concentraciones finales de etanol obtenidas en los experimentos de fermentación a partir de maíz contaminado con 0, 140, 350, 700, 1050 y 1400 ppm de fumonisinas.

En la Tabla 3.5 se muestran los valores de eficiencia, productividad y rendimiento, además de la concentración inicial de almidón calculada a partir de la composición centesimal del maíz (concentración de maíz en el medio x composición porcentual de almidón / 100) y la concentración final teórica de etanol a partir de la ecuación estequiométrica presentada por Ingledew [22]:



Las ecuaciones utilizadas aquí para el cálculo de la eficiencia, productividad y rendimiento fueron:

$$\text{Eficiencia [\%]} = \frac{\text{Concentración final experimental de etanol[\%peso]}}{\text{Concentración final teórica de etanol[\%peso]}} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Productividad} \left[\frac{g \text{ etanol}}{kg \cdot h} \right] = \frac{\text{Concentración final experimental de etanol[\%peso]} \cdot 10}{\text{Tiempo de fermentación[h]}} \quad (3.3)$$

$$\text{Rendimiento} \left[\frac{g \text{ etanol}}{100g \text{ almidón}} \right] = \frac{\text{Concentración final experimental de etanol[\%peso]} \cdot 100}{\text{Concentración inicial de almidón [\%peso]}} \quad (3.4)$$

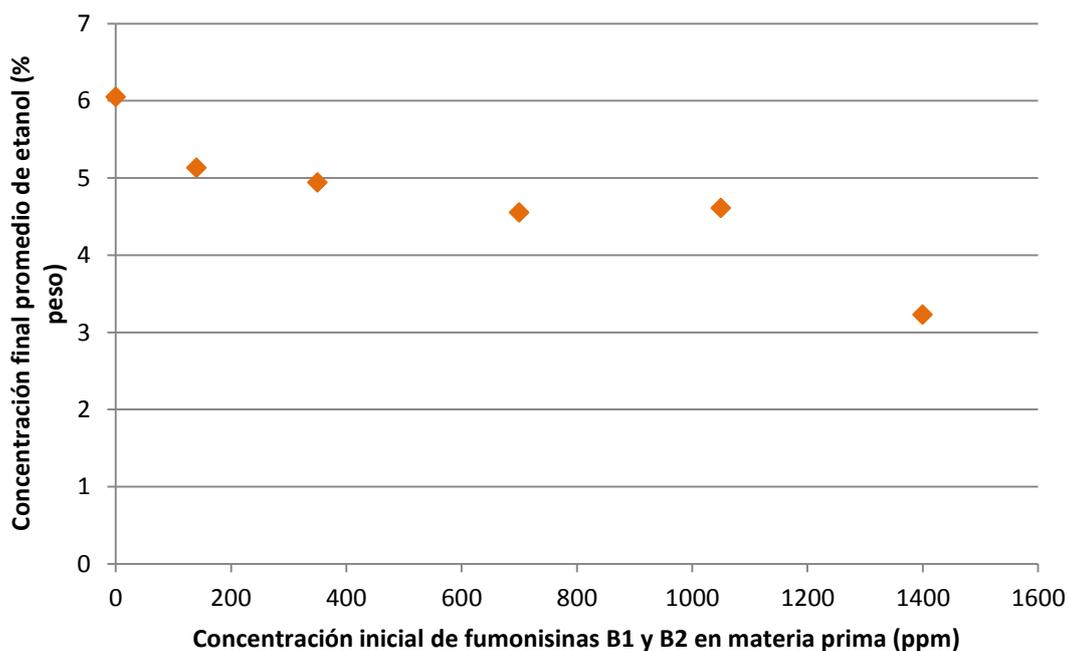


Figura 3.10. Concentraciones finales de etanol para niveles crecientes de fumonisinas en el maíz usado como materia prima.

A primera vista, se puede decir que el maíz contaminado podría utilizarse hasta una concentración de 700 ppm de fumonisinas con una disminución de la eficiencia de

Capítulo 3

alrededor del 13%, sin embargo, si se observan los valores de productividad, que conservan una relación inversamente proporcional con el volumen del fermentador, el uso de materia prima con 140, 350 y 700 ppm de fumonisinas necesitaría un aumento de tamaño del equipo aproximado del 15, 18 y 25%, respectivamente. Se puede prever que los niveles más altos de contaminación no parecen ser una opción atractiva desde el punto de vista económico, ya que además de la disminución de la productividad del proceso fermentativo, el proceso de purificación del etanol demandaría una cantidad mayor de energía debido a la mayor cantidad de agua a la salida del fermentador.

Parámetro de fermentación	Concentración inicial de fumonisinas B1 y B2 en materia prima (ppm)					
	0	140	350	700	1050	1400
Conc. inicial de almidón en materia prima (%peso)	12,00	11,65	11,16	10,33	9,50	8,67
Conc. teórica final de etanol (%peso)	6,80	6,61	6,33	5,86	5,39	4,92
Eficiencia (%)	88,92	77,66	78,07	77,68	85,53	65,71
Productividad	0,63	0,53	0,51	0,47	0,48	0,34
Rendimiento	50,42	44,03	44,27	44,05	48,52	37,25

Tabla 3.5. Indicadores de la fermentación para los niveles de fumonisinas en maíz utilizado como materia prima.

De acuerdo a Ingledew [22], la eficiencia de conversión en la mayoría de las plantas de etanol es, en el mejor de los casos, de 90-93% y se debe mayormente al crecimiento celular, la producción de coproductos y la hidrólisis enzimática incompleta del almidón. En nuestro caso, mientras que la eficiencia del primer experimento de fermentación, cuando no hay fumonisinas en el medio, es aproximadamente 89%, la eficiencia disminuye inmediatamente a un 77% para el valor de 140 ppm de fumonisinas y se mantiene más o menos constante para los experimentos con 350 y 700 ppm. Finalmente, en la concentración máxima de fumonisinas experimentada (1400 ppm) la eficiencia disminuye de nuevo llegando a un valor de 65%. El caso de 1050 ppm de fumonisinas se presenta aquí solo a fines informativos, ya que no se tuvo en cuenta en el

análisis de los resultados por representar una desviación a la tendencia observada. Estos resultados están de acuerdo con los presentados por Bothast et al. [35] que reporta un valor de eficiencia del 88% para fermentaciones a partir de maíz sano y de maíz con 15 ppm fumonisinas y del 75% a partir de maíz con 36 ppm de fumonisinas. Aunque estos autores señalan que el contenido de almidón inicial es la razón de esta disminución, en nuestro caso, en el que se puede calcular el contenido inicial de almidón y en el que las condiciones experimentales fueron las mismas para todos experimentos, la disminución en la eficiencia de fermentación observada puede deberse a tres razones principales:

- a) Las micotoxinas inhibieron el crecimiento celular o la performance fermentativa de la levadura.
- b) La contaminación inicial del maíz con *F. verticillioides* produjo sustancias secundarias que inhiben el crecimiento celular o la producción de etanol de la levadura.
- c) El hongo *F. verticillioides* no sólo produjo una disminución en la cantidad de almidón del maíz, sino que consumió las fuentes de nitrógeno y/o micronutrientes necesarias para el correcto funcionamiento del microorganismo fermentativo.

Debe aclararse que la razón por la que no se partió de la misma concentración de almidón en todos los experimentos es que, si ese hubiera sido el caso, la concentración de sólidos inicial (maíz molido) hubiera aumentado junto con la concentración de fumonisinas. Hacer esto, hubiera significado cambiar las condiciones de fermentación de un experimento a otro.

3.3. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos se pudo concluir que el maíz contaminado con fumonisinas es un material factible de ser utilizado como materia prima para la producción de etanol en fermentaciones convencionales, siendo razonable utilizarlo hasta un nivel de contaminación que no supere las 140 ppm de fumonisinas.

Capítulo 3

Concentraciones más altas en la materia prima llevarían a un aumento del tamaño del fermentador que supera el 15%.

Las posibles razones de la disminución de eficiencia en las experiencias de fermentación están directamente relacionadas con la contaminación del maíz por el hongo *F. verticillioides*, pudiendo deberse a la interacción de las fumonisinas en las rutas metabólicas de la *S. cerevisiae*, la producción de subproductos secundarios por el moho o el consumo de los micronutrientes o la fuente de nitrógeno, ambos necesarios para el correcto crecimiento y desarrollo de las células de levadura.

Sin duda, desde el punto de vista microbiológico y biotecnológico, es necesario un estudio a fondo del efecto que tienen las micotoxinas o productos secundarios de la contaminación del hongo sobre la levadura *Saccharomyces cerevisiae*. Sin embargo, como el objetivo establecido en esta tesis es el de evaluar la posibilidad de “salvar” esta materia prima, y ayudar así tanto al agricultor (dándole un valor de mercado al maíz) y al productor de bioetanol (ya que el costo de este material será más bajo que el regular), los estudios sobre el mecanismo mediante el cual la contaminación del maíz influye en los indicadores de fermentación escapan al alcance de este trabajo.

Finalmente, debe decirse que la utilización de esta materia prima conllevaría un inevitable aumento de costos debido a las disminuciones provocadas en la productividad y eficiencia (mayor tamaño del fermentador y mayor demanda de energía en la etapa de destilación, respectivamente). De esta manera, es posible avistar que el uso de pervaporación hidrofóbica para la remoción de etanol del medio de cultivo puede ser una alternativa viable para aumentar la productividad del proceso fermentativo y disminuir los costos energéticos [10]. Así, en el siguiente capítulo, se parte de los resultados obtenidos hasta aquí y se presenta un estudio de factibilidad técnico-económica de una planta de producción de bioetanol a partir de maíz contaminado con fumonisinas de *F. verticillioides* y se evalúa también el acoplamiento de una unidad de pervaporación hidrofóbica a la etapa de fermentación.

Referencias

- [1] Sosa M.A., Basílico J.C., Espinosa J., 2011. “Estudio de la viabilidad del maíz contaminado con fumonisinas como materia prima para la producción de bioetanol”. Libro de resúmenes del XII Congreso Argentino de Micología y XXII Jornadas Argentinas de Micología. ISBN 978-987-26994-0-6.
- [2] World Energy Council. 2013 World Energy Issues Monitor. Disponible en: <http://www.worldenergy.org/publications/2013/world-energy-issues-monitor-2013>
- [3] Centro de Formación para la Integración Regional - CEFIR: <http://cefir.org.uy/>
- [4] IPCC, 2007. Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Cuarto Informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. Ginebra, Suiza.
- [5] Plass G.N., 1959. Carbon Dioxide and Climate. [Scientific American](#), Julio: 41-47.
- [6] Govindaswamy S., Vane L.M., 2007. Kinetics of growth and ethanol production on different carbon substrates using genetically engineered xylose-fermenting yeast. *Bioresource Technol.*, 98: 677–685.
- [7] Renewable Fuels Association - Ethanol industry statistics, Octubre 2013. Disponible en: <http://ethanolrfa.org/page/-/PDFs/RFA%202013%20Ethanol%20Industry%20Outlook.pdf?nocdn=1>
- [8] INTA, 2009. Revisión de antecedentes utilizando la herramienta del Centro de Documentación e Información del Ministerio de Economía y Finanzas Públicas de la República Argentina. Disponible en: <http://inta.gov.ar/documentos/leyes-decretos-y-normas-nacionales-sobre-biocombustibles-1/>

Capítulo 3

- [9] Friedmann A., Penner R., 2009. Biocombustibles: Alternativa de negocios verdes. Disponible en: <http://www.mag.gov.py/usaaid/biocombustibles-alternativa-negocios-verdes%202009.pdf>
- [10] Vane L., 2005. A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes. *J Chem Technol Biot.*, 80: 603-629.
- [11] Bayrock D.P., Ingledew W.M., 2004. Inhibition of yeast by lactic acid bacteria in continuous culture: nutrient depletion and/or acid toxicity?. *J Ind Microbiol Biotechnol.*, 31: 362–368.
- [12] Pietronave H., 2009. Informe de referencia sobre biocombustibles. INTA. Disponible en: <http://inta.gob.ar/documentos/biocombustible-informe-de-referencia/>
- [13] Vane L.M., 2008. Separation technologies for the recovery and dehydration of alcohols from fermentation broths. *Biofuels Bioprod Bioref.*, 2: 553-558.
- [14] Kwiatkowski J.R., McAloon A.J., Taylor F., Johnston D.B., 2006. Modeling the process and costs of fuel ethanol production by the corn dry-grind process. *Industrial Crops and Products*; 23(3): 288-296.
- [15] Curtis B., 2008. U.S. Ethanol Industry: The next inflection point. Disponible en: www.BCurtisEnergies.com
- [16] Duffay A., 2010. Estudio regional sobre economía de los biocombustibles 2010: temas clave para los países de América Latina y el Caribe. Disponible en: <http://www.cepal.cl/ddpe/agenda/2/42932/EstEconomiaBiocombustiblesDialPol.pdf>
- [17] Lyons, T.P., 2003. Alcohol production: a traditional process changing rapidly, en: *The alcohol textbook*. 4th Edition. Editores: Jacques, K.A., Lyons, T.P., Kelsall, D.R., Alltech Inc., Nottingham, pp. x - xi.
- [18] Hilbert J.A., 2013. La producción de biomasa. Residuos agrícolas vegetales y animales. Simposio Bioeconomía Argentina. Buenos Aires, Marzo 2013.

- [19] MAIZAR: <http://www.maizar.org.ar/>
- [20] Costa R., 2013. El potencial de la agricultura argentina. Simposio Bioeconomía Argentina. Buenos Aires, Marzo 2013.
- [21] O'Brien D., Woolverton M., 2010. Updated trends in U.S. wet and dry corn milling production. AgMRC Renewable energy newsletter.
- [22] Ingledew W.M., 1999. Alcohol production by *Saccharomyces cerevisiae*: a yeast primer, en: The alcohol textbook (3rd Edition). Editores: Jacques K.A, Lyons T.P. and Kelsall D.R., Alltech Inc., Nottingham, pp. 49 - 87.
- [23] Bonnardeaux J., 2007. Potential uses for distillers grains. Department of Agriculture and Food. Government of Western Australia.
- [24] Renewable Fuels Association - Ethanol Industry Outlook 2013. Disponible en: <http://ethanolrfa.org/page/-/PDFs/RFA%202013%20Ethanol%20Industry%20Outlook.pdf?nocdn=1>
- [25] Boeira L.S., Bryce J.H., Stewart G.G., Flannigan B., 2002. Influence of cultural conditions on sensitivity of brewing yeasts growth to *Fusarium* mycotoxins zearalenone, deoxynivalenol and fumonisin B1. *Int Biodeter Biodegr.*, 50(2): 69-81.
- [26] Placinta C.M., D'Mello J.P.F., Macdonald A.M.C., 1999. A review of worldwide contamination of cereal grains and animal feed with *Fusarium* mycotoxins. *Anim Feed Sci Tech.*, 78(1,2): 21-37.
- [27] Munkvold G.P., Desjardins A.E., 1997. Fumonisin in Maize: Can we reduce their occurrence?. *Plant Dis.*, 81(6): 556-565.
- [28] Marasas W.F.O., 1995. Fumonisin: Their implications for human and animal health. *Nat Toxins.*, 3(4): 193-198.
- [29] Sydenham E.W., Gelderblom W.C.A., Thiel P.G., Marasas W.F.O., 1990. Evidence for the Natural Occurrence of Fumonisin B1, a Mycotoxin Produced by *Fusarium moniliforme*, in Corn. *J Agric Food Chem.*, 38: 285-290.

Capítulo 3

- [30] Presello D. A., Botta G., Iglesias J., Eyhéribide G.H., 2007. Severity of fusarium ear rot and concentration of fumonisin in grain of Argentinean maize hybrids. *Crop Prot.*, 26(6): 852-855.
- [31] Chulze S.N., Ramirez M.L., Pascale M., Visconti A., 1998. Fumonisin production by, and mating populations of, *Fusarium* section *Liseola* isolates from maize in Argentina. *Mycol Res.*, 102(2): 141-144.
- [32] Gallardo-Reyes E., Ibarra-Moreno G.M., Sánchez-Mariñez R., 2006. Micobiota de maíz (*Zea mays* L.) recién cosechado y producción de Fumonisina B1 por cepas de *Fusarium verticillioides* (Sacc.) Nirenb. *Rev Mex Fitopatolog.*, 24(1): 27-34.
- [33] FAO, 2013. Manual sobre la aplicación del sistema de Análisis de Peligros y de Puntos Críticos de Control (APPCC) en la prevención y control de las micotoxinas. Disponible en: <http://www.fao.org/docrep/005/y1390s/y1390s04.htm>.
- [34] OMS, CX/FAC 00/22, 2000. Programa conjunto fao/oms sobre normas alimentarias. Disponible en: ftp://ftp.fao.org/codex/meetings/CCFAC/CCFAC32/fa00_22s.pdf
- [35] Bothast R.J., Bennett G.A., Vancauwenberge J.E., Richard J.L., 1992. Fate of fumonisin B1 in naturally contaminated corn during ethanol fermentation. *Appl Environ Microbiol.*, 58(1): 233-236.
- [36] Wu F., Munkvold G.P., 2008. Review: Mycotoxins in Ethanol Co-products: Modeling Economic Impacts on the Livestock Industry and Management Strategies. *J Agric Food Chem.*, 56(11): 3900-3911.
- [37] Kłosowski G., Mikulski D., 2010. The effect of raw material contamination with mycotoxins on the composition of alcoholic fermentation volatile by-products in raw spirits. *Bioresource Technol.*, 101(24): 9723-9727.
- [38] Kłosowski G., Mikulski D., Grajewski J., Błajet-Kosicka A., 2010. The influence of raw material contamination with mycotoxins on alcoholic fermentation indicators. *Bioresource Technol.*, 101(9): 3147-3152.

- [39] Pitt J.I., Hocking A.D., 2009. *Fungi and food spoilage*, 3rd ed. Springer, New York.
- [40] Ricca A.P., 2006. Tesis Doctoral: Aprovechamiento de granos contaminados con fumonisina B1 para la obtención de etanol y análisis del posterior uso de las vinazas sólidas como complemento en alimento balanceado. Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.
- [41] Graves T., Narendranath N.V., Dawson K., Power R., 2007. Interaction effects of lactic acid and acetic acid at different temperatures on ethanol production by *Saccharomyces cerevisiae* in corn mash. *Appl Microbiol Biot.*, 73: 1190-1196.
- [42] Kłosowski G., Czuprynski B., Wolska M., 2006. Characteristics of alcoholic fermentation with the application of *Saccharomyces cerevisiae* yeasts: As-4 strain and I-7-43 fusant with amylolytic properties. *J Food Eng.*, 76: 500-505.
- [43] Narendranath N.V., Power R., 2004. Effect of yeast inoculation rate on the metabolism of contaminating lactobacilli during fermentation of corn mash. *J Ind Microbiol Biot.*, 31: 581-584.
- [44] Taylor F., Marquez M.A., Johnston D.B., Goldberg N.M., Hicks K.B., 2010. Continuous high-solids corn liquefaction and fermentation with stripping of ethanol. *Bioresource Technol.*, 101: 4403-4408.

Capítulo 4

Factibilidad del bioetanol de maíz contaminado³

4.1. Introducción

A partir de los valores calculados de la eficiencia y productividad de los experimentos de fermentación presentados en el Capítulo 3, se estimó anteriormente que concentraciones de fumonisinas en maíz que superen las 140 ppm no serían atractivos desde el punto de vista económico, debido a la disminución de la productividad y al aumento en el porcentaje de agua en la salida del fermentador. De singular importancia es, además, que los ingresos obtenidos de la venta del DDGS reducen los costos de producción del etanol [2] y, como las fumonisinas no experimentan degradación

³ Este capítulo está basado Sosa, M. A.; Chovau, S.; Van der Bruggen, B. Ethanol production from corn contaminated with fumonisins: A preliminary economic analysis including novel processing alternatives. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 7504-7513 [1].

significativa durante la fermentación recuperándose casi en su totalidad (~85%) en el WDG y DS, la economicidad del proceso también disminuirá al aumentar la concentración de fumonisinas en la materia prima. A modo de ejemplo, y teniendo en cuenta que por cada 100 kilos de maíz se obtienen aproximadamente 33 kilos de DDGS, en un proceso que utilice maíz con una concentración original de 140 ppm de fumonisinas (14 g de fumonisinas en 100 kg de maíz), el 85% de estas toxinas se concentraría en los 33 kilos de DDGS; resultando así en una concentración aproximada de 425 ppm de fumonisinas en el DDGS, valor que supera ampliamente a los recomendados en la tabla por la Comisión Europea y la FDA (Tabla 3.2).

Wu y Munkvold [3] estimaron las pérdidas económicas de la industria porcina debida a la reducción en el crecimiento del ganado (aumento de peso) por la presencia de fumonisinas en el DDGS, pero es difícil estimar cuál sería el impacto económico para los productores de etanol si se utiliza este maíz de baja calidad.

El próximo paso del trabajo realizado en esta tesis es entonces evaluar la factibilidad técnica y económica de un proceso de producción de bioetanol a partir de maíz altamente contaminado con fumonisinas. Para ello, se utilizan los resultados obtenidos en el capítulo previo y el enfoque de diseño conceptual presentado en el Capítulo 2.

En este Capítulo, se realiza un análisis económico preliminar para estimar el precio máximo que podría ser pagado por maíz contaminado con fumonisinas en una planta de bioetanol (**Caso A**). La estimación de un precio máximo a pagar por la materia prima manteniendo el balance económico global del proceso es de fundamental importancia para los productores de etanol dado que, como se analizará más adelante, el precio debiera considerar ineficiencias medidas en el incremento tanto de costos de operación como de inversión. El productor de maíz, por otro lado, recibiría una compensación que disminuiría las pérdidas debidas a la materia prima que, de otro modo, debería ser descartada.

Como es ampliamente conocido, existen variadas alternativas tecnológicas para la purificación del bioetanol. Dado que uno de los objetivos de esta tesis es profundizar en procesos híbridos que empleen membranas, se optó por un proceso de purificación

formado por una columna beer, una columna convencional y una etapa de pervaporación hidrofílica, encargada ésta última de realizar la deshidratación final del producto (Figura 4.1).

El uso de destilación después del fermentador como primera etapa de purificación representa el actual estado del arte en la industria del bioetanol, sin embargo, esta elección presenta singulares desventajas [4]:

- operación batch del fermentador,
- limitación de los rendimientos debida a la inhibición por producto que experimenta la levadura,
- imposibilidad de reutilizar las sales y microorganismos, y
- gran demanda de energía para la separación primaria del etanol.

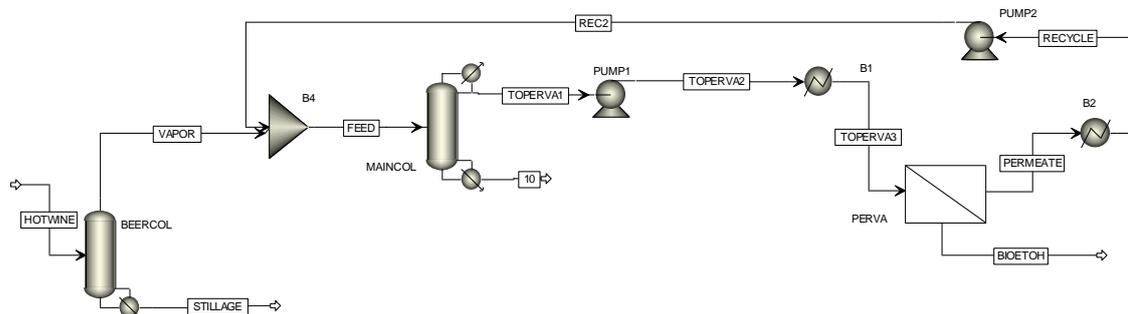


Figura 4.1. Proceso híbrido de purificación obtenido en Aspen+ para la evaluación de los costos del maíz contaminado.

Una alternativa que ha cobrado gran interés en los últimos años, y que puede salvar las limitaciones mencionadas, se basa en la sustitución de la primera columna de destilación por una unidad de pervaporación hidrofóbica [5, 6]. La unidad de pervaporación acoplada al fermentador removería selectivamente el etanol del medio de cultivo y así, se podría controlar su concentración en el fermentador y mantener a la misma por debajo de los niveles inhibitorios para el microorganismo [5, 7]. De esta manera, la etapa de fermentación podría ser operada en modo continuo y tanto la productividad como el

rendimiento del proceso aumentarían, a la vez que se aprovecharían las demás ventajas inherentes a la tecnología de membrana: la simplicidad de su operación, la ausencia de sustancias químicas adicionales, la baja demanda de energía y, por consiguiente, el bajo costo de operación.

La segunda parte de este capítulo evalúa la performance de esta alternativa de diseño para el caso de maíz “sano”, es decir, sin fumonisinas (**Caso B**). En este caso, la columna beer del proceso de purificación que se muestra en la Figura 4.1. se reemplaza por una etapa de pervaporación con membranas hidrofóbicas.

4.2. Enfoque empleado

El diseño detallado de una planta de bioetanol para maíz con diversos grados de contaminación requeriría de un esfuerzo que sobrepasa largamente los objetivos planteados en una tesis. Sin embargo, es posible establecer una estimación de los costos operativos y de inversión para una planta de capacidad anual establecida a través de tres fuentes de datos: i) datos suministrados por productores de etanol, proveedores de tecnología, fabricantes de equipos e ingenieros que trabajan en la industria; ii) datos experimentales obtenidos durante el desarrollo de esta tesis o extraídos de la bibliografía internacional y, iii) optimizaciones de partes del proceso a través del uso de modelos conceptuales.

Para los dos casos de estudio planteados (**Casos A y B**) se optó por obtener el óptimo económico de los respectivos procesos de purificación recurriendo al diseño conceptual de procesos. Se utilizaron, por otra parte, datos experimentales para estimar costos operativos y de inversión de las unidades de fermentación y de la unidad de pervaporación hidrofóbica. Finalmente, los costos del resto de las unidades se estimaron a partir de datos de la industria.

Focalizando la atención en el diseño de procesos de separación para mezclas multicomponentes, se debe hacer notar que la obtención de una alternativa óptima

presenta un enorme desafío para el ingeniero de procesos aún cuando éste cuenta actualmente con herramientas de simulación poderosas. La situación se vuelve aún más dificultosa cuando se considera el comportamiento de mezclas azeotrópicas y/o el uso de procesos híbridos no convencionales. Marquardt et al. [8] publicaron una revisión de los desarrollos más recientes en este campo y presentaron un enfoque sistemático para el diseño de los diagramas de flujo de los procesos de separación. Este enfoque propone un procedimiento de tres pasos: En la primera etapa se generan las diferentes alternativas para los diagramas de flujo; en la segunda etapa, cada una de las alternativas se evalúa con la ayuda de “shortcuts”; y en la tercera etapa se realiza una optimización rigurosa MINLP de todo el diagrama de flujo para determinar la mejor alternativa. Puesto que algunos diagramas de flujo alternativos ya habrán sido eliminados en la segunda etapa, sólo son necesarias unas pocas corridas de optimización en la tercera etapa.

Siguiendo las ideas de Marquardt et al. [8], Hoch y Espinosa [9] generaron dos diagramas de flujo alternativos para la etapa de purificación de bioetanol: destilación-destilación extractiva y destilación-pervaporación. En base a los resultados presentados por estos autores, se decidió explorar la alternativa híbrida de destilación seguida de pervaporación hidrofílica.

En el caso estudiado en esta tesis, el procedimiento elegido para el tercer paso evita el uso de la optimización MINLP. Para este problema, es posible encontrar una secuencia de etapas de evaluación de cada una de las operaciones unitarias que permite abordar todo el proceso a partir de la especificación de la composición de destilado de la columna principal, evitando la necesidad de iterar aún cuando existe una corriente de reciclo (ver Figura 4.1). Mediante la variación de este grado de libertad es posible encontrar el diagrama de flujo óptimo.

Para un valor dado de la composición de destilado, cada operación unitaria en la secuencia se diseña en primer lugar con la ayuda de un modelo conceptual y luego se procede a su simulación rigurosa en Aspen+ [10] para refinar los resultados. Luego, las cifras económicas correspondientes se calculan a partir de los modelos de costos de cada una de las operaciones unitarias [2, 9]. En resumen, el “trade-off” entre destilación

y pervaporación es capturado variando paramétricamente la composición del destilado de la columna principal. Finalmente, y con la ayuda de Aspen+, se realiza un refinamiento final de los resultados para el diagrama de flujo óptimo.

En este punto debe mencionarse que cuando el diagrama de flujo se hace más complejo puede resultar difícil encontrar una secuencia de etapas de evaluación, incluso si esta secuencia existe. En tal caso, para determinar la mejor alternativa se debe realizar una optimización rigurosa MINLP de todo el diagrama de flujo [8, 11].

En el denominado **Caso A**, correspondiente a la producción de bioetanol de maíz contaminado con fumonisinas, se obtuvieron los diagramas de flujo óptimos para la etapa de purificación en plantas cuyas concentraciones de etanol a la salida del fermentador corresponden a 6, 5, 4 y 3% peso. En cambio, para el proceso continuo que incorpora el híbrido fermentación-pervaporación hidrofóbica (**Caso B**) se obtuvo solamente el diagrama de flujo óptimo, sin la columna beer, y solamente para el caso de la materia prima sin contaminar. En ambos casos, la variable de optimización utilizada fue la fracción molar de etanol en la corriente de destilado de la columna principal.

4.3. Caso A: Evaluación de la influencia de la materia prima en la producción de bioetanol

4.3.1. Descripción del proceso

La influencia de la concentración final de etanol obtenida en la etapa de fermentación en el costo de la etapa de purificación se evaluó a través de la optimización de un proceso híbrido que consiste en una columna beer, una columna principal y una unidad de pervaporación hidrofílica. Por simplicidad, se supone que la corriente que proviene del fermentador es una solución binaria de etanol-agua. Esta simplificación es válida siempre que los modelos termodinámicos adoptados para modelar el equilibrio líquido-vapor en las columnas de destilación capturen la presencia de azeótropos y pinch tangenciales, dado que éstos influyen tanto en la elección de un destilado factible

como en la estimación de la demanda de energía del proceso. En cuanto al alcance, si bien este supuesto no puede aplicarse en un diseño detallado del proceso real, debe tenerse en cuenta que el objetivo aquí es realizar una primera estimación de los pros y contras del proceso estudiado en particular. La Figura 4.2 muestra una representación esquemática del proceso.

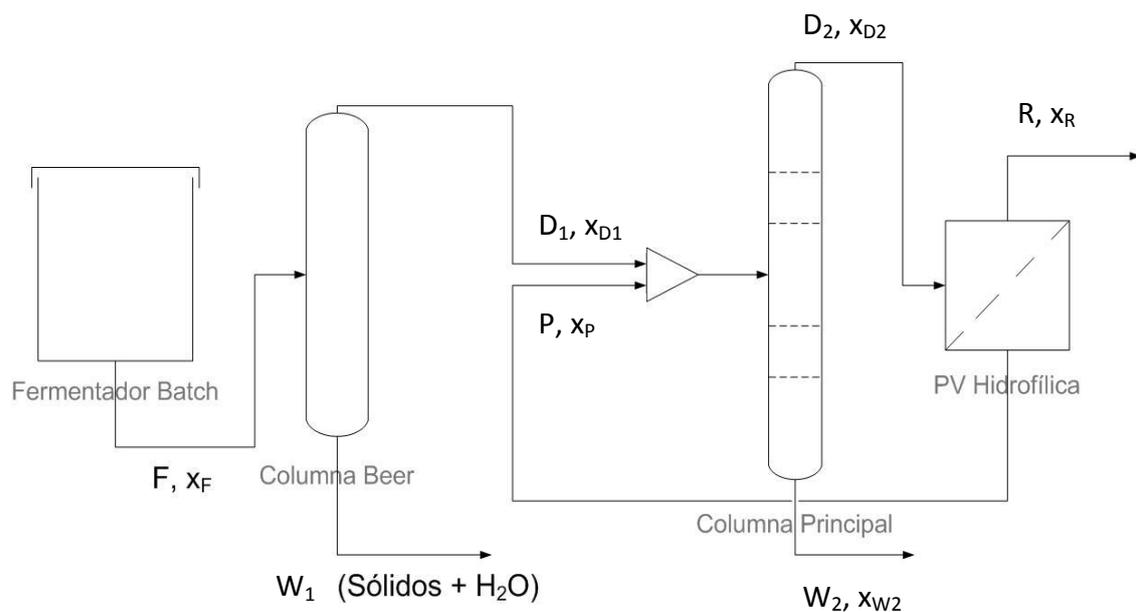


Figura 4.2. Representación esquemática del proceso estudiado en el Caso A.

