

Artículo de investigación científica y tecnológica

Estimación del potencial de producción de bioetanol a partir de los residuos de la corteza del cacao en Ecuador

 Jorge Marcelo Sigüencia Avila^{1*},  Jorge Washington Delgado Noboa¹,
 Fausto René Posso Rivera²,  Johanna Patricia Sánchez Quezada¹

¹ Universidad de Cuenca. Cuenca, Ecuador

² Universidad de Santander. Bucaramanga, Colombia

* Autor de correspondencia: Universidad de Cuenca, Av. 12 de abril y Agustín Cueva. Cuenca, Ecuador. jorge.sigüencia@ucuenca.edu.ec

Recibido: 12 de abril de 2019

Aceptado: 30 de marzo de 2020

Publicado: 26 de agosto de 2020

Editor temático: Sebastián Escobar (Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria [AGROSAVIA])

Para citar este artículo: Sigüencia Avila, J. M., Delgado Noboa, J. W., Posso Rivera, F. R., & Sánchez Quezada, J. P. (2020). Estimación del potencial de producción de bioetanol a partir de los residuos de la corteza del cacao en Ecuador. *Ciencia y Tecnología Agropecuaria*, 21(3), e1429. https://doi.org/10.21930/rcta.vol21_num3_art:1429

Resumen

En el presente estudio se estima el potencial de producción de bioetanol en Ecuador, teóricamente obtenible a partir del aprovechamiento de residuos de cacao; para esto, se formuló un modelo matemático de la hidrólisis ácida en la celulosa de la corteza del cacao y su conversión a etanol por fermentación. Metodológicamente, el estudio se apoya en documentación oficial sobre la cantidad de biomasa residual de este cultivo nacional y provincial, y en un modelo cinético adaptado al caso en estudio. Se obtuvo 8,28 Mml de bioetanol, de cuya mezcla con gasolina extra, en una proporción 5:95 v/v, resulta la gasolina Ecopaís E5C. Se estimó una producción de 166 Mml de E5C, correspondiente al 10 % de la producción nacional para el año 2017 y 56 % de la producción para el año 2014, año en el que se estimó la biomasa residual de cacao. Asimismo, la región Costa aporta el 71 % de la producción nacional de bioetanol y de E5C, liderado por la provincia de Guayas, en la cual la gasolina E5 representa el 25 % de su consumo en 2017. Se concluye que esta ruta de producción de bioetanol es una opción atractiva de diversificación respecto al cultivo de la caña de azúcar, y agrega valor a una biomasa residual desechada actualmente. Los resultados teóricos constituyen la base para estudios más detallados en provincias que combinan un alto potencial de residuos del cacao y un consumo creciente de E5C, pero deben complementarse con investigaciones de corte experimental para corroborar su validez y aportar elementos que determinen la viabilidad de la ruta de producción de bioetanol estudiada.

Palabras clave: biocarburantes, bioenergía, bioetanol, biomasa, cáscaras de cacao

Estimation of the potential for bioethanol production from the residues of cacao husks in Ecuador

Abstract

In this study, the theoretically obtainable bioethanol production potential is estimated from the use of cacao residues in Ecuador, through the formulation of a mathematical model of the acid hydrolysis in cellulose of cacao husks and its conversion to ethanol by fermentation. Methodologically, the study was based on official documentation on the national and provincial amount of residual biomass of this crop, and on a kinetic model adapted to the case under study. An amount of 8.28 Mml of bioethanol was obtained, whose mixture with extra gasoline, at a ratio of 5:95 v/v, results in the Ecopaís E5C gasoline. Production of 166 Mml of E5C was estimated, corresponding to 10 % of the national production for the year 2017 and 56 % of the production for the year 2014, year in which the residual biomass of cacao was estimated. The coastal region contributes with 71 % of the national bioethanol and E5C production, led by the province of Guayas, in which E5 gasoline represents 25 % of its consumption in 2017. It is concluded that this production route of bioethanol is an attractive diversification option of the current production route based on the cultivation of sugarcane, adding value to residual biomass that is currently discarded. The theoretical results constitute the basis for more detailed studies in those provinces that combine a high potential for cacao residues and increasing consumption of E5 but must be complemented

with experimental research to corroborate their validity and provide elements that determine the viability of the bioethanol production route studied.

Keywords: bioenergy, bioethanol, biofuels, biomass, cacao husks

Introducción

Históricamente, el aprovechamiento de las fuentes fósiles de energía ha sido y es la fuerza impulsora del desarrollo económico y prosperidad de las naciones, de tal manera que en el año 2017 representaron alrededor del 80 % de la producción mundial de energía primaria, con un aporte del 32 % para el petróleo, del 26 % para el carbón y del 21 % para el gas natural (International Energy Agency [IEA], 2019). Sin embargo, su explotación y uso intensivo tiene varias desventajas, entre ellas, la certeza de su extinción en el mediano plazo y su contribución importante a la emisión de gases contaminantes, que, a su vez, producen grandes desequilibrios ambientales y climáticos en todos los ámbitos (Tang, 2013). En este contexto, es patente la necesidad de desarrollar mecanismos alternos de suministro energético que superen, en gran parte, las desventajas mencionadas (Reboredo, 2015). Así, las fuentes renovables de energía y sus vectores derivados tienen una creciente participación en el mercado mundial del sector; en efecto, en el año 2017 representaron el 18,2 % del consumo mundial de energía y el 26,5 % de la generación de energía eléctrica, siendo la bioenergía la de mayor aporte, con el 12,8 % del consumo mundial (46,4 EJ) (REN21, 2019).

De las diferentes rutas de aprovechamiento de la bioenergía, la relativa a los biocombustibles es una de las más atractivas, dada la capacidad de sustitución de los combustibles fósiles, la posibilidad de apertura de nuevos mercados para los productores agrícolas y la valorización de la biomasa residual de diferente origen, utilizada en su producción (Gupta & Verma, 2015). Así, en el año 2017, la producción total mundial de biocombustibles ascendió a 143 billones de litros (4,5 EJ), con EE. UU. y Brasil como los principales productores, por su aporte del 57 % y del 27 %, respectivamente (REN21, 2019).

En el caso de los biocombustibles líquidos, el bioetanol es el principal vector, con 112 billones de litros producidos en el 2018 y un crecimiento del 7 %, en comparación con el 2017. Además, representa el 67 % de la producción mundial, que se destina al sector transporte para su uso puro o mezclado con la gasolina en diferentes proporciones (REN21, 2019).

Varias son las ventajas del uso del bioetanol respecto a la gasolina: (i) reducción de las emisiones de CO y compuestos aromáticos, debido a su contenido de O₂ (35 %), un elemento que está ausente en la gasolina y permite además aumentar la eficiencia de la combustión (Gupta & Verma, 2015); (ii) fácil integración a los sistemas logísticos de distribución de combustibles (Zabed et al., 2017); (iii) mejora en el octanaje de la mezcla combustible y de su relación de compresión, y (iv) aumento en la potencia de salida del motor de combustión interna, debido a una mayor eficiencia volumétrica como resultado de un calor de vaporización superior. Por todo ello, el bioetanol obtenido a partir de los residuos agrícolas constituye un vector de segunda generación promisorio para la movilidad sostenible (Escobar et al., 2009).

