



Institución Universitaria

**Aplicación del concepto de biorrefinería a
la pulpa de café, mediante extracción
fitoquímica y procesos termoquímicos, para
la obtención de productos de alto valor
agregado**

Carlos Esteban Aristizábal Alzate

Instituto Tecnológico Metropolitano

Facultad de Ingeniería

Medellín, Colombia

2.019

Aplicación del concepto de biorrefinería a la pulpa de café, mediante extracción fitoquímica y procesos termoquímicos, para la obtención de productos de alto valor agregado

Carlos E. Aristizábal Alzate

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Gestión Energética Industrial

Director (a):

Ph.D., M.Sc., Químico Pedro Nel Alvarado

Codirector (a):

Ph.D., Químico Andrés Felipe Vargas

Línea de Investigación:

Nombrar la línea de investigación en la que se enmarca la tesis o trabajo de investigación

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación en Materiales Avanzados y Energía. MATYER

Grupo de Investigación en Química Básica y Ambiente. ALQUIMIA

Instituto Tecnológico Metropolitano

Facultad de Ingeniería

Medellín, Colombia

2.019

(Dedicatoria o lema)

“Obviamente, debido a mi discapacidad, necesito ayuda. Pero yo siempre he tratado de superar las limitaciones de mi condición y llevar una vida lo más completa posible. He viajado por todo el mundo, desde la Antártida a la gravedad cero.”

Stephen Hawking

Agradecimientos

Esta sección es opcional, en ella el autor agradece a las personas o instituciones que colaboraron en la realización del trabajo. Si se incluye esta sección, deben aparecer los nombres completos, los cargos y su aporte al trabajo.

A continuación, se presenta la tabla de contenido la cual se actualiza automáticamente. Para los textos editados en Microsoft Word se debe hacer *click* en el botón derecho del mouse sobre la tabla de contenido y aparecerá el icono Actualizar Campos, luego aparecerá una ventana en la cual debe seleccionar la opción Actualizar toda la tabla.

Resumen

El café es el producto insignia de Colombia y es comercializado como el segundo producto legal en los mercados del mundo y en su proceso de beneficio se generan gran cantidad de subproductos que pueden ocasionar afectaciones al medio ambiente, entre ellos su pulpa, la cual representa alrededor del 40% del café en cereza y es utilizada convencionalmente como fertilizante, alimento para animales y/o combustible de baja calidad. En este trabajo se quiere evaluar y estudiar, empleando el concepto de Biorrefinería, el potencial energético y la obtención de extractos fitoquímicos de alto valor agregado de la de la pulpa de café. La pulpa será obtenida de una finca ubicada en Támesis (ANT), será sometida a extracción con solventes y posterior tratamiento termoquímico, para obtener polifenoles y un SYNGAS adecuado para la síntesis catalítica de metanol. Todos los experimentos asociados a la extracción de fitoquímicos y producción de SYNGAS, estarán fundamentados en parámetros de sostenibilidad, de química verde, y los procesos que no puedan llevarse a cabo por su complejidad, como la síntesis de metanol, serán simulados utilizando software especializado, con las condiciones locales y determinadas durante la etapa experimental. De este trabajo se espera obtener una nueva alternativa para darle valor agregado a los desechos agroindustriales en Colombia, en este caso pulpa de café, mediante la aplicación del concepto de Biorrefinería y los principios de sostenibilidad económica, ambiental y social.

Palabras clave: *Bio-refinería, Proceso Químico, Fitoquímica, Extracción con solventes, Gasificación, Sostenibilidad, Valorización de residuos agroindustriales*

Abstract

Coffee is the Colombian flagship product, it is traded as the second legal product in the world markets and in its process of profit, are generated many by-products, that can cause environmental damage, including their pulp, which represents around of 40% of cherry coffee and is conventionally used as fertilizer, animal feed and / or low-quality fuel. In this work, it is intended to evaluate and study, the energy potential and the obtaining of phytochemical extracts of high added value of that of the coffee pulp, using the concept of biorefinery. The pulp will be obtained from a farm located in Thames (ANT) and it will be subjected to solvent extraction and subsequent thermochemical treatment, to obtain polyphenols and a SYNGAS suitable for the catalytic synthesis of methanol. All experiments associated with phytochemical extraction and production of SYNGAS will be based on sustainability parameters of green chemistry and processes that cannot be carried out experimentally, due to their complexity, such as methanol synthesis, will be simulated using specialized software, with local conditions determined during the experimental stage. From this work, it is expected to obtain a new alternative to add value for agroindustrial waste in Colombia, in this case coffee pulp, through the application of the concept of biorefinery and the principles of economic, environmental and social sustainability.