La capacidad de producción de la planta se estableció en 24 millones de litros de bioetanol al año, con una disponibilidad de 8.000 horas al año. El tiempo de residencia utilizado para la etapa de fermentación fue de 68 horas. Mientras que la primera columna (columna beer) separa los productos de la fermentación batch en un fondo de columna que contiene los sólidos y gran parte del agua, y un destilado compuesto por etanol y agua; la columna de destilación principal produce una corriente de fondo compuesta casi en su totalidad por agua (< 0,2% en peso de etanol) y una corriente de destilado, con una composición cercana a la del azeótropo binario. Esta corriente de destilado se purifica aún más en el sector de pervaporación hidrofílica para lograr una corriente de retenido de alta pureza (> 99,8% peso de etanol) y una corriente de permeado que se recicla a la columna principal.

4.3.2. Generación de los diagramas de flujo alternativos

El balance de masa global de la planta puede calcularse a partir de los valores establecidos de la fracción molar del retenido ($x_R = 0,995$), la fracción molar de etanol en el fondo de la columna principal ($x_{W2} = 0,0079$), y el valor correspondiente al fondo de la columna beer (0% etanol).

A partir de un análisis de los grados de libertad se determina que sólo uno de ellos permanece sin especificar, y se selecciona la composición de la alimentación a la unidad de membrana, que a su vez es la composición del destilado de la columna principal, como variable de optimización; es decir x_{D2} . Los valores de la fracción molar seleccionados para esta corriente de destilado, cuya composición es siempre cercana a la del azeótropo etanol-agua ($x_{EtOH} = 0,895$), fueron: 0,7; 0,75; 0,8; 0,85 y 0,865.

Con el fin de evaluar la influencia de la contaminación del maíz en el proceso de producción de bioetanol, se obtuvieron los diagramas de flujo óptimos para la etapa de purificación, correspondientes a concentraciones de salida del fermentador de 6, 5, 4 y 3% en peso de etanol es decir: $x_{F_{EtOH}} = 0,02435$; 0,02016; 0,01603; 0,01195; respectivamente.

Para el cálculo del volumen del sector de fermentación de las plantas correspondientes a las diferentes concentraciones de etanol, se utilizaron los resultados presentados en la sección 3.2.2. A partir de estos datos, se estimó el rendimiento de la materia prima, es decir la masa de etanol obtenida por cada unidad de masa del maíz. Estos resultados se muestran en la tabla 4.1.

Etanol en F (%)	kg EtOH/kg Maíz
6	0,333
5	0,277
4	0,222
3	0,166

Tabla 4.1. Rendimiento en etanol del maíz correspondiente a cada concentración de salida de la etapa de fermentación.

4.3.3. Diseño del proceso

Un diseño cuasi-óptimo de la planta total se puede obtener mediante la descomposición de la planta en la columna beer, y el proceso híbrido destilación-pervaporación. Hoch y Espinosa [9] demostraron que es posible operar la columna beer en un punto cercano al de su mínima demanda de energía. Por otra parte, Bausa y Marquardt [11] y Sosa y Espinosa [12] establecieron un procedimiento para optimizar la separación de soluciones binarias azeotrópicas mediante un proceso híbrido destilación/pervaporación. En este caso, la variable de optimización es la composición de destilado de la columna principal.

El procedimiento de optimización que se aplica aquí utiliza modelos conceptuales y modelos rigurosos para el diseño y la simulación, respectivamente, de cada operación unitaria comprendida en el proceso híbrido. Mientras que los modelos conceptuales para las columnas de destilación se basan en la teoría de “pinch” [13], la cual conduce primero al cálculo de la mínima demanda de energía y luego, a través del método de McCabe-Thiele, a la estimación del número de etapas; la etapa de pervaporación se evaluó mediante la integración del balance de masa unidimensional de la unidad de pervaporación. La transferencia de masa a través de la membrana se evaluó a partir del modelo propuesto por Vier [14] y Bausa y Marquardt [11] para la membrana polimérica MOL 1140 (GFT, Alemania) de poli(vinil-alcohol)/poli(acrilonitrilo) (PVA/PAN). Sin embargo, la integración del modelo se realizó teniendo en cuenta la fuerza impulsora máxima (es decir, cuando no hay caída de temperatura del líquido) en cada elemento de volumen, para obtener la mínima área de membrana necesaria para la separación requerida [11]. El área real de membrana se aproximó multiplicando el área mínima por un factor fijo de 1,25 y, en todos los casos, los resultados del modelo conceptual se refinaron a través del uso de simulaciones rigurosas con la ayuda de Aspen+. Para el caso de la unidad de pervaporación, el modelo se programó en Aspen+ Custom Modeler que luego se incorporó como operación unitaria en Aspen+.

Para un valor dado de la variable de optimización, los valores óptimos de las variables de operación y diseño de cada operación unitaria se obtuvieron aplicando la siguiente secuencia de cálculo, sin necesidad de iterar:

Capítulo 4

- i) Columna beer,
- ii) Unidad de membrana,
- iii) Operación de mezcla,
- iv) Columna principal.

Los pasos ii), iii) y iv) se repitieron para los diferentes valores de x_{T2} hasta que se encontró el valor del óptimo. En todos los casos, los diseños obtenidos para cada operación unitaria a partir de los modelos conceptuales fueron refinados por simulación rigurosa en Aspen+.

A continuación se detalla el procedimiento seguido para el diseño de los diferentes equipos.

4.3.3.1. Columna Beer

La corriente de vapor que abandona esta columna captura casi todo el etanol y los componentes en trazas producidos durante la etapa de fermentación. La demanda mínima de energía de este proceso (es decir, la relación mínima de reboiling) se calcula a través de la regla de brazo de palanca estableciendo al producto de fondo como agua de alta pureza y la composición de la corriente de vapor x_{D1} , como la de un vapor en equilibrio con la vinaza. En otras palabras, se considera un pinch en la parte superior de la columna, y son necesarios los siguientes pasos para obtener un diseño factible:

- i) Determinar la separación máxima físicamente posible y la demanda mínima de energía (s_{\min}) mediante la aplicación de la teoría de pinch. Para ello, se realiza un cálculo de equilibrio utilizando el programa de diseño conceptual DISTIL [15];
- ii) Calcular la relación de reboiler como $s = 1.2 s_{\min}$;
- iii) Establecer un valor para el número de etapas $N_{stages}^{beer\ col}$;

- iv) Simular primero una columna de agotamiento con reboiler y luego reemplazarlo por vapor de agua, teniendo en cuenta la potencia de calefacción del reboiler y el calor latente de condensación del vapor de agua. Esta tarea se realizó en el entorno de simulación Aspen +.

Como se supone que la corriente de vapor que abandona la columna de extracción está en equilibrio con la vinaza, se requiere un número infinito de etapas para llevar a cabo la separación. Teóricamente, s_{min} representa la demanda mínima de energía para la cual se obtiene agua pura en el fondo de columna y una composición pinch en el destilado. Cuando la relación de reboiler es mayor a s_{min} la región pinch se moverá de la parte superior a la parte inferior y, por lo tanto, el producto en la parte inferior de la columna se mantendrá como agua pura. Sin embargo, la cantidad de agua presente en el destilado aumentará, disminuyendo así la capacidad de separación de la columna beer. Por otro lado, para relaciones de reboiler menores a s_{min} , el pinch se encontrará todavía en la parte superior la columna pero se perderá algo del alcohol en el producto de fondo. La Figura 4.3 muestra esquemáticamente cómo los productos de una columna con un número infinito de etapas se mueven a lo largo de la línea de balance de masa, cuando la relación de reboiler real toma valores mayores o menores a la "mínima".

Teniendo en cuenta estos conceptos, es preferible que la columna beer trabaje con una relación de reboiling lo más cercana posible a la mínima por dos razones: primero, porque la demanda de energía del proceso se aproxima a su valor mínimo y segundo, porque la cantidad de agua extraída de la vinaza tiende a su valor máximo.

La Tabla 4.2 muestra las principales variables de operación y diseño de la columna beer junto con el valor mínimo de la relación de reboiler s_{min} , que se calcula a través de la ecuación (4.1). El dimensionamiento de las columnas (i.e., diámetro) se realiza en Aspen+.

$$s_{min} = \frac{(x_W - x_{HOT\ WINE})}{(x_W - y^*_{HOT\ WINE})} \quad (4.1)$$

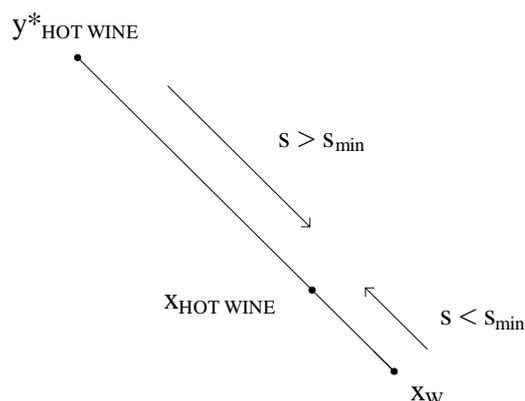


Figure 4.3. Influencia de la relación de reboiler en los productos de una columna con un número infinito de etapas. $x_{\text{HOT WINE}}$: composición de la vinaza, x_W : composición del producto de fondo, $y^*_{\text{HOT WINE}}$: composición del vapor en equilibrio con la vinaza.

% Etanol en F	Altura [m]	Diámetro [m]	x_{D1}	S_{min}	Q_{reb} [kW]
6	12	1,219	0,2054	0,1345	3337
5	12	1,219	0,1793	0,1267	3831
4	12	1,372	0,1506	0,1191	4564
3	12	1,524	0,1188	0,1118	5777

Tabla 4.2. Variables de diseño y operación de la columna beer con 20 etapas para las distintas concentraciones de salida del fermentador.

De los valores obtenidos a partir de la simulación rigurosa se deduce que la potencia de calefacción en el hervidor y por tanto el caudal de vapor de agua necesario se incrementa a medida que la vinaza disminuye su contenido de etanol.

4.3.3.2. Pervaporación

Para el diseño de etapa de pervaporación se utilizó el modelo de transferencia de masa propuesto por Vier [14] para la membrana MOL 1140 (GFT, Alemania). El modelo conceptual de la unidad de pervaporación se implementó en el entorno Delphi [16] para determinar el área mínima de membrana a 90°C y 2,026 kPa. Los conceptos utilizados para el desarrollo del modelo conceptual son idénticos a los expuestos en la sección

2.2.3.1 y no se repiten aquí. Las ecuaciones del modelo para la transferencia de masa a través de la membrana [14] se detallan a continuación:

$$J_1^{mol} = \frac{m_1^0}{M_1} \exp \left(N_1 x_1 + \frac{E_{a,1}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right) (\gamma_1 x_1 - a_{1,p}) \quad (4.2)$$

$$J_2^{mol} = \frac{m_2^0}{M_2} \exp \left(N_2 x_2 + \frac{E_{a,2}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right) (c_2 (a_{2,p} - a_{2,p}^2))^{\alpha_2} (\gamma_2 x_2 - a_{2,p}) \quad (4.3)$$

Donde el componente 1 es el etanol y el componente 2 el agua y, además,

$$a_{i,p} = \frac{y_i p_p}{p_i^0} \quad (4.4)$$

$$y_i = \frac{J_i^{mol}}{\sum_j J_j^{mol}} \quad (4.5)$$

Mientras que los parámetros necesarios para el cálculo de las presiones de vapor p_i^0 y los coeficientes de actividad de Wilson γ_i se obtuvieron de la base de datos incorporada en Aspen+, los parámetros incluidos en las ecuaciones (4.2) y (4.3) se detallan en la tabla 4.3.

La Figura 4.4 muestra la composición del permeado (pervaporación) y la composición de vapor (destilación) en función de la fracción molar de agua. Observando esta figura, resulta evidente que el uso de la pervaporación permite superar la composición azeotrópica y por lo tanto, el proceso híbrido de destilación con pervaporación hidrofílica es apropiado para obtener etanol de alta pureza.

El modelo también fue simulado en Aspen+ como una operación unitaria provista por el usuario. Para ello, el modelo de pervaporación previamente implementado en Delphi se desarrolló en Aspen+ Custom Modeler y luego fue exportado a Aspen+. La Tabla 4.4 muestra los caudales y composiciones molares del destilado de la columna principal y el permeado conjuntamente con el área de membrana necesaria para la separación de cada una de las alternativas analizadas.

Capítulo 4

Parámetro	Etanol (1)	Agua (2)
c_i	--	0,0011
α_i	--	0,0686
N_i	3,8393	0,0876
E_i/R [K]	6.064	5.888
T_0 [K]	363,15	363,15
m_i^0 [kg/(m ² h)]	0,0429	5,253
M_i [kg/kmol]	46	18

Tabla 4.3. Valores de los parámetros utilizados por el modelo de la membrana MOL 1140 (GFT, Alemania) [14].

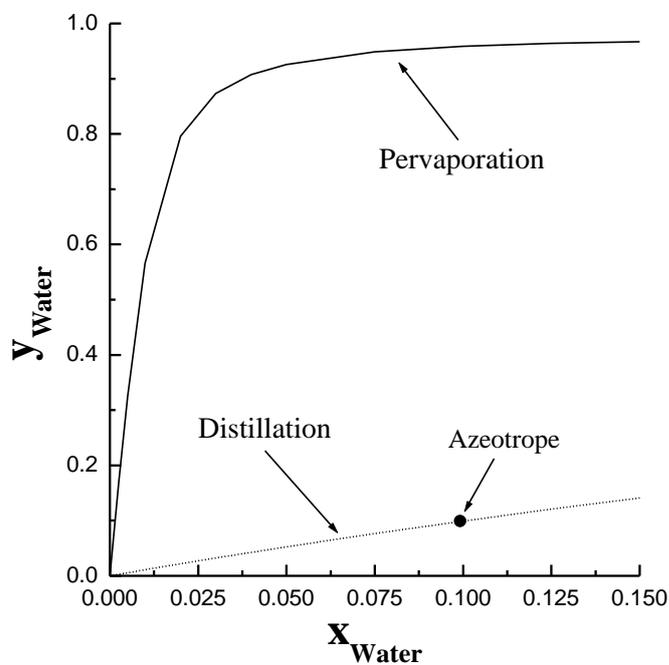


Figura 4.4. Comparación entre la performance de separación de la pervaporación a 90°C y 2,026 kPa, y la destilación a 101,3 kPa.

Note que los valores reportados corresponden al flowsheet óptimo para las distintas concentraciones de etanol en la vinaza. Tomando como referencia los resultados para el caso base (6 % en peso de etanol en el fermentador) se observa que a medida que la concentración de etanol en la vinaza disminuye, la composición óptima del destilado se

acerca a la correspondiente al azeótropo y por tanto, el área de membrana necesaria para la deshidratación final disminuye.

% Etanol en F	P [kmol/h]	x_p	D_2 [kmol/h]	X_{D_2}	Área [m ²]
6	12,9546	0,057690	64,6596	0,800	813,00
5	10,9242	0,062828	62,6292	0,825	764,79
4	9,0090	0,069434	60,7140	0,850	714,00
3	7,9128	0,074387	59,6196	0,865	693,32

Tabla 4.4. Balance de masa y área de membrana correspondientes al diseño óptimo para las distintas concentraciones de salida del fermentador.

4.3.3.3. Columna Principal

La alimentación a la columna principal se compone de la corriente en fase vapor D_1 que proviene de la columna beer, y la corriente de permeado condensado P que se recircula desde sector de pervaporación. Los datos de entrada al modelo conceptual son: i) la fracción molar y la fracción de líquido de la corriente mixta, ii) la fracción molar destilado (variable de optimización) y, iii) la fracción molar de la corriente de fondo rica en agua. Por simplicidad, se considera que la columna tiene un sólo punto de alimentación.

El diseño de la columna se llevó a cabo haciendo uso del modelado conceptual en DISTIL, que para la determinación de la mínima demanda de energía de una dada separación considera la posible ocurrencia tanto de puntos de pinch en la alimentación como de pinch tangenciales. Los datos de salida del modelo conceptual son la relación de reflujo mínima RR_{min} , la relación de reflujo de operación $RR^{op,maincol} = 1,05 RR_{min}$ y el número real de etapas $N_{stages}^{maincol}$ (método de McCabe-Thiele). Una vez que se obtuvo el diseño inicial, se llevó a cabo una simulación rigurosa en Aspen +. La tabla 4.5 presenta las principales variables de operación y diseño de la columna principal para los diagramas de flujo óptimos de cada una de las alternativas analizadas.

Capítulo 4

% Etanol en F	x_{D2}	Altura [m]	Diámetro [m]	Etapas	Q_{reb} [kW]	Q_{cool} [kW]
6	0,8	7,135	1,372	17	425,7	3586
5	0,825	8,72	1,524	20	461	4078
4	0,85	13,41	1,524	23	527,3	4867
3	0,865	15,24	1,829	26	651,3	6193

Tabla 4.5. Variables de operación y diseño de la columna principal para los diagramas de flujo óptimos.

En la Tabla 4.6 se presenta el balance de masa global, para la fracción molar de destilado óptima, de la planta cuya vinaza contiene un 6% en peso de etanol. Se comparan además las variables de operación y diseño para la columna de destilación principal calculadas a través de DISTIL y Aspen+. Se obtuvo un diseño cuasi-óptimo de la columna, con 19 etapas de equilibrio, un diámetro de la columna de 1,372 m, una potencia de enfriamiento en el condensador de 3.586 kW y una potencia de calefacción en el reboiler de 425,7 kW. Como se observa en la Tabla 4.6, los valores obtenidos luego de la simulación rigurosa no varían mucho de los obtenidos mediante el modelado conceptual.

Balance de masa global				
	$x_F^{MainCol}$	x_{D2}	x_{W2}	
Etanol	0,17899	0,80000	0,0001	
Agua	0,82102	0,20000	0,9999	
Fracción líquida	0,04462	1,00000	1,0000	
Variables de operación y diseño				
	RR_{min}	$RR^{op,maincol}$	Plato de alimentación	$N_{stages}^{maincol}$
DISTIL	3,717	3,90	9	19
Aspen+		4,10	9	19

Tabla 4.6. Balance de masa global y variables de operación y diseño de la columna principal. La salida del fermentador contiene un 6% en peso de etanol.

4.3.4. Modelo de costos

Para evaluar los costos se utilizaron datos publicados por Kwiatkowski et al. [2] y Hoch y Espinosa [9]. La primera contribución contiene información pertinente obtenida de productores de etanol, proveedores de tecnología, fabricantes de equipos e ingenieros que trabajan en la industria; y está enfocada en la evaluación de la producción de bioetanol a partir del maíz. La segunda, proporciona datos para el proceso de purificación mediante tecnologías híbridas como destilación seguida de destilación extractiva y destilación seguida de pervaporación con membranas hidrofílicas. Los costos de inversión se ajustaron utilizando el factor de escalado equipo/costo CEPCI/400 (Chemical Engineering Plant Cost Index), actualizado al año 2011. En la tabla 4.7 se resumen los costos de inversión de los sectores correspondientes a las etapas previas al proceso de separación y purificación. El “CEPCI ratio” presentado en la tabla representa la razón del valor correspondiente al año en el que se evalúan los costos y aquel para el que los datos fueron publicados. Este es el factor con el cual se afectan entonces los costos. El cálculo de los costos del proceso de separación y purificación se detalla en el Apéndice B.

Sector	C^{inv} [U\$S]	Fuente	CEPCI ratio
Procesamiento de granos	$3,4 \cdot 10^6$	[2]	1,25
Sacarificación	$5,3 \cdot 10^6$	[2]	1,25
Fermentación	$10,5 \cdot 10^6$	[2]	1,25
Producción DDGS	$4,1 \cdot 10^6$	[9]	1,12

Tabla 4.7. Costos de inversión utilizados para la evaluación económica de los sectores previos a la etapa de separación y purificación.

A continuación se explican una serie de consideraciones y factores que se utilizaron para adecuar los costos de referencia al estudio desarrollado en esta tesis.

Costos de inversión. La base para el cálculo de los costos de inversión de las etapas de procesamiento de granos, sacarificación y fermentación de obtuvieron de Kwiatkowski et al. [2]. Debido a que esta publicación se desarrolló para una planta con una capacidad de producción de 150 millones de litros de etanol por año, para obtener un caso base acorde a la producción establecida en este estudio (24 millones de litros por año), se utilizó un factor de conversión que relaciona las capacidades de ambas plantas:

$$C_{Caso\ base}^{inv} = \left(\frac{24}{150}\right)^{0,6} \cdot C_{[2]}^{inv} \cdot CEPCI_RATIO \quad (4.6)$$

A su vez, como a medida que se usa material más contaminado será necesario procesar más cantidad del mismo para mantener el nivel de producción, para calcular los costos de inversión de los sectores de procesamiento de granos y sacarificación de cada alternativa analizada, el costo base obtenido a partir de la ecuación (4.6) se multiplica por un factor que relaciona la cantidad anual de maíz procesada en cada alternativa (tn/año) con la cantidad de maíz correspondiente al caso base (ver Tabla 4.1). Es decir, para la alternativa #:

$$C_{Alternativa\ #}^{inv} = \left(\frac{m_{maíz, Alternativa\ #}}{m_{maíz, Caso\ base}}\right)^{0,6} \cdot C_{Caso\ base}^{inv} \quad (4.7)$$

En el caso de los costos de inversión del sector de fermentación, se utilizó el volumen necesario calculado en vez de la cantidad de maíz.

Los costos de inversión de la etapa de producción de DDGS se afectan por un factor que tiene en cuenta la mayor cantidad de agua presente a la salida del fermentador (6, 5, 4 y 3wt.% EtOH), en relación con el caso de referencia [9] (10,8 wt.% EtOH). De esta manera:

$$C_{Alternativa\ #}^{inv} = \frac{C_{EtOH,[9]}}{Conc_{EtOH, Alternativa\ #}} \cdot C_{[9]}^{inv} \cdot CEPCI_RATIO \quad (4.8)$$

Note que una vez calculados los costos de inversión de cada sector se procedió en primer término a anualizarlos considerando un tiempo de vida útil del proyecto de 10

años y una tasa de interés del 10% para luego expresarlos en U\$/litro teniendo en cuenta la producción anual de 24 millones de litros de bioetanol.

Costos de operación.

- i) Sector de procesamiento de granos: se calculan sobre la base de una potencia eléctrica específica de 0,068 kJ/s/kg/h [2].
- ii) Sector de sacarificación: la base es 17.007.009,59 kJ/h para la potencia de calefacción [2].
- iii) Sector de fermentación: se calculan tomando como base la potencia de enfriamiento necesaria para remover el calor producido por el proceso fermentativo (1.200 kJ/kg de etanol producido) [2].
- iv) Planta de DDGS: se calculan utilizando como base el valor de 37,3 U\$/ton de DDGS presentados por Hoch y Espinosa [9]

Los costos de operación de los sectores de sacarificación y del procesamiento del DDGS se afectaron por un factor que tiene en cuenta la mayor cantidad de agua presente a la salida del fermentador (6, 5, 4 y 3wt.% EtOH), en relación con el caso base (10,8 wt.% EtOH). De esta manera:

$$C_{Alternativa \#}^{op} = \frac{C_{EtOH, Caso \text{ base}}}{C_{EtOH, Alternativa \#}} \cdot C_{Caso \text{ base}}^{op} \quad (4.9)$$

Los servicios requeridos incluyen electricidad, vapor y agua de enfriamiento, para el cálculo se tomaron los valores presentados por Hoch y Espinosa [9] de 0,08 US\$/kWh, 0,02396 US\$/kWh y 0,00573 US\$/kWh, respectivamente.

Los costos operativos se expresaron en U\$/litro de bioetanol considerando una disponibilidad anual de 8000 horas y una capacidad de 24 millones de litros de biocombustible.

Costo de materia prima y crédito del DDGS. El precio de compra del maíz utilizado en este estudio se tomó de los datos presentados por el Departamento de Agricultura y Economía del Consumidor de la Universidad de Illinois (EEUU) [17].

Capítulo 4

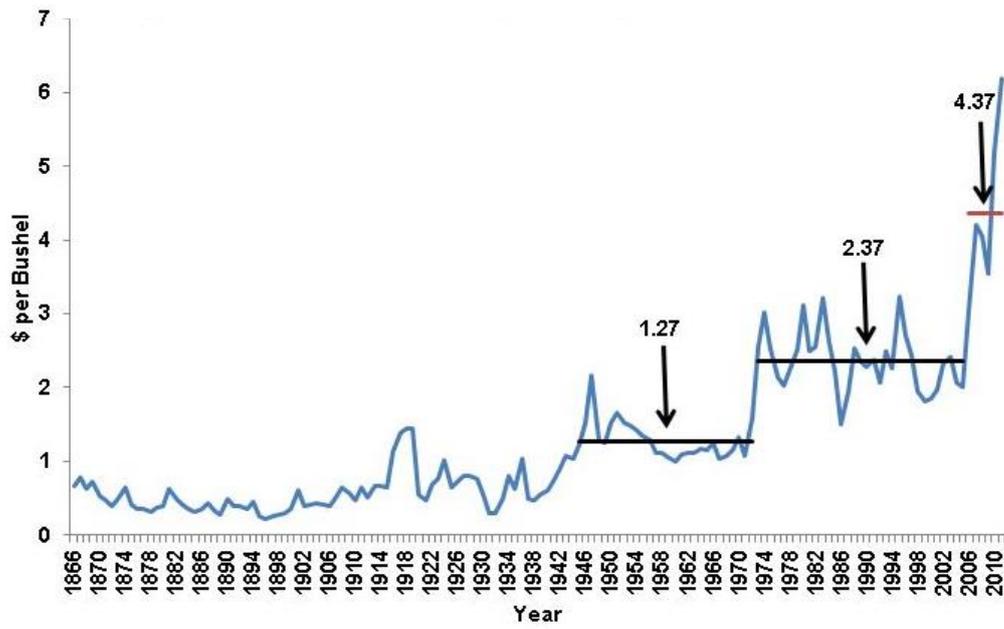


Figura 4.5. Precios históricos del maíz en U\$S/bushel [17].

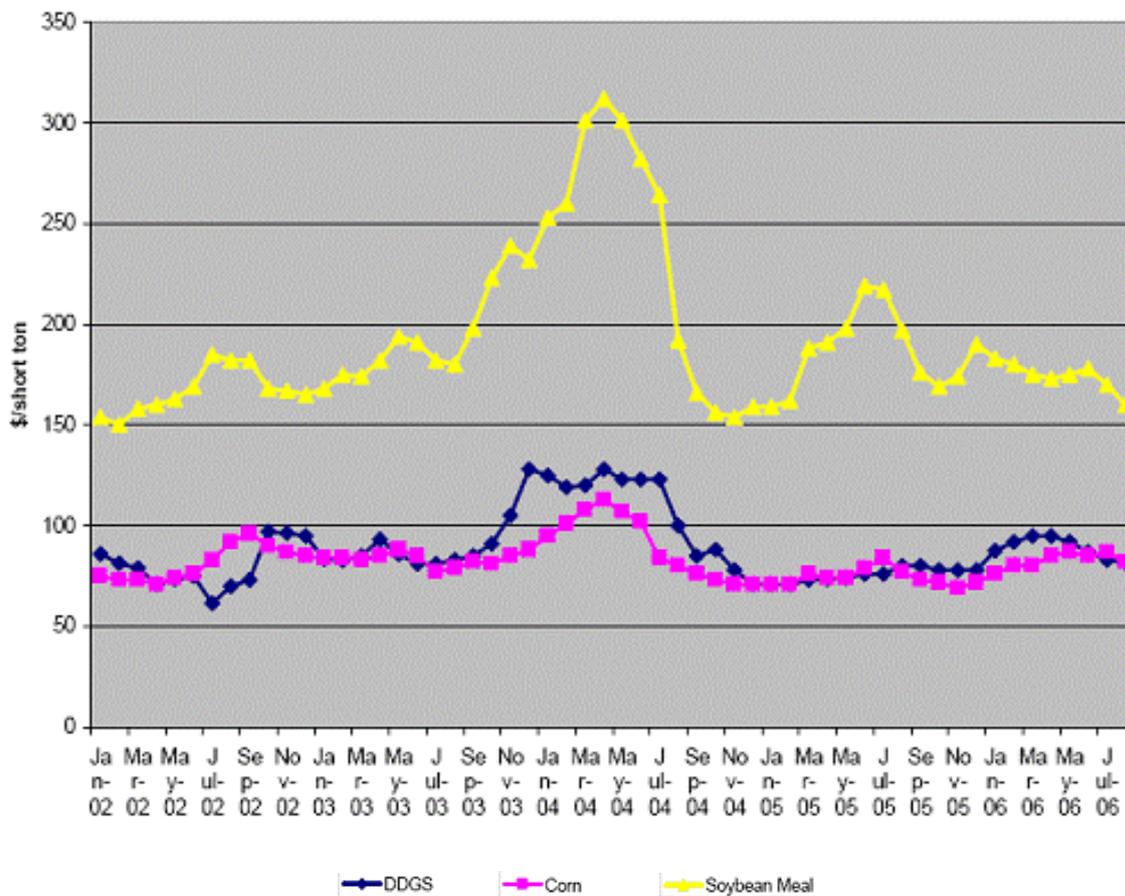


Figura 4.6. Precios históricos de DDGS, maíz y harina de soja. Fuente: U.S. Grains Council [18].

Teniendo en cuenta que 1 tonelada de maíz equivalen a 39,4 bushels, el valor que se tomó para el análisis de costos fue de 180U\$\$/tonelada de maíz para el caso base; esto es para el proceso con maíz libre de fumonisina (Figura 4.5). De acuerdo a la Tabla 4.1 se requieren aproximadamente 57.000 toneladas/año de maíz para el caso base.

Por otra parte, debido a que el precio histórico de mercado del DDGS tiende a tomar valores casi iguales al del maíz [18] el mismo valor de 180U\$\$/ton de DDGS fue utilizado. En la figura 4.6 se muestran precios históricos para DDGS en comparación con el promedio de los precios del maíz y de la harina de soja. La producción de DDGS para el caso base ronda las 19.000 toneladas/año.

4.3.5. Resultados y discusión

Para estimar el precio máximo que se puede pagar por el maíz contaminado se siguió el siguiente procedimiento:

- i. Diseño de una planta para el caso base (6% peso de etanol, 0 ppm de fumonisinas), con una producción anual de 24 millones de litros,
- ii. Cálculo del costo de producción para el caso base en U\$\$/litro (i.e., 0,54 U\$\$/litro),
- iii. Diseño de una planta hipotética para el procesamiento de maíz con un determinado nivel de contaminación (por ejemplo: 1400 ppm de fumonisinas, 3% peso de etanol),
- iv. Cálculo del precio máximo a pagar por el maíz contaminado en U\$\$/litro como:
 $0,54 - \text{Costos de operación (de iii)} - \text{Costos de inversión (de iii)}$.

Antes de presentar los resultados del estudio, centremos nuestra atención en los costos de producción del caso base; esto es, del proceso que emplea maíz libre de fumonisinas. La Figura 4.7 muestra los costos de purificación en función de la composición del destilado de la columna principal. La composición óptima es 0.8. Un enfoque similar puede aplicarse para las otras composiciones de vinaza. Los costos de inversión son de

Capítulo 4

alrededor de 0,023 U\$S/l, y son casi independientes de la composición de la vinaza; ya que el aumento de la inversión necesaria en las unidades de destilación cuando la concentración de alcohol en la alimentación disminuye, es compensado por una disminución en el área de membrana necesaria para realizar la separación. En otras palabras, el valor óptimo destilado se aproxima a la composición azeotrópica a medida que la composición de etanol en la alimentación del proceso disminuye con respecto al caso base.

Los costos de operación, por otra parte, dependen fuertemente de la composición de la alimentación. Se estimó que los costos de operación para alimentaciones al 6 y 3% peso de etanol, son 0,046 U\$S/l y 0,070 U\$S/l, respectivamente. Las demandas totales de energía en el reboiler correspondientes a estos casos fueron 3.763 kW y 6.428 kW, respectivamente.