Los procesos de producción de bioetanol varían según el tipo de biomasa residual y su composición química. Para la biomasa lignocelulósica, debe hacerse un tratamiento previo que mejora el rendimiento del proceso global al reducir la cantidad de lignina y de hemicelulosa, disminuir la celulosa cristalina e incrementar el área superficial accesible para la etapa posterior de hidrólisis enzimática (Tian et al., 2018). Los métodos y técnicas de este pretratamiento son de diferente naturaleza: físicos (trituration, ultrasonido, microondas, hidrotermólisis), químicos (hidrólisis ácida o alcalina, solventes, ozono), fisicoquímicos (explosión de fibra con amonio o con CO₂) y biológicos (hongos, bacterias, microbios), cada uno con sus ventajas, desventajas y alcances (Chiaramonti et al., 2012). De todas ellas, la hidrólisis ácida ha sido bastante estudiada y aplicada industrialmente, en especial la que utiliza ácidos diluidos, debido a su simplicidad y bajos costos, lo que la hace atractiva comercialmente (Solarte et al., 2019a). Este es el tipo de pretratamiento incluido en el modelo de estimación del potencial de producción de bioetanol a partir de la cáscara del cacao en Ecuador.

La cinética de la hidrólisis ácida es relativamente compleja ya que sucede en varias fases y con importante influencia de las condiciones de operación y de la concentración del ácido utilizado, por lo general diluido. Con el fin de facilitar su estudio, explicar y predecir los cambios estructurales en los compuestos involucrados en dicha cinética, Saeman (1945) formula un modelo simplificado en términos de dos reacciones irreversibles pseudohomogéneas de primer orden en serie. En la primera, la celulosa es hidrolizada a glucosa, mientras que en la segunda la glucosa se degrada a terceros productos. Una segunda simplificación consiste en no tomar en cuenta los procesos difusivos ni la cristalinidad de la glucosa (Tsoutsos, 2010). Sin embargo, esto constituye una aproximación teórica con un buen grado de ajuste con los resultados experimentales (Vegi & Shastri, 2017), lo que la hace la base para modelos más complejos y posteriormente se puede ampliar para polisacáridos de biomasa (Orozco et al., 2013). Por tanto, puede ser ampliamente usado para diferente biomasa lignocelulósica (Acosta et al., 2018; Liu et al., 2012). Por todo ello, y considerando el principal objetivo de este estudio, la estimación preliminar del potencial de producción de bioetanol a partir del aprovechamiento de la cáscara del cacao en Ecuador es el modelo cinético adoptado.

El bioetanol en Ecuador

En el año 2010, en la provincia de Guayas, se inició el plan piloto Ecopaís con el propósito de probar la mezcla combustible E5, compuesta por un 5 % (v/v) de bioetanol y 95 % de gasolina, que finalizó en el año 2014 (Paredes, 2015). En el año 2016, se planteó extender el uso del E5 a todo el país y, posteriormente, incrementar al 10 y al 15 % el porcentaje de bioetanol en la mezcla, en pos de la sustitución total de la demanda de la gasolina tipo extra para el año 2019, la cual representa el 79 % del consumo de gasolinas y alrededor del 46 % de la demanda de combustibles líquidos del país para el año 2014 (Ministerio Coordinador de Sectores Estratégicos, 2015). Para ello, la producción de bioetanol debería incrementarse en una cifra cercana al 200 % en el lapso 2017-2019 (figura 1), lo cual evidencia la magnitud del reto a superar y al cual este estudio aspira a contribuir proponiendo una ruta alterna de producción de bioetanol a la comúnmente usada, que se basa en el cultivo de la caña de azúcar (García et al., 2013).

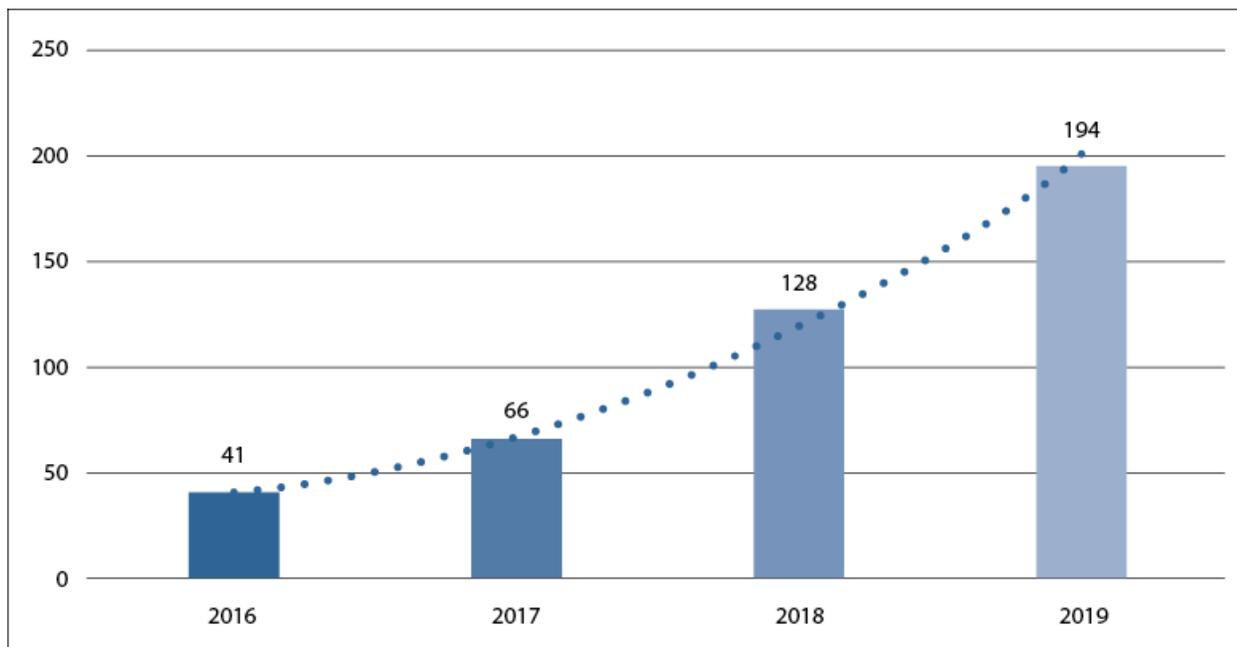


Figura 1. Producción real y proyectada de bioetanol en Ecuador (Mml).