Keywords: *Biorefinery, Chemical Process, Photochemistry, Solvent Extraction, Gasification, Sustainability, Agro-industrial waste valorization*

Contenido

	Pág.
1. Introducción	1
2. Marco Teórico y Estado del Arte	3
3. Problema de Investigación, Hipótesis y Objetivos	26
4. Metodología	28
5. Resultados.....	39
6. Conclusiones.....	61

Lista de figuras

Figura 1.1 Esquema de la biorefinería propuesta para el aprovechamiento de la pulpa de café	2
Figura 2.1 Representación gráfica del funcionamiento de una biorrefinería. (Löffler et al., 2010)..	3
Figura 2.2. Fuentes de biomasa residual (Escalante Hernández, Orduz Prada, Zapata Lesmes, Cardona Ruiz, & Duarte Ortega, 2010)	6
Figura 2.3. Cultivos generadores de biomasa residual (Escalante Hernández et al., 2010)	6
Figura 2.4. Descripción de las capas y partes del grano de Café. (Esquivel & Jiménez, 2012)	8
Figura 2.2.5. Producción de café verde y pulpa de café en Colombia (2015-2016). (Federación Nacional de Cafeteros, 2016)	9
Figura 2.6. Estructura química del Ácido Clorogénico	11
Figura 2.7 Lista de los países importadores para el producto seleccionado en 2014. Producto: 210111 extractos, esencias y concentrados a base de café (Trade Map, 2015b)	14
Figura 2.8 Lista de los países importadores para el ácido clorogénico en 2014. Producto: 291899 ácidos carboxílicos con funciones oxigenadas suplementarias y sus anhídridos, halogenuros (Trade Map, 2015a)	14
Figura 2.9. Procesos de aprovechamiento energético (ISAGEN, 2005)	16
Figura 2.10. Esquema general de un proceso de Gasificación y sus regiones (Molino et al., 2016)	17
Figura 4.1 Metodología para la selección del solvente o mezcla de ellos, para la extracción de ACG	29
Figura 4.2 Diagrama de flujo del algoritmo para el cálculo de la composición del SYNGAS en el equilibrio.	35
Figura 5.1. Parámetros de solubilidad de Hansen y Ra con respecto a la solubilidad del ácido clorogénico para diferentes solventes. *Fuente: (Durkee, 2014a)	41
Figura 5.2. Huella de carbono para los solventes. Fuente 1 (azul): (Fause, 2010), Fuente 2 (naranja): (City of Winnipeg, 2012)	43
Figura 5.3. Precio (\$ USD) por Litro para cada uno de los solventes recomendables. (Merck Millipore, 2017)	44
Figura 5.4 Afinidad entre el ACG y mezclas de solventes a diferentes proporciones	45
Figura 5.5 Curva de calibración del ácido gálico (AG)	47
Figura 5.6. Constante de equilibrio (Ln Kp) vs. Temperatura de las reacciones heterogéneas, para un proceso de gasificación de biomasa	50
Figura 5.7. Constante de equilibrio (Ln Kp) vs. Temperatura de las reacciones homogéneas, para un proceso de gasificación de biomasa	50
Figura 5.8. Constante de equilibrio (Ln Kp) vs. Temperaturas de las reacciones secundarias, para un proceso de gasificación de biomasa	51
Figura 5.9. Número Estequiométrico (SN) para diferentes relaciones SB de las diferentes pruebas de gasificación de la pulpa de café residual del proceso de extracción (70/30)	52
Figura 5.10. Comparación de la obtención de metanol para el modelo propuesto y la referencia (Manenti et al., 2011)	54

Figura 5.11. (a) Fracción molar del metanol en el reactor de síntesis. (b) Flujo másico del metanol en Kg/h.....	55
Figura 5.12. Fracción molar de las especies presentes en el reactor de síntesis	56
Figura 5.13. Caída de presión en un tubo del reactor de síntesis de metanol.....	56
Figura 5.14. Número estequiométrico en el reactor de síntesis	57
Figura 5.15. Velocidad en la desactivación del catalizador por procesos de sinterización.....	58
Figura 5.16 Fracción molar del metanol producido en el reactor Lurgi para una relación vapor-biomasa de 0,5 (a) y de 1,0 (b).....	58