Es interesante resaltar en este punto que dado que en el presente estudio sólo se consideraron los componentes principales (etanol y agua), las dos columnas de destilación podrían haberse reemplazado por una sola columna y los resultados en términos de la demanda de energía habrían sido idénticos. Sin embargo, se optó por utilizar las dos columnas para posibilitar, en caso de ser necesario, tanto un diseño que tenga en cuenta la influencia de los componentes en trazas como la aplicación de diferentes funciones de costo a cada columna. Mas aún, el óptimo global de la planta de purificación puede encontrarse variando paramétricamente la composición del destilado, evitando así la resolución de un costoso programa MINLP.

El costo de producción total de 0,54 U\$S/l para el caso base se calcula mediante la suma de los costos de materias primas (78,5%), inversión (23,7%) y operación (23,7%), y restando el crédito por la venta de coproductos (25,9 %). Así, se puede ver que los ingresos de la venta de los DDGS, compensan en su totalidad gastos de operación de toda la planta.

Las Figuras 4.8 a 4.10 resumen los resultados obtenidos para el caso base y los tres diseños alternativos a partir de maíz con diferentes concentraciones de fumonisinas. A partir del análisis de la figura 4.8 se deduce que:

- El costo de producción está fuertemente influenciado por el costo del maíz.
- Los costos de inversión y de operación, cuando se utiliza maíz contaminado como materia prima, aumentan conforme disminuye de la concentración final de etanol en el fermentador.
- Los costos de inversión y operación para el caso del maíz no contaminado son ligeramente superiores a los del proceso con maíz contaminado. Esto se debe a que el primero incluye la planta de DDGS.
- Crédito por venta del DDGS se obtiene solamente para el caso del maíz no contaminado, ya que para el resto de los casos, los valores esperados de fumonisinas en el DDGS (> 425 ppm), no permiten su uso como pienso, debido a que superan los recomendados (Tabla 3.2).

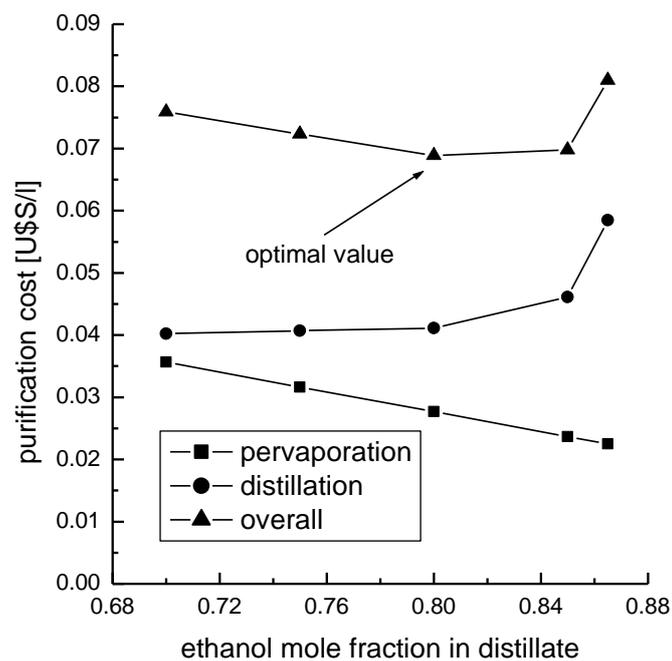


Figura 4.7. Composición óptima del destilado en el caso base (6% en peso de etanol en la salida del fermentador).

Los resultados mostrados en la Figura 4.9 hacen hincapié en la pérdida de la productividad debida al uso de materia prima contaminada. La Figura 4.10 muestra

Capítulo 4

cómo varía el precio máximo de la materia prima en función de la concentración de alcohol en el fermentador.

El precio del maíz para el caso base es de 180 U\$\$/ton y para el resto de casos se calculó de manera de obtener el mismo costo total de producción que en el caso base. De esta manera, los valores de la Figura 4.10 pueden interpretarse como el precio máximo que podría pagarse por el grano con diferentes niveles de contaminación.

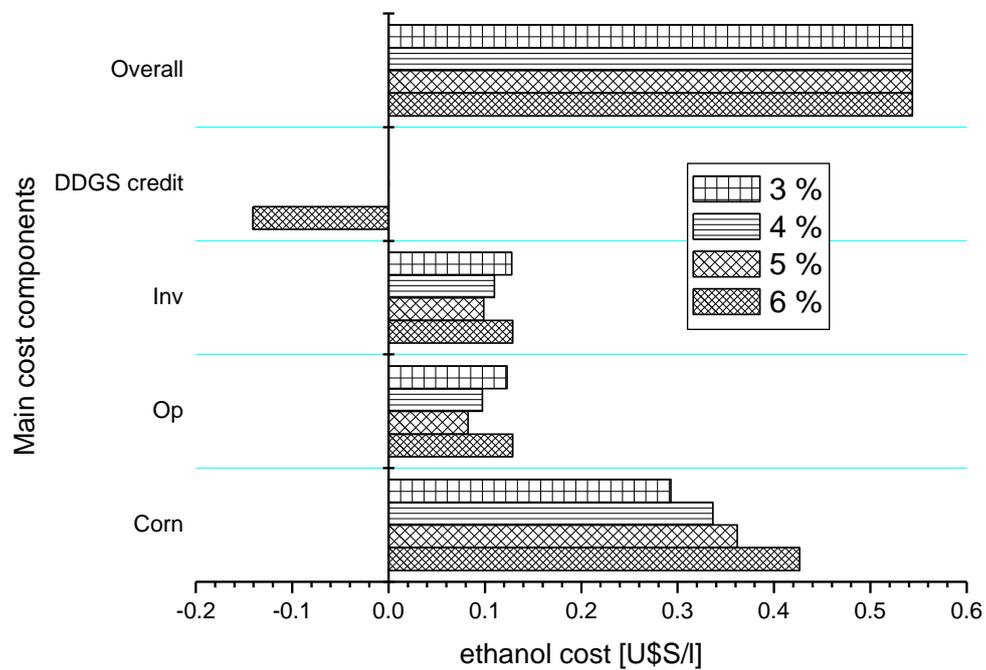


Figura 4.8. Costo del etanol producido vs. principales componentes de costos para las cuatro plantas analizadas.

La medida propuesta tiene en cuenta las pérdidas de productividad debidas tanto a los costos de operación como a los de inversión necesarios para lograr la misma cantidad anual de etanol (24 millones de litros por año).

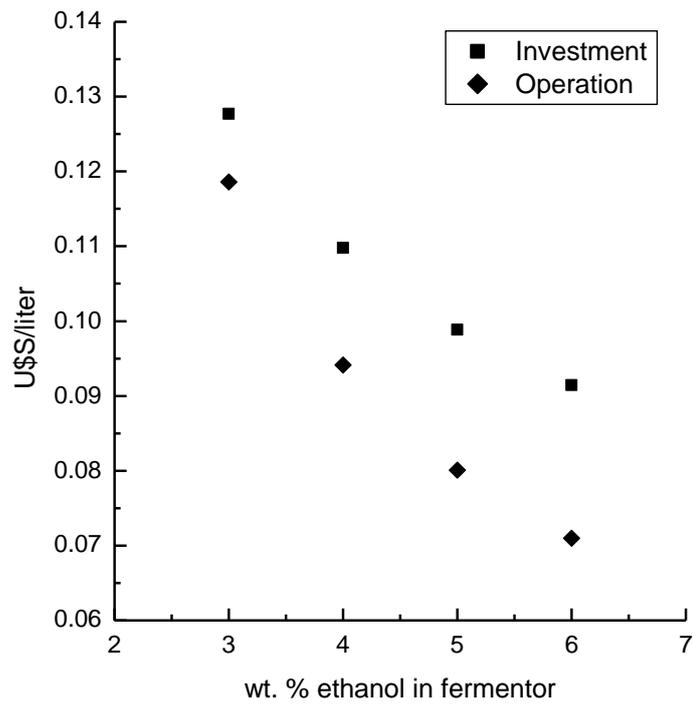


Figura 4.9. Influencia de la concentración de etanol a la salida del fermentador en los costos de inversión y operación sin considerar la planta de DDGS.

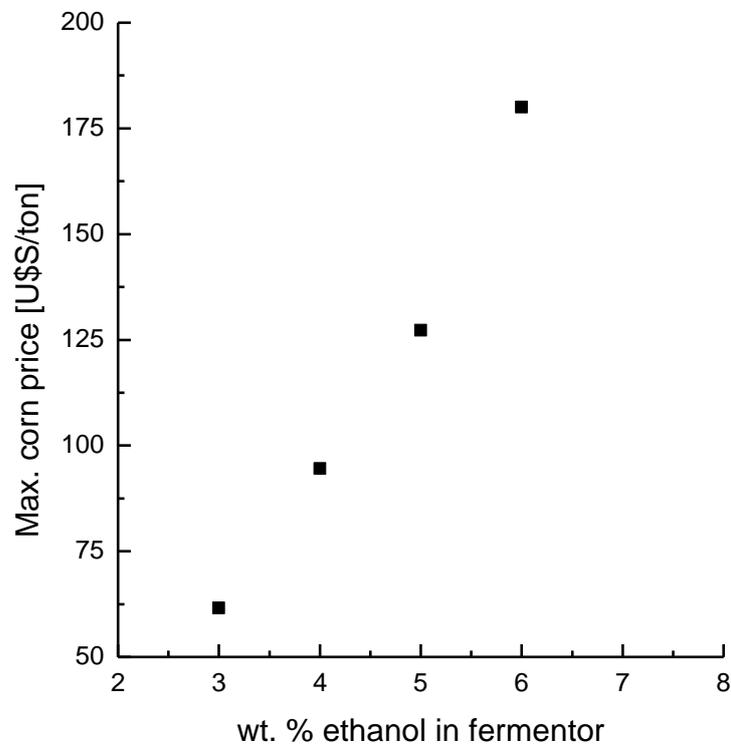


Figura 4.10. Precio máximo admisible por tonelada de maíz vs. concentración final de etanol en el fermentador, para una producción anual de 24 millones de litros de bioetanol.

Resumiendo, el precio máximo para el maíz fuertemente contaminado (1400 ppm) es de aproximadamente el 33% del precio correspondiente al maíz no contaminado. Una concentración de alrededor de 140 ppm, por otro lado, permite un precio máximo de aproximadamente 67% de la del caso base.

4.4. Caso B: Alternativa híbrida Fermentación-Pervaporación hidrofóbica

A fin de permitir el cálculo del volumen del sector de la fermentación en este caso se realizó una búsqueda bibliográfica para estimar un valor para la productividad volumétrica del fermentador. Se adoptó el valor reportado por O'Brien y Craig [19] (7,8 kg/(m³h)) que es válido para un valor de concentración final de alcohol de alrededor del 6% peso. Se debe tener en cuenta que en el análisis de la alternativa continua sólo se considera el caso base de la producción de bioetanol a partir de maíz no contaminado.

Para evaluar la performance de la membrana de pervaporación hidrofóbica acoplada al fermentador, se realizaron experimentos de pervaporación a 30°C y un nivel de vacío menor a 3 mbar con la membrana comercial Pervatech PDMS (Pervatech BV, Holanda). A continuación se presenta el procedimiento experimental utilizado y los resultados obtenidos.

4.4.1. Experimentos de pervaporación

Los experimentos de pervaporación se llevaron a cabo en las instalaciones de la KU Leuven utilizando un equipamiento a escala laboratorio (Lab Test Cell Unit, Sulzer Chemtech) como el descrito por Dotremont et al. [20], el cual está representado esquemáticamente en la Figura 4.11.

La alimentación se calentó en un tanque de acero inoxidable de 3 litros y se mantuvo a temperatura constante de 30°C. La alimentación se hizo circular sobre la membrana utilizando una bomba centrífuga con un caudal 250 l/h, el cual asegura un flujo turbulento [21]. El permeado se recogió en una trampa de vidrio enfriada con nitrógeno líquido contenido en un vaso Dewar. El nivel de vacío en la trampa de vidrio se mantuvo debajo de los 3 mbar mediante una bomba de vacío de dos etapas. El área total de membrana en contacto con la alimentación fue de 19,64 cm².

La cantidad total de permeado, m_{tot} , se determinó gravimétricamente usando una balanza con una precisión de 10⁻⁴ g y el flujo total J_{tot} se calculó sobre la base de la ecuación (4.9):

$$J_{tot} = \frac{m_{tot}}{A_m \cdot t} \quad (4.9)$$

donde A_m expresa el área activa de la membrana (m²) y t representa el tiempo de muestreo (h).

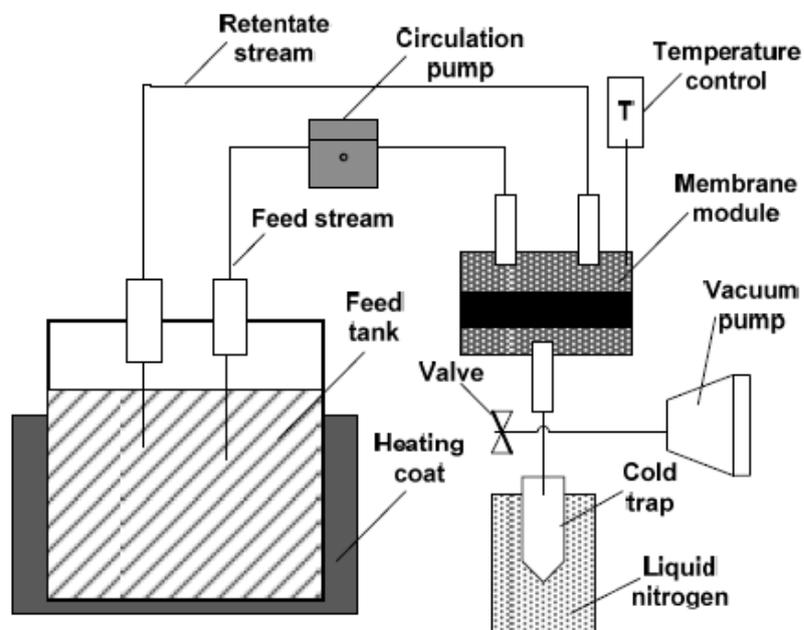


Figura 4.11. Representación esquemática del equipamiento de pervaporación utilizado [22].

Capítulo 4

La cuantificación de etanol en las muestras de permeado se realizó por HPLC con una columna HPX-87H Aminex de BioRad. La temperatura de la columna se fijó en 60°C y se utilizó como fase móvil una solución 0,005 M de ácido sulfúrico (caudal 0,6 ml/min). Se utilizaron detectores DAD y RID.

Las figuras 4.12 y 4.13 muestran el flujo de etanol y el flujo global permeado frente a la concentración de etanol en el retenido. Para un nivel de alcohol de 6% peso en la alimentación, el flujo total fue de 0,9 kg/(m²h) y el valor de selectividad (α) de 5. Estos son los valores que utilizan para seleccionar el tamaño de la unidad de membrana mediante el cociente entre el caudal de etanol que alimenta al sector de purificación (i.e., 24 millones de litros o 2368.65 kg/h) y el flujo de alcohol [kg/(m² h)].

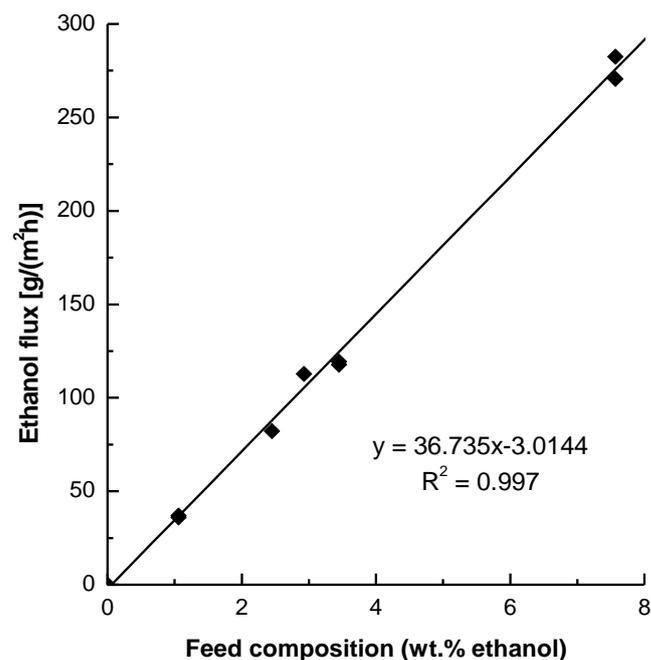


Figura 4.12. Flujo de etanol en el permeado en función de la composición de la alimentación para la membrana Pervatech PDMS.

Note que para el caso de la membrana hidrofóbica el permeado se enriquece en etanol con respecto a la alimentación que proviene del fermentador. Mientras que el permeado es primero condensado y calentado luego hasta su punto de burbuja para ser

alimentado al sector de purificación, el retenido se recircula al fermentador. Dado que el producto deseado es un permeado rico en alcohol, la condición límite de mínima área de membrana se establece imaginando un proceso en el cual la corriente de reciclo entre el fermentador y la unidad de membrana es infinita; en este caso tanto la concentración como la temperatura reinante en el fermentador coincidirá con la del retenido a lo largo de toda la membrana. En otras palabras, el flujo y la selectividad correspondientes a la concentración y temperatura del fermentador (6 % de alcohol, 30 °C, 3 mbar) servirán para establecer el área mínima de membrana, como se expresó arriba.

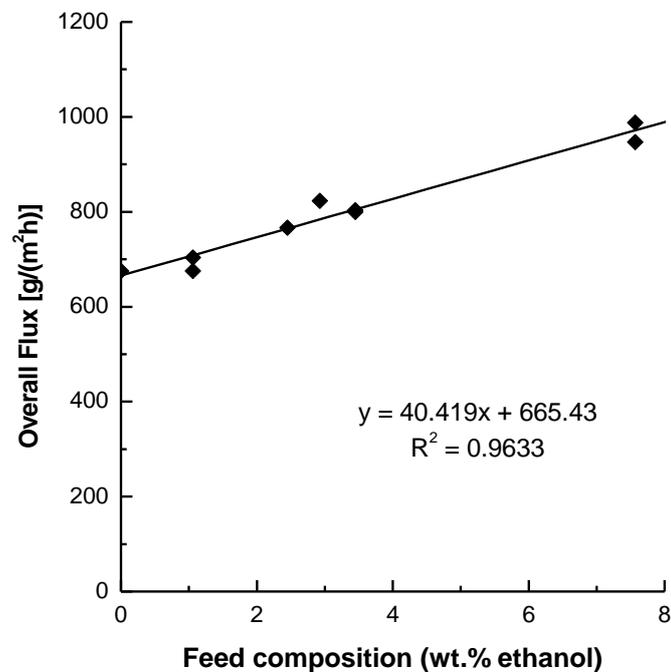


Figura 4.13. Flujo total permeado en función de la composición de la alimentación para la membrana Pervatech PDMS.

4.4.2. Diseño de la planta

La planta (24 millones de litros de etanol al año) se diseña para un valor de productividad volumétrica del fermentador de 7,8 kg/(m³h) y una concentración de

Capítulo 4

etanol a la salida del mismo del 6% en peso. A partir de los datos obtenidos en la sección 4.4.1. se calculó que el área de membrana hidrofóbica necesaria fue de aproximadamente 11.000 m². La composición del permeado, que constituye la alimentación a la etapa híbrida de purificación (columna principal + pervaporación hidrofílica), presenta un 24% en peso de etanol. La Tabla 4.8 muestra tanto el área mínima necesaria para la separación como el punto de burbuja y la entalpía de condensación del permeado. A partir de estos datos es posible estimar tanto los costos de operación como los de inversión del sector de membrana. El elevado valor de la potencia de condensación se explica al considerar el elevado caudal (9760 kg/h) que ingresa al sector de purificación.

Flujo [g/(m ² h)]	926,088
Etanol en permeado [wt. %]	24,27
Caudal de etanol [kg/h] (balance de masa global)	2368,65
Caudal de agua [kg/h]	7390,3
Caudal total [kg/h]	9759,58
Área mínima de membrana [m ²]	10.539
Punto de burbuja [°C]	-19,02
Entalpía de condensación [kJ/kmol]	47.410
Potencia de Condensación [kW]	6.080

Tabla 4.8. Variables de operación y diseño de la etapa de pervaporación hidrofóbica (Membrana Pervatech PDMS).

Para evaluar la etapa de purificación y deshidratación final se realizaron los pasos ii), iii) y iv) de la sección 4.3.3. hasta que se encontró el valor del óptimo global y, para este caso, se realizó la simulación de todo el diagrama de flujo para refinar los resultados. La Tabla 4.9 presenta las principales variables de operación y diseño del proceso óptimo.

Destilación				
Altura [m]	Diámetro [m]	N° de etapas	Q_{reb} [kW]	Q_{cool} [kW]
16,46	0,9144	27	1623	1526
Pervaporación hidrofílica				
P [kmol/h]	xP	D [kmol/h]	xD	Area [m ²]
12,9546	0,05769	64,6596	0,8	813

Tabla 4.9. Variables de operación y diseño de la etapa de purificación y deshidratación (destilación + pervaporación hidrofílica).

4.4.3. Análisis de costos

El modelo de costos utilizado es el mismo que se explica en la sección 4.3.4. y el Apéndice B. Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que ahora no existe la columna beer.

Los costos del sector de pervaporación hidrofóbica se calcularon tomando como base que:

- vii. El costo de inversión para la unidad de membrana se calcula con un valor de 800 U\$/m² [23] (CEPCI ratio: 1,633).
- viii. Los costos de operación de la unidad de pervaporación incluyen la refrigeración necesaria para condensar el permeado y mantener vacío, el recalentamiento entre etapas para mantener la temperatura [24] y el costo de reemplazo de las membranas (200 U\$/m², vida útil de operación de 3 años [6]).

4.4.4. Resultados

La Figura 4.14 compara los componentes de los costos de producción de la alternativa continua con los obtenidos en la sección 4.3 para la alternativa convencional. Debido al gran área de membrana requerido (aprox. 11.000 m²) conjuntamente con el elevado costo del sistema de refrigeración, los costos de la alternativa híbrida son aproximadamente un 14% mayores que los de la alternativa convencional. El flujo de 0,9

Capítulo 4

kg/(m²h) y la selectividad $\alpha = 5$ de la membrana Pervatech PDMS no son suficientes para generar una alternativa viable. Para hacer atractiva la alternativa continua, se debería producir un aumento del 100% en el flujo de la membrana con un valor constante para la selectividad.

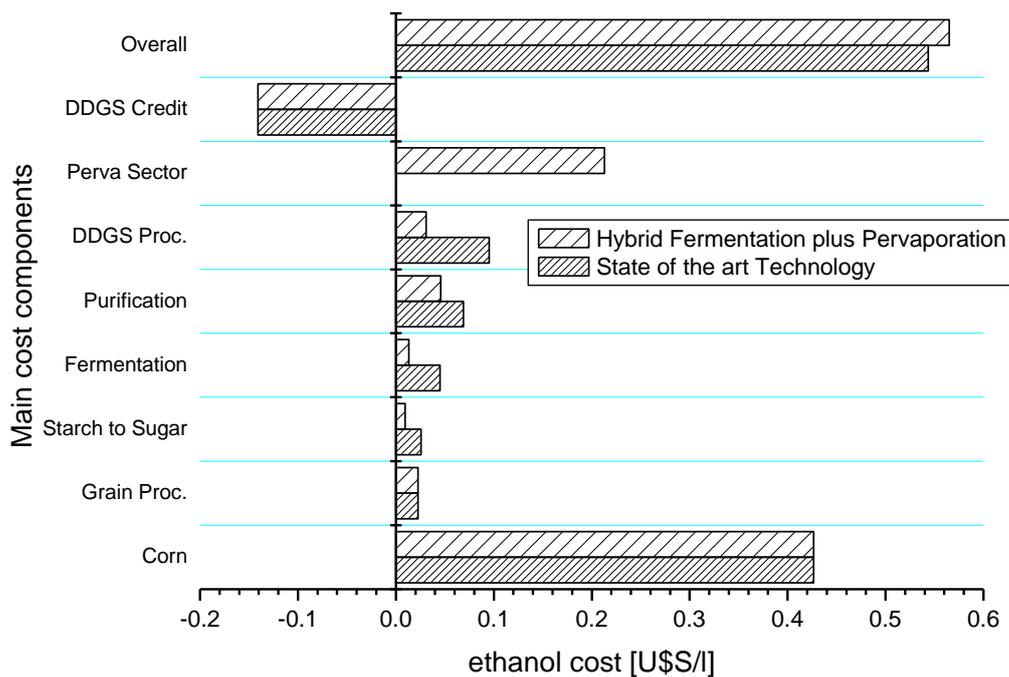


Figura 4.14. Desglose de los costos de producción de bioetanol para el proceso convencional y el proceso continuo utilizando la membrana Pervatech PDMS.

4.5. Conclusiones

En este Capítulo, se propone una metodología basada en el diseño para estimar los costos totales de inversión y operación de las instalaciones de producción de bioetanol a partir de maíz. La metodología propuesta recurre a datos de costos de plantas de etanol, a un conjunto mínimo de experimentos y al modelado conceptual de algunas de las operaciones unitarias involucradas en la etapa de purificación. El método propuesto en

esta tesis es fácilmente aplicable por los profesionales de la industria dado que recurre al modelado conceptual de procesos, el cual requiere de una carga computacional pequeña en comparación con la correspondiente a la programación MINLP.

Debe resaltarse que el enfoque propuesto enfatiza que el precio de la materia prima contaminada debiera considerar tanto las ineficiencias en los costos operativos como en los de inversión.

Además de los aportes metodológicos mencionados, se obtuvieron estimaciones de los precios máximos factibles para granos con diferente nivel de fumonisinas. Los precios máximos por tonelada de materia prima fuertemente contaminados pueden alcanzar valores tan bajos como 30% de la del maíz no contaminado.

Se evaluó también la viabilidad de una alternativa híbrida fermentación-pervaporación hidrofóbica. Teniendo en cuenta el flujo y la selectividad de la membrana de PDMS comercial testada, se debe esperar un aumento de 100% en el flujo de la membrana con un valor constante para la selectividad para hacer atractiva esta alternativa para el proceso continuo.

APENDICE B. Evaluación de costos

Los costos presentados en este apéndice fueron tomados del trabajo publicado por Hoch y Espinosa [9].

Los costos de inversión se anualizaron utilizando la expresión:

$$an = \frac{i(i+1)^Y}{(i+1)^Y - 1} \quad (\text{B.1})$$

Donde an es la anualidad, i la tasa de interés e Y el tiempo de vida en años ($Y = 10$). La planta opera 8.000 h/año.

I. Sector de pervaporación hidrofílica

Costos de inversión. El costo de adquisición de los equipos de membrana se expresa como una función lineal del área requerida.

$$C_{PV}^{inv} = 7,63 \cdot C_{memb} \quad (\text{B.2})$$

donde

$$C_{memb} = \delta_{memb} \cdot A \quad (\text{B.3})$$

con $\delta_{memb} = 400 \text{ \$/m}^2$

Así:

$$C_{PV}^{inv} = 3052 \cdot A \quad (\text{B.4})$$

Costos de operación. El costo de operación del sector pervaporación (C_{PV}^{op}) incluye la refrigeración para condensar el permeado y mantener vacío (C_{cool}), el recalentamiento de la corriente de retenido entre las etapas para mantener el nivel de temperatura (C_{cal}), y el costo de reposición de membranas (C_{repl}).

$$C_{PV}^{op} = C_{cool} + C_{cal} + C_{repl} \quad (B.5)$$

donde

$$C_{cool} = \delta_{cool} \cdot Q_{cool} \quad (B.6)$$

$$C_{cal} = \delta_{steam} \cdot \sum_{i=1}^m Q_{stages} \quad (B.7)$$

$$C_{repl} = \frac{an \cdot \delta_{memb} \cdot A}{8000} \quad (B.8)$$

Donde δ_{cool} y δ_{steam} son los costos de refrigerante y vapor en U\$/kWh, y δ_{memb} es el costo de la membrana en U\$/m². Q_{cool} y Q_{stages} son los requisitos de calor en kW en el condensador de la corriente de permeado, y entre los módulos, respectivamente.

II. Sector de destilación

Las expresiones de costos se obtienen a partir de los datos de Ulrich y Vasudevan [25] a menos que se indique lo contrario.

Costos de Inversión.

a) Carcasa

$$C_{shell} = C_{shell}^{adq} \cdot F_{BM} \cdot f_q \quad (B.9)$$

Donde C_{shell}^{adq} se refiere al precio de compra de la carcasa en U\$, F_{BM} es el denominado factor de módulo básico ("bare module factor") y f_q es un factor de contingencia y aranceles el cual tiene un valor de 1,534. C_{shell}^{adq} y F_{BM} se calculan por medio de las ecuaciones (B.10) y (B.11).

$$C_{shell}^{adq} = 1.780 \cdot L^{0,87} \cdot D^{1,23} \quad (B.10)$$

$$F_{BM} = 1,7133 F_P F_M + 2,5867 \quad (B.11)$$

Aquí, L y D son la altura y diámetro de la columna en metros y F_P y F_M son factores de presión y material, con valores de 1 (para presiones menores a 5 barg) y 2,4 (para acero inoxidable 304), respectivamente.

b) Etapas

$$C_{stages} = C_{stages}^{adq} F_{BM,etapa} N_{stages} f_q f_{NST} \quad (B.12)$$

donde $C_{C,etapa}$ se refiere al precio de compra de una etapa en U\$, $F_{BM,etapa}$ es el factor de módulo básico con un valor de 2,2, N_{stages} es el número de etapas de destilación, f_q es un factor de contingencia y aranceles el cual tiene un valor de 1,534 y f_{NST} es un factor de corrección por número insuficiente de etapas, que es igual a 1 cuando el número de etapas es menor a 20. $C_{C,etapa}$ se calcula por medio de la ecuación (B.13).

$$C_{stages}^{adq} = 464,16 D^{2,2146} \quad (B.13)$$

donde D es el diámetro de la columna.

c) Intercambiadores de calor

$$C_{HE} = f_q C_{HE}^{adq} (1,3077 F_P F_M + 1,6923) \quad (\text{B.14})$$

donde C_{HE}^{adq} es el precio de adquisición en U\$\$, con valores diferentes para el condensador y el reboiler, f_q es el factor de contingencia y aranceles el cual tiene un valor de 1,534, F_P y F_M son factores de presión y material, con valores de 1 (para presiones menores a 5 barg) y 2,4 (para acero inoxidable 304), respectivamente. C_{HE}^{adq} se calcula por medio de la ecuación (B.15), para intercambiadores de calor de cabezal flotante (condensadores) con áreas de intercambio de calor entre 10 y 1.000 m². Note que no se agrega la correlación para el hervidor dado que las columnas utilizan vapor vivo.

$$C_{HE}^{adq} = 450 A_{HE}^{0,7} \quad (\text{B.15})$$

Costos de operación.

$$C_{op} = C_{cond} + C_{reb} \quad (\text{B.16})$$

$$C_{cond} = \delta_{CW} \frac{Q_{cond}}{\Delta T_{CW}} \quad (\text{B.17})$$

$$C_{reb} = \delta_{steam} Q_{reb} \quad (\text{B.18})$$

donde $\delta_{CW}/\Delta T_{CW}$ es 0.00573 U\$\$/kWh, δ_{steam} es el costo del vapor en U\$\$/kWh (0,02396) y Q_{cond} y Q_{reb} son las potencias del condensador y "reboiler" en kW, respectivamente. Para relacionar la potencia de calefacción necesaria en el fondo de la

columna (por simplicidad se emplea el subíndice “reb”) con el caudal del vapor vivo se utiliza una entalpía de vaporización ΔH_{vap} de 39.560 kJ/kmol.