Fuente: Elaboración propia a partir de Paredes (2015)

Los estudios en el Ecuador sobre la producción de bioetanol han considerado diferentes tipos de biomasa: García et al. (2014) estiman el potencial de producción de bioetanol de residuos agrícolas de arroz, banano y caña de azúcar, y se apoyan en un modelo predictivo y ubicando las plantas de producción según el potencial energético de la región. Por su parte, Prado y Cervantes (2017) analizaron las principales variables que afectan al cultivo de caña de azúcar para la producción de bioetanol; concluyeron que el área plantada es la variable con mayor incidencia en la eficiencia del cultivo. Guerrero y Muñoz (2018) utilizaron el *enfoque del ciclo de vida* para estimar la sustentabilidad ambiental y demostrar la capacidad de reducir los gases de efectos de invernadero (GEI), con resultados favorables en ambos casos. También se han estudiado especies improductivas, como la paja de páramo, *Stipa ichu*, como fuente primaria para la producción de bioetanol, con resultados prometedores (Albarracín et al., 2015).

Asimismo, se ha estimado el potencial de un cultivo y provincia específica. En la provincia de Chimborazo, se ha evaluado la producción de bioetanol de la papa y se ha valorado este uso alternativo como respuesta a la sobreproducción de este cultivo, que ocasiona la disminución del 50 % en el precio de comercialización e incluso se considera la utilización de desechos o productos fuera de especificación (Pérez et al., 2017). Finalmente, en la provincia de Imbabura se ha estudiado la producción de bioetanol a partir de desechos de maíz (Hernández-Rueda et al., 2018).

En cuanto al aprovechamiento de la biomasa residual del cacao con fines energéticos, Kuglarz et al. (2018) evaluaron el potencial de producción de biogás por digestión anaerobia para el cantón Balao, región con la mayor densidad de producción de biomasa residual del cacao. El biogás se destina a la generación eléctrica que podría satisfacer el 88 % de la demanda energética en este cantón.

De esta revisión documental se aprecia que el estudio del aprovechamiento de los residuos del cacao para la producción de bioetanol ha sido muy poco estudiado en el Ecuador, como la utilización de modelos cinéticos para estimar el potencial de producción de bioetanol de un residuo lignocelulósico específico. En este contexto, el presente trabajo tuvo como principal objetivo estimar el potencial teórico de bioetanol en el Ecuador a partir de los residuos de la cáscara del cacao, mediante un proceso de hidrólisis ácida y fermentación. Para ello, se formuló un modelo matemático de simulación basado en información oficial sobre la producción nacional de cacao y en la aplicación del modelo cinético de Saeman.

El propósito fue contribuir al conocimiento base sobre una vía alterna de producción de bioetanol en el Ecuador, estratégicamente conveniente y que permite además la valorización de un residuo agroindustrial posicionado en el quinto lugar en el país, en volumen generado y en contenido energético (Ministerio de Electricidad y Energía Renovable, 2014). El principal resultado fue la identificación de las provincias del país con un potencial de producción de bioetanol atractivo para adelantar estudios de factibilidad más detallados que incluyan las dimensiones ambiental y económica. Todo esto constituye el principal aporte del trabajo.

Estimación del potencial de producción de bioetanol

La estimación del bioetanol teóricamente obtenible a partir de la biomasa residual del cacao en el Ecuador se lleva a cabo en tres etapas: (i) conocer la cantidad de residuos de la cáscara de cacao generados anualmente en las provincias del país y determinar la cantidad de celulosa correspondiente con base en el análisis lignocelulósico; (ii) cuantificar la glucosa generada en la hidrólisis de la cáscara de cacao aplicando el modelo cinético de Saeman (1945), y (iii) estimar la producción de bioetanol por fermentación de la glucosa generada en las provincias y regiones del Ecuador.

Cantidad del residual de cáscara de cacao en las provincias y regiones del Ecuador

El *Atlas bioenergético del Ecuador* es la fuente de información primaria de la cantidad de residuos del cultivo del cacao, estimados en 2.015.353 t/año para el año 2014 (Ministerio de Electricidad y Energía Renovable, 2014). Su distribución geográfica (figura 2) muestra que las provincias de la región Costa son las de mayor aporte, con el 87 % de los residuos totales aproximadamente.



Figura 2. Distribución geográfica de los residuos de cultivo de cacao en Ecuador.

Fuente: Ministerio de Electricidad y Energía Renovable (2014)

Los residuos correspondientes a la cáscara del cacao representan el 14,32 % (en peso) de los residuos totales de este cultivo (Sánchez, 2013), equivalentes a 288.580 t/año. En la figura 3 se muestran las regiones y provincias con un aporte significativo para generar energía. Para facilitar su representación y los cálculos posteriores, la región Oriental se ha dividido en dos subregiones: Oriente Norte, compuesta por las provincias de Napo, Orellana y Sucumbíos; y Oriente Centro-Sur, formada por las provincias de Pastaza, Morona y Zamora.

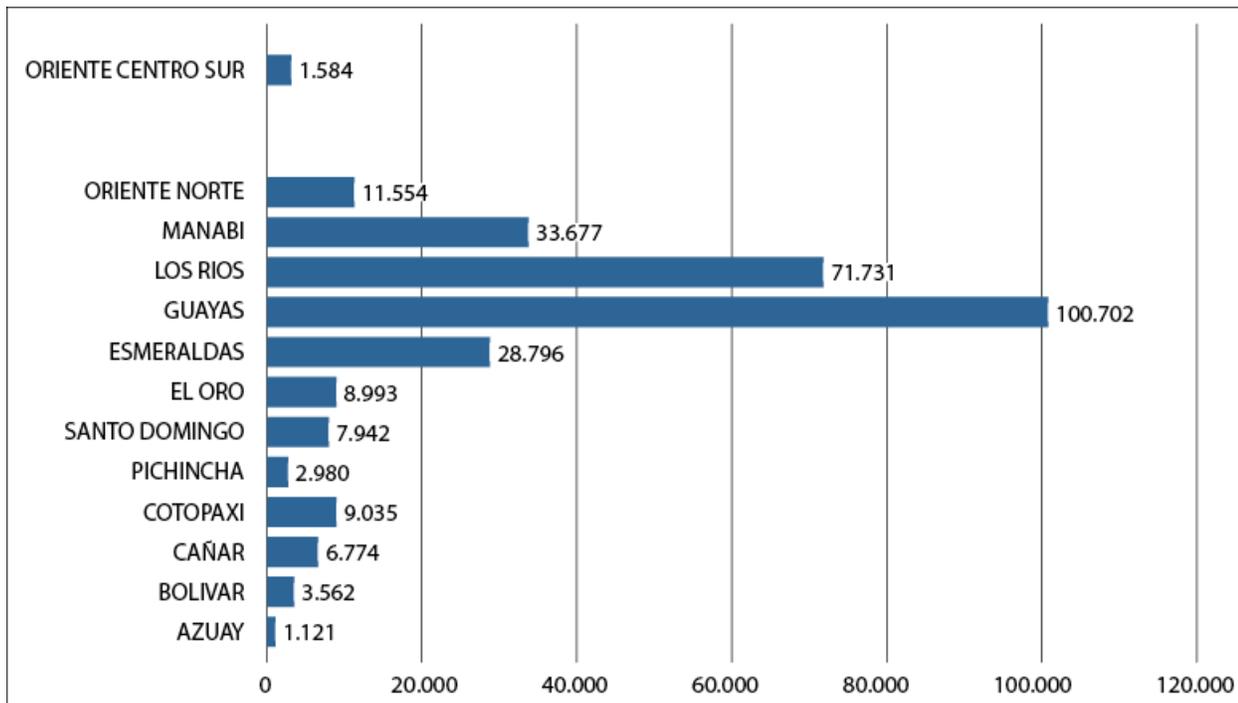


Figura 3. Residuos de cáscara de cacao (t/año) en las principales provincias y regiones productoras.

Fuente: Elaboración propia

La fracción de la celulosa presente en la cáscara de cacao, en peso seco, es la base para el cálculo de la cantidad de celulosa y se toma como el promedio de los valores reportados en varios estudios (tabla 1).

Tabla 1. Porcentaje de celulosa en la cáscara de cacao

Celulosa % (p/p)	Referencia
35,0	Sobamiwa y Longe (1994)
35,40	Daud et al. (2013)
41,2	Cruz et al. (2012)
37,2	Valor promedio

Fuente: Elaboración propia

La cantidad de celulosa hidrolizable, generada en las provincias y regiones de Ecuador, se obtiene de la ecuación 1, y se muestra en la tabla 2.

$$\text{Celulosa} \left(\frac{t}{\text{año}} \right) = \% \text{ Celulosa promedio} * \text{Residuos cáscara} \left(\frac{t}{\text{año}} \right) \quad \text{Ecuación 1}$$

Tabla 2. Celulosa en los residuos del cacao en las provincias y regiones seleccionadas

Provincia	Celulosa (t/año)
Azuay	417
Bolívar	1.325
Cañar	2.520
Chimborazo	39
Cotopaxi	3.361
Pichincha	1.109
Santo Domingo	2.954
El Oro	3.345
Esmeraldas	10.712
Guayas	37.461
Los Ríos	26.684
Manabí	12.528
Santa Elena	9
Oriente Norte	4.298
Oriente Centro-Sur	589
Total	107.352

Fuente: Elaboración propia

Modelado cinético de la hidrólisis de la celulosa

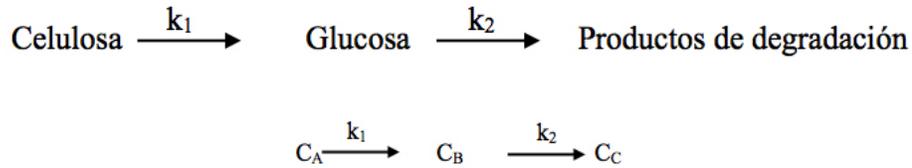
La reacción de los materiales celulósicos con los ácidos es compleja: por una parte, las diferentes reacciones químicas en serie y paralelo que tienen lugar, y, por la otra, la presencia de dos fases en ellas; por tanto, el mecanismo de la reacción global no ha sido completamente determinado ante las dificultades prácticas de medir la velocidad de reacción de las reacciones individuales (Carrasco & Roy, 1992). En esta situación, una aproximación para entender y predecir el comportamiento de la reacción de hidrólisis ácida en la fracción cristalina de la celulosa es considerarla como una reacción pseudohomogénea de primer orden, con constantes de velocidad aparentes.

El desarrollo pionero de este enfoque lo desarrolla Saeman (1945), apoyado en experimentaciones de la degradación de madera a temperaturas moderadas con ácido sulfúrico diluido. Su modelo ha sido utilizado para diversos tipos de biomasa residual y condiciones de operación (Carrasco & Roy, 1992; Thompson & Grethlein, 1979) y también se ha aplicado a la hidrólisis de la fracción de hemicelulosa (Lu et al., 2008; Téllez et al., 2002).

Este modelo se utiliza para determinar la cantidad de glucosa obtenida de la celulosa presente en los residuos de la corteza del cacao y tiene en cuenta que la glucosa es el azúcar de mayor interés en los hidrolizados lignocelulósicos y de cuya fermentación se obtiene el bioetanol (Paredes, 2015).

Velocidades de reacción

La representación esquemática simplificada de la hidrólisis de la celulosa es la siguiente:



La solución de este sistema de reacciones, para condiciones iniciales nulas, $C_A = C_B = 0$, se representa así:

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 t} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$C_B = C_{A0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \quad \text{Ecuación 3}$$

$$C_C = C_{A0} - C_A - C_B; \quad \text{Ecuación 4}$$

donde k_1 es la constante de velocidad en la producción de glucosa (s^{-1}); k_2 , la constante de velocidad en la descomposición de glucosa (s^{-1}); C_A , la concentración de celulosa (%); C_B , la concentración de glucosa (%), y C_{A0} , concentración inicial de celulosa (%).

Manipulando matemáticamente las ecuaciones 2 y 3, se obtienen las expresiones para la máxima concentración de glucosa, $C_{B\text{máx}}$, y el tiempo para la cual sucede, $t_{\text{máx}}$, útiles para calcular el rendimiento máximo de la conversión de celulosa a glucosa y la cantidad de bioetanol generada por fermentación.

$$C_{B(\text{máx})} = C_{A0} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \quad \text{Ecuación 5}$$

$$t_{(\text{máx})} = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2} \quad \text{Ecuación 6}$$

Para completar el modelo cinético, se deben establecer las expresiones matemáticas de las constantes de las velocidades de reacción y los valores numéricos de los parámetros presentes en ellas. En el primer

caso, en varios estudios experimentales se ha corroborado el cumplimiento de la ley de Arrhenius; además, atendiendo al modelo de Saeman, en el factor pre exponencial, se incorpora un término que cuantifica el efecto de la concentración del ácido diluido (Aguilar & Canizales, 2004; Suárez et al., 1985; Thompson & Grethlein, 1979). Su expresión matemática genérica se muestra a continuación:

$$k = k_0 C_s^n e^{-E/RT} \quad \text{Ecuación 7}$$

donde C_s es la concentración del ácido sulfúrico diluido (%).

En el segundo caso, para precisar los valores de los parámetros, k_0 , n y E (ecuación 7), asociados con la hidrólisis de los residuos de la cáscara del cacao, se realizó una búsqueda documental sin resultados favorables. No obstante, atendiendo al propósito de este estudio, la cuantificación del bioetanol que teóricamente se obtendría del procesamiento de la cáscara del cacao disponible en el Ecuador, se tomaron los valores de dichos parámetros reportados en Carrasco y Roy (1992), para la hidrólisis de la paja de trigo. Esta selección se hace bajo las siguientes consideraciones: (i) la similitud en el contenido de celulosa de ambas especies, 38,7 % y 37,2 % para el cacao y la paja de trigo, respectivamente, y (ii) igualdad en condiciones de operación, como rangos de temperatura y de concentración del ácido sulfúrico diluido. Por tanto, estas son las expresiones para las constantes de velocidad:

$$k_1 = 1,15 * 10^{13} C_s^{1,16} e^{-138/RT} \quad \text{Ecuación 8}$$

$$k_2 = 7,15 * 10^7 C_s^{0,6} e^{-138/RT} \quad \text{Ecuación 9}$$

Carrasco y Roy (1992) recomendaron modelos empíricos para simular los mecanismos de hidrólisis de materiales lignocelulósicos. A partir de esto, Aguilar y Canizales (2004) establecieron los valores de k_1 y k_2 en función de datos experimentales obtenidos de hidrólisis ácida, en donde k_0 y E fueron determinados estadísticamente utilizando regresión por mínimos cuadrados.