Costos totales anualizados.

$$C_{TOT} = an \cdot C^{inv} + 8000 \cdot C^{op} \quad (B.19)$$

Referencias

- [1] Sosa M.A., Chovau S., Van der Bruggen B., Espinosa J., 2013. Ethanol production from corn contaminated with fumonisins: A preliminary economic analysis including novel processing alternatives. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52: 7504 – 7513.
- [2] Kwiatkowski J.R., McAloon A.J., Taylor F., Johnston D.B., 2006. Modeling the process and costs of fuel ethanol production by the corn dry-grind process. *Industrial Crops and Products*; 23(3): 288-296.
- [3] Wu F., Munkvold G.P., 2008. Review: Mycotoxins in Ethanol Co-products: Modeling Economic Impacts on the Livestock Industry and Management Strategies. *J Agric Food Chem.*, 56(11): 3900-3911.
- [4] Nomura M., Bin T., Nakao S.I., 2002. Selective extraction from fermentation broth using a silicate membrane. *Sep Purif Technol.*, 27: 59-66.
- [5] Vane L., 2005. A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes. *J Chem Technol Biot.*, 80: 603-629.
- [6] O'Brien D.J., Roth L.H., McAloon A.J., 2000. Ethanol production by continuous fermentation–pervaporation: a preliminary economic analysis. *J. Membr. Sci.*; 166: 105-111.
- [7] Chovau S., Gaykawad S., Straathof A.J.J., Van der Bruggen B., 2011. Influence of fermentation by-products on the purification of ethanol from water using pervaporation. *Bioresource Technol.*, 102: 1669–1674.
- [8] Marquardt W., Kossack S., Krämer K. A, 2008. Framework for the systematic design of hybrid separation processes. *Chinese Journal of Chemical Engineering*; 16(3): 333-342.

- [9] Hoch P.M., Espinosa, J., 2008. Conceptual Design and Simulation Tools Applied to the Evolutionary Optimization of a Bioethanol Purification Plant. *Ind Eng Chem Res.*, 47(19): 7381-7389.
- [10] Aspen Plus V7.3 User Manuals, 2011.
- [11] Bausa J., Marquardt W., 2000. Shortcut Design for Hybrid Membrane/Distillation Processes for the Separation of Nonideal Multicomponent Mixtures. *Ind Eng Chem Res.*, 39: 1658-1672.
- [12] Sosa M.A., Espinosa J., 2011. Feasibility Analysis of Isopropanol Recovery by Hybrid Distillation/Pervaporation Process with the Aid of Conceptual Models. *Separation and Purification Technology*; 78: 237-244.
- [13] Doherty M.F., Malone M.F., 2001 *Conceptual Design of Distillation Systems*, 1st ed., McGraw-Hill Chemical Engineering Series, New York.
- [14] Vier J., 1995. Tesis Doctoral: Pervaporation azeotroper wässriger und rein organischer Stoffgemische-Verfahrensentwicklung und -integration. RWTH Aachen, Shaker Verlag, Aachen (Alemania).
- [15] Hysys & Distil User Manuals, 1999. Hyprotech Ltd. Calgary, Canada.
- [16] Delphi Pascal Manuals, 1997. Borland.
- [17] Departamento de Agricultura y Economía del consumidor. Universidad de Illinois (EEUU), 2012. Do Recent Prices Understate Downside Price Risk in Corn?. Disponible en: <http://farmdocdaily.illinois.edu/2012/06/do-recent-prices-understate-do.html>
- [18] U.S. Grain Council, 2013. A guide to Distiller's Dried Grains with Solubles (DDGS). Disponible en: http://www.ddgs.umn.edu/prod/groups/cfans/@pub/@cfans/@ansci/documents/asset/cfans_asset_417244.pdf

- [19] O'Brien D.J., Craig J.C. Jr., 1996. Ethanol production in a continuous fermentation-membrane pervaporation system. *Appl Microbiol Biot.*, 44: 699-704.
- [20] Dotremont, C., Van den Ende, S., Vandommele, H., Vandecasteele, C., 1994. Concentration polarization and other boundary layer effects in the pervaporation of chlorinated hydrocarbons. *Desalination* 95, 91–113.
- [21] Bettens, B., Degève, J., Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C., 2007. Transport of binary mixtures in pervaporation through a microporous silica membrane: shortcomings of Fickian models. *Sep. Sci. Technol.* 42(1), 1–23.
- [22] Dobrak A., Figoli A., Chovau S., Galiano F., Simone S., Vankelecom I., Drioli E., Van der Bruggen B., 2010. Performance of PDMS membranes in pervaporation: Effect of silicalite fillers and comparison with SBS membranes. *J Colloid Interf Sci.*, 346(1): 254-264.
- [23] Groot W.J, Kraayenbrink M.R., van der Lans R.G.J.M., Luyben K.Ch.A.M., 1993. Ethanol production in an integrated fermentation/membrane system. *Process simulations and economics. Bioprocess Engineering*, 8: 189-201.
- [24] Melin T., Rautenbach R., 2007. *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [25] Ulrich G.D., Vasudevan P.T., 2004, *Chemical Engineering Process Design and Economics, A practical guide.* 2nd ed., Process Publishing, Durham, New Hampshire.

Capítulo 5

Bioetanol de maíz contaminado.

Parte II

5.1. Introducción

Presello et al. [1] reportaron valores dentro del rango de 5,2 a 154,4 ppm de fumonisinas para la contaminación natural de maíz en Argentina. De acuerdo a los resultados obtenidos en los Capítulos 3 y 4, para una concentración inicial de fumonisinas de 140 ppm, los indicadores de fermentación no son afectados en más del 15% y los precios del maíz son ligeramente inferiores (un 30% aproximadamente) a los del maíz sano. Sin embargo, los costos de inversión y de operación aumentarán debido a la disminución de la concentración final de etanol en el fermentador. A pesar de lo expuesto hasta aquí, es necesario que se mencione que las fumonisinas pueden inhibir el crecimiento de las levaduras estando presentes en el medio de cultivo en valores tan bajos como 10 ppm [2].

Capítulo 5

En este Capítulo, se profundiza el estudio de las fermentaciones obtenidas utilizando maíz cuya concentración de fumonisinas se encuentra en el rango de 0 a 152 ppm.

Como se ha mencionado anteriormente, por cada 100 kg de maíz se obtienen aproximadamente 30 kg de DDGS, en los cuales se concentra un ~85% del contenido inicial de fumonisinas [3]. De acuerdo a estos datos, en la figura 5.1 se muestran los valores esperados de fumonisinas en el DDGS obtenido de un proceso que utiliza maíz contaminado en el rango de 0 a 152 ppm como materia prima.

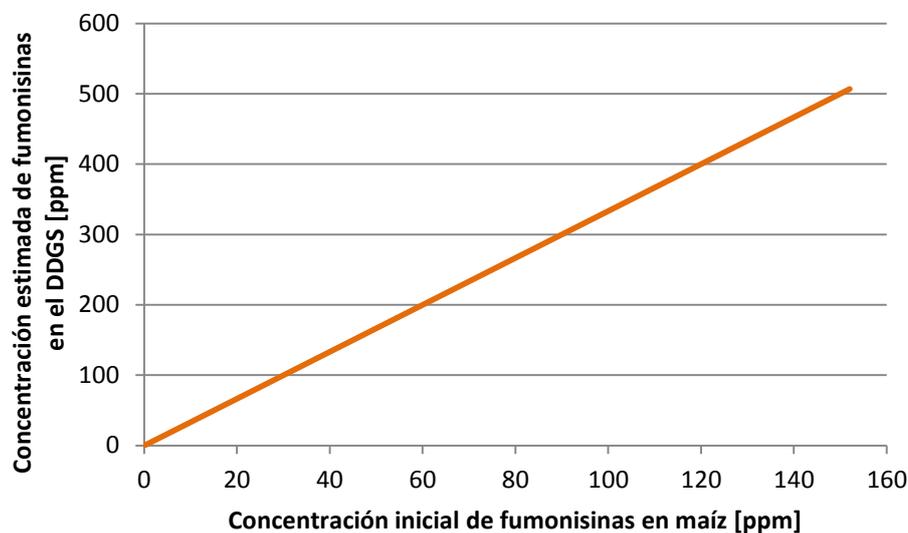


Figura 5.1. Concentración de fumonisinas esperada en el DDGS vs. concentración inicial en la materia prima.

Como se puede apreciar en la figura, cuando la materia prima contiene ~35 ppm de la micotoxina, el DDGS obtenido tendrá ~100 ppm, superando los valores recomendados (Tabla 3.2). Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el DDGS nunca es suministrado puro como pienso sino fraccionado con otros materiales que complementan la calidad nutricional del alimento para ganado. De esta manera, existe un margen para el nivel de contaminación que dependerá del nivel de mezcla utilizado.

Teniendo en cuenta estos factores, el DDGS obtenido utilizando materia prima con niveles de fumonisinas dentro del rango 0-152ppm sí tendrá un valor potencial de mercado y, a pesar de que los costos de inversión y operación serán ligeramente mayores al incluir en el proceso a la planta de DDGS, el crédito obtenido de la venta de este coproducto puede mejorar la economicidad global del proceso.

Por otra parte, en el Capítulo 4 se realizó la simplificación de que la salida del fermentador era una solución etanol-agua. Si bien esta simplificación es adecuada para el análisis preliminar realizado, en el proceso real la presencia de sólidos, células de levadura y coproductos de fermentación, modificarán las variables tanto técnicas como económicas del proceso de separación y purificación. Por lo tanto, además de los indicadores de fermentación dentro del rango acotado de contaminación de la materia prima, se investigan en este Capítulo los coproductos de fermentación que se forman durante la fermentación y su correspondiente concentración final en el caldo fermentado. Este es un aspecto que merece evaluación, ya que la presencia de estos compuestos puede influir en la performance del proceso de pervaporación hidrofóbica. La interacción entre los coproductos y la membrana puede mejorar o empeorar el flujo y la composición del permeado, o incluso deteriorar la membrana irreversiblemente, aspectos éstos que serán tratados en el Capítulo 6.

Debe considerarse además, que sería imposible operar la etapa de fermentación de modo continuo, con extracción del producto por pervaporación, si se utiliza el medio de cultivo heterogéneo que se obtiene al aplicar el proceso de molienda en seco para la producción de bioetanol de maíz. Esto se debe a que en las fermentaciones continuas, una fracción de las células de levadura y del agua del proceso son reutilizadas, siendo éste uno de los aspectos que ayudan a que se la considere más conveniente. La presencia de sólidos con los cuales se mezclan las células, hace imposible operar en continuo sin un aumento paulatino de sólidos en el fermentador (sólidos mas células recirculadas + sólidos del medio de cultivo fresco). De esta manera, se propone una nueva configuración para el proceso de molienda en seco, en donde los sólidos se eliminan de la mezcla hidrolizada de maíz y agua, luego de terminada la última etapa del tratamiento de hidrólisis enzimática y previo a la esterilización del medio de cultivo. Los

sólidos se envían a la planta de DDGS, donde se mezcla con la fracción de células de levadura no recirculadas (“cell bleeding”) proveniente del fermentador operado en modo continuo. Para evaluar la influencia de la presencia de sólidos en el medio de fermentación, se comparan resultados de experimentos de fermentación con y sin sólidos en el medio de cultivo.

Finalmente, para la operación en continuo del proceso híbrido fermentación-pervaporación hidrofóbica es indispensable conocer la concentración de etanol a la cual la levadura *S. cerevisiae* comienza a experimentar la inhibición por producto. Por lo que se presentan resultados obtenidos de experiencias de inhibición por etanol realizadas a partir de maíz sin contaminar.

A continuación, y a modo de introducción, se presentan algunos aspectos importantes inherentes al proceso fermentativo continuo.

5.1.1. Curva de crecimiento y producción de etanol

Para comprender cómo el nivel de alcohol en el fermentador inhibe la producción de etanol de las levaduras, se requiere hacer un análisis del metabolismo y del crecimiento de la levadura. A continuación se resumen las características más relevantes de los patrones de crecimiento de las levaduras típicas en plantas productoras de bioetanol [2].

La Figura 5.2. ilustra las fases de crecimiento de las levaduras típicas durante la fermentación. La primera fase es la denominada fase de latencia o fase lag; en esta fase la levadura se adapta al medio y, por lo tanto, hay poco o ningún crecimiento del microorganismo. Generalmente, este período suele durar de 4 a 12 horas y la producción de etanol es nula o mínima.

La segunda fase es la más importante en las fermentaciones alcohólicas ya que casi todo el etanol se produce en la misma, y es la denominada fase de crecimiento exponencial. Cuando las levaduras se encuentran en la fase reproductiva, producen alcohol 30 veces más rápido que cuando no se están reproduciendo. El tiempo en el que la levadura

permanece en esta fase está acotado por los factores de nutrición presentes en el fermentador y es la causa por la cual la cantidad de alcohol producida durante la fermentación es limitada.

Una vez alcanzada la fase estacionaria (tercera fase), la tasa de crecimiento disminuye debido al agotamiento de los nutrientes y/o a la acumulación de etanol en el medio. La biomasa aumenta sólo gradualmente o permanece constante, aunque la concentración de las células puede cambiar ya que debido a la lisis celular se liberan nuevos sustratos que pueden servir como fuente de energía para el crecimiento lento de las células supervivientes.

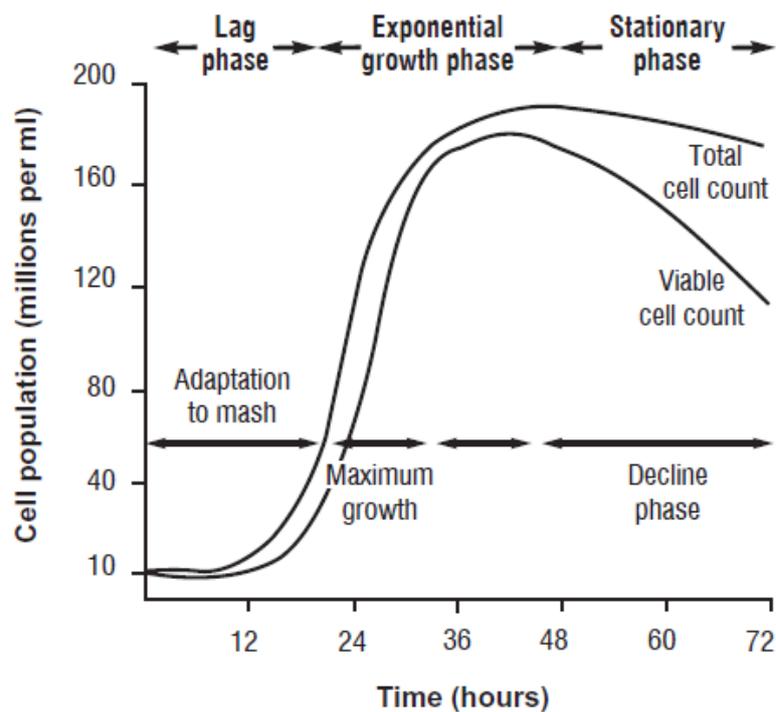


Figura 5.2. Curva de crecimiento típica de las levaduras en plantas productoras de bioetanol [2].

Finalmente, en la cuarta fase, de muerte celular, la levadura se queda sin fuentes de carbono y nutrientes y muere.

5.1.2. Fermentación continua

La ventaja intrínseca de la fermentación continua, es que mantiene a la levadura en la fase de crecimiento exponencial, donde existen las condiciones óptimas para [4, 5, 6, 7, 8]:

- la producción máxima de etanol,
- la productividad continua a largo plazo,
- una mayor productividad volumétrica,
- la reducción de los costos de mano de obra,
- la reducción del tiempo de inactividad del fermentador por limpieza, llenado y esterilización,
- un control del proceso más simple, y
- unos costos de inversión menores, ya que se requieren fermentadores más pequeños para una misma producción.

En cuanto a la operación, la característica más atractiva de la fermentación continua es que los fermentadores se pueden operar por períodos muy largos sin interrupción [9]. Comúnmente, estos sistemas se utilizan ininterrumpidamente durante doce meses y sólo se limpian durante la parada de la planta. Generalmente, el proceso continuo predomina en las plantas de procesamiento por molienda húmeda, mientras que las plantas que utilizan el proceso de molienda en seco utilizan la fermentación batch. Esto resulta lógico, si se tiene en cuenta que el proceso de molienda húmeda deja como sustrato para la fermentación un medio líquido sin sólidos.

Desde un punto de vista académico, se debe mencionar que han sido desarrollado otros sistemas para operar la fermentación de modo continuo, por ejemplo: recirculación interna (floculación de las células), fermentadores de torre, reactores de membrana, fermentación al vacío (con extracción de etanol y dióxido de carbono) y reactores con inmovilización de las células. Sin embargo, ninguno de ellos ha tenido demasiado éxito en la producción de etanol, salvo en la industria cervecera.

A continuación se resume la información presentada por Ingledew [9] en un extenso análisis sobre la fermentación continua en la producción de bioetanol, las configuraciones más destacadas y sus principales características.

5.1.2.1. Fermentación continua de una etapa

La fermentación continua de una etapa es la configuración más simple de este tipo de operación (Figura 5.3). En ella, existe un caudal continuo de medio de cultivo fresco y estéril al fermentador que proviene de un tanque de almacenamiento y un caudal continuo de producto desde el fermentador hacia un tanque de recuperación. El fermentador se diseña de tal manera que el volumen utilizado permanece constante y trabaja en un estado estacionario que está gobernado por el nivel del sustrato (o los sustratos) limitante en el medio de fermentación. El estado estacionario se alcanza normalmente luego de tres tiempos de residencia.

La productividad específica de etanol en un fermentador continuo de una etapa generalmente está limitada por la inhibición por etanol y por la baja concentración celular, necesitándose concentraciones de alimentación de sustrato de alrededor de 10%(p/v).

5.1.2.2. Fermentación continua de varias etapas

La fermentación continua de varias etapas utilizada en la industria del etanol para combustible utiliza generalmente cuatro o cinco fermentadores en serie. Normalmente, todos los fermentadores tienen el mismo volumen de trabajo y la alimentación a cada uno de ellos proviene del fermentador anterior.

Capítulo 5

La productividad de este proceso es 2,4 a 3,3 veces mayor que la de la fermentación batch, y esto significa que los fermentadores pueden tener un tamaño 3 veces menor y que los costos de operación e inversión se reducen en aproximadamente un 50%.

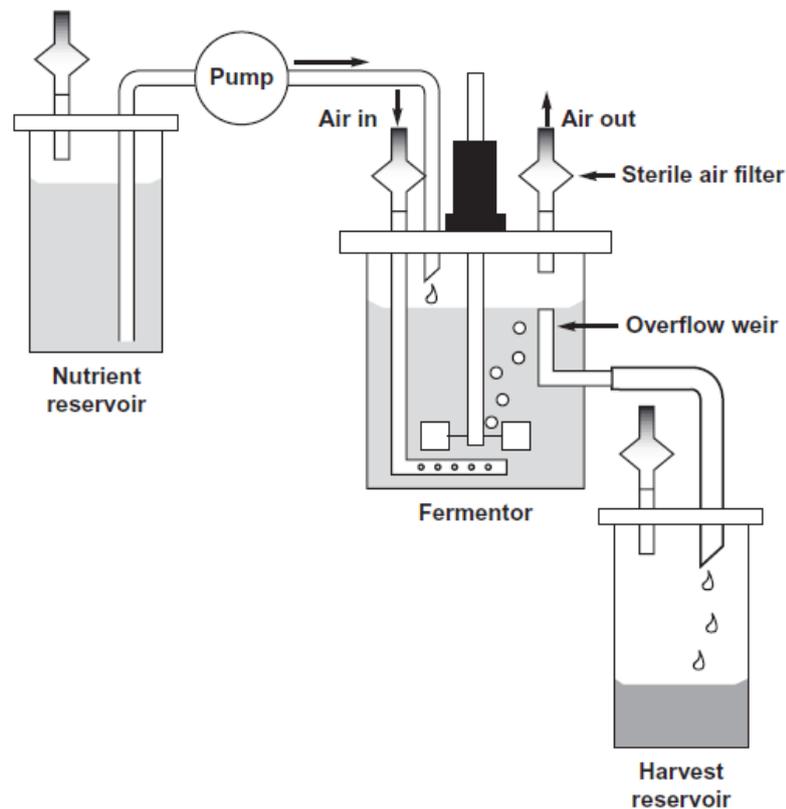


Figura 5.3. Diagrama esquemático de un fermentador continuo de una etapa [9].

Sin embargo, un problema inherente en este proceso es que pequeños cambios en la tasa de dilución, pueden conducir a una dilución en exceso de la levadura. En este último caso se produciría una disminución de la productividad ya que el microorganismo no contaría con tiempo suficiente para multiplicarse. Además, esta configuración tiene la desventaja de que, al utilizarse la alimentación lineal de los fermentadores, el riesgo de contaminación de uno a otro se incrementa en forma significativa.

5.1.2.3. Fermentación continua con recirculación de levaduras (Sistema Biostil)

La Figura 5.4 representa un proceso continuo que incluye un sistema para la recirculación de la levadura, este es el llamado fermentador “Biostil”. El efluente del fermentador se centrifuga, y las levaduras colectadas se recirculan para proporcionar mayor actividad catalítica al fermentador. Como resultado, se produce un incremento en la producción de etanol.

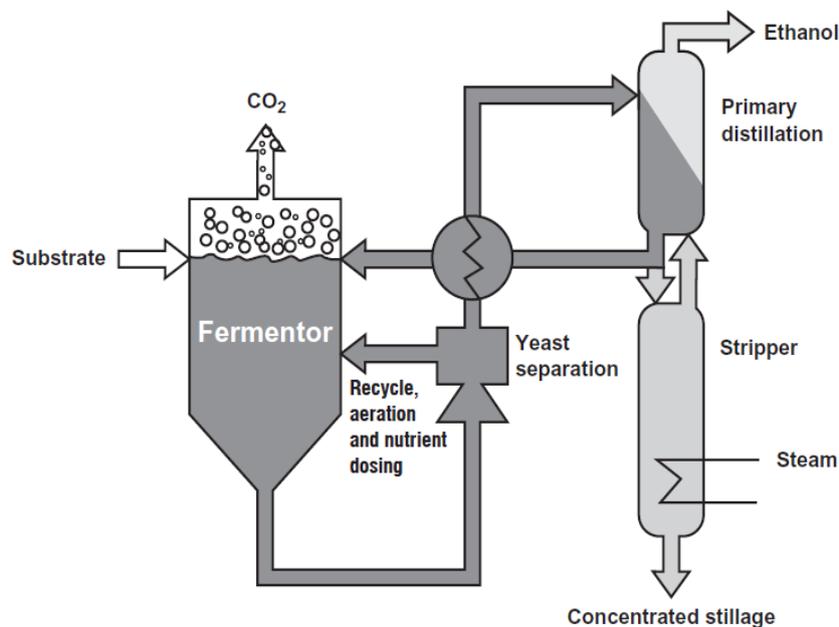


Figura 5.4. Sistema “Biostil” de fermentación continua [9].

Las ventajas de este diseño incluyen la eliminación continua de la levadura por centrifugación, un aumento en la densidad celular de la levadura en el fermentador de 6 a 10 veces, y una menor síntesis de nueva levadura. Sin embargo, la viabilidad de la levadura reciclada en este sistema no es buena y, además, los sólidos se acumulan con la levadura y aumentan su concentración en el fermentador debido a la recirculación; es

por este motivo que este sistema es más importante en la producción de etanol de caña de azúcar que de maíz.

Para estos sistemas de fermentación, la literatura informa productividades de etanol tan altas como $50 \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1}$, y estas productividades se deben exclusivamente al aumento de la biomasa de levadura. Para prevenir la contaminación con bacterias, existen algunas recomendaciones en cuanto a las condiciones de operación, las cuales incluyen:

- pH bajo,
- contenido bajo de azúcares fermentables,
- presión osmótica alta,
- concentración de células de hasta 10^9 cel/ml , y
- 6-9% en volumen de etanol.

5.2. Análisis de los diferentes factores inherentes a la fermentación de maíz contaminado

5.2.1. Materiales y métodos

Los materiales y métodos utilizados en este capítulo son básicamente los mismos que los presentados en la sección 3.2.1. Las principales modificaciones se detallan a continuación:

- La contaminación del maíz para asegurar el contenido de fumonisinas se realizó mediante un cultivo de 2 semanas de edad en placas de Petri con medio SNA (Spezieller Nährstoffarmer Agar) de *Fusarium verticillioides* M7075, el cual fue provisto por la Facultad de Ciencias Exactas Físico-Químicas y Naturales de la Universidad Nacional de Río Cuarto, Córdoba. Este microorganismo presenta las características descritas por Pitt y Hocking [10].
- El tiempo de incubación del hongo en el maíz fue de 28 días.

- La cuantificación de fumonisinas fue llevada a cabo por el Departamento de Microbiología e Inmunología de la Facultad de Ciencias Exactas Físico-Químicas y Naturales de la Universidad Nacional de Río Cuarto, utilizando columnas SAX (Strong Anion Exchange) para la extracción y siguiendo la metodología propuesta por Shephard et al. [11], modificada por Doko et al. [12], para la detección de las fumonisinas por HPLC.
- Las enzimas utilizadas fueron alfa-amilasa líquida de *Bacillus amyloliquefaciens* (≥ 250 u/g) y glucoamilasa liofilizada en polvo de *Aspergillus niger* (~ 70 us/mg), ambas provistas por SIGMA.
- En estas experiencias la fracción líquida de los caldos fermentados se separó de la sólida por filtración a vacío y no por destilación.
- La cuantificación de etanol, glucosa, glicerol y ácidos orgánicos se realizó por HPLC utilizando la columna Aminex HPX-87H de BioRad y detectores DAD y RID. Temperatura de la columna: 60°C, fase móvil: ácido sulfúrico 0,005M, flujo de la fase móvil: 0,6 ml/min.
- Los demás compuestos fueron analizados utilizando SPME (micro extracción de fase sólida) seguida de GC con detector FID. Estos análisis fueron realizados por la empresa CIATI AC (Río Negro, Argentina).

Sólo en el caso de los experimentos correspondientes a la comparación de las fermentaciones con y sin sólidos en el medio, se utilizaron materias primas diferentes y esto se debió a que se realizaron en el Departamento de Ingeniería Química de la KU Leuven (Bélgica):

- Como materia prima para la preparación de medios de cultivo se utilizó maíz amarillo molido, con un porcentaje de almidón del 77%, obtenido de un supermercado local. Las concentraciones de maíz en agua utilizadas para preparar los medios de cultivo fueron en este caso del 10% en peso.
- La levadura *Saccharomyces cerevisiae* utilizada fue provista por SIGMA (YSC2 – Type II). Esta levadura se presenta en estado de pellets, y para el inóculo se siguió el procedimiento detallado por Klosowski [13]: Los pellets se rehidrataron en agua destilada por 30 minutos a 30°C, y luego se desinfectaron bajando el

valor de pH a 2,5 con ácido clorhídrico 1M. La suspensión de células se agitó a temperatura ambiente con la ayuda de un agitador magnético por 5 minutos y se agregó a los medios de cultivo frescos y estériles en una concentración de 5 ml/l de medio.

- En el experimento sin sólidos (por duplicado), los sólidos fueron removidos por filtración utilizando varios tamices de malla metálica (de 1,6 a 0,4 mm de abertura) después de la etapa final del tratamiento de hidrólisis enzimática. Solamente la fracción líquida fue esterilizada en un autoclave a vapor.

La metodología detallada llevó a un MC con 152 ppm de fumonisinas totales (120 ppm B1 y 32 ppm de B2). Este maíz se diluyó en MNC para abarcar todo el rango propuesto de estudio. De esta manera, se realizaron experimentos de fermentación con 0, 38, 76, 114 y 152 ppm de fumonisinas en la materia prima.

5.2.2. Indicadores de fermentación alcohólica

Las concentraciones finales de etanol obtenidas en los experimentos de fermentación se comparan con los valores de obtenidos en el Capítulo 3 (para 0, 140 y 350 ppm de fumonisinas) en la Figura 5.5. Los indicadores de fermentación se obtienen a partir de las ecuaciones (3.2), (3.3) y (3.4) y se presentan en la Tabla 5.1.

Los valores de eficiencia en estos experimentos son mucho mejores y estables que los obtenidos en el Capítulo 3. Esto parece indicar que la presencia de fumonisinas no alteró el proceso fermentativo de manera significativa en el rango acotado de concentraciones.

Los valores de los rendimientos son alrededor de 52 g de etanol por 100 g de almidón, que también está de acuerdo con los resultados obtenidos por Klosowski et al. [14], quien no encontró efecto alguno sobre los indicadores de fermentación cuyos medios de cultivo fueron preparados a partir de maíz con 3,34 y 0,66 ppm de fumonisinas.

Al igual que en el Capítulo 3, las productividades descendieron al aumentar la cantidad de fumonisinas en el medio. Sin embargo, se puede considerar que estos resultados son

alentadores ya que corroboran que la producción de bioetanol no disminuye tan dramáticamente en este rango de concentraciones de fumonisinas en maíz estudiado.

Parámetros de la fermentación	Concentración de fumonisinas en el maíz (ppm)				
	0	38	76	114	152
Concentración de almidón en el medio (% peso)	12,00	11,28	10,56	9,84	9,12
Concentración final teórica de etanol (% peso)	6,80	6,39	5,98	5,58	5,17
Eficiencia (%)	88,97	94,05	92,14	89,96	96,13
Productividad ($g_{\text{etanol}} \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	0,63	0,63	0,57	0,58	0,52
Rendimiento ($g_{\text{etanol}}/100 g_{\text{almidón}}$)	50,42	53,28	52,18	51,02	54,50

Tabla 5.1. Indicadores de la fermentación para los niveles de fumonisinas en maíz utilizado como materia prima.

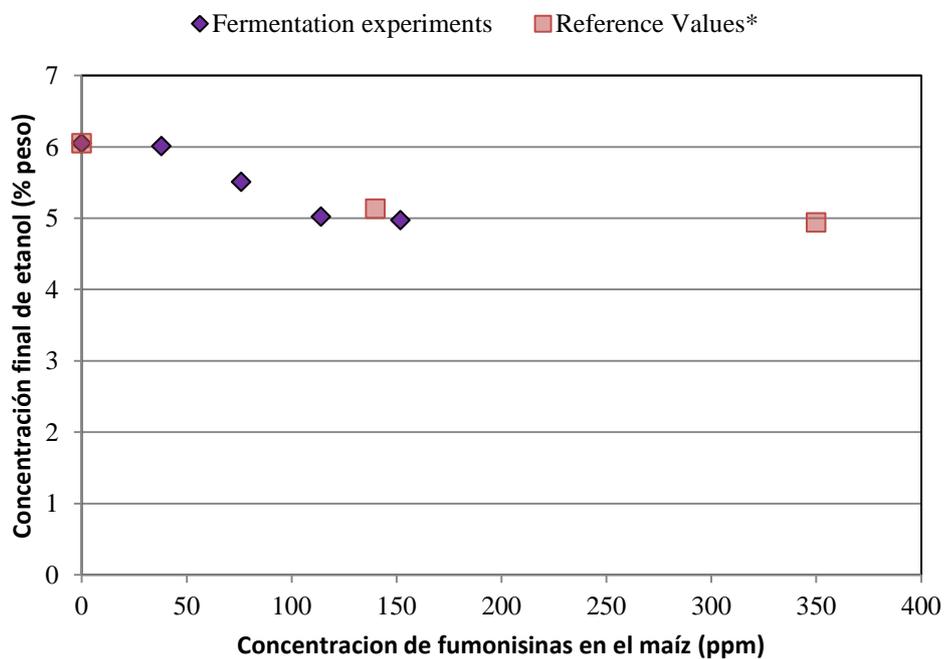


Figura 5.5. Concentraciones finales de etanol para niveles crecientes de fumonisinas en el maíz usado como materia prima. *Los valores de referencia son los presentados en el Capítulo 3 para 0, 140 y 350 ppm de fumonisinas.

Debe mencionarse, que aunque los valores de productividad calculados son bastante más bajos que los comúnmente encontrados en la literatura [14], sirven de guía cualitativa para los efectos que se intentan estudiar aquí. La razón de estos bajos valores, es que en el cálculo de la productividad se tiene en cuenta el tiempo que duró la fermentación y, en nuestro caso, las mismas no se consideraron finalizadas hasta que se observó un detenimiento completo en la producción de CO₂.

5.2.3. Coproductos de fermentación

Los principales coproductos de fermentación encontrados fueron (en orden de concentración decreciente) glicerol, 2-metil-1-butanol o alcohol amílico activo (AA), 3-metil-1-butanol o alcohol isoamílico (IA) y ácido succínico. La Figura 5.6 muestra la concentración final de estos subproductos en los medios fermentados obtenidos.

Como se puede observar, estos compuestos fueron producidos en cada una de las experiencias independientemente de la cantidad de fumonisinas contenida en la materia prima, y no se encontraron coproductos distintos cuando las fumonisinas estaban presentes. Por otro lado, cabe mencionar que estos compuestos son típicos productos secundarios de las fermentaciones alcohólicas [15], de manera que no se encontraron aquí compuestos que pudiesen haber sido producto del desarrollo inicial del hongo en el maíz, y que pudieran haber resistido los subsiguientes procesos de hidrólisis y fermentación del medio de cultivo.