Con las ecuaciones anteriores se completa el modelo cinético que servirá de mecanismo para el cálculo de la glucosa producida desde la biomasa residual del cacao y, posteriormente, en el bioetanol obtenido.

Producción de glucosa

El procedimiento para calcular la producción de glucosa se basa en determinar las condiciones operativas que permitan obtener la máxima conversión de la celulosa cristalina a glucosa y su mínima conversión a terceros productos o productos de degradación está conformado de las siguientes etapas:

1. Establecer la concentración inicial de la celulosa y rangos de operación de la temperatura de la concentración del ácido diluido, así:

- $C_{A0} = 37,5 \%$ T (°C): (120 a 210) C_s (%): (0,5; 1,0; 1,5)
2. Fijar el primer valor de C_s de su rango de operación.
 3. Variar la T en el intervalo de operación y calcular para cada T : $t_{\text{máx}}$, $C_{B\text{máx}}$, C_A y C_C , mediante las ecuaciones 6, 5, 2 y 4.
 4. Precisar el valor de T para el cual se obtiene el mayor valor de $C_{B\text{máx}}$, para su uso posterior en el cálculo del bioetanol que se obtendrá para la C_s fijada.
 5. Repetir el procedimiento para el siguiente valor de C_s en el rango de estudio hasta completar todos sus valores.

Estimación del bioetanol

Para calcular el bioetanol resultante de la fermentación de la glucosa se utiliza la ecuación 10, con un rendimiento teórico, R_{tp} , de 0,49 g etanol/g glucosa, valor promedio manejado en otros estudios (Albarracín et al., 2015; Ballesteros et al., 2004).

$$VE \left(\frac{1}{\text{año}} \right) = \frac{C_p \left(\frac{t}{\text{año}} \right) * R_{tp} * 1E^6}{\rho \left(\frac{g}{l} \right)}; \quad \text{Ecuación 10}$$

donde VE es el volumen de etanol, l/año; ρ , densidad del bioetanol, 790g/l; $1E^6$, el factor de conversión de gramos a toneladas, y C_p , celulosa por provincia, t/año.

Se debe mencionar que la estimación de la producción de etanol se realiza para condiciones ideales o rendimientos teóricos para la etapa de fermentación en el proceso global de producción de etanol; por tanto, se espera que sea menor la producción real que se obtendrá, al tomar en cuenta los rendimientos y eficiencias en los procesos de manejo, adecuación y conversión implicados en el proceso global. De la revisión de la literatura no se han obtenido valores sobre la eficiencia del proceso global de obtención de bioetanol para la biomasa residual estudiada; solo se pueden referenciar los valores del rendimiento global de la producción de bioetanol a partir otras biomásas, como la paja de colza, del 12,2 % (Kuglarz et al., 2018) y de los residuos del aceite de oliva del 11,8 % (Solarte et al., 2019b), ambos porcentajes calculados en términos de la relación del peso de bioetanol respecto al peso de la materia prima inicial. En este escenario, se aprecia la necesidad de realizar estudios de corte experimental que permitan disponer de información específica y concluyente sobre esta ruta de producción de bioetanol, que tenga en cuenta los rendimientos y eficiencias del proceso global, desde la adecuación de la materia prima hasta la purificación del bioetanol en grado combustible vehicular.

Resultados y discusión

Modelo cinético

La dinámica del cambio de reactivos y productos para $T = 190$ °C y $C_s = 1$ % (figura 4) muestra un comportamiento acorde con lo establecido en la teoría cinética para reacciones irreversibles en serie con

$k_1 \gg k_2$, y también con los resultados de varios estudios similares para otros tipos de biomasa residual (Suárez et al., 1985; Thompson & Grethlein, 1979). También en la figura 4 se puede ubicar el punto de operación máxima ($t_{m\acute{a}x}$, $C_{Bm\acute{a}x}$). El crecimiento continuo de los productos de degradación y la existencia de un valor máximo de la concentración de glucosa indican la necesidad de asegurar que el proceso opere alrededor de este punto de operación.

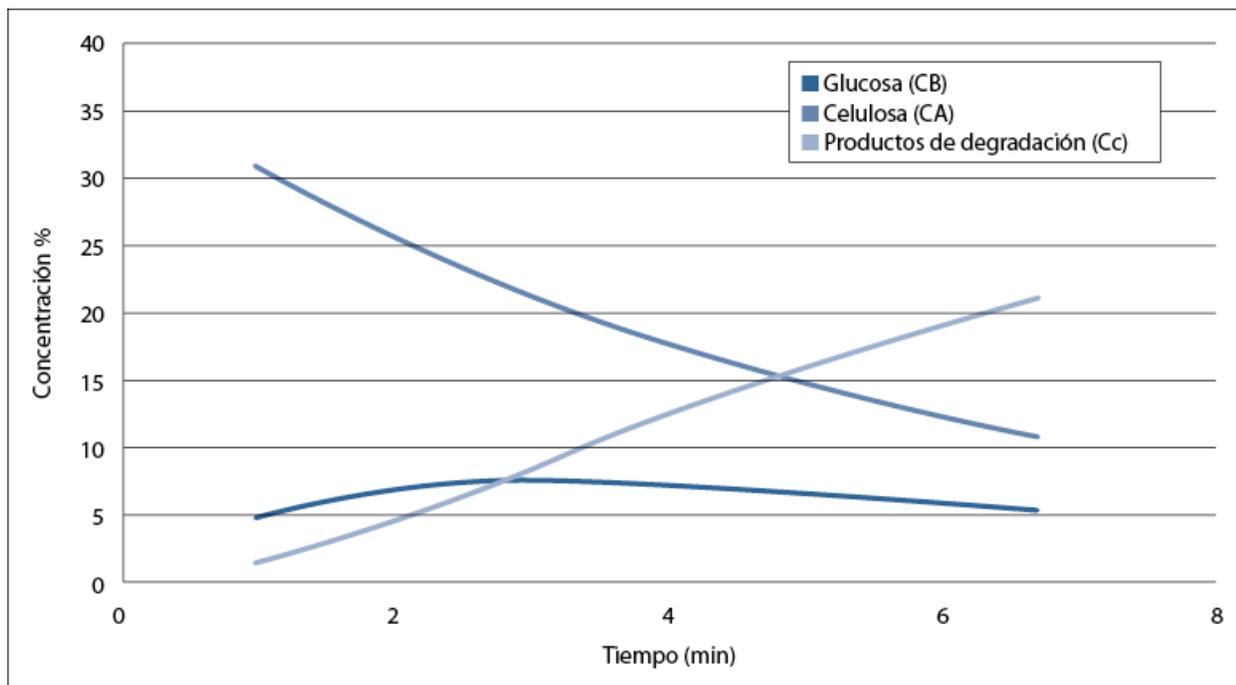


Figura 4. Dinámica de la reacción de hidrólisis de la celulosa.