Mientras que al igual que las concentraciones finales de etanol, las concentraciones finales de glicerol y alcohol amílico activo disminuyen cuando el nivel de fumonisinas aumenta, las concentraciones finales de ácido succínico y alcohol isoamílico no muestran ninguna tendencia con respecto al aumento de concentración de las toxinas y las concentraciones encontradas son de un orden bastante menor que los dos primeros.

Se ha establecido que la producción de los alcoholes isoamílico e isobutílico comienza después de que el nivel de azúcar se reduce sustancialmente y se prolonga durante

varias horas después de que la fermentación alcohólica termina. De acuerdo a Cedeño Cruz [16], la temperatura y la cepa específica utilizada son factores importantes que influyen en la cantidad producida de estos alcoholes.

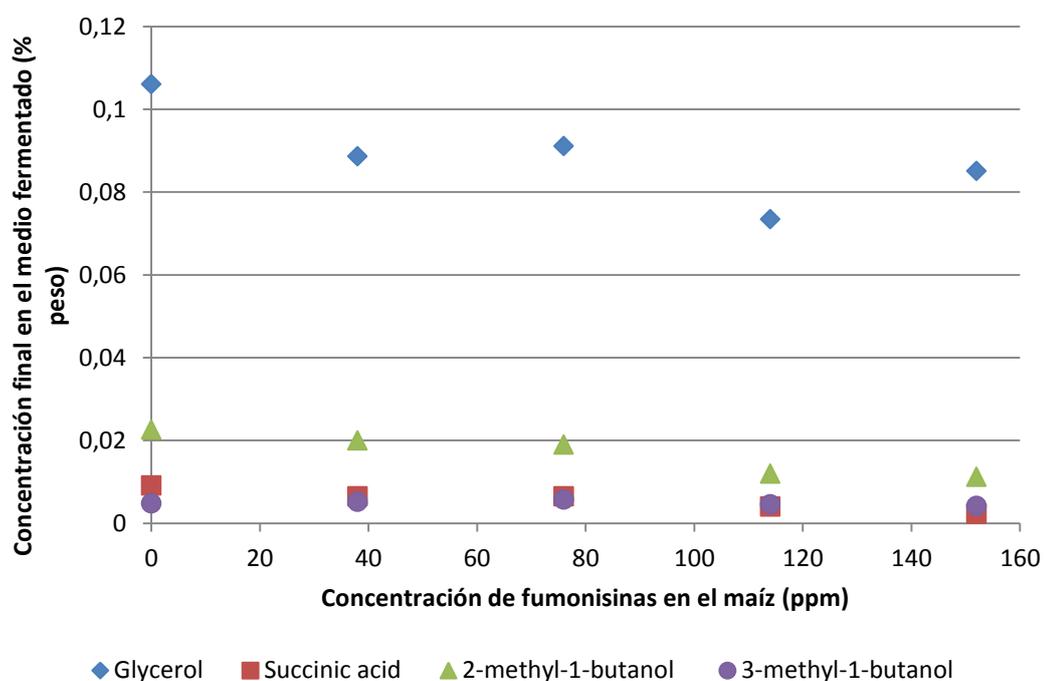


Figura 5.6. Concentración de los coproductos de fermentación hallados en los medios fermentados.

La identificación y cuantificación de los compuestos secundarios producidos durante el proceso de fermentación es uno de los principales aspectos a tener en cuenta en el proceso híbrido fermentación-pervaporación hidrofóbica. Además de que, como se mencionó anteriormente, estos subproductos pueden afectar la performance de la membrana, cuando el etanol se elimina selectivamente del medio de fermentación en un proceso continuo, los otros coproductos pueden no ser eliminados y, por lo tanto, acumularse en el medio de fermentación. Esto resulta en un build-up de los compuestos secundarios, la cual deberá tenerse en cuenta ya que podría derivar en una eventual inhibición de la levadura debida a uno o más de los coproductos.

5.2.4. Nivel de inhibición por etanol

El acoplamiento de una unidad de pervaporación hidrofóbica a la etapa de fermentación aumentará la productividad del fermentador, si todas las demás variables se mantienen constantes, ya que la inhibición de la levadura disminuirá en comparación con el proceso batch [17]. Sin embargo, para poder diseñar el proceso continuo es necesario saber cuál es el valor de concentración de etanol en el que la levadura utilizada comienza a inhibirse. Para ello, se realizaron diferentes experimentos de fermentación a partir de maíz no contaminado con una concentración inicial de etanol en el medio de 6, 9, 11, 15 y 16% en peso (Experimentos N^o 1, 2, 3, 4 y 5, respectivamente). La Figura 5.7 muestra los resultados obtenidos.

La inhibición comienza a observarse para un valor de 9% peso de etanol (experimento N^o2), y la inhibición es completa cuando la concentración de etanol es del 11% en peso (experimento N^o3). En este último caso, la concentración final de etanol es sólo un 1,5% superior a la inicial. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por Kaseno y Takao [18] quienes encontraron que la producción de etanol es insignificante cuando su concentración en el medio de fermentación es cercana al 10% en peso.

Otro resultado interesante obtenido de estos experimentos es que a pesar de la producción de etanol cesa cuando el medio de fermentación presenta niveles inhibitorios, la glucosa remanente en los medios de cultivo todavía es utilizada por la levadura para el mantenimiento celular. Esto indica que las células de levadura están aún activas y, por lo tanto, se puede esperar que si el etanol se remueve del caldo de fermentación y se mantiene en un valor de alrededor del 6% en peso, la glucosa se utilizará para la producción de etanol en lugar de utilizarse para mantenimiento celular.

Debido a que el glicerol presenta un rol importante en el metabolismo celular, se analizaron también las concentraciones finales de este compuesto, los resultados se muestran en la Figura 5.8.

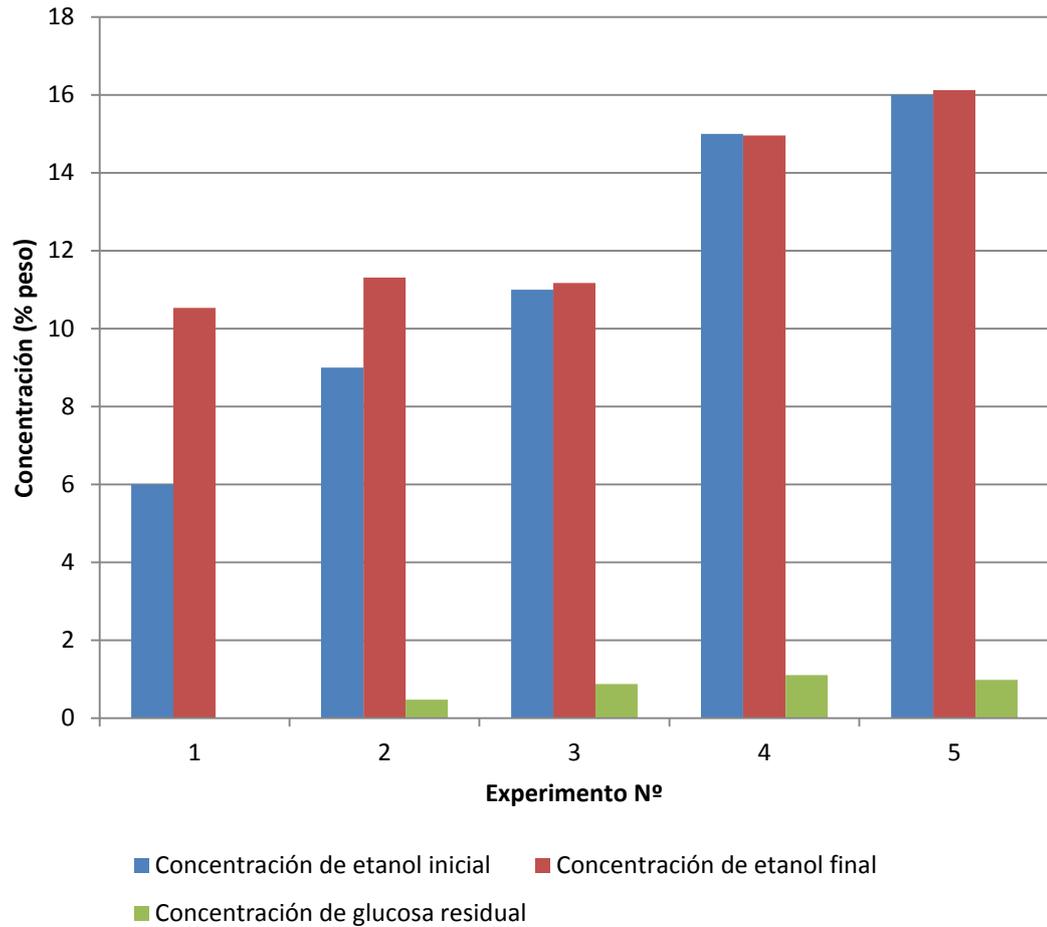


Figura 5.7. Concentración inicial y final de etanol, y de glucosa residual en el medio para los experimentos de inhibición.

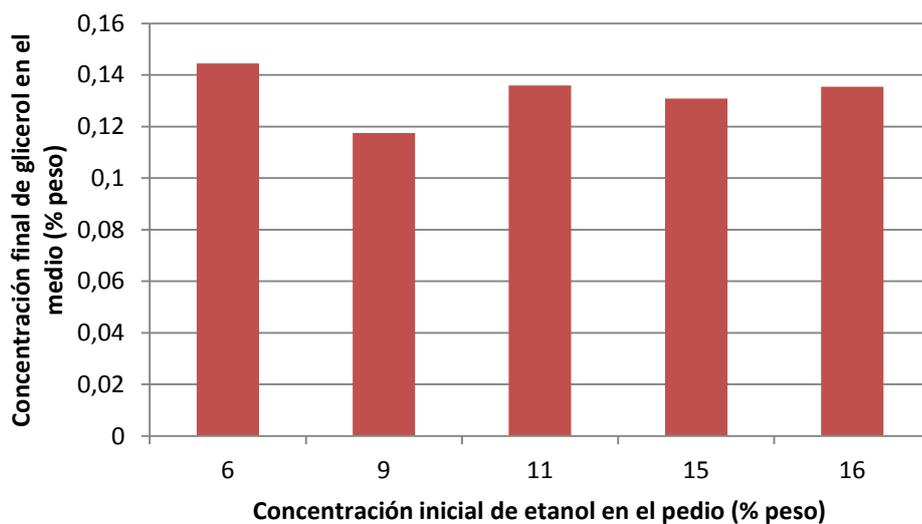


Figura 5.8. Concentración final de glicerol para cada una de las concentraciones iniciales de etanol en los medios de fermentación.

El hecho de que las concentraciones de glicerol sean similares en cada experimento realizado también indica que la glucosa está siendo utilizada para mantenimiento celular, ya que mientras un aumento gradual de la concentración de glicerol indicaría un mayor desarrollo celular (como podría esperarse en el caso de una fermentación aeróbica), una disminución gradual de la misma estaría indicando muerte celular.

5.2.5. Influencia de los sólidos en la performance de la fermentación

La Tabla 5.2 muestra los indicadores de fermentación obtenidos en los experimentos con y sin sólidos. Como se puede ver, la variabilidad observada tanto en la eficiencia como en el rendimiento es similar a la observada en la sección 5.2.2; sin embargo, la productividad aumentó significativamente. Este aumento se debió a que en el caso de los experimentos sin sólidos, las fermentaciones terminaron 24 horas antes que los experimentos con los sólidos. Es decir que el burbujeo de CO₂ en el medio de fermentación cesó a las 78 horas de comenzada la fermentación cuando los sólidos no estaban presentes, mientras que esta producción continuó hasta las 96 horas en el caso de los experimentos con sólidos.

Parámetro de fermentación	Experimento	
	Con sólidos	Sin sólidos
Eficiencia (%)	90,37	95,00
Productividad (g _{etanol} kg ⁻¹ h ⁻¹)	0,64	0,90
Rendimiento (g _{etanol} /100 g _{almidón})	51,21	54,08

Tabla 5.2. Comparación de los indicadores de fermentación obtenidos para las fermentaciones con y sin los sólidos en el medio de cultivo.

A pesar de que los valores de productividad cambiarán al utilizar un proceso fermentativo continuo, el hecho de que los indicadores de fermentación no hayan empeorado con la remoción de sólidos previa a la esterilización del medio, indica que se puede pensar en un proceso de producción alternativo que incluya las ventajas de la producción continua de etanol y los beneficios de la venta del DDGS.

5.2.6. Diagrama de flujo modificado para el proceso de molienda en seco

En vista de los resultados obtenidos en las secciones anteriores, en esta sección se analiza una configuración alternativa para el diagrama de flujo del proceso de molienda en seco. Esta modificación pretende agregar beneficios técnicos, económicos y energéticos al proceso, integrando las principales características de la fermentación continua con recirculación (parcial) de células y la remoción del etanol producido mediante el uso de pervaporación hidrofóbica.

En Brasil, la compañía “Alfa Laval” de Suecia montó el proceso continuo de producción de 150.000 litros de etanol por día (proceso Biostill), logrando mayores rendimientos de alcohol debido a la baja formación de inhibidores, subproductos y bacterias ya que los tiempos de residencia necesarios para el proceso de fermentación son muy bajos (3-6h) [19]. Este proceso fue patentado [20], al igual que su modificación que alcanza rendimientos de hasta el 96% del teórico [21].

Por otra parte, las mejoras de productividad que surgirían del acoplamiento del fermentador con una etapa de pervaporación hidrofóbica para la continua remoción de etanol, son defendidas por varios autores [17, 18, 22].

La Figura 5.9 muestra el diseño alternativo propuesto para la operación continua de una planta de bioetanol de maíz. La eliminación de los sólidos se lleva a cabo después de finalizado el tratamiento de sacarificación, donde la fracción sólida del medio de cultivo se envía a la planta de DDGS pasando primero, en caso de ser necesario, a través de un

Capítulo 5

tratamiento de detoxificación. Existen varias alternativas de detoxificación física y/o química del maíz contaminado con fumonisinas, entre las cuales se encuentran [23]:

- El tratamiento térmico
- El tratamiento químico con $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- La amonificación a altas temperaturas
- El pardeamiento no enzimático
- El tratamiento químico con H_2O_2 y NaHCO_3
- La extrusión con glucosa.

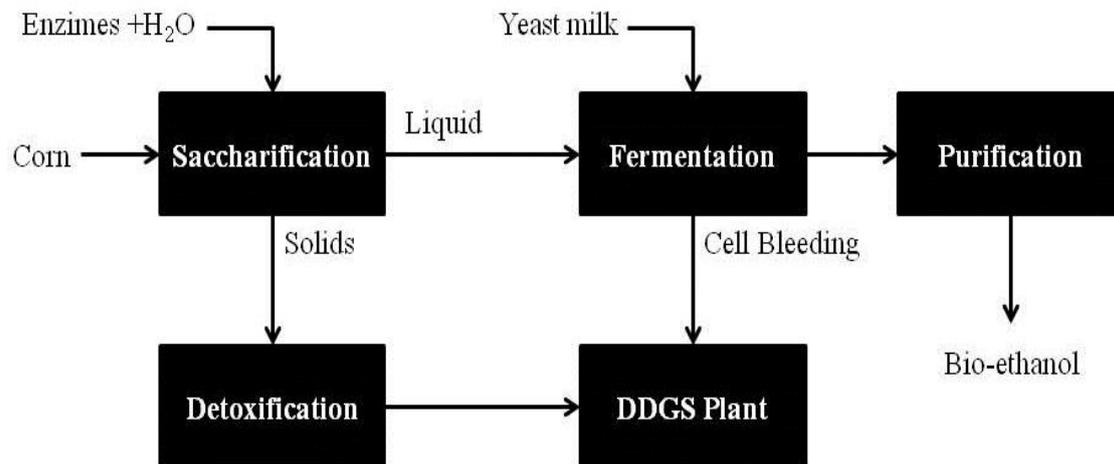


Figura 5.9. Configuración propuesta para el diagrama de flujo del proceso de molienda en seco.

Como ya se ha mencionado, el WDG y el DDGS contienen células de levadura, nutrientes solubles y partículas de grano muy pequeñas. De esta manera, los sólidos procedentes del sector de tratamiento de sacarificación en el proceso propuesto se mezclan con la fracción de células que es removida del fermentador en una operación continua en la planta de DDGS. Aquí es donde debe entrar en consideración el deterioro del grano producido por el desarrollo del hongo en el caso en el que se use materia prima

contaminada. Por este motivo se realizó análisis composicional del MC con 152 ppm de fumonisinas. La Tabla 5.3 muestra la variación de los principales componentes del grano debida a la contaminación con *F. verticillioides*.

	Maíz no cantaminado	Maíz contaminado
Materia Seca	89.17%	63.61%
Almidón*	66.62%	50.62%
Proteína cruda*	9.84%	14.62%
Fibra detergente neutra (NDF)*	17.26%	26.92%
Fibra detergente ácida (ADF)*	3.99%	9.41%
Lignina detergente ácida (ADL)*	0.34%	1.03%
Extracto etéreo*	5.94%	5.12%
Cenizas*	2.74%	2.72%
Fumonisinas (ppm)	0	152

Tabla 5.3. Variación de los principales componentes del grano debida a la contaminación de 28 días con *F. verticillioides* M7075. *Porcentaje en base seca.

5.3. Conclusiones

Los valores de eficiencia de las fermentaciones cuya materia prima presentaba una contaminación en el rango de 0 a 152 ppm de fumonisinas son mucho mejores y estables que los obtenidos para el rango de 0 a 1400 ppm, obtenidos en el Capítulo 3. Los resultados obtenidos en este Capítulo no muestran influencia alguna de la presencia de fumonisinas en el medio, o de los efectos de la contaminación previa del maíz con *F. verticillioides*. Estos resultados son alentadores ya que corroboran que la producción de bioetanol no disminuye tan dramáticamente en este rango de concentraciones de fumonisinas en maíz.

Los principales coproductos de fermentación encontrados fueron, en orden de concentración decreciente, glicerol, alcohol amílico activo (2-metil-1-butanol), alcohol isoamílico (3-metil-1-butanol) y ácido succínico. Estos compuestos (los cuales se encuentran entre los productos secundarios típicos citados en la literatura) fueron

hallados en los medios fermentados tanto en el caso en el que las fumonisinas estuvieron presentes como cuando no; de esta manera, no se encontraron aquí compuestos que pudieran haber sido producidos durante el desarrollo inicial del hongo en el maíz, y que pudieran haber resistido los subsiguientes procesos de hidrólisis y fermentación del medio de cultivo.

La inhibición por etanol se inicia en un valor de 9% peso de etanol, y una inhibición completa se puede ver cuando la concentración de etanol alcanza un 11% peso. En este último caso, la concentración final de etanol es sólo un 1,5% superior a la inicial.

Con vistas en un proceso de producción que presente la mayor cantidad de ventajas y beneficios, los resultados obtenidos para las fermentaciones sin sólidos en el medio son alentadores. Los indicadores de fermentación no fueron afectados por la ausencia de sólidos y más aun, la velocidad de la fermentación aumentó cuando no hubieron sólidos en el medio. Mientras que en los experimentos con sólidos en el medio la fermentación finalizó a las 96 horas, cuando los sólidos fueron removidos previa esterilización e inoculación del medio, las fermentaciones finalizaron a las 72 horas.

Los resultados obtenidos en el presente capítulo justifican la elección de un proceso que trabaje con una remoción de los sólidos del medio de cultivo y una etapa de pervaporación acoplada al fermentador, para la separación continua de etanol del medio y la subsiguiente operación en continuo del fermentador. Sin embargo, para que este proceso pueda ser analizado a fondo, se debe aún solucionar el hecho de que las membranas de pervaporación hidrofóbicas que se encuentran disponibles comercialmente a la fecha, presenten flujos tan pequeños y, por consiguiente, áreas de membrana tan grandes. Un análisis de factibilidad económico del proceso propuesto solamente será útil en el caso de que se encuentren nuevos materiales de membranas que presenten un flujo mayor a $1,8 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h})$ y un valor selectividad no menor de 5.

Referencias

- [1] Presello D.A., Botta G., Iglesias J., Eyhérbide G.H., 2007. Severity of fusarium ear rot and concentration of fumonisin in grain of Argentinian maize hybrids. *Crop Protection.*, 26: 852–855.
- [2] Kelsall D.R., Lyons T.P., 2003. Practical management of yeast: conversión of sugars to ethanol, en: Jacques, K.A., Lyons, T.P., Kelsall, D.R., *The alcohol textbook*. 4th Edition. Alltech Inc., Nottingham, pp. 85-119.
- [3] Renewable Fuels Association - Ethanol Industry Outlook 2013. Disponible en: <http://ethanolrfa.org/page/-/PDFs/RFA%202013%20Ethanol%20Industry%20Outlook.pdf?nocdn=1>
- [4] Cysewski G.R., Wilkie C.W., 1978. Process design and economic studies of alternative fermentation methods for the production of ethanol. *Biotech Bioeng.*, 20:1421-1430.
- [5] Kirsop B., 1982. Developments in beer fermentation. *Topics Enz Ferment Biotechnol.*, 6:79-131.
- [6] Kosaric N., Wiczorek A., Cosentino C.P., Magee R.J., 1983. Ethanol fermentation. En: *Biotechnology Vol. 3*. (H.-J. Rehm and G. Reed, eds). Verlag Chemie, Weinheim. pp 257-385.
- [7] Maiorella B., Wilkie C.R., Blanch H.W., 1981. Alcohol production and recovery. *Adv Biochem Eng.*, 20:13-92.
- [8] Sinclair C.G., Cantero D., 1990. Fermentation modeling, en: McNeil, B., Harvey L.M., *Fermentation: A Practical Approach*. Oxford University Press, London UK., pp. 65-112.

- [9] Ingledew W.M., 2003. Continuous fermentation in the fuel alcohol industry: How does the technology affect yeast?, en: Jacques, K.A., Lyons, T.P., Kelsall, D.R., The alcohol textbook. 4th Edition. Alltech Inc., Nottingham, pp. 85-119.
- [10] Pitt J.I., Hocking A.D., 2009. Fungi and food spoilage, third ed. Springer, New York.
- [11] Shephard G.S., Sydenham E.W., Thiel P.G., Gelderblom W.C.A., 1990. Quantitative determination of fumonisins B1 and B2 by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. J. Liq. Chromatogr.; 13: 2077-2080.
- [12] Doko M.B., Parior S., Visconti A., Schjøth J.E., 1995. Incidence and levels of fumonisin contamination in maize genotypes grown in Europe and Africa. J Agric Food Chem., 43: 429-434.
- [13] Kłosowski G., Czuprynski B., Wolska M., 2006. Characteristics of alcoholic fermentation with the application of *Saccharomyces cerevisiae* yeasts: As-4 strain and I-7-43 fusant with amylolytic properties. J Food Eng., 76: 500-505.
- [14] Kłosowski G., Mikulski D., Grajewski J., Błajet-Kosicka A., 2010. The influence of raw material contamination with mycotoxins on alcoholic fermentation indicators. Bioresource Technol., 101: 3147–3152.
- [15] Russel I., 2003. Understanding yeast fundamentals, en: Jacques, K.A., Lyons, T.P., Kelsall, D.R., The alcohol textbook. 4th Edition. Alltech Inc., Nottingham, pp. 85-119.
- [16] Cedeño Cruz M., 2003. Tequila production from agave: historical influences and contemporary processes, in: Jacques, K.A., Lyons, T.P., Kelsall, D.R., The alcohol textbook. 4th Edition. Alltech Inc., Nottingham, pp. 223-245.
- [17] Vane L., 2005. A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes. J Chem Technol Biot., 80: 603-629.
- [18] Kaseno I.M., Takao K., 1998. Effect of product removal by a pervaporation on ethanol fermentation. J Ferm Bioeng., 86(5): 488-493.

- [19] Sánchez O.J., Cardona C.A., 2005. Producción biotecnológica de alcohol carburante I: obtención a partir de diferentes materias primas. *Interciencia*, 30(11): 671-678.
- [20] Ehnstroem L.K.J, 1984. Fermentation method. Patente US4460687.
- [21] Da Silva A.C.S, Vaz C.M., 1989. Continuous process of optimized fermentation for the production of alcohol. Patente US4889805.
- [22] O'Brien D.J., Craig J.C. Jr., 1996. Ethanol production in a continuous fermentation-membrane pervaporation system. *Appl Microbiol Biot.*, 44: 699-704.
- [23] Šegvić M., Pepeljnjak S., 2001. Fumonisin and their effects on animal health- a brief review. *Vet arhiv.*, 71(5): 299-323.

Capítulo 6

Bioetanol de maíz: Alternativas de pervaporación hidrofóbica

6.1. Antecedentes

6.1.1. Introducción

Las aplicaciones más relevantes de la pervaporación hidrofóbica son la recuperación de alcoholes de soluciones acuosas y la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) de las aguas residuales [1, 2, 3]. La recuperación de alcoholes de soluciones acuosas está principalmente aplicada a los procesos de purificación alcoholes obtenidos por fermentación y a la eliminación de alcohol de las bebidas alcohólicas [2, 3, 4, 5, 6]. Sin importar cuál sea la aplicación en particular, el propósito final de la pervaporación hidrofóbica en este tipo de procesos es concentrar el alcohol en el permeado, o bien, extraerlo de la mezcla de alimentación.

Capítulo 6

Para el caso que se ha venido estudiando en esta tesis, la extracción continua de bioetanol de un fermentador, actualmente se dispone de tres membranas comerciales [2, 7]; estas son, la Pervap 4060 de Sulzer ChemTech (Suiza), la Pervatech PDMS de Pervatech BV (Holanda) y una membrana de POMS de GKSS (Alemania). Los parámetros más importantes de la performance de estas membranas para una alimentación al 5% en peso de etanol en agua se presentan en la Tabla 5.1.

Membrana	Flujo (g/m ² h)		selectividad (α)	%peso de etanol en permeado
	Total	Etanol		
Pervap 4060	550	169	8,4	30,7
Pervatech PDMS	995	214	5,2	21,5
POMS	250	82	6,9	26,6

Tabla 6.1. Performance de las membranas comerciales de pervaporación; concentración de etanol en la alimentación: 5%(p/p), temperatura: 30°C. Fuente: Chovau, 2013 [8]

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el Capítulo 4, se puede ver que ninguna de estas membranas comerciales tiene la performance requerida para justificar económicamente el reemplazo de la columna beer, que se encuentra luego del fermentador, por una unidad de pervaporación. Más aún, teniendo en cuenta que las performances de membrana presentadas por Chovau [8], fueron evaluadas para una mezcla pura de etanol-agua y no para medios fermentativos reales, se puede esperar que la performance de una membrana determinada e incluso la operación del proceso de pervaporación, se vean afectados por la presencia en el medio de cultivo de otros componentes (coproductos) y residuos de la fermentación (glucosa residual, sólidos, etc).

Varios autores investigaron la influencia de los coproductos de fermentación en la performance de membranas [2, 9, 10, 11, 12, 13, 14]. Sin embargo, los resultados obtenidos son a veces contradictorios.

Chovau et al. [2] estudiaron la influencia de compuestos comúnmente producidos en las fermentaciones en la alimentación a una unidad de pervaporación a través de ensayos

utilizando las membranas Pervap 4060 y Pervatech PDMS. Mientras que la presencia de la glucosa aumentó los flujos y las selectividades de las membranas, la presencia de glicerol no afectó significativamente la performance de la misma. Otros autores, sin embargo, han reportado una disminución significativa en el flujo total cuando se adicionó glicerol a la alimentación de etanol/agua a 30°C-34°C, sin alteración observada en la composición de permeado [12, 13]. Por otra parte, la adición de ácido succínico en bajas concentraciones hizo que la membrana se vuelva más hidrófila, lo que resultó en un aumento en el flujo de agua de hasta 48% y reducción de la concentración en etanol en el permeado de hasta 20% [1, 12]. Mayor detalle sobre los demás compuestos evaluados en puede hallarse en la contribución de Chovau et al. [2].

Por su parte, Gaykawad et al. [7] estudiaron la influencia de polímeros originados del proceso de lisis celular de la levadura en el rendimiento de membranas de pervaporación PDMS y POMS. Los resultados obtenidos demostraron que la presencia de lípidos en el medio de cultivo produjo una reducción severa en el flujo de las membranas. La disminución del flujo fue del 50% para la membrana de PDMS, mientras que la selectividad de etanol/agua se mantuvo constante.

En cuanto a las membranas investigadas para la recuperación de alcohol de medios de fermentación, se puede tomar como referencia la revisión publicada por Vane [5]. Entre las membranas probadas, las más extensamente estudiadas son las membranas de PDMS. El valor máximo de selectividad reportado para las membranas PDMS sintetizadas tradicionalmente fue de 10,4, aunque generalmente los valores se encuentran en el rango de 4 a 7 [5].

La mayor selectividad reportada para las membranas hidrofóbicas fue de 14, para la pervaporación a 66°C de una alimentación al 15% en peso de etanol en agua; y fue obtenida para una membrana de PTFE (poli-tetra-fluor-etileno) impregnada con PDMS en sus poros [15].

Otro material que ha sido estudiado para la separación selectiva de etanol de soluciones acuosas es el poli(1-trimetilsililo-1-propino) o PTMSP, el cual es un polímero que presenta un gran volumen libre y una permeabilidad mayor a la del PDMS [5, 16, 17, 18,

19]. Sin embargo, a pesar de que los flujos y selectividades de las membranas de PTMSP son mejores que los presentados por las de PDMS, el mayor inconveniente que presenta el uso de estas membranas es que la performance observada disminuye rápidamente con el uso [11].

Las membranas inorgánicas basadas en zeolitas hidrofóbicas, han presentado también mejores flujos y selectividades que las PDMS para mezclas acuosas de etanol [5, 20]. Las zeolitas mayormente investigadas son el silicato-1 y Ge-ZSM-5, con selectividades en el rango de 12 a 72, y con un valor típico alrededor de 40. Sin embargo, la preparación de este tipo de membranas a escala comercial es difícil y costoso y, además, de acuerdo a Vane [5], la performance de membrana disminuye al exponerla a medios de fermentación reales.

Hasta aquí, los estudios previos demuestran que las membranas de PDMS siguen siendo la mejor elección para el caso de la remoción de etanol del fermentador. Sin embargo, las membranas PTMSP han exhibido performances mucho mejores que las PDMS. Recientemente, Claes et al. [17] sintetizaron una membrana la cual presenta una capa activa conformada por una mezcla de PTMSP y sílica, sobre una membrana comercial de PVDF (poli-vinilideno-fluorado) que se utilizó como capa de soporte. Una vez optimizados el contenido de sílice y la apertura de poros, los autores obtuvieron una membrana con una selectividad de 18,3 y un flujo de 9,5 kg/m²h.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los Capítulos 4 y 5, en este capítulo se evalúa la performance de diferentes membranas de pervaporación hidrofóbica a través de experimentos de pervaporación a 30°C de medios resultantes de experiencias de fermentación batch a escala laboratorio y soluciones binarias y ternarias de etanol/agua, etanol/agua/coprodueto-de-fermentación, respectivamente. Se comparan además, los costos de producción en U\$S/litro de bioetanol para procesos que utilicen las membranas Pervap 4060 (Sulzer), Pervatech PDMS (Pervatech BV) y PTMSP (VITO). Finalmente, se presentan también los resultados obtenidos de una solución multicomponente con todos los coproductos encontrados en el Capítulo 5.

Debido a que el PTMSP es un material relativamente nuevo, a continuación se presenta una breve descripción de este polímero y las membranas obtenidas con él.

6.1.2. Poli(1-trimetilsililo-1-propino) (PTMSP)

El descubrimiento de los catalizadores de metátesis en 1975 derivó en la síntesis del PTMSP en 1983. Cuando se demostró la gran permeabilidad que este polímero presentaba ante el oxígeno, se vislumbró el potencial de este material para la fabricación de membranas para la separación de gases [21].

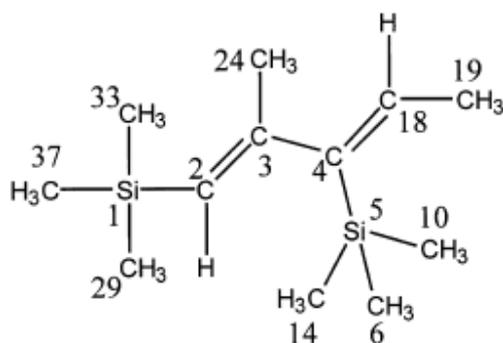


Figura 6.1. Dímero de PTMSP.

En la Figura 6.1 se muestra un dímero de PTMSP. Este polímero consiste en una cadena principal y rígida de poliacetileno que contiene voluminosas cadenas laterales de trimetilsililo. Estas cadenas laterales restringen el movimiento de rotación, por lo que las mismas no pueden acomodarse estrechamente y como consecuencia de esta restricción estérica se obtiene una gran fracción de volumen libre.

Debido al carácter vítreo y a la marcada hidrofobicidad presentada por el PTMSP, el uso de este polímero como material para la fabricación de membranas de pervaporación ha recibido mucha atención. Sin embargo, la síntesis del material resulta bastante

difícil y las membranas obtenidas presentan un rendimiento bastante inestable [17].

En el polímero, los monómeros de acetileno más sustituidos presentan carácter hidrofílico, mientras que el PTMSP en sí es organofílico. A pesar de que el agua difunde más velozmente a través de la membrana que el etanol, el PTMSP adsorbe preferentemente al etanol y, como la adsorción es el paso determinante en el transporte, el etanol penetra la membrana más rápidamente que el agua [21].

Para las membranas que consisten sólo de PTMSP, se han reportado flujos y factores de separación altos. Las selectividades reportadas para la pervaporación de soluciones etanol/agua con membranas de PTMSP van de 9 a 26 [17]. Se ha informado de flujos de tres veces mayores y selectividades dos veces mayores a las obtenidas con las membranas de PDMS. Sin embargo, también se han propuesto modificaciones a través de la adición de partículas inorgánicas o modificaciones de la superficie para mejorar el rendimiento y la estabilidad de las membranas. Se han sintetizado membranas de PTMSP modificadas con injertos de PDMS, las cuales presentaron un flujo de $61 \text{ g/m}^2\text{h}$ y una selectividad de 28,3 para la separación de una solución de etanol al 7% en peso [22]. Uragami et al. [23] utilizaron como injerto un copolímero que consiste en poli-(fluoroacrilato) y PDMS. Para una alimentación al 10% en peso de etanol el flujo fue de $600 \text{ g/m}^2\text{h}$ y la selectividad llegó hasta 20.

A pesar de las ventajas que presentan las membranas de pervaporación de PTMSP, las razones principales por las cuales todavía no se han aplicado industrialmente son su limitada estabilidad y la gran tendencia al envejecimiento físico/químico [24].

6.2. Materiales y Métodos

6.2.1. Experimentos de pervaporación

Los experimentos de pervaporación se llevaron a cabo con el equipamiento y metodología detallados en la sección 2.2.7.1.

Las membranas utilizadas fueron la Pervap 4060 de Sulzer ChemTech (Siuza), Pervatech PDMS de Pervatech BV (Holanda) y membranas experimentales de PTMSP de VITO (Mol, Belgium) con espesor de membrana y contenido de sílice óptimos [17].

La cuantificación de etanol, glucosa, glicerol y ácido succínico se realizó por HPLC con una columna HPX-87H Aminex de BioRad con el mismo método presentado en la sección 5.2.1 del Capítulo 5. Los dos isómeros del alcohol amílico, por su parte, se cuantificaron por GC con una columna 80/120 Carboxen B/3% SP-1500, utilizando detector FID.

6.2.2. Ensayos de sorción

Estos ensayos se realizaron para PDMS puro en alcohol amílico activo y alcohol isoamílico en la KU Leuven (KUL), y la metodología seguida fue la propuesta por Dobrak [25]:

Una solución al 10 % en peso de PDMS (General Electric, RTV 615 A y B, pre - polímero y reticulante, en relación 10:1) en hexano fue pre-polimerizada a 60°C durante 30 minutos, luego se agitó en un agitador magnético por otros 30 minutos a temperatura ambiente y se vertió en una placa de Petri. El solvente se evaporó y la película resultante se curó a 110°C en un horno eléctrico. Así se obtuvieron trozos secos de PDMS puro los cuales fueron pesados y luego inmersos en los solventes puros.

Después del equilibrio (5 días), los trozos de PDMS fueron removidos del solvente y secados rápidamente con un pañuelo de papel, para eliminar el disolvente de la superficie externa, antes de pesarse. El grado de sorción o hinchamiento (S) se obtuvo a través de la siguiente ecuación:

$$S[\text{cm}^3/\text{g}] = \left(\frac{m_{eq} - m_0}{m_0} \right) / \rho_s \quad (6.1)$$

donde m_{eq} es la masa de PDMS en el equilibrio en gramos, m_0 es la masa seca del PDMS en gramos y ρ_s es la densidad del disolvente en g/cm^3 .

6.3. Resultados y discusión

6.3.1. Performances de las membranas de pervaporación

El primer paso en este estudio consistió en la comparación de la performance de distintas membranas de pervaporación hidrofóbica en el rango de concentraciones normalmente hallado en los fermentadores de bioetanol. En las Figuras 6.2 y 6.3 se muestran, respectivamente, los flujos totales y las selectividades obtenidas con las membranas comerciales de PDMS Pervap 4060 y Pervatech PDMS, y la membrana de PTMSP de Vito. Como se puede notar en la Figura 6.2, la membrana PTMSP presenta flujos totales mayores en todo el rango de concentraciones evaluado y la membrana PERVAP es la que presenta los menores valores. Por otro lado, cabe destacar que mientras las selectividades de ambas membranas de PDMS disminuyen a medida que aumenta la concentración de etanol en la alimentación, la membrana de PTMSP exhibe un comportamiento inverso.

En la Figura 6.3, las líneas de tendencia obtenidas para las selectividades de la membrana PERVAP y la membrana de PTMSP se cruzan para un valor aproximado de 5% peso de etanol en la alimentación; sin embargo la diferencia en el flujo que presentan las membranas hace que la membrana de PTMSP sea mucho más atractiva.

Dejando fuera de consideración a la membrana de PTMSP, a pesar de que la membrana Pervatech PDMS presenta un flujo de permeado más alto que la Pervap 4060, los valores de selectividad de esta última son mucho más elevados en todo el rango de concentraciones de alcohol en la alimentación. En la Figura 6.4 a) y b) se muestran los flujos parciales de etanol y agua para ambas membranas de PDMS.

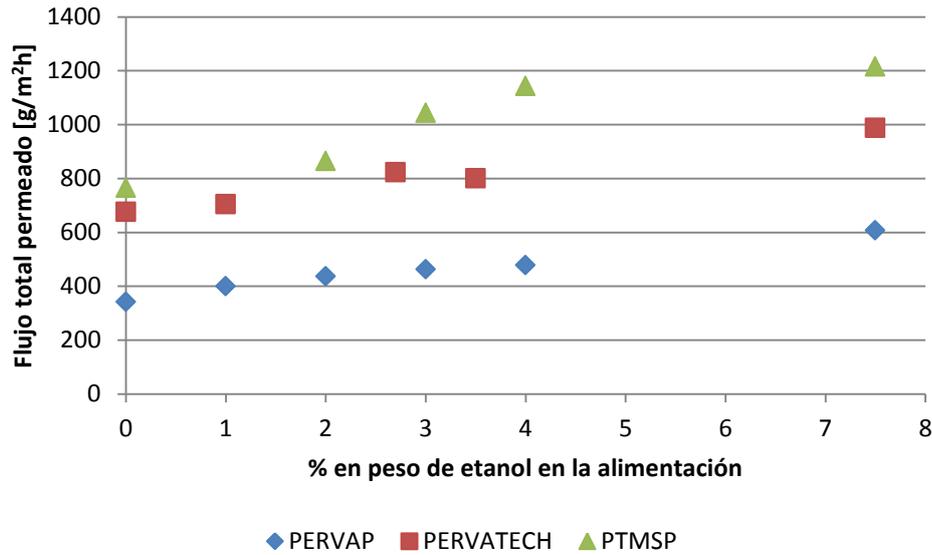


Figura 6.2. Flujos totales obtenidos con las membranas Pervap 4060, Pervatech PDMS y de PTMSP.

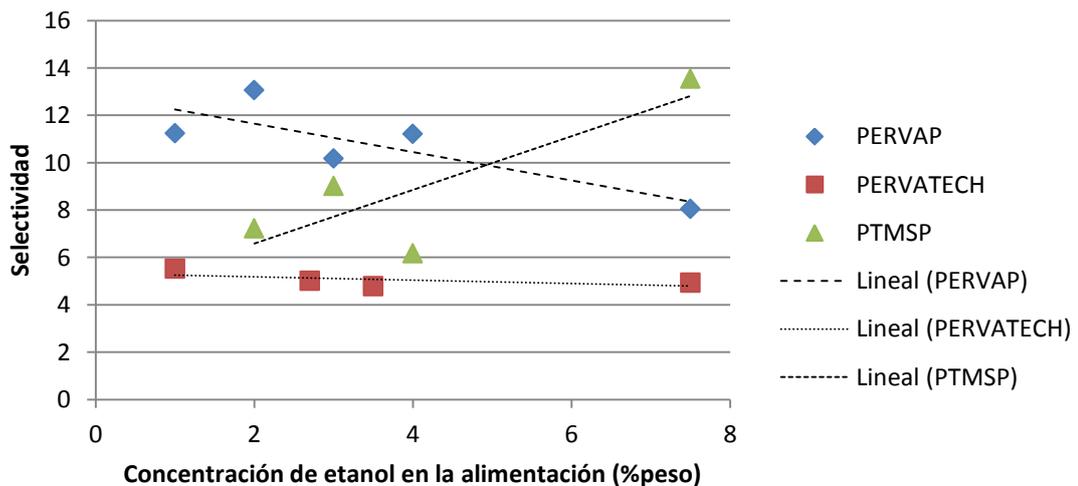


Figura 6.3. Selectividades obtenidas con las membranas Pervap 4060, Pervatech PDMS y de PTMSP.

Como se puede observar en estas figuras, el flujo de agua de las dos membranas es aproximadamente constante para todo el rango de concentraciones de etanol en la alimentación, presentando un valor aproximado de 700 g/m²h para la membrana PERVATECH y de 350g/m²h para la PERVAP. Sin embargo, los valores de flujo de etanol para ambas membranas, aún cuando varían fuertemente con la concentración de alcohol, no presentan grandes diferencias entre sí.

Capítulo 6

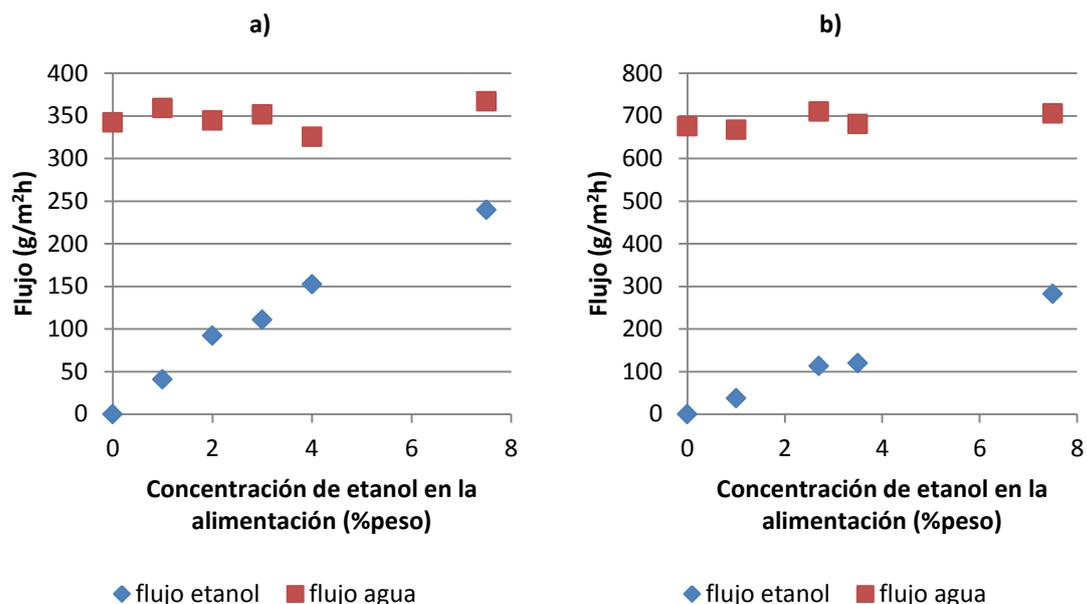


Figura 6.4. Flujos parciales de etanol y agua obtenidos con las membranas a) Pervap 4060 y b) Pervatech PDMS.

6.3.2. Comparación de las performances de membrana aplicadas a un caso de estudio

A raíz de los resultados obtenidos en la sección anterior, se decidió realizar una estimación de los parámetros de operación obtenidos al aplicar las tres diferentes membranas al caso de la remoción continua de etanol de un fermentador con una concentración al 6% en peso (Caso B del Capítulo 4). Los cálculos se realizaron únicamente para el caso óptimo obtenido en el Capítulo 4 en el que la fracción molar en el destilado era de 0,8. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.2.

La Figura 6.5 muestra el flowsheet considerado y el orden de resolución propuesto para cada unidad con el objetivo de resolver el proceso sin necesidad de iteraciones. Como se mencionó en el capítulo 4, la variable de optimización es la composición del destilado.

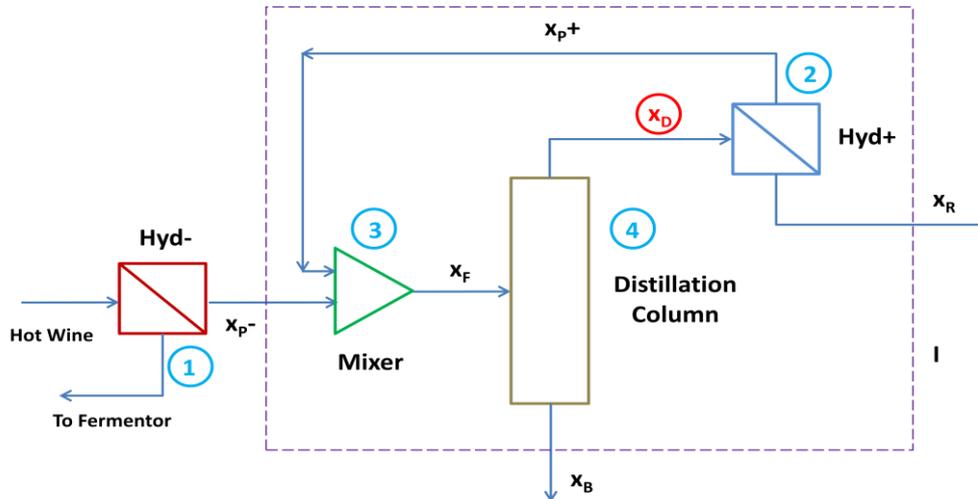


Figura 6.5. Proceso híbrido compuesto por una membrana hidrofóbica, una columna de destilación y una membrana hidrofílica.

Note que en todas las alternativas el flujo másico de etanol permeado es de aproximadamente 2.400 kg/h, valor que corresponde a una producción anual de 24 millones de litros.

Otro aspecto relevante que puede observarse en la Tabla 6.2 es que a pesar de que las nuevas alternativas producen corrientes de alimentación al sector de destilación que son más ricas en etanol que la corriente del capítulo 4 (Pervatech PDMS), la etapa de purificación y deshidratación final (compuesta por los sectores de destilación y pervaporación hidrofílica) en todos los casos presenta valores para las variables de diseño y operación que no difieren demasiado unos de otros. Esto se debe a la presencia de un pinch tangencial que controla la separación.

Para ilustrar este aspecto, en las Figuras 6.6 y 6.7 se muestran los diagramas de McCabe-Thiele obtenidos del diseño conceptual de la columna de destilación para los casos de las membranas Pervap 4060 y PTMSP, respectivamente. Como se puede apreciar, la presencia de un pinch tangencial limita el diseño de la columna.

Capítulo 6

Membrana Hidrofóbica			
	PERVAP	PERVATECH	PTMSP
Flujo estimado (g/m ² h)	556,858	926,088	1194,208
% Etanol permeado	36,47	24,27	47,55
Área de membrana mínima (m ²)	11663,86	10536,49	4170,84
Selectividad	8,993	5,022	14,206
PSI [g/(m² h)]	5008	4650	16961
Potencia de Condensación y Recalentamiento entre Etapas (kW)	3600	5885	2545
Punto de Burbuja (°C)	-20.19	-19.02	-20.79
Columna Principal			
Flujo másico de etanol (kg/h)	2368,65	2368,65	2368,65
Flujo másico total (kg/h)	6495,11	9757,72	4980,85
Flujo másico de agua (kg/h)	4126,46	7389,07	2612,2
Altura de Columna (m)	17,07	16,46	15,24
Diámetro de Columna (m)	0,9144	0,9144	0,9144
Número de Etapas	28	27	25
Potencia de Calefacción (kW)	1466	1623	1445
Potencia de Enfriamiento (kW)	1407	1526	1407
Membrana Hidrofílica			
Área de membrana mínima (m ²)	650	650	650
Potencia de Condensación y Recalentamiento entre Etapas (kW)	161	161	161

Tabla 6.2. Parámetros de operación para la remoción continua de etanol de un fermentador con una concentración al 6% en peso con las membranas Pervap 4060, Pervatech PDMS y PTMSP (VITO).

Si se focaliza ahora la atención en la unidad de pervaporación hidrofóbica, se observa que la alta selectividad de la membrana PTMSP da lugar no sólo a una reducción del área de membrana superior al 50 % respecto de las otras (menores costos de inversión), sino que la alternativa reduce en una proporción similar la potencia de condensación por refrigeración del permeado y de recalentamiento entre etapas del retenido (que se recircula al fermentador), lo que se traducirá en menores costos de operación.

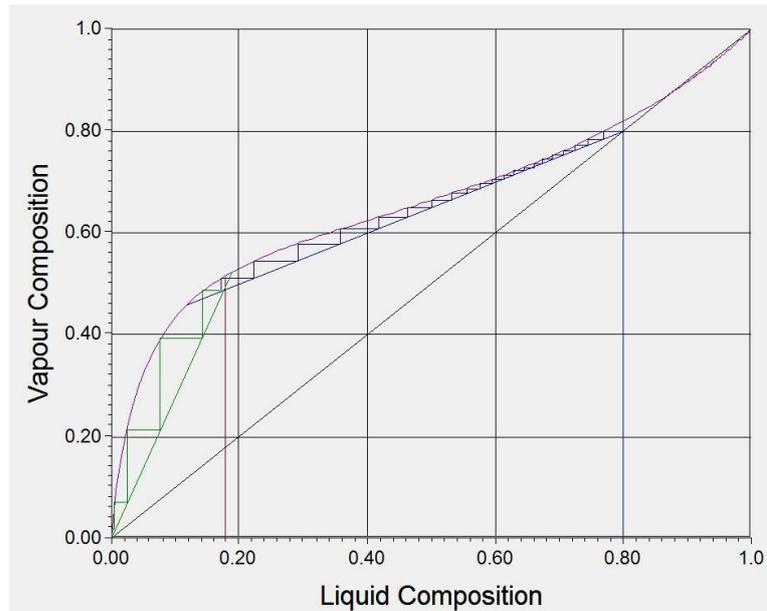


Figura 6.6. Diagrama de McCabe-Thiele obtenido del diseño conceptual de la columna de destilación (Membrana hidrofóbica: Pervap 4060)

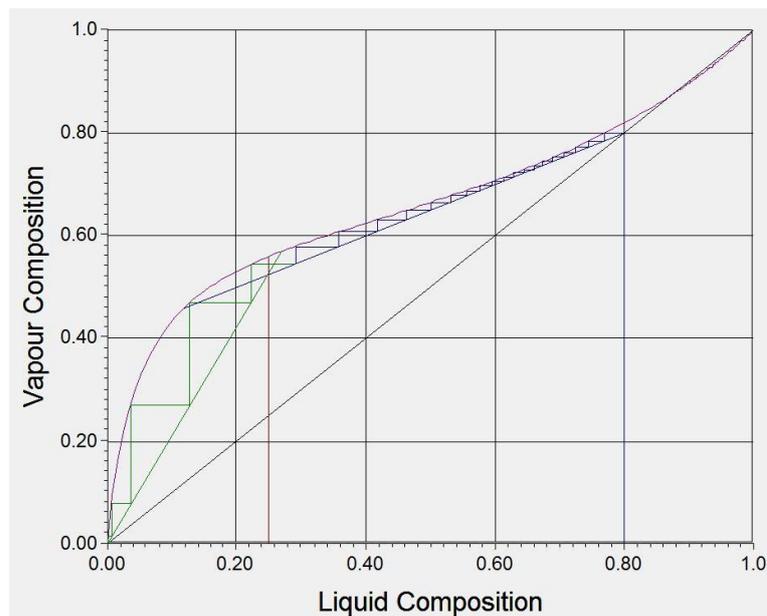


Figura 6.7. Diagrama de McCabe-Thiele obtenido del diseño conceptual de la columna de destilación (Membrana hidrofóbica: PTMSP, VITO)

Dado que el proceso continuo que usa la membrana PTMSP requiere de un menor caudal de agua con respecto al que emplean la membranas PERVATECH PDMS y PERVAP 4060, se generan beneficios adicionales en los costos tanto aguas arriba como aguas

Capítulo 6

debajo de la unidad de fermentación. La Figura 6.8 compara los componentes de los costos de producción de las alternativas continuas utilizando las tres membranas estudiadas con los obtenidos en la sección 4.3 para la alternativa convencional que constituye el estado del arte (2 columnas de destilación y pervaporación hidrofílica con la membrana MOL 1140 como etapa final).

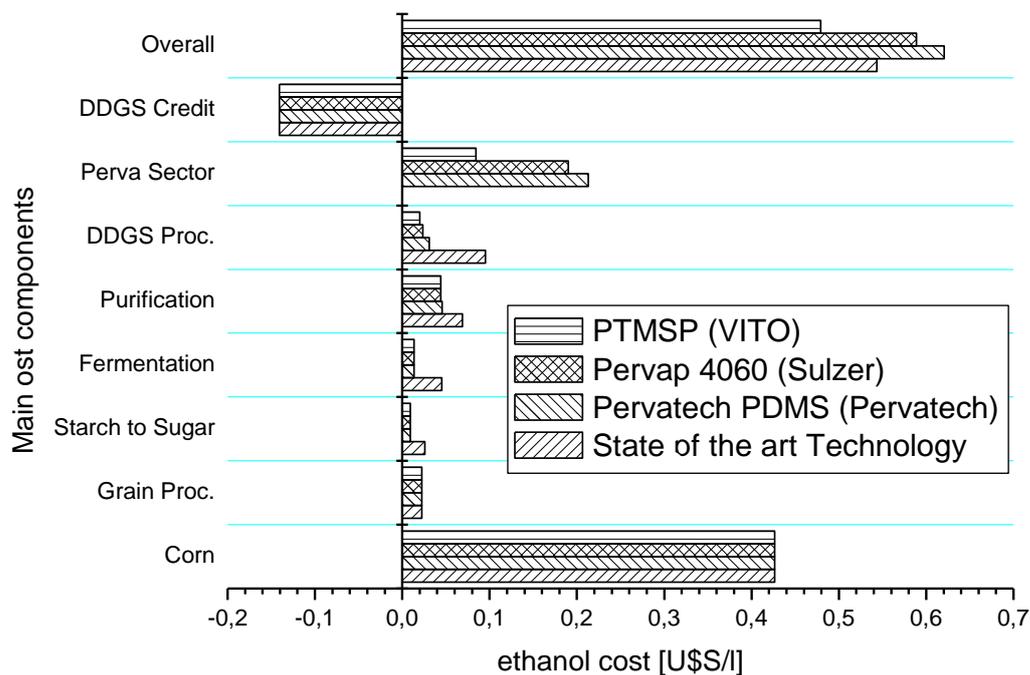


Figura 6.8. Desglose de los costos de producción de bioetanol para el proceso convencional y el proceso continuo utilizando la membrana de PTMSP (VITO).

La membrana de VITO no sólo genera un proceso más económico que las otras alternativas continuas estudiadas sino también es competitiva con respecto a la alternativa "batch". El costo por litro de bioetanol producido (0,4792 U\$S/l) resultó casi un 12% menor al correspondiente al proceso convencional. Y si se lo compara con el obtenido utilizando las otras membranas, el costo por litro de etanol disminuyó en un 24% y 20 % con respecto a las membranas PERVATECH PDMS y PERVAP 4060, respectivamente.

A pesar de ser alentadores, estos resultados sólo pueden ser tomados como estimaciones dado que la membrana de PTMSP no es una membrana que se encuentre comercialmente disponible actualmente debido a los problemas que éstas presentan en cuanto a su rápido envejecimiento con el uso y a su dificultosa fabricación [11]. Otro aspecto que debe mencionarse es que para la estimación de costos de la membrana hidrofóbica se tomó un valor de 1500 U\$/m² para los costos de instalación (valor actualizado), 200 U\$/m² para el costo de reemplazo de las membranas y una vida útil de la membrana de 3 años [26]. Este dato, habitualmente retaceado por los proveedores de esta tecnología, es fundamental para determinar la economía del proceso.

Finalmente, note que si se comparan los valores de los índices de performance de pervaporación (PSI) calculados para cada una de las membranas hidrofóbicas a partir del flujo y selectividad correspondiente a un retenido de 6 % en peso de alcohol (ver Tabla 6.2), el índice de la membrana PTMSP es aproximadamente 3.5 veces el valor calculado para las restantes membranas. El resultado obtenido a través del análisis conceptual del proceso pone de relieve el valor de esta metodología respecto de la valoración a través de un índice que sólo emplea información de un punto experimental.

6.3.3. Pervaporación de soluciones ternarias de etanol-agua con cada uno de los coproductos de fermentación

Para facilitar la comparación de los resultados obtenidos con los diferentes compuestos encontrados entre los coproductos de las fermentaciones en el Capítulo 5, los flujos obtenidos en las distintas experiencias se presentan como porcentajes de los flujos de referencia presentados en la Tabla 6.3. Como normalmente en el medio de fermentación se encontrará glucosa residual, se presentan también resultados de experimentos de pervaporación con agregado de glucosa a la alimentación.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la sección anterior, para realizar una comparación entre las performances de membranas de PDMS y PTMSP, en esta sección

se tomó como referencia la membrana Pervatech PDMS.

Cada uno de los experimentos se realizó por duplicado y se llevó a cabo a través del siguiente procedimiento:

- i) Pervaporación con solución binaria etanol/agua al 5% en peso. Este paso fue realizado para comprobar a priori que la membrana no presentara fallas o daños que pudiesen afectar los resultados.
- ii) Pervaporación con solución ternaria etanol/coproducto/agua.
- iii) Pervaporación con solución binaria etanol/agua al 5% en peso.

De esta manera, los parámetros presentados en la Tabla 6.3 corresponden al promedio de los obtenidos en el paso i) de cada una de las experiencias. Por otra parte, el paso iii) sirve para evaluar si la performance de la membrana se modificada luego de su uso en presencia del coproducto, o bien sus parámetros retoman valores cercanos a los de referencia cuando se retira el compuesto de la alimentación. En otras palabras, a través de este procedimiento se puede evaluar si la influencia de la presencia del coproducto es transitoria o permanente.

Membrana	Flujo (g/m ² h)			% peso Etanol en permeado	Selectividad	Factor de separación
	Total	Etanol	Agua			
PERVATECH	994,898	234,796	760,102	23,6	5,869	4,72
PTMSP	1178,570	458,464	720,106	43,5	14,628	8,7

Tabla 6.3. Parámetros de referencia para las membranas de PTMSP y Pervatech PDMS.

6.3.3.1. Componentes impermeables

Los componentes que no atraviesan la membrana son la glucosa, el glicerol y el ácido succínico. Dado que los datos de flujo y selectividad obtenidos en esta tesis para una concentración del 5% de alcohol en el retenido (ver Tabla 6.3.) no difirieron de los obtenidos por Chovau et al. [2] (ver Tabla 6.1.) se decidió no repetir los experimentos

para la membrana PERVATECH PDMS y por tanto se utilizaron los datos publicados por el grupo de la KUL. Para la membrana PTMSP, por otra parte, los parámetros de referencia se obtienen de la Tabla 6.3. Las soluciones utilizadas como alimentación en cada una de las experiencias se prepararon a partir de la solución binaria base (5% de etanol) a la cual se le agregó 5% en peso de glucosa, 1% en peso de glicerol y 0,1% en peso de ácido succínico, respectivamente. Los resultados obtenidos de los experimentos de pervaporación se muestran en la Tabla 6.4. Como se explicó en el Capítulo 1, cuando se tratan soluciones con más de dos componentes es preferible utilizar el factor de enriquecimiento β en vez de la selectividad α . Por lo tanto, se debe tener en cuenta que los valores de estos indicadores presentados en la Tabla 6.4, corresponden a la solución ternaria (S.3) en el caso de β y a la solución binaria etanol/agua (S.2) en el caso de α .

De acuerdo con Chovau et al. [2], la adición de un 5% en peso de glucosa llevó a un aumento en la concentración de etanol en el permeado de la membrana PDMS. Esto se debe a que el azúcar en la solución aumenta la presión de vapor del alcohol a la vez que disminuye la del agua. A pesar de que no se presentan los datos obtenidos al someter a la membrana utilizada a un experimento de pervaporación con la solución binaria al 5% en peso de etanol en agua (paso iii), los autores reportan que la performance de la membrana PDMS fue restablecida una vez que se eliminó la glucosa de la alimentación.

		Flujo (g/m ² h)	Flujo/Flujo de referencia (%)		Concentración de etanol en permeado (%peso)			Selectividad (α)		Factor (β)		
		Ref.	Experimental		Ref.	Experimental		Ref.	Exp.	Ref.	Exp.	
			(S.3)	(S.2)*		(S.3)	(S.2)*		(S.2)*		(S.3)	
Compuesto agregado	Glu.	PDMS	995,00	101,61	**	21,5	23,4	**	5,2	**	4,3	4,68
		PTMSP	1178,57	78,8	68,8	43,5	40,61	40,12	14,63	12,73	8,7	8,12
	Gli.	PDMS	995,00	99,49	**	21,5	21,5	**	5,2	**	4,3	4,3
		PTMSP	1178,57	97,6	102,8	43,5	43,53	44,12	14,63	15,00	8,7	8,70
	Suc.	PDMS	995,00	98,79	**	21,5	20,2	**	5,2	**	4,3	4,04
		PTMSP	1178,57	89,08	95,88	43,5	48,09	45,85	14,63	16,09	8,7	9,62

* Resultados obtenidos luego de reemplazar la alimentación con solución fresca Etanol/Agua al 5% en peso. ** No se presentan datos en la referencia.

Tabla 6.4. Resultados de las experiencias de pervaporación con glucosa, glicerol y ác. succínico como coproducto.

Por el contrario, en el caso de la membrana de PTMSP el flujo total obtenido fue más de un 20% menor al valor de referencia presentado en la Tabla 6.3 y la concentración de etanol en el permeado y, en consecuencia, el factor de enriquecimiento disminuyeron también, aunque no tan significativamente. Cuando se reemplazó la alimentación por la solución binaria etanol/agua, el flujo total disminuyó aun más y la concentración de etanol en el permeado fue también levemente más baja, lo que resultó en una disminución de la selectividad de la membrana hasta un valor de 12,7. Estos resultados parecen indicar que el material de la membrana de PTMSP es afectado por la presencia de glucosa en el medio de manera irreversible, al menos a corto plazo. Es posible que las moléculas del azúcar interactúen con el polímero bloqueando el paso a las moléculas de etanol y agua.

La adición de un 1% en peso de glicerol no afectó significativamente los parámetros de performance de las membranas de PDMS y PTMSP. Las diferencias en los flujos fue en todos los casos fue menor a un 2,3% y no se observaron diferencias en las concentraciones de permeado. Debe mencionarse, sin embargo, que ha sido reportado que concentraciones de glicerol en la alimentación cercanas al 1% en peso, llevaron a una disminución en el flujo total cuando se utilizaron membranas de silicona recubiertas de silicalita [13] y de POMS [12], aunque la composición del permeado en estos casos no observó variación.