Fuente: Elaboración propia

En la tabla 3 se presentan los resultados del procedimiento seguido para determinar la máxima conversión a glucosa para las condiciones iniciales especificadas. Se aprecia la alta sensibilidad del valor de punto óptimo ($t_{m\acute{a}x}$, $C_{Bm\acute{a}x}$) con la temperatura.

Tabla 3. Resumen de los resultados del modelo cinético para $C_s = 1,5 \%$

T (°C)	C_{A0} (%)	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹)	$t_{m\acute{a}x}$ (s)	$C_{Bm\acute{a}x}$ (%)	C_A (%)	C_C (%)
120	37,2	8,39E-06	1,89E-04	17.216	1,43	32,20	3,58
150	37,2	1,68E-04	1,28E-03	1.831	3,60	27,37	6,24
170	37,2	9,86E-04	3,95E-03	469	5,86	23,44	7,91
190	37,2	4,97E-03	1,11E-02	131	8,71	19,36	9,13
210	37,2	2,19E-02	2,85E-02	40	11,95	15,50	9,75

Fuente: Elaboración propia

Un aspecto para analizar radica en que el punto óptimo de rendimiento de la glucosa se alcanza para las condiciones de operación más rigurosas (o extremas), pero estas también favorecen su descomposición a

productos que podrían interferir en la fermentación alcohólica, lo cual significa que existe una relación de compromiso entre efectos contrarios. Otro aspecto para considerar es la disminución en el tiempo de residencia a medida que las condiciones de operación aumentan su valor, hasta llegar a un tiempo muy pequeño de residencia de la mezcla reaccionante, muy difícil de implementar en la práctica para una escala superior a la piloto. También, en términos económicos, se incrementa el costo de la neutralización con el aumento de la concentración del ácido.

El gran incremento en la velocidad de reacción de la glucosa con la concentración de ácido, que alcanzan incrementos superiores al 100 % en C_B , están en correspondencia con los obtenidos en estudios similares. Matemáticamente, estos se explican por la naturaleza fuertemente no lineal de la velocidad de reacción causada por el producto de un término tipo potencia con otro de tipo exponencial.

Producción de glucosa

La producción de glucosa para los rangos de T y de C_s se presenta en la tabla 4. El efecto de ambas variables en $C_{Bm\acute{a}x}$ es notorio, debido a la naturaleza no lineal de la relación de cada variable con C_B , de modo que es mayor el efecto de la T , por su variación exponencial, en contraste con la variación tipo potencia de C_s . Claramente, el máximo *maximorum* corresponde a los valores más altos del rango de T y C_s , esto es: $T = 120$ °C y $C_s = 1,50$ %, con lo que se obtiene un $C_{Bm\acute{a}x} = 11,95$ %. También se debe señalar que un indicador más representativo del incremento de la conversión de la variable de interés consiste en medir el grado de conversión respecto a su valor inicial; así, para el valor de $C_{Bm\acute{a}x}$ de 11,95 %, el porcentaje de conversión es del 32 %.

Tabla 4. Glucosa *máxima* para diferentes concentraciones de H_2SO_4 y de temperatura

	0,5% H_2SO_4	1% H_2SO_4	1,50% H_2SO_4
Temperatura (°C)	$C_{Bm\acute{a}x}$ (%)	$C_{Bm\acute{a}x}$ (%)	$C_{Bm\acute{a}x}$ (%)
120	0,81	1,16	1,43
150	2,16	2,99	3,60
170	3,68	4,96	5,86
190	5,74	7,52	8,71
210	8,29	10,52	11,95

Fuente: Elaboración propia

Glucosa por provincia

La glucosa producida anualmente en cada provincia (tabla 5), corresponde al mayor valor de $C_{Bm\acute{a}x}$ según la celulosa disponible en cada provincia (tabla 2). Claramente, las provincias de la Región Costa (Guayas, Los Ríos y Manabí) son las de mayor aporte, al representar el 71 % de la producción nacional de glucosa, lo cual va a repetirse en la producción de bioetanol.

Tabla 5. Glucosa generada en cada provincia

Provincia	Glucosa (t/año)		
	0,5 % H ₂ SO ₄	1 % H ₂ SO ₄	1,5 % H ₂ SO ₄
Azuay	72,31	78,98	82,82
Bolívar	229,76	250,96	263,15
Cañar	436,97	477,29	500,47
Chimborazo	6,76	7,39	7,75
Cotopaxi	582,80	636,57	667,49
Pichincha	192,30	210,04	220,25
Santo Domingo	512,22	559,49	586,66
El Oro	580,02	633,54	664,32
Esmeraldas	1.857,46	2.028,85	2.127,40
Guayas	6.495,74	7.095,11	7.439,75
Los Ríos	4.627,01	5.053,95	5.299,44
Manabí	2.172,36	2.372,80	2.488,06
Santa Elena	1,56	1,70	1,79
Oriente Norte	745,27	814,04	853,58
Oriente centro-sur	102,13	111,56	116,98
Total	18.614,66	20.332,28	21.319,91

Fuente: Elaboración propia

Producción de bioetanol

Se obtiene de la ecuación 10 y sus cantidades para el país y provincias se presentan en la tabla 6. El primer valor, 8,28 Mml, equivale al 10 % de la producción nacional de bioetanol para el año 2017 (Martínez, 2017). Sin embargo, una comparación más adecuada resulta de cotejar la producción para el mismo año base (2014). En este caso, el bioetanol de la biomasa residual del cacao representa alrededor del 56 % de la producción de bioetanol del procesamiento de la caña de azúcar. No obstante, se debe señalar que la producción de bioetanol ha experimentado un crecimiento promedio interanual del 80 % en el periodo 2014-2017 (Martínez, 2017).

A pesar de que este estudio representa un modelo teórico, la cantidad de bioetanol generado podría variar dependiendo del sustrato lignocelulósico que se utiliza, sabiendo que el rendimiento se ha basado en un proceso de fermentación clásico.