Finalmente, cuando se agregó un 0,1% en peso de ácido succínico a la alimentación la membrana Pervatech PDMS experimentó solamente una leve disminución en la concentración de etanol en el permeado, mientras que los flujos obtenidos con la membrana de PTMSP fueron un 10% menores a los valores de referencia, y la concentración de etanol en el permeado fue bastante superior. Ha sido reportado que los ácidos carboxílicos aumentan el grado de hidrofobicidad de algunas membranas de PDMS [10, 13] debido a la adsorción del ácido en la superficie silicatada. Sin embargo, debido a que el PTMSP es un material en desarrollo para las membranas de pervaporación, se cuenta con poca información disponible en cuanto a la interacción de estas membranas con diferentes compuestos. En el caso de la membrana Pervatech PDMS los parámetros de performance de la pervaporación fueron restablecidos cuando

se reemplazó la solución ternaria por la binaria [2]. En el caso de la membrana PTMSP, se observaron aún flujos levemente menores y concentraciones de etanol en el permeado intermedias entre las de referencia y las obtenidas con la solución ternaria. Esto resultó en una selectividad aumentada luego de trabajar con ácido succínico en la alimentación, que llegó a un valor de 16.

6.3.3.2. Componentes permeables

La Tabla 6.5 presenta los resultados obtenidos experimentalmente para el caso del agregado de los alcoholes superiores o fuseles. Al igual que en la sección anterior los valores de los indicadores presentados en la Tabla 6.5, corresponden a la solución ternaria (S.3) en el caso de β y a la solución binaria (S.2) en el caso de α .

Para la membrana PDMS, se encontró que el flujo total experimentó un aumento de alrededor del 5% cuando se adicionó 0,1% de alcohol isoamílico (IA) a la solución base etanol/agua, mientras que la concentración de alcohol en el permeado no varió significativamente. Por otra parte, debe tenerse en cuenta que el permeado contuvo un 1,6 % en peso de IA. Al reemplazar la alimentación con una solución binaria fresca, el flujo total fue restablecido pero la concentración de etanol en el permeado disminuyó a un valor de 19,45% en peso.

En el caso de la membrana de PTMSP, se observaron cambios drásticos en cuanto a flujo y concentración de etanol en el permeado. Cuando el IA estuvo presente en la alimentación, el flujo fue un 46% menor al valor de referencia y la concentración de etanol en el permeado fue también significativamente menor. Sin embargo la concentración de IA en el permeado llegó a un valor de 3,76% en peso, de manera que la concentración total de alcoholes en el permeado alcanzó valores cercanos al 40% en peso. Llamativamente, cuando se reemplazó la alimentación por una solución binaria base, los valores de flujo se restablecieron casi completamente mientras que la concentración de etanol en el permeado presentó un valor moderadamente mayor al de referencia.

Capítulo 6

		Flujo (g/m ² h)	Flujo/Flujo de referencia (%)		Concentración de etanol en permeado (%peso)		Selectividad (α)		Factor (β)			
		Ref.	Experimental		Ref.	Experimental		Ref.	Exp.	Ref.	Exp.	
			(S.3)	(S.2)*		(S.3)	(S.2)*		(S.2)*		(S.3)	
Compuesto agregado	IA	PDMS	994,9	104,94	99,57	23,6	24,25	19,45	5,87	4,588	4,7	4,8
		PTMSP	1178,57	54	94,68	43,5	34,67	49,3	14,63	18,477	8,7	6,9
	AA	PDMS	994,9	106,01	108,08	23,6	20,7	22,3	5,87	5,453	4,7	4,1
		PTMSP	1178,57	71,44	90,72	43,5	45,29	50,57	14,63	19,441	8,7	9,1

* Resultados obtenidos luego de reemplazar la alimentación con solución fresca Etanol/Agua al 5% en peso.

Tabla 6.5. Resultados de las experiencias de pervaporación con alcohol isoamílico y alcohol amílico activo como coproducto.

El alcohol isoamílico es totalmente soluble en etanol y muy poco soluble en agua; tal es así que cuando se agrega en una concentración del 1% en peso a la solución básica de etanol/agua al 5%, se observan 2 fases líquidas fácilmente diferenciables a simple vista. Además, como se observó que el IA permeó a través de ambas membranas poliméricas, se puede afirmar que es un compuesto afín a ambos materiales.

Para la membrana de PTMSP, un aspecto que debe ser remarcado es que el factor de separación para el IA es de 37,6 y el del etanol de casi 7. En otras palabras, el IA es el componente que permea preferencialmente. Es probable que la adsorción del fusel en la superficie activa de la membrana cause una fuerte repulsión de las moléculas de agua, impidiendo en gran parte el “flujo acoplado” de las moléculas de etanol con las de agua dando lugar de esta manera a una disminución del flujo total. Este fenómeno no se observó en el caso de la membrana PDMS porque la diferencia entre los factores de separación del fusel y del etanol fue bastante menor, 16 (1,6% en peso de IA en el permeado) y 4,85, respectivamente.

Por otra parte, debe mencionarse que durante las experiencias de la etapa iii) (soluciones binarias alcohol-agua) pudo detectarse la presencia de IA a partir de su olor característico. Sin embargo, el fusel no se detectó en los permeados obtenidos. Así, el aumento en la concentración de etanol observado al reemplazar la alimentación por la solución binaria base, podría deberse a que las trazas de IA que quedaron adsorbidas en

la membrana facilitaron el transporte del etanol y se generó por lo tanto un aumento en la selectividad “residual”.

El mismo razonamiento puede aplicarse para explicar los fenómenos observados en las performances de las membranas cuando se adicionó a la alimentación alcohol amílico activo (AA). Las concentraciones de AA en el permeado fueron del 2% en peso para la membrana PDMS y del 3,16% en peso para la membrana PTMSP. Al igual que su isómero, el AA es totalmente soluble en etanol y poco soluble en agua. Sin embargo, el AA presenta una solubilidad en agua de 31 g/l a temperatura ambiente que es casi un 30% mayor que la correspondiente al IA en iguales condiciones. Teniendo este aspecto en mente, la disminución observada en el flujo de la membrana de PTMSP no resulta tan marcada debido a que probablemente el AA adsorbido en la capa activa de la membrana repele con menor fuerza las moléculas de agua. El aumento en la concentración de etanol en el permeado también puede deberse a que al permitir un transporte mayor de moléculas de agua a través de la membrana, también se permite el paso de una mayor cantidad de moléculas de etanol por efecto de acople.

Para explicar más claramente el efecto observado por la adición de los alcoholes amílicos a la solución binaria base, se puede imaginar que ocurre la siguiente secuencia en la membrana de PTMSP:

- a) La membrana adsorbe preferencialmente al alcohol amílico, o a una solución casi anhidra de etanol/amílico, repeliendo con más o menos fuerza las moléculas de agua presentes en la alimentación.
- b) La membrana modificada por esta adsorción, permea preferencialmente los alcoholes, y la variación en la composición de etanol se debe a que en el permeado existe además alrededor de 3,5% en peso de alcohol amílico (IA o AA).
- c) Cuando se elimina el alcohol amílico de la alimentación, las moléculas del fusel que quedaron adsorbidas en la membrana, facilitan el paso de las moléculas de etanol en relación al agua.

En el caso de la membrana de PDMS, a pesar de que los flujos no fueron modificados marcadamente, el comportamiento en el caso del IA es distinto al del AA en cuanto a la

composición del permeado. Una vez que se reemplazó la alimentación por una solución binaria base, los parámetros de la performance fueron restablecidos casi en su totalidad. Para explicar estas diferencias se propuso la realización de experimentos de sorción para medir el grado de hinchamiento o “swelling” de ambos alcoholes en el PDMS puro. El nivel de hinchamiento del AA ($0,269 \text{ cm}^3/\text{g}$) fue el doble que para el IA ($0,129 \text{ cm}^3/\text{g}$). Así, el hecho de que la concentración de etanol en el permeado para el caso de la adición de AA disminuya, se puede explicar debido a que el nivel de hinchamiento de la membrana está por lo general asociado a un aumento del flujo del componente sorbido [25]. El hecho de que la diferencia entre los factores de enriquecimiento β del amílico en cuestión y el etanol sea mayor en el caso de el AA que del IA refuerza esta hipótesis.

6.3.4. Pervaporación con medios fermentados

Los experimentos con medios fermentados se realizaron únicamente con la membrana Pervatech PDMS, para la cual no se observaron *grosso modo* cambios significativos con los compuestos estudiados en la sección anterior y se cuenta con suficientes referencias bibliográficas para realizar una comparación. Como alimentación se utilizaron caldos fermentados que se obtuvieron siguiendo el procedimiento explicado en la sección 5.2.1 para maíz molido con un 77% de almidón. La Figura 6.9 compara los flujos obtenidos en estos experimentos con los obtenidos a partir de soluciones binarias etanol/agua.

Al trabajar con el medio fermentado, todos los flujos disminuyeron entre un 10 y un 12% respecto al caso base de la solución etanol/agua, mientras no se observaron cambios significativos en la selectividad.

Además, antes y después de trabajar con el medio fermentado, se realizaron experiencias con agua pura como alimentación (Figura 6.10). El flujo en estas últimas experiencias disminuyó en un 11,5%, lo que parece estar indicando que si bien no hay deterioro de la membrana Pervatech PDMS (ya que la selectividad es la misma luego de trabajar con el medio de fermentación), algún componente de la alimentación produjo un bloqueo en la matriz de la membrana.

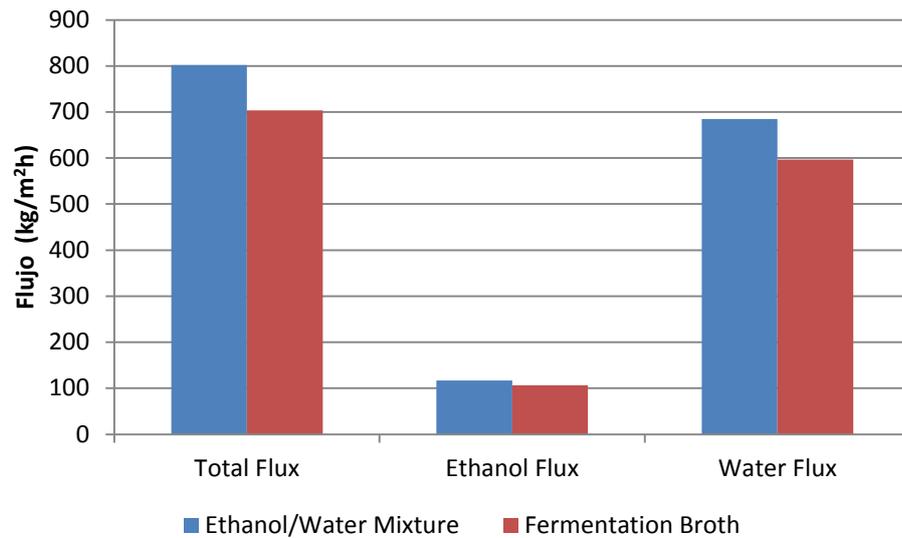


Figura 6.9. Flujo total, y flujos parciales de etanol y agua en la pervaporación de soluciones binarias y de medios fermentados.

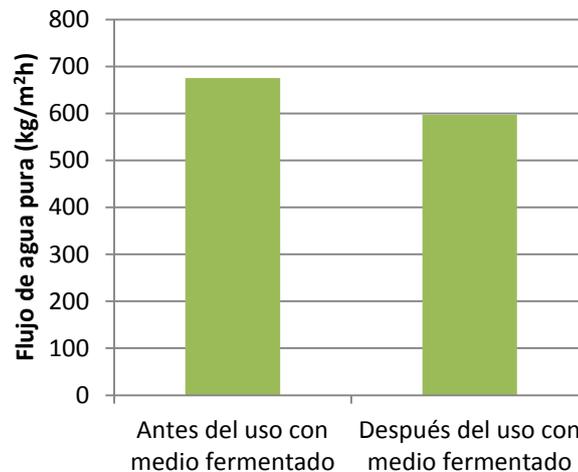


Figura 6.10. Comparación del flujo de agua pura antes y después de trabajar con el medio de fermentación.

Teniendo en cuenta, que de acuerdo a los experimentos realizados con las soluciones ternarias los coproductos no afectan la performance de la membrana Pervatech PDMS, los resultados obtenidos en esta sección son acordes a los presentados por Gaykard et al. [7]. Estos autores trabajaron con la misma membrana (y en las mismas condiciones)

con agregado de diferentes polímeros intracelulares de las levaduras y reportaron disminuciones del flujo total para todos ellos, sin variación aparente de la selectividad. Los porcentajes de disminución del flujo fueron: ~3% para el RNA, ~5% para los polisacáridos, ~6,5% para las proteínas y ~10% para los fosfolípidos.

6.3.5. Pervaporación de “mezclas” multicomponentes

Debido a que los mayores efectos de los coproductos de fermentación estudiados en la sección 6.3.3 fueron observados para la membrana de PTMSP, se decidió realizar un set de experimentos adicional en el cual la alimentación se preparó agregando a la solución binaria básica los cinco compuestos estudiados previamente en las concentraciones ensayadas (5% glucosa, 1% glicerol, 0,1% ac. Succínico, 0,1% AA y 0,1% IA). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.6. Una vez más, los valores de los indicadores presentados en la Tabla 6.6, corresponden a la solución multicomponentes (M) en el caso de β y a la solución binaria (S.2) en el caso de α .

Flujo (g/m ² h)	Flujo/Flujo de referencia (%)		Concentración de etanol en permeado (%peso)		Selectividad (α)		Factor (β)		Concentración en permeado (%peso)		
	Ref.	Experimental (M)	(S.2)*	Ref.	Experimental (M)	(S.2)*	Ref.	Exp. (S.2)*	Ref.	Exp. (M)	IA
1178,57	59,84	101,6	43,5	42,2	49,5	14,63	18,6	8,7	8,5	3,66	3,25

* Resultados obtenidos luego de reemplazar la alimentación con solución fresca Etanol/Agua al 5% en peso.

Tabla 6.6. Resultados de las experiencias de pervaporación con la solución multicomponentes.

Como se puede notar, los efectos reversibles observados en el flujo pueden atribuirse a los fuseles presentes, que a su vez se encuentran en concentraciones similares a las resultantes en los experimentos con las soluciones ternarias correspondientes. Además, la concentración de etanol en el permeado no observó diferencias significativas en relación a los valores de referencia cuando se trabajó con la mezcla multicomponentes.

Sin embargo, la selectividad residual inmediata de la membrana al reemplazar la alimentación con una solución binaria base, experimentó un aumento significativo alcanzando un valor de 18,6 el cual también es similar a los obtenidos con las soluciones ternarias de los alcoholes amílicos. El efecto de la glucosa, no fue observado aquí, tal vez por solapamiento de los efectos de ésta con los producidos por los fuseles.

6.4. Conclusiones

La membrana de PTMSP fue la que presentó los mayores valores de flujo total y selectividad en todo el rango de concentraciones evaluado. La membrana Pervatech PDMS presentó un flujo de permeado más alto que la Pervap 4060, pero los valores de selectividad de esta última fueron mucho más elevados.

Al comparar las performances de las 3 membranas aplicadas al caso de la remoción continua de etanol de un fermentador con una concentración al 6% en peso, se demostró que a pesar de que las membranas Pervap 4060 y PTMSP de VITO producen corrientes de alimentación al sector de destilación que son más ricas en etanol que la producida por la membrana Pervatech PDMS, la etapa de purificación y deshidratación final presenta valores que no difieren demasiado unos de otros. Esto se debe a la presencia de un pinch tangencial que controla la separación. Sin embargo, la alta selectividad de la membrana PTMSP da lugar no sólo a una reducción del área de membrana superior al 50 %, sino que la alternativa reduce también la potencia de condensación por refrigeración del permeado y de recalentamiento entre etapas del retenido. El costo por litro de bioetanol producido utilizando la membrana de PTMSP resultó casi un 12% menor al correspondiente al proceso convencional y un 22,5% menor al obtenido utilizando la membrana Pervatech PDMS.

La performance de la membrana de PTMSP es fuertemente afectada por la presencia de alcoholes fuseles en la alimentación, mientras que no se observaron cambios significativos en los indicadores de performance de la membrana de PDMS. Sin embargo, esta última experimenta un bloqueo que reduce el flujo de permeado en alrededor de

un 12% y que parece deberse a los polímeros intracelulares presentes en las levaduras estándar [7].

Finalmente, a partir del estudio realizado se ponen de manifiesto virtudes y defectos de los distintos enfoques utilizados para la selección de la membrana apropiada.

El uso del índice de performance de separación (PSI) en el “screening” de membranas resulta apropiado por su sencillez; sin embargo, queda claro que puede dar lugar a sobre-estimaciones de performance.

El modelado conceptual de procesos demuestra ser una herramienta adecuada para la selección de membranas dado que considera todo el proceso y los “tradee-offs” involucrados. Sin embargo, para hacer posible su uso se deben normalmente realizar algunas suposiciones simplificadoras (i.e., mezcla binaria etanol-agua) que desprecian el efecto de las especies en trazas en la performance de las membranas.

La selección de la membrana más apropiada es entonces una tarea que requiere del trabajo coordinado de distintas disciplinas. La colaboración entre la CONICET, la Universidad Nacional del Litoral y la KU Leuven apunta en ese sentido al vincular grupos especializados en la ingeniería de procesos, fermentaciones alcohólicas y procesos de membranas.

Referencias

- [1] Chovau S., Dobrak A., Figoli A., Simone S., Galiano F., Drioli E., et al., 2010. Pervaporation performance of unfilled and filled PDMS membranes and novel SBS membranes for the removal of toluene from diluted aqueous solutions. *Chem Eng J.*, 159(1-3): 37-46.
- [2] Chovau S., Gaykawad S., Straathof A.J.J., Van der Bruggen B., 2011. Influence of fermentation by-products on the purification of ethanol from water using pervaporation. *Bioresource Technol.*, 102: 1669–1674.
- [3] Dobrak A., Figoli A., Chovau S., Galiano F., Simone S., Vankelecom I., Drioli E., Van der Bruggen B., 2010. Performance of PDMS membranes in pervaporation: Effect of silicalite fillers and comparison with SBS membranes. *J Colloid Interf Sci.*, 346(1): 254-264.
- [4] Escoudier J.L., Le Bouar M., Moutounet M., Jouret C., Barillere J.M., 1988. Application and Evaluation of Pervaporation for the Production of Low Alcohol Wines, In: Bakish RA, editor. *Proceedings of the Third International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*; Englewood, NJ, USA. Bakish Materials Corporation; 379-386.
- [5] Vane L., 2005. A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes. *J Chem Technol Biot.*, 80: 603-629.
- [6] Verhoef A., Figoli A., Leen B., Bettens B., Drioli E., Van der Bruggen B., 2008. Performance of a nanofiltration membrane for removal of ethanol from aqueous solutions by pervaporation. *Sep Purif Technol.*, 60: 54-63.
- [7] Gaykawad, S.S., van der Wielen, L.A.M., Straathof, A.J.J., 2012. Effects of yeast-originating polymeric compounds on ethanol pervaporation. *Bioresource Technology* 116, 9–14

- [8] Chovau S., 2013. Tesis Doctoral: Integration of pervaporation into the production process of lignocellulosic bio-ethanol: Potential and pitfalls. Katholieke Universiteit Leuven (Bélgica).
- [9] Aroujalian A., Belcacemib K., Davids S.J., Turcotted G., Pouliot Y., 2006. Effect of residual sugars in fermentation broth on pervaporation flux and selectivity for ethanol. *Desalination*, 193: 103-108.
- [10] Bowen T.C., Meier R.G., Vane L.M., 2007. Stability of MFI zeolite-filled PDMS membranes during pervaporative ethanol recovery from aqueous mixtures containing acetic acid. *J Membr Sci.*, 298: 117-125.
- [11] Fadeev A.G., Kelley S.S., McMillan J.D., Selinskaya Y.A., Khotimsky V.S., Volkov V.V., 2003. Effect of yeast fermentation by-products on poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] pervaporative performance. *J Membr Sci.*, 214: 229-238.
- [12] García, M., Sanz, M.T., Beltran, S., 2009. Separation by pervaporation of ethanol from aqueous solutions and effect of other components present in fermentation broths. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84, 1873–1882.
- [13] Ikegami, T., Kitamoto, D., Negishi, H., Haraya, K., Matsuda, H., Nitani, Y., Koura, N., Sano, T., Yanagishita, H., 2003. Drastic improvement of bioethanol recovery using a pervaporation separation technique employing a silicone rubber-coated silicalite membrane. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78, 1006–1010.
- [14] Nomura M., Bin T., Nakao S.I., 2002. Selective extraction from fermentation broth using a silicate membrane. *Sep Purif Technol.*, 27: 59-66.
- [15] Mori Y., Inaba T., 1990. Ethanol production from starch in pervaporation membrane bioreactor using *Clostridium thermohydrosulfuricum*. *Biotechnol Bioeng.*, 36: 849-853.
- [16] Claes S., Vandezande P., Mullens S., Leysen R., De Sitter K., Andersson A., et al., 2010. High flux composite PTMSP-silica nanohybrid membranes for the pervaporation of ethanol/water mixtures. *J Membr Sci.*, 351: 160–167.

- [17] Claes S., Vandezande P., Mullens S., De Sitter K., Peeters R., Van Bael M.K., 2012. Preparation and benchmarking of thin film supported PTMSP-silica pervaporation membranes. *J Membr Sci.*, 389: 265-271.
- [18] Schmidt S.L., Myers M.D., Kelley S.S., McMillan J.D., Padukone N., 1997. Evaluation of PTMSP membranes in achieving enhanced ethanol removal from fermentation pervaporation. *Appl Biochem Biotech.*, 63: 469-482.
- [19] Volkov V.V., Fadeev A.G., Khotimsky V.S., Litvinova E.G., Selinskaya Y.A., McMillan J.D., Kelley S.S., 2004. Effects of synthesis conditions on the pervaporation properties of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] useful for membrane bioreactors. *J Appl Polym Sci.*, 91: 2271-2277.
- [20] Bowen T.C., Noble R.D., Falconer J.L., 2004. Review: Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes. *J Membr Sci.*, 245: 1-33.
- [21] Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I., 2001. Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and related polymers: synthesis, properties and functions. *Progress in Polymer Science*; 26(5): 721-798.
- [22] Peng P., Shi B., Lan Y., 2011. A Review of Membrane Materials for Ethanol Recovery by Pervaporation. *Separation Science and Technology*; 46(2): 234-246.
- [23] Uragami T., Doi T., Miyata T., 1999. Control of permselectivity with surface modifications of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes. *Int. J. Adhes. Adhes.*; 19(5): 405-409.
- [24] Morliere N., Vallieres C., Perrin L., Roizard D., 2006. Impact of thermal ageing on sorption and diffusion properties of PTMSP. *Journal of Membrane Science*; 270(1,2): 123-131.
- [25] Dobrak A., 2011. Tesis Doctoral: Determination of the transport mechanism through nanoporous membranes in nanofiltration and pervaporation. PhD Thesis, Katholieke Universiteit Leuven (Bélgica).

- [26] Groot W.J, Kraayenbrink M.R., van der Lans R.G.J.M., Luyben K.Ch.A.M., 1993. Ethanol production in an integrated fermentation/membrane system. Process simulations and economics. *Bioprocess Engineering*, 8: 189-201.

Capítulo 7

Conclusiones generales

7.1. Introducción

El presente, es el último capítulo de esta tesis y tiene por objetivo no solamente remarcar las conclusiones obtenidas en cada sección sino también presentar conclusiones generales que sólo han podido analizarse una vez desarrollados los distintos tópicos y aspectos inherentes a cada uno de los Capítulos. De esta manera, las principales conclusiones y aportes surgidos del trabajo realizado se presentan en la sección 7.2, mientras que en la sección 7.3 se proponen algunas recomendaciones para las líneas de investigación y los trabajos futuros que pueden desarrollarse como extensiones de esta tesis.

7.2. Conclusiones y aportes principales

7.2.1. Procesos híbridos en la recuperación de alcohol isopropílico

De acuerdo con los resultados obtenidos a partir de los modelos desarrollados para las etapas de pervaporación hidrofílica y destilación en el caso de estudio correspondiente a la recuperación de solventes de una industria farmacéutica, la alternativa de un proceso híbrido compuesto por una primera etapa de pervaporación hidrofílica y una etapa final de destilación resulta factible tanto desde el punto de vista tecnológico como económico. El producto obtenido puede ser reutilizado ya que presenta una alta pureza y las regulaciones ambientales son respetadas. Más aún, la brecha entre el costo estimado por tonelada de IPA recuperado y el costo por tonelada de IPA fresco, incentiva el uso del proceso híbrido.

Por otra parte, a partir de la comparación de la performance de las membranas de pervaporación hidrofílicas, se demostró que el índice PSI es más útil si se redefine en términos de una separación dada. Esta nueva definición del índice PSI requiere de una cantidad limitada de experimentos a una temperatura cuasi-óptima, pero presenta la ventaja de que la performance de una membrana en particular está relacionada a una separación específica deseada en lugar de estarlo a un único punto experimental.

7.2.2. Producción de bioetanol de maíz

En esta tesis se demostró la factibilidad de la utilización de maíz contaminado con fumonisinas como materia prima en la producción convencional de bioetanol. A partir de los indicadores de fermentación obtenidos se concluyó que es razonable utilizarlo hasta un nivel de contaminación que no supere las 140 ppm, ya que mayores concentraciones de fumonisinas en la materia prima llevarían a un aumento de más del 15% en el tamaño del fermentador. El rango de concentraciones de fumonisinas en maíz

con valores entre 0 y 140 ppm coincide además con las concentraciones encontradas en maíz contaminado naturalmente en la Argentina, entre los cuales el mayor valor reportado fue de 154,4 ppm. Por otra parte, el precio estimado para maíz con 140 ppm de fumonisinas representó el 67% del correspondiente al maíz no contaminado, mientras que los precios máximos por tonelada de materia prima fuertemente contaminada pueden alcanzar valores tan bajos como el 30% de la del grano sano.

Los valores de los indicadores de fermentación evaluados dentro del rango 0-152 ppm de fumonisinas en maíz fueron valores buenos y estables, lo que incentivó el estudio de alternativas de pervaporación hidrofóbica que pudiesen remover continuamente el etanol producido en la etapa de fermentación y mejorar de esta manera el panorama económico mediante la operación del fermentador en modo continuo. Se obtuvieron valores para la concentración de etanol en el fermentador a la cual la levadura *S. cerevisiae* comienza a experimentar inhibición, se estudió la influencia en la performance del proceso fermentativo de la presencia de los sólidos obtenidos a través el proceso de molienda en seco en los medios de fermentación, y se identificaron y cuantificaron los principales coproductos formados durante la etapa fermentación. La información proporcionada en el desarrollo de esta tesis es así imprescindible como punto de partida para el diseño de un proceso (o experimento a escala laboratorio) donde se acople un proceso de remoción continua del etanol al fermentador (i.e., pervaporación hidrofóbica).

7.2.3. Procesos híbridos aplicados a la producción de bioetanol

Se compararon performances de diferentes membranas de pervaporación hidrofóbicas que, para el caso de la remoción continua de bioetanol del fermentador, produjeron corrientes de permeado que variaron unas de otras tanto en flujo como en selectividad, y por lo tanto en el área de membrana necesaria para realizar la separación. Sin embargo, la etapa de purificación y deshidratación final casi no fue afectada por estas variaciones, obteniéndose valores similares sin importar la selectividad presentada por

Capítulo 7

la membrana hidrofóbica. La causa de este comportamiento reside en que la separación por destilación está controlada por un pinch tangencial.

Calculando los costos totales en U\$S/litro para una planta de 24 millones de litros por año se llegó a la conclusión que las membranas de pervaporación hidrofóbicas que se encuentran comercialmente disponibles en la actualidad (como las membranas de PDMS) no resultan atractivas en la aplicación del proceso híbrido fermentación-pervaporación si se las compara con el proceso convencional operado en forma discontinua. Sin embargo, membranas de materiales relativamente nuevos como el PTMSP pueden llegar a representar una reducción de alrededor del 50 % de los costos (tanto de inversión como de operación) del sector de pervaporación hidrofóbica, derivando en una reducción del costo total por litro de bioetanol producido de casi un 12% comparada con el proceso convencional, y de alrededor de un 25% al obtenido utilizando las membranas de PDMS (Tabla 7.1.). En este caso, la causa de la reducción de costos se debe no sólo a la mejor performance de la membrana sino también a una drástica reducción del caudal de agua del proceso que influye tanto aguas abajo (obtención de DDGS) como aguas arriba de la etapa de fermentación.

Parámetro	Membrana		
	Pervap 4060	Pervatech PDMS	PTMSP
Flujo (kg/m ² h)	556,858	926,088	1.194,208
Selectividad	8,993	5,022	14,206
Índice PSI	5.007,824	4.650,814	16.964,919
PSI relativo (100% Pervatch)	107,676	100	364,773
U\$S/litro	0,59	0,62	0,47
Costo relativo (100% Pervatech)	95,16	100	75,81

Tabla 7.1. Comparación de los parámetros de performance de las membranas hidrofóbicas Pervap 4060, Pervatech PDMS y PTMSP de Vito para la remoción continua de etanol de un fermentador.

Más allá de los resultados alentadores obtenidos es importante tener en cuenta que las membranas de PTMSP son fuertemente afectadas por la presencia de alcoholes fusiles en la alimentación, mientras que el PDMS no presenta mayores variaciones de performance con ninguno de los coproductos generados durante la etapa de fermentación. Sin embargo, las membranas PDMS experimentan un bloqueo cuando se trabaja con los medios reales, cuya causa probable sería producto de la presencia de los polímeros liberados al medio de cultivo durante la lisis celular.

7.2.4. Aportes metodológicos

En el estudio de la recuperación de IPA de la corriente de desechos farmacéutica, la búsqueda de un diseño cuasi-óptimo del proceso global con la ayuda de modelos conceptuales para cada operación unitaria resuelta en una dada secuencia presenta una ventaja notable con respecto a los modelos de optimización rigurosa debido a su relativa sencillez. No menos importante es el hecho de que de la aplicación de esta metodología surgió naturalmente la adopción del tipo de columna de destilación más conveniente para los distintos valores de la variable de optimización. En un enfoque riguroso, se tendría que haber recurrido a programaciones del tipo MINLP o disyuntiva a fin de tener en cuenta todas las configuraciones posibles del proceso y esto conlleva el riesgo de no haber previsto de antemano la necesidad de incorporar las diferentes configuraciones de la columna.

Por otro lado, en el estudio de factibilidad de la producción de bioetanol a partir de maíz contaminado, se propuso una metodología basada en el diseño para estimar los costos totales de inversión y operación la cual utiliza como recursos tanto datos de costos de plantas de producción, como datos experimentales y modelado conceptual de algunas de las operaciones unitarias involucradas en la etapa de purificación. Este método tiene la ventaja de que es fácilmente aplicable por los profesionales de la industria dado que recurre al modelado conceptual de procesos y, por lo tanto, requiere de una carga computacional mucho más pequeña que si se utilizase la programación MINLP.

Finalmente, a partir del estudio realizado se ponen de manifiesto virtudes y defectos de los distintos enfoques utilizados para la selección de la membrana apropiada. El uso del índice de performance de separación (PSI) en el “screening” de membranas resulta apropiado por su sencillez; sin embargo, queda claro que puede dar lugar a sobreestimaciones de performance (ver Tabla 7.1).

El modelado conceptual de procesos demuestra ser una herramienta adecuada para la selección de membranas dado que considera todo el proceso y los “tradee-offs” involucrados. Sin embargo, para hacer posible su uso se deben normalmente realizar algunas suposiciones simplificadoras (i.e., mezcla binaria etanol-agua) que desprecian el efecto de las especies en trazas en la performance de las membranas.

La selección de la membrana más apropiada es entonces una tarea que requiere del trabajo coordinado de distintas disciplinas. La colaboración entre la CONICET, la Universidad Nacional del Litoral y la KU Leuven apunta en ese sentido al vincular grupos especializados en la ingeniería de procesos, fermentaciones alcohólicas y procesos de membranas.

7.3. Recomendaciones para trabajos futuros

A lo largo de esta tesis se ha demostrado el gran potencial que presentan los procesos híbridos que involucran pervaporación tanto con membranas hidrofílicas como hidrofóbicas. Sin tener en cuenta los aspectos económicos, la pervaporación es considerada como una tecnología limpia con ventajas ostensibles con respecto a la destilación. De esta manera, el reemplazo de una columna de destilación por una unidad de pervaporación contribuirá a que el proceso sea más amigable con el medio ambiente. Sin embargo, la aplicabilidad de estos procesos probablemente sólo sea posible si la economicidad de la planta es mayor o igual a la del estado del arte.