Tabla 6. Cantidad de bioetanol generado de residuos de cacao por provincia

	0,50 % H ₂ SO ₄	1 % H ₂ SO ₄	1,50 % H ₂ SO ₄
Provincia	Bioetanol (l/año)	Bioetanol (l/año)	Bioetanol (l/año)
Azuay	2,23E + 04	2,83E + 04	3,22E + 04
Bolívar	7,09E + 04	9,00E + 04	1,02E + 05
Cañar	1,35E + 05	1,71E + 05	1,94E + 05
Chimborazo	2,09E + 03	2,65E + 03	3,01E + 03
Cotopaxi	1,80E + 05	2,28E + 05	2,59E + 05
Pichincha	5,94E + 04	7,53E + 04	8,56E + 04
Santo Domingo	1,58E + 05	2,01E + 05	2,28E + 05
El Oro	1,79E + 05	2,27E + 05	2,58E + 05
Esmeraldas	5,73E + 05	7,27E + 05	8,26E + 05
Guayas	2,00E + 06	2,54E + 06	2,89E + 06
Los Ríos	1,43E + 06	1,81E + 06	2,06E + 06
Manabí	6,70E + 05	8,51E + 05	9,66E + 05
Santa Elena	4,82E + 02	6,11E + 02	6,94E + 02
Oriente Norte	2,30E + 05	2,92E + 05	3,32E + 05
Oriente centro sur	3,15E + 04	4,00E + 04	4,54E + 04
Total	5,75E + 06	7,29E + 06	8,28E + 06

Fuente: Elaboración propia

Producción de gasolina Ecopaís E5

El volumen de gasolina E5 que se obtendría utilizando el bioetanol es de 166 Mml, mientras que la producción total para el año 2017 fue de alrededor de 1.688 Mml (Ministerio Coordinador de Sectores Estratégicos, 2015), lo cual significa que la gasolina obtenida mezclando el bioetanol aportaría alrededor del 10 % de producción nacional. No obstante, una valoración más pertinente de la contribución de la gasolina E5C, proveniente del bioetanol del cacao, es considerar el año 2014 como base de comparación, teniendo en cuenta que ese es el año de cuantificación de la biomasa residual. En este caso, el aporte de la gasolina E5C corresponde al 56 % de la producida nacional para ese año.

Otra dimensión para valorar la ruta alterna de producción de gasolina E5, propuesta en este estudio es el ámbito provincial. Así, al comparar los valores de la gasolina E5C respecto al consumo de las tres provincias con mayor aporte: Guayas, Los Ríos y Manabí (tabla 7), se aprecia que en estas provincias la sustitución de gasolina súper por la mezcla E5C tiene un impacto significativo, partiendo más de los volúmenes de gasolina sustituidos que su porcentaje correspondiente, 118 Mml, lo cual haría atractivo emprender estudios más detallados que incluyan las dimensiones económica y ambiental.

Tabla 7. Porcentaje de sustitución de gasolina súper por E5C en provincias selectas

Provincia	Bioetanol producido (l)	Gasolina E5C (l)	Despacho gasolina Súper (l)	Porcentaje de sustitución (%)
Guayas	2,89E + 06	57,8E + 06	490E + 06	12
Los Ríos	2,06E + 06	40,4E + 06	136E + 06	30
Manabí	9,66E + 05	19,32E + 06	262E + 06	8

Fuente: Elaboración propia

Conclusiones

Se ha estimado la producción de bioetanol a partir de la cáscara del cultivo de cacao, apoyada en un modelo cinético simplificado de la hidrólisis de esta biomasa residual que explica su comportamiento y predice apropiadamente sus productos. Para ello se partió de la información oficial de la cantidad de biomasa residual en el ámbito nacional y provincial. Los resultados indican que la producción de bioetanol y de E5, a partir de residuos del cacao, son una vía alterna a la tradicional basada en el cultivo de la caña de azúcar y suficientemente atractiva de estudios en profundidad, técnicos y económicos, en aquellas provincias con un gran aporte a la producción nacional y con altos volúmenes de consumo de gasolina E5, que permitiría la diversificación de la oferta. De esta manera, se configuran nichos de oportunidad, al combinar altos potenciales de producción con altos niveles de demanda. Estos resultados teóricos, basados en un modelo matemático de simulación, deben acompañarse de estudios posteriores de corte experimental que validen los resultados obtenidos y aporten un conocimiento real sobre el rendimiento y eficiencia del proceso global.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Cuenca y la Universidad de Santander de Colombia por el apoyo para la realización de este estudio; además agradecen a la Dirección de Investigación de la Universidad de Cuenca (DIUC) por la asignación horaria para la escritura de este artículo.

Descargos de responsabilidad

Todos los autores, que realizaron aportes significativos al documento, están de acuerdo con su publicación y manifiestan que no existen conflictos de interés en este estudio.

Referencias

Acosta, N., Vrieze, J., Sandoval, V., Sinche, D., Wierinck, I., & Rabaey, K. (2018). Cocoa residues as viable biomass for renewable energy production through anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 265, 568-572. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.100>

- Aguilar, N., & Canizales, M. (2004). Cinética de la hidrólisis ácida de la cáscara de cebada. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 3(3), 257-263. <https://www.redalyc.org/service/redalyc/downloadPdf/620/62030304/1>
- Albarracín, K., Jaramillo, L., & Albuja, M. (2015). Obtención de bioetanol anhidro a partir de paja (*Stipa ichu*). *Revista Politécnica*, 36(2), 109. https://revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista_politecnica2/article/view/526
- Ballesteros, M., Oliva, J., Negro, M., Manzanares, P., & Ballesteros, I. (2004). Ethanol from lignocellulosic materials by a simultaneous saccharification and fermentation process (SFS) with *Kluyveromyces marxianus* CECT 10875. *Process Biochemistry*, 39(12), 1843-1848. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2003.09.011>
- Carrasco, F., & Roy, C. (1992). Kinetic study of dilute-acid prehydrolysis of xylan-containing biomass. *Wood Science and Technology*, 26, 189-208. <https://doi.org/10.1007/BF00224292>
- Chiaramonti, D., Prussi, M., Ferrero, S., Oriani, L., Ottonello, P., & Torre, P. (2012). Review of pretreatment processes for lignocellulosic ethanol production, and development of an innovative method. *Biomass-Bioenergy*, 46, 25-35. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.04.020>
- Cruz, G., Pirila, M., Huuhtanen, M., Carrión, L., Alvarenga, E., & Keiski, R. (2012). Production of activated carbon from cocoa (*Theobroma cacao*) pod husk. *Journal Civil & Environmental Engineering*, 2(2), 2-6. <https://doi.org/10.4172/2165-784X.1000109>
- Daud, Z., Kassim, A., Aripin, A., Awang, H., & Hatta, M. (2013). Chemical composition and morphological of cocoa pod husks and cassava peels for pulp and paper production. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 7(9), 406-411. [http://eprints.uthm.edu.my/id/eprint/8105/1/dr_halizah_\(fptv\).pdf](http://eprints.uthm.edu.my/id/eprint/8105/1/dr_halizah_(fptv).pdf)
- Escobar, J., Lora, E., Venturini, O., Yanez, E., Castillo, E., & Almazan, O. (2009). Biofuels: environment, technology and food security. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(6-7), 1275-1287. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.08.014>
- García, J., Machimura, T., & Matsui, T. (2013). A nation-wide planning of agro-residue utility for bioethanol production and power generation in Ecuador. *Energy Procedia*, 34, 57-63. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.733>
- García, J., Machimura, T., Matsui, T., & Miyauchi, T. (2014). Estimating the potential and planning of bioethanol production from agro-residues based on a model-predicted NPP under climate change in Ecuador. *Journal of Agricultural Meteorology*, 70(4), 171-185. <https://doi.org/10.2480/agrmet.D-13-00027>
- Guerrero, A., & Muñoz, E. (2018). Life cycle assessment of second-generation ethanol derived from banana agricultural waste: Environmental impacts and energy balance. *Journal of Cleaner Production*, 174, 710-717. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.298>
- Gupta, A., & Verma, J. (2015). Sustainable bio-ethanol production from agro-residues: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 550-567. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.032>
- Hernández-Rueda, E. P., Mafla, C., Benavides, I., & Ramírez, F. (2018). Análisis de factibilidad técnica para la producción de bioetanol a partir de residuos de maíz en Ecuador. *INNOVA Research Journal*, 3(7), 36-52. <https://doi.org/10.33890/innova.v3.n7.2018.578>
- International Energy Agency IEA. (2019). Key World Energy Statistics. https://www.connaissancedesenergies.org/sites/default/files/pdf-actualites/Key_World_Energy_Statistics_2019.pdf
- Kuglarz, M., Alvarado-Morales, M., Dąbkowska, K., & Angelidaki, I. (2018). Integrated production of cellulosic bioethanol and succinic acid from rapeseed straw after dilute-acid pretreatment. *Bioresour. Technology*, 265, 191-199. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.099>
- Liu, X., Lu, M., Ai, N., Yu, F., & Ji, J. (2012). Kinetic model analysis of dilute sulfuric acid-catalyzed hemicellulose hydrolysis in sweet sorghum bagasse for xylose production. *Industrial Crops and Products*, 38, 81-86. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.01.013>

- Lu, X., Zhang, Y., Liang, Y., Yang, J., & Dan, H. (2008). Modeling and optimization of the dilute sulfuric acid treatment on corn stover at low temperature. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 22(2), 137-142. <https://hrcak.srce.hr/24677>
- Martínez, H. (2017). Análisis del uso de biocombustibles en Ecuador. Periodo 2010-2017. [Tesis de pregrado, Universidad Católica de Santiago de Guayaquil, Guayaquil, Ecuador]. <http://repositorio.ucsg.edu.ec/handle/3317/10407>
- Ministerio Coordinador de Sectores Estratégicos. (2015). *Balance Energético Nacional 2015*. https://issuu.com/sectoresestrategicos/docs/resumen_balance_energetico_2015
- Ministerio de Electricidad y Energía Renovable. (2014). *Atlas bioenergético del Ecuador*. <http://historico.energia.gob.ec/biblioteca/>
- Orozco, A. M., Al-Muhtaseb, A. H., Rooney, D., Walker, G. M., & Ahmad, M. N. (2013). Hydrolysis characteristics and kinetics of waste hay biomass as a potential energy crop for fermentable sugars production using autoclave parr reactor system. *Industrial Crops and Products*, 44, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.10.018>
- Paredes, V. (2015). *Estado del desarrollo de los biocombustibles en el Ecuador* [diapositivas de PowerPoint]. Organización Latinoamericana de Energía. <http://www.olade.org/wp-content/uploads/2015/06/3-VICTOR-PAREDES-ESTADO-DEL-DESARROLLO-DE-BIOCOMBUSTIBLES-EN-EL-ECUADOR-.pdf>
- Pérez, J., Altamirano, M., Nejer, J., & Castelo, D. (2017). Potencialidad de la provincia de Chimborazo para la producción de bioetanol a partir de la papa. *Revista Bases de la Ciencia*, 2(1), 17-32. https://doi.org/10.33936/rev_bas_de_la_ciencia.v2i1.730
- Prado, E., & Cervantes, A. (2017). Factores que afectan al cultivo de caña de azúcar para producción de bioetanol en Ecuador. *European Scientific Journal*, 13(24), 58-65. <http://dx.doi.org/10.19044/esj.2017.v13n24p58>
- Reboredo, J. (2015). Renewable energy contribution to the energy supply: Is there convergence across countries? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 290-295. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.069>
- REN21. (2019). *Renewables 2019 Global Status Report*. https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/gsr_2019_full_report_en.pdf
- Saeman, J. (1945). Kinetics of wood saccharification Hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature. *Industrial & Engineering Chemistry*, 37(1), 43-52. <https://doi.org/10.1021/ie50421a009>
- Sánchez, J. (2013). Evaluación energética de las cáscaras de cacao Nacional y CCN-51. [Tesis de Maestría, Universidad de Cuenca, Cuenca, Ecuador]. *RRAAE*, <http://dspace.ucuenca.edu.ec/bitstream/123456789/4508/1/tesis.pdf>
- Sobamiwa, O., & Longe, O. (1994). Utilization of cocoa-pod pericarp fractions in broiler chick diets. *Animal Feed Science Technology*, 47(3-4), 237-244. [https://doi.org/10.1016/0377-8401\(94\)90127-9](https://doi.org/10.1016/0377-8401(94)90127-9)
- Solarte, J., Romero, J., Martínez, J., Ruiz, E., Castro, E., & Cardona, C. (2019a). Acid pretreatment of lignocellulosic biomass for energy vectors production: A review focused on operational conditions and techno-economic assessment for bioethanol production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107, 587-601. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.024>
- Solarte, J., Romero, J., Susmozas, A., & Ruiz, E. (2019b). Techno-economic feasibility of bioethanol production via biorefinery of olive tree prunings (OTP): optimization of the pretreatment stage. *Holzforschung*, 73, 3-13. <https://doi.org/10.1515/hf-2018-0096>
- Suárez, C., Díaz, A., & Paz, M. (1985). *Hidrólisis ácida de la biomasa lignocelulósica del cardo "Onopordum nervosum Boiss"*. Junta de Energía Nuclear 582. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/38/115/38115635.pdf
- Tang, X. (2013). Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change-A review. *Energy Policy*, 52, 797-809. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2012.10.046>

- Téllez, S., Ramírez, J., & Vázquez, M. (2002). Modelling of the hydrolysis of sorghum straw at atmospheric pressure. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 82(5), 505-512. <https://doi.org/10.1002/jsfa.1072>
- Thompson, D., & Grethlein, H. (1979). Design and evaluation of a plug flow reactor for acid hydrolysis of cellulose. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 18(3), 166-169. <https://doi.org/10.1021/i360071a003>
- Tian, S. Q., Zhao, R. Y., & Chen, Z. C. (2018). Review of the pretreatment and bioconversion of lignocellulosic biomass from wheat straw materials. *Renew Sustain Energy Reviews*, 91, 483-489. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.113>
- Tsoutsos, T. (2010). Modelling hydrolysis and fermentation processes in lignocelluloses-to-bioalcohol production. En A. Waldron, K. (Ed.), *Bioalcohol Production: Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass* (pp. 340-362). Woodhead Publishing Series in Energy. <https://doi.org/10.1533/9781845699611.4.340>
- Vegi, S., & Shastri, Y. (2017). Optimal control of dilute acid pretreatment and enzymatic hydrolysis for processing lignocellulosic feedstock. *Journal of Process Control*, 56, 100-111. <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2017.05.012>
- Zabed, H., Sahu, J., Suely, A., Boyce, A., & Faruq, G. (2017). Bioethanol production from renewable sources: current perspectives and technological progress. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 475-501. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.076>