En el caso de la producción de bioetanol de maíz, se logrará una reducción de los costos sólo si es posible desarrollar membranas de pervaporación hidrofóbicas con mayores

selectividades, que presenten tiempos de vida útil y precios razonables. Las membranas de PTMSP parecen ofrecer una alternativa prometedora, por lo que sería recomendable concentrar esfuerzos de investigación en mejorar la estabilidad de estas membranas.

Por otra parte y con el fin de obtener parámetros de operación más reales, se hace necesario el desarrollo de un modelo del proceso global que integre completamente a las etapas de pervaporación y fermentación. Para lograr este objetivo, será indispensable acoplar una unidad de membrana a un bioreactor a escala laboratorio para obtener los datos experimentales necesarios. Este objetivo podrá alcanzarse en el mediano plazo dado que se ha recibido una donación por parte del Servicio Alemán de Intercambio Académico (DAAD) de un equipo de pervaporación (Sulzer Chemtech, Suiza) de 0.2 m² de área de membrana que se sumará al equipo de testeo de membranas (CM Celfa Membrantrenteknik, Suiza) de 28 cm² de área que ya posee el grupo de INGAR-CONICET.

Finalmente, otro aspecto relevante para el éxito de la producción de bioetanol a partir de materia prima contaminada con fumonisinas es el estudio y desarrollo de procesos de detoxificación para maíz (y productos o subproductos de maíz) que resulten más económicos, de manera de considerar el crédito debido a la venta del DDGS en las plantas que trabajen con materia prima contaminada.

Bibliografía

Allen D.T., Shonnard D.R., 2002. Green Engineering: Environmentally Conscious Design of Chemical Processes. Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, NJ 07458, pp. 63-79.

Aroujalian A., Belcacemib K., Davids S.J., Turcotted G., Pouliot Y., 2006. Effect of residual sugars in fermentation broth on pervaporation flux and selectivity for ethanol. *Desalination*, 193: 103-108.

Asaeda M., Sakou Y., Yang J., Shimasaki K., 2002. Stability and performance of porous silica–zirconia composite membranes for pervaporation of aqueous organic solutions, *J Membr Sci.*, 209: 163–175.

Aspen Plus V7.3 User Manuals, 2011.

Baker R.W., 2004. Membrane technology and applications. 2nd ed. California: John Wiley & Sons, Ltd.

Bausa J., Marquardt W., 2000. Shortcut Design for Hybrid Membrane/Distillation Processes for the Separation of Nonideal Multicomponent Mixtures. *Ind Eng Chem Res.*, 39: 1658-1672.

Bayrock D.P., Ingledew W.M., 2004. Inhibition of yeast by lactic acid bacteria in continuous culture: nutrient depletion and/or acid toxicity?. *J Ind Microbiol Biotechnol.*, 31: 362–368.

Bettens, B., Degrève, J., Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C., 2007. Transport of binary mixtures in pervaporation through a microporous silica membrane: shortcomings of Fickian models. *Sep. Sci. Technol.* 42 (1), 1–23.

Binning R.C., James F.E., 1958. Now separate by membrane permeation. *Pet Refiner.*, 37: 214-215.

Black C., 1980. Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for ethanol and gasohol. *Chem Eng Prog.*, 9: 78-85.

Boeira L.S., Bryce J.H., Stewart G.G., Flannigan B., 2002. Influence of cultural conditions on sensitivity of brewing yeasts growth to *Fusarium* mycotoxins zearalenone, deoxynivalenol and fumonisin B1. *Int Biodeter Biodegr.*, 50(2): 69-81.

Bonnardeaux J., 2007. Potential uses for distillers grains. Department of Agriculture and Food. Government of Western Australia.

Bothast R.J., Bennett G.A., Vancauwenberge J.E., Richard J.L., 1992. Fate of fumonisin B1 in naturally contaminated corn during ethanol fermentation. *Appl Environ Microbiol.*, 58(1): 233-236.

Bowen T.C., Noble R.D., Falconer J.L., 2004. Review: Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes. *J Membr Sci.*, 245: 1-33.

Bowen T.C., Meier R.G., Vane L.M., 2007. Stability of MFI zeolite-filled PDMS membranes during pervaporative ethanol recovery from aqueous mixtures containing acetic acid. *J Membr Sci.*, 298: 117-125.

Brüggemann S., 2004. Tesis Doctoral: Rapid Screening of Conceptual Design Alternatives for Distillation Processes. RWTH Aachen, Germany.

Caballero J.A., Grossmann I.E., Keyvani M., Lenz E.S., 2009. Design of Hybrid Distillation-Vapor Membrane Separation Systems. *Ind Eng Chem Res.*, 48: 9151–9162.

Caballero J.A., Milan-Yanez D., Grossmann I.E., 2005. Rigorous design of distillation columns: Integration of disjunctive programming and process simulators. *Ind Eng Chem Res.*, 44: 6760–6775.

Casado C., Urtiaga A.M., Gorri D., Ortiz I., 2005. Pervaporative dehydration of organic mixtures using a commercial silica membrane. Determination of kinetic parameters. *Sep Purif Technol.*, 42: 39–45.

Cedeño Cruz M., 2003. Tequila production from agave: historical influences and contemporary processes, in: Jacques, K.A., Lyons, T.P., Kelsall, D.R., *The alcohol textbook*. 4th Edition. Alltech Inc., Nottingham, pp. 223-245.

Claes S., Vandezande P., Mullens S., De Sitter K., Peeters R., Van Bael M.K., 2012. Preparation and benchmarking of thin film supported PTMSP-silica pervaporation membranes. *J Membr Sci.*, 389: 265-271.

Claes S., Vandezande P., Mullens S., Leysen R., De Sitter K., Andersson A., et al., 2010. High flux composite PTMSP-silica nanohybrid membranes for the pervaporation of ethanol/water mixtures. *J Membr Sci.*, 351: 160–167.

Chovau S., 2013. Tesis Doctoral: Integration of pervaporation into the production process of lignocellulosic bio-ethanol: Potential and pitfalls. Katholieke Universiteit Leuven (Bélgica).

Chovau S., Dobrak A., Figoli A., Simone S., Galiano F., Drioli E., et al., 2010. Pervaporation performance of unfilled and filled PDMS membranes and novel SBS membranes for the removal of toluene from diluted aqueous solutions. *Chem Eng J.*, 159(1-3): 37-46.

Chovau S., Gaykawad S., Straathof A.J.J., Van der Bruggen B., 2011. Influence of fermentation by-products on the purification of ethanol from water using pervaporation. *Bioresource Technol.*, 102: 1669–1674.

Chulze S.N., Ramirez M.L., Pascale M., Visconti A., 1998. Fumonisin production by, and mating populations of, *Fusarium* section *Liseola* isolates from maize in Argentina. *Mycol Res.*, 102(2): 141-144.

Cséfalvay E., Szitkai Z., Mizsey P., Fonyó Z., 2008. Experimental data based modelling and simulation of isopropanol dehydration by pervaporation. *D esalination*, 229: 94–108

Cunha V.S., Nobrega R., Habert A.C., 1999. Fractionation of benzene/n-hexane mixtures by pervaporation using polyurethane membranes. *Braz J Chem Eng.*, 16(3): 297-308

Cysewski G.R., Wilkie C.W., 1978. Process design and economic studies of alternative fermentation methods for the production of ethanol. *Biotech Bioeng.*, 20:1421-1430.

Da Silva A.C.S, Vaz C.M., 1989. Continuous process of optimized fermentation for the production of alcohol. Patente US4889805.

Daviou M.C., 2005. Tesis Doctoral: Modelado y diseño optimo del sector de membranas de pervaporación en procesos híbridos con destilación. Universidad Nacional del Sur (Argentina).

Delphi Pascal Manuals, 1997. Borland.

Dobrak A., 2011. Tesis Doctoral: Determination of the transport mechanism through nanoporous membranes in nanofiltration and pervaporation. PhD Thesis, Katholieke Universiteit Leuven (Bélgica).

Dobrak A., Figoli A., Chovau S., Galiano F., Simone S., Vankelecom I., Drioli E., Van der Bruggen B., 2010. Performance of PDMS membranes in pervaporation: Effect of silicalite fillers and comparison with SBS membranes. *J Colloid Interf Sci.*, 346(1): 254-264.

Doherty M.F., Malone M.F., 2001 *Conceptual Design of Distillation Systems*, 1st ed., McGraw-Hill Chemical Engineering Series, New York.

Doko M.B., Parior S., Visconti A., Schjøth J.E., 1995. Incidence and levels of fumonisin contamination in maize genotypes grown in Europe and Africa. *J Agric Food Chem.*, 43: 429-434.

Dotremont, C., Van den Ende, S., Vandommele, H., Vandecasteele, C., 1994. Concentration polarization and other boundary layer effects in the pervaporation of chlorinated hydrocarbons. *Desalination* 95, 91–113.

Ehnstroem L.K.J, 1984. Fermentation method. Patente US4460687.

Escoudier J.L., Le Bouar M., Moutounet M., Jouret C., Barillere J.M., 1988. Application and Evaluation of Pervaporation for the Production of Low Alcohol Wines, In: Bakish RA, editor. *Proceedings of the Third International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*; Englewood, NJ, USA. Bakish Materials Corporation; 379-386.

Espinosa J., Salomone E., Iribarren O., 2004. Computer-Aided Conceptual Design of Batch Distillation Systems. *Ind Eng Chem Res.*, 43: 1723-1733.

Fadeev A.G., Kelley S.S., McMillan J.D., Selinskaya Y.A., Khotimsky V.S., Volkov V.V., 2003. Effect of yeast fermentation by-products on poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] pervaporative performance. *J Membr Sci.*, 214: 229-238.

Fahmy A., 2002. Tesis Doctoral: Membrane Processes for the Dehydration of Organic Compounds. Universität Hannover (Alemania).

Feng X., Huang R.Y.M., 1996. Preparation and performance of asymmetric polyetherimide membranes for isopropanol dehydration by pervaporation. *J Membr Sci.*, 109:165-172.

Figoli A., Donato L., Carnevale R., Tundis R., Statti G.A., Menchini F., Drioli E., 2006. Bergamot essential oil extraction by Pervaporation. *Desalination*, 193: 160-165.

Fleming H.L., Slater C.S., 1992. Pervaporation. In: Winston W.S., Sirkar K.K. (Editores), *Membrane Handbook*. New York: Van Nostrand Reinhold; p. 105.

Gallardo-Reyes E., Ibarra-Moreno G.M., Sánchez-Mariñez R., 2006. Micobiota de maíz (*Zea mays* L.) recién cosechado y producción de Fumonisina B1 por cepas de *Fusarium verticillioides* (Sacc.) Nirenb. *Rev Mex Fitopatolog.*, 24(1): 27-34.

Gallego-Lizon T., Ho Y.S., Freitas dos Santos L., 2002. Comparative Study of Commercially Available Polymeric and Microporous Silica Membranes for the Dehydration of IPA/water mixtures by Pervaporation. *Desalination*, 149: 3-8.

García M., Sanz M.T., Beltran S., 2009. Separation by pervaporation of ethanol from aqueous solutions and effect of other components present in fermentation broths. *J Chem Technol Biotechnol.*, 84: 1873–1882.

Gaykawad, S.S., van der Wielen, L.A.M., Straathof, A.J.J., 2012. Effects of yeast-originating polymeric compounds on ethanol pervaporation. *Bioresource Technology* 116, 9–14

Ghazali M., Nawawi M., Huang R.Y.M., 1997. Pervaporation dehydration of isopropanol with chitosan membranes, *J Membr Sci.*, 124: 53–62.

Gorri D., Urtiaga A., Ortiz I., 2005. Pervaporative recovery of acetic acid from an acetylation industrial effluent using commercial membranes. *Ind Eng Chem Res.*, 44: 977–985.

Govindaswamy S., Vane L.M., 2007. Kinetics of growth and ethanol production on different carbon substrates using genetically engineered xylose-fermenting yeast. *Bioresource Technol.*, 98: 677–685.

Graves T., Narendranath N.V., Dawson K., Power R., 2007. Interaction effects of lactic acid and acetic acid at different temperatures on ethanol production by *Saccharomyces cerevisiae* in corn mash. *Appl Microbiol Biot.*, 73: 1190-1196.

Groot W.J, Kraayenbrink M.R., van der Lans R.G.J.M., Luyben K.Ch.A.M., 1993. Ethanol production in an integrated fermentation/membrane system. Process simulations and economics. *Bioprocess Engineering*, 8: 189-201.

Hilbert J.A., 2013. La producción de biomasa. Residuos agrícolas vegetales y animales. Simposio Bioeconomía Argentina. Buenos Aires, Marzo 2013.

Hoch P.M., Espinosa, J., 2008. Conceptual Design and Simulation Tools Applied to the Evolutionary Optimization of a Bioethanol Purification Plant. *Ind Eng Chem Res.*, 47(19): 7381-7389.

Hsu Y-L, Wu H-Z, Ye M-H, Chen J-P, Huang H-L, Lin P. H-P, 2009. An industrial-scale biodegradation system for volatile organics contaminated wastewater from semiconductor manufacturing process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40: 70–76.

Huang R.Y.M. (Editor), 1991. *Pervaporation Membrane Separation Processes*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers.

Hysys & Distil User Manuals, 1999. Hyprotech Ltd. Calgary, Canada.

Ikegami, T., Kitamoto, D., Negishi, H., Haraya, K., Matsuda, H., Nitnai, Y., Koura, N., Sano, T., Yanagishita, H., 2003. Drastic improvement of bioethanol recovery using a pervaporation separation technique employing a silicone rubber-coated silicalite membrane. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78, 1006–1010.

IngledeW W.M., 1999. Alcohol production by *Saccharomyces cerevisiae*: a yeast primer, en: *The alcohol textbook (3rd Edition)*. Editores: Jacques K.A, Lyons T.P. and Kelsall D.R., Alltech Inc., Nottingham, pp. 49 - 87.

IngledeW W.M., 2003. Continuous fermentation in the fuel alcohol industry: How does the technology affect yeast?, en: Jacques, K.A., Lyons, T.P., Kelsall, D.R., *The alcohol textbook*. 4th Edition. Alltech Inc., Nottingham, pp. 85-119.

IPCC, 2007. *Cambio climático 2007: Informe de síntesis*. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Cuarto Informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. Ginebra, Suiza.

JonquièreS A., Clément R., Lochon P., Néel J., Dresch M., Chrétien B., 2002. Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries. *J Membr Sci.*, 206: 87-117.

Kaseno I.M., Takao K., 1998. Effect of product removal by a pervaporation on ethanol fermentation. *J Ferm Bioeng.*, 86(5): 488-493.

Kelsall D.R., Lyons T.P., 2003. Practical management of yeast: conversión of sugars to ethanol, en: Jacques, K.A., Lyons, T.P., Kelsall, D.R., *The alcohol textbook*. 4th Edition. Alltech Inc., Nottingham, pp. 85-119.

Kirsop B., 1982. Developments in beer fermentation. *Topics Enz Ferment Biotechnol.*, 6:79-131.

Kittur A.A., Kariduraganavar M.Y., Toti U.S., Ramesh K., Aminabhavi T.M., 2003. Pervaporation separation of water-isopropanol mixtures using ZSM-5 zeolite incorporated poly (vinyl alcohol) membranes. *J Appl Polym Sci.*, 90: 2441-2448.

Kłosowski G., Czuprynski B., Wolska M., 2006. Characteristics of alcoholic fermentation with the application of *Saccharomyces cerevisiae* yeasts: As-4 strain and I-7-43 fusant with amylolytic properties. *J Food Eng.*, 76: 500-505.

Kłosowski G., Mikulski D., 2010. The effect of raw material contamination with mycotoxins on the composition of alcoholic fermentation volatile by-products in raw spirits. *Bioresource Technol.*, 101(24): 9723-9727.

Kłosowski G, Mikulski D, Grajewski J, Błajet-Kosicka A., 2010. The influence of raw material contamination with mycotoxins on alcoholic fermentation indicators. *Bioresource Technol.*, 101(9): 3147–3152.

Kosaric N., Wieczorek A., Cosentino C.P., Magee R.J., 1983. Ethanol fermentation. En: *Biotechnology Vol. 3*. (H.-J. Rehm and G. Reed, eds). Verlag Chemie, Weinheim. pp 257-385.

Kuppinger F.F., Meier R., Düssel R., 2000. Hybridverfahren zur Zerlegung azeotroper Mehrkomponentengemische durch Rektifikationskolonnen mit Seitenstrom; *Chem.-Ing.Tech.*, 72: 333-338

Kwiatkowski J.R., McAloon A.J., Taylor F., Johnston D.B., 2006. Modeling the process and costs of fuel ethanol production by the corn dry-grind process. *Industrial Crops and Products*; 23(3): 288-296.

Lipnizki F., Field R.W., Ten P.K., 1999. Pervaporation-based hybrid process: A review of process design, applications and economics. *Journal of Membrane Science.*, 153: 183-210.

Lyons T.P., 2003. Alcohol production: a traditional process changing rapidly, en: *The alcohol textbook*. 4th Edition. Editores: Jacques, K.A., Lyons, T.P., Kelsall, D.R., Alltech Inc., Nottingham, pp. x - xi.

Maiorella B., Wilkie C.R., Blanch H.W., 1981. Alcohol production and recovery. *Adv Biochem Eng.*, 20:13-92.

Marasas W.F.O., 1995. Fumonisin: Their implications for human and animal health. *Nat Toxins.*, 3(4): 193–198.

Marquardt W., Kossack S., Krämer K. A, 2008. Framework for the systematic design of hybrid separation processes. *Chinese Journal of Chemical Engineering*; 16(3): 333-342.

Melin T., Rautenbach R., 2007. *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Mori Y., Inaba T., 1990. Ethanol production from starch in pervaporation membrane bioreactor using *Clostridium thermohydrosulfuricum*. *Biotechnol Bioeng.*, 36: 849-853.

Morigami Y., Kondo M., Abe J., Kita H., Okamoto K., 2001. The first largescale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane. *Sep Purif Technol.*, 25: 251–260.

Morliere N., Vallieres C., Perrin L., Roizard D., 2006. Impact of thermal ageing on sorption and diffusion properties of PTMSP. *Journal of Membrane Science*; 270(1,2): 123–131.

Mulder M.H.V. (Editor), 1996. Basic Principles of Membrane Technology. 2nd ed. Dordrecht: Kulwer academic Publishers.

Munkvold G.P., Desjardins A.E., 1997. Fumonisin in Maize: Can we reduce their occurrence?. *Plant Dis.*, 81(6): 556-565.

Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I., 2001. Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and related polymers: synthesis, properties and functions. *Progress in Polymer Science*; 26(5): 721-798.

Narendranath N.V., Power R., 2004. Effect of yeast inoculation rate on the metabolism of contaminating lactobacilli during fermentation of corn mash. *J Ind Microbiol Biot.*, 31: 581-584.

Nomura M., Bin T., Nakao S.I., 2002. Selective extraction from fermentation broth using a silicate membrane. *Sep Purif Technol.*, 27: 59-66.

O'Brien D.J., Craig J.C. Jr., 1996. Ethanol production in a continuous fermentation-membrane pervaporation system. *Appl Microbiol Biot.*, 44: 699-704.

O'Brien D.J., Roth L.H., McAloon A.J., 2000. Ethanol production by continuous fermentation–pervaporation: a preliminary economic analysis. *J. Membr. Sci.*; 166: 105-111.

O'Brien D., Woolverton M., 2010. Updated trends in U.S. wet and dry corn milling production. *AgMRC Renewable energy newsletter*.

Okamoto K., Kita H., Horii K., Tanaka K., Kondo M., 2001. Zeolite NaA membrane: preparation, single-gas permeation, and pervaporation and vapour permeation of water/organic liquid mixtures. *Ind Eng Chem Res.*, 40: 163–175.

Patermann C., 2013. Europe en route into a biobased world - Best practices and perspectives. *Simposio Bioeconomía Argentina*.

Peng P., Shi B., Lan Y., 2011. A Review of Membrane Materials for Ethanol Recovery by Pervaporation. *Separation Science and Technology*; 46(2): 234–246.

Pitt J.I., Hocking A.D., 2009. Fungi and food spoilage, third ed. Springer, New York.

Placinta C.M., D'Mello J.P.F., Macdonald A.M.C., 1999. A review of worldwide contamination of cereal grains and animal feed with *Fusarium* mycotoxins. *Anim Feed Sci Tech.*, 78(1,2): 21-37.

Plass G.N., 1959. Carbon Dioxide and Climate. *Scientific American*, Julio: 41-47.

Polution Prevention Act (PPA), USA, 1990.

Polyakov A.M., Starannikova L.E., Yampolskii Yu.P., 2004. Amorphous Teflons AF as organophilic pervaporation materials: Separation of mixtures of chloromethanes, *J Membr Sci.*, 238: 21-23.

Presello D.A., Botta G., Iglesias J., Eyhérbide G.H., 2007. Severity of fusarium ear rot and concentration of fumonisin in grain of Argentinian maize hybrids. *Crop Protection.*, 26: 852–855.

Rautenbach R., Hömerich U., 1998. Experimental Study of Dynamic Mass Transfer Effects in Pervaporation. *AIChE J.*, 44: 1210-1215.

Ricca A.P., 2006. Tesis Doctoral: Aprovechamiento de granos contaminados con fumonisina B1 para la obtención de etanol y análisis del posterior uso de las vinazas sólidas como complemento en alimento balanceado. Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.

Russel I., 2003. Understanding yeast fundamentals, en: Jacques, K.A., Lyons, T.P., Kelsall, D.R., *The alcohol textbook*. 4th Edition. Alltech Inc., Nottingham, pp. 85-119.

Sánchez O.J., Cardona C.A., 2005. Producción biotecnológica de alcohol carburante I: obtención a partir de diferentes materias primas. *Interciencia*, 30(11): 671-678.

Sanz M.T., Gmehling J., 2006. Study of the Dehydration of Isopropanol by a Pervaporation Based Hybrid Process. *Chem. Eng. Technol.*, 29(4): 473-480.

Scharnagl N., Peinemann K.V., Wenzlaff A., Schwarz H.H., Behling R.D., 1996. Dehydration of organic compounds with symplex composite membranes. *J Membr Sci.*, 113: 1–5.

Schmidt S.L., Myers M.D., Kelley S.S., McMillan J.D., Padukone N., 1997. Evaluation of PTMSP membranes in achieving enhanced ethanol removal from fermentation pervaporation. *Appl Biochem Biotech.*, 63: 469-482.

Seader J.D., Siirola J.J., Barnicki S.D., 1999. Distillation. In *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th Edition. Eds: Robert H. Perry, Don W. Green, James O. Maloney. McGraw-Hill.

Seider W., Seader J.D., Lewin D.R., 1999. *Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation*. John Wiley & Sons: New York.

Šegvić M., Pepeljnjak S., 2001. Fumonisin and their effects on animal health- a brief review. *Vet arhiv.*, 71(5): 299-323.

Semenova S.I., Ohya H., Soontarapa K., 1996. Hydrophilic membranes for pervaporation: An analytical review. *Desalination*, 110: 251-286.

Sinclair C.G., Cantero D., 1990. Fermentation modeling, en: McNeil, B., Harvey L.M., *Fermentation: A Practical Approach*. Oxford University Press, London UK., pp. 65-112.

Shao P., Huang R.Y.M., 2007. Polymeric membrane pervaporation, *J Membr Sci.*, 287: 162-179.

Shephard G.S., Sydenham E.W., Thiel P.G., Gelderblom W.C.A., 1990. Quantitative determination of fumonisins B1 and B2 by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *J. Liq. Chromatogr.*; 13: 2077-2080.

Smallwood I., 1993. *Solvent Recovery Handbook*. McGraw Hill, Great Britain, pp. 1-5.

Smitha B., Suhanya D., Sridhar S., Ramakrishna M., 2004. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - a review, *J Membr Sci.*,241: 1-21.

Sosa M.A., Basílico J.C., Espinosa J., 2011. "Estudio de la viabilidad del maíz contaminado con fumonisinas como materia prima para la producción de bioetanol". Libro de resúmenes del XII Congreso Argentino de Micología y XXII Jornadas Argentinas de Micología. ISBN 978-987-26994-0-6.

Sosa M.A., Chovau S., Van der Bruggen B., Espinosa J., 2013. Ethanol production from corn contaminated with fumonisins: A preliminary economic analysis including novel processing alternatives. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52: 7504 – 7513.

Sosa M.A., Espinosa J., 2011. Feasibility Analysis of Isopropanol Recovery by Hybrid Distillation/Pervaporation Process with the Aid of Conceptual Models. *Separation and Purification Technology*; 78: 237-244.

Sommer S., Melin T., 2004. Design and Optimization of Hybrid Separation Processes for the Dehydration of 2-Propanol and Other Organics. *Ind Eng Chem Res.*, 43: 5248-5259.

Srinivasan K., Palanivelu K., Gopalakrishnan A.N., 2007. Recovery of 1-butanol from a model pharmaceutical aqueous waste by pervaporation. *Chem Eng Sci*, 62:2905–2914.

Stichlmair J.G., Fair J.R., 1998. *Distillation: Principles and Practice*, Wiley-VCH New York.

Sundmacher K., Kienle A., 2003. *Reactive Distillation: Status and Future Directions*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Sydenham E.W., Gelderblom W.C.A., Thiel P.G., Marasas W.F.O., 1990. Evidence for the Natural Occurrence of Fumonisin B1, a Mycotoxin Produced by *Fusarium moniliforme*, in Corn. *J Agric Food Chem.*, 38: 285-290.

Takács L., Vatai G., Korány K., 2007. Production of alcohol free wine by pervaporation. *J Food Eng.*, 78:118-125.

Taylor F., Marquez M.A., Johnston D.B., Goldberg N.M., Hicks K.B., 2010. Continuous high-solids corn liquefaction and fermentation with stripping of ethanol. *Bioresource Technol.*, 101: 4403-4408.

Ulrich G.D., Vasudevan P.T., 2004, *Chemical Engineering Process Design and Economics, A practical guide*. 2nd ed., Process Publishing, Durham, New Hampshire.

Uragami T., Doi T., Miyata T., 1999. Control of permselectivity with surface modifications of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes. *Int. J. Adhes. Adhes.*; 19(5): 405-409.

Urtiaga A.M., Gorri E.D., Ortiz I., 2006. Pervaporative Recovery of Isopropanol from Industrial Effluents. *Sep Purif Technol*, 49: 245-252.

Van Baelen D., Van der Bruggen B., Van den Dungen K., Degreve J. and Vandecasteele C., 2004. Pervaporation of Water-Alcohol Mixtures and Acetic Acid-Water Mixtures. *Chem Eng Sci.* 66: 1583-1590.

Vandezande P., Gevers L.E.M., Vankelecom I.F.J., 2008. Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level. *Chem Soc Rev.*, 37: 365-405.

Vane L., 2005. A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes. *J Chem Technol Biot.*, 80: 603-629.

Vane L.M., 2008. Separation technologies for the recovery and dehydration of alcohols from fermentation broths. *Biofuels Bioprod Bioref.*, 2: 553-558.

Van Hoof V., Van den Abeele L., Buekenhoudt A., Dotremont C., Leysen R., 2004. Economic comparison between azeotropic distillation and different hybrid systems combining distillation with pervaporation for the dehydration of isopropanol. *Sep Purif Technol.*, 37: 33-49.

Verhoef A., Figoli A., Leen B., Bettens B., Drioli E., Van der Bruggen B., 2008. Performance of a nanofiltration membrane for removal of ethanol from aqueous solutions by pervaporation. *Sep Purif Technol.*, 60: 54-63.

Verkerk A.W., van Male P., Vorstman M.A.G., Keurentjes J.T.F, 2001. Properties of high flux ceramic pervaporation membranes for dehydration of alcohol/water mixtures. *Sep Purif Technol.*, 22–23: 689–695.

Vier J., 1995. Tesis Doctoral: Pervaporation azeotroper wässriger und rein organischer Stoffgemische-Verfahrensentwicklung und –integration. RWTH Aachen, Shaker Verlag, Aachen (Alemania).

Volkov V.V., Fadeev A.G., Khotimsky V.S., Litvinova E.G., Selinskaya Y.A., McMillan J.D., Kelley S.S., 2004. Effects of synthesis conditions on the pervaporation properties of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] useful for membrane bioreactors. *J Appl Polym Sci.*, 91: 2271-2277.

Wijmans J.G., Baker R.W., 1995. The solution-diffusion model: a review. *J Membr Sci.*, 107: 1-21.

Wu F., Munkvold G.P., 2008. Review: Mycotoxins in Ethanol Co-products: Modeling Economic Impacts on the Livestock Industry and Management Strategies. *J Agric Food Chem.*, 56(11): 3900-3911.

Yang J., Asaeda M., 2003. Permeation mechanism of water through microporous SiO₂–ZrO₂ membranes for separation of aqueous solutions of organic solvents by pervaporation. *Sep Purif Technol.*, 32: 29–36.

Yoshikawa M., Yoshioka T., Fujime J., Murakami A., 2000. Pervaporation separation of MeOH/MTBE through agarose membranes. *J Membr Sci.*, 8: 178-175.

Referencias de Internet

Begoña M., Hernández Jorge E., Rabach S., 2010. Ahorro y gestión eficiente de la energía. Disponible en:

<http://www.ambiente.gov.ar/archivos/web/trabajo/file/delegados%20ambientales/Guia-ENERGIA.pdf>

Centro de Formación para la Integración Regional - CEFIR: <http://cefir.org.uy/>

Curtis B., 2008. U.S. Ethanol Industry: The next inflection point. Disponible en: www.BCurtisEnergies.com

Departamento de Agricultura y Economía del consumidor. Universidad de Illinois (EEUU), 2012. Do Recent Prices Understate Downside Price Risk in Corn?. Disponible en: <http://farmdocdaily.illinois.edu/2012/06/do-recent-prices-understate-do.html>

Duffay A., 2010. Estudio regional sobre economía de los biocombustibles 2010: temas clave para los países de América Latina y el Caribe. Disponible en: <http://www.cepal.cl/ddpe/agenda/2/42932/EstEconomiaBiocombustiblesDialPol.pdf>

FAO, 2013. Manual sobre la aplicación del sistema de Análisis de Peligros y de Puntos Críticos de Control (APPCC) en la prevención y control de las micotoxinas. Disponible en: <http://www.fao.org/docrep/005/y1390s/y1390s04.htm>.

Friedmann A., Penner R., 2009. Biocombustibles: Alternativa de negocios verdes. Disponible en: <http://www.mag.gov.py/usaidd/biocombustibles-alternativa-negocios-verdes%202009.pdf>

INTA, 2009. Revisión de antecedentes utilizando la herramienta del Centro de Documentación e Información del Ministerio de Economía y Finanzas Públicas de la República Argentina. Disponible en: <http://inta.gob.ar/documentos/leyes-decretos-y-normas-nacionales-sobre-biocombustibles-1/>

MAIZAR: <http://www.maizar.org.ar/>

OMS, CX/FAC 00/22, 2000. Programa conjunto fao/oms sobre normas alimentarias. Disponible en: ftp://ftp.fao.org/codex/meetings/CCFAC/CCFAC32/fa00_22s.pdf

Pietronave H., 2009. Informe de referencia sobre biocombustibles. INTA. Disponible en: <http://inta.gob.ar/documentos/biocombustible-informe-de-referencia/>

Renewable Fuels Association - Ethanol Industry Outlook 2013. Disponible en: <http://ethanolrfa.org/page/-/PDFs/RFA%202013%20Ethanol%20Industry%20Outlook.pdf?nocdn=1>

Renewable Fuels Association - Ethanol industry statistics, Octubre 2013. Disponible en: <http://ethanolrfa.org/page/-/PDFs/RFA%202013%20Ethanol%20Industry%20Outlook.pdf?nocdn=1>

U.S. Grain Council, 2013. A guide to Distiller's Dried Grains with Solubles (DDGS). Disponible en: http://www.ddgs.umn.edu/prod/groups/cfans/@pub/@cfans/@ansci/documents/asset/cfans_asset_417244.pdf

World Energy Council. 2013 World Energy Issues Monitor. Disponible en: <http://www.worldenergy.org/publications/2013/world-energy-issues-monitor-2013>