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2.1 Clasificación de una biorrefinería de acuerdo con la ruta de conversión. (Demirbas, 2010)	4
Tabla 2.2. Poder calorífico inferior para biomasa residual en Colombia (Escalante Hernández et al., 2010).....	7
Tabla 2.3. Composición química de subproductos del café (% base seca). (Murthy & Madhava Naidu, 2012).....	10
Tabla 2.4. Composición de granos de café verde en las variedades Arabica y Robusta. (Mussatto et al., 2011)	12
Tabla 2.5 Reacciones básicas del proceso de gasificación (Ahmad et al., 2016; Sansaniwal et al., 2017).....	18
Tabla 2.6. Comparación de la composición del SYNGAS (% m/m) y su poder calorífico superior a 1123 K (850°C) diferentes valores de la relación vapor/biomasa (García, 2011)	18
Tabla 2.7 Tecnologías para la síntesis de metanol (Riaz, Zahedi, & Klemeš, 2013)	21
Tabla 2.8 Reacciones y ecuaciones químicas del proceso de producción de metanol.	22
Tabla 2.9. Biorefinerías para el aprovechamiento de diferentes desechos agroindustriales.....	24
Tabla 4.1 Características de SYNGAS, para diferentes agentes oxidantes. ^a Fuente: (La Villetta, Costa, & Massarotti, 2017)	33
Tabla 5.1. Temperatura de fusión y parámetros de solubilidad de Hansen, y de Hildebrand, para la contribución de grupos del primer orden	39
Tabla 5.2. Temperatura de fusión y parámetros de solubilidad de Hansen, y de Hildebrand, para la contribución de grupos de segundo orden.....	39
Tabla 5.3. Cálculo del error de aproximación entre la temperatura de fusión real y la simulada.	40
Tabla 5.4. Parámetros de solubilidad de Hansen del ácido clorogénico	40
Tabla 5.5. Valoración de riesgo de solventes. (Prat et al., 2015).....	42
Tabla 5.6. Solubilidad real del ACG en distintos solventes.....	44
Tabla 5.7. Información sobre la cantidad de biomasa y de solventes utilizados en la extracción inicial.....	46
Tabla 5.8. Resultados de la filtración de la extracción inicial con mezclas de EtOH + H ₂ O	46
Tabla 5.9 Cuantificación de los polifenoles totales de pulpas de café con solventes a diferentes proporciones.....	47
Tabla 5.10 Rendimientos en la extracción de polifenoles en diferentes estudios	48
Tabla 5.11. Análisis elemental y último para la pulpa fresca y la pulpa residual de los procesos de extracción con solventes.....	49
Tabla 5.12. Composición (% molar.) de un SYNGAS obtenido a través de la gasificación biomasa. (Manenti, Cieri, & Restelli, 2011)	53

Tabla 5.13. Características del reactor de síntesis de metanol (Manenti, Adani, Rossi, Bozzano, & Pirola, 2016).....	53
Tabla 6.1 Balances de los elementos químicos involucrados en la gasificación. (Elaboración propia)	68
Tabla 6.2. Reacciones más representativas en el proceso de gasificación.....	68

1. Introducción

El café es el producto insignia de Colombia (Rodríguez Valencia & Zambrano Franco, 2010) y aunque es comercializado como el segundo producto legal más tranzado en los mercados del mundo, solo superado por el petróleo (Bilhate Chala, Sajid Latif, 2015), durante su proceso de beneficio se generan gran cantidad de subproductos que de no ser tratados adecuadamente pueden ocasionar afectaciones al medio ambiente (Hughes et al., 2014; Pandey et al., 2000), entre ellos su pulpa, la cual representa alrededor del 40% del café en cereza (fruto de la planta del café antes de beneficiarse) (Bilhate Chala, Sajid Latif, 2015; Esquivel & Jiménez, 2012; Rodríguez Valencia & Zambrano Franco, 2010; Torres-Mancera et al., 2011) y la cual es utilizada convencionalmente como fertilizante, alimento para animales y/o combustible de baja calidad (Esquivel & Jiménez, 2012; Lapkin et al., 2014; Murthy & Madhava Naidu, 2012; Rodríguez Valencia & Zambrano Franco, 2010). Esto, sin embargo, desconoce el potencial de generación de valor agregado por los fitoquímicos que posee este subproducto y que podrían ser utilizados por la industria farmacéutica y cosmética a nivel mundial (ej. Cafeína y polifenoles) (Bilhate Chala, Sajid Latif, 2015; Folmer, 2014; Hughes et al., 2014; Murthy & Madhava Naidu, 2012). Adicionalmente, la biomasa resultante después del proceso de extracción de estos compuestos, puede tratarse mediante procesos termoquímicos (ej. Gasificación) para producir SYNGAS, el cual a su vez puede ser utilizado en la generación de energía eléctrica, combustibles y/o compuestos químicos varios de interés para la industria en general (ej. metanol) (Bentsen, Felby, & Thorsen, 2014; Cooper, 2010; Damartzis & Zabaniotou, 2011; Holmgren, Berntsson, Andersson, & Rydberg, 2012; Lapkin et al., 2014)

Todo este macro proceso de aprovechamiento de la pulpa de café (Extracción de Fitoquímicos + Procesos termoquímicos + Producción de derivados del SYNGAS), puede ser llevado a cabo en una misma instalación, conocida como biorrefinería (Holmgren et al., 2012; Hughes et al., 2014; Lapkin et al., 2014), la cual permitiría maximizar la producción, operar de forma rentable y sostenible, ser flexible ante las perturbaciones del medio y hacer un uso racional, óptimo y eficiente de las materias primas, minimizando la producción de subproductos no deseados y/o dañinos para el medio ambiente. A continuación, en la Figura 1.1, se muestra el esquema de la biorrefinería propuesto en la presente investigación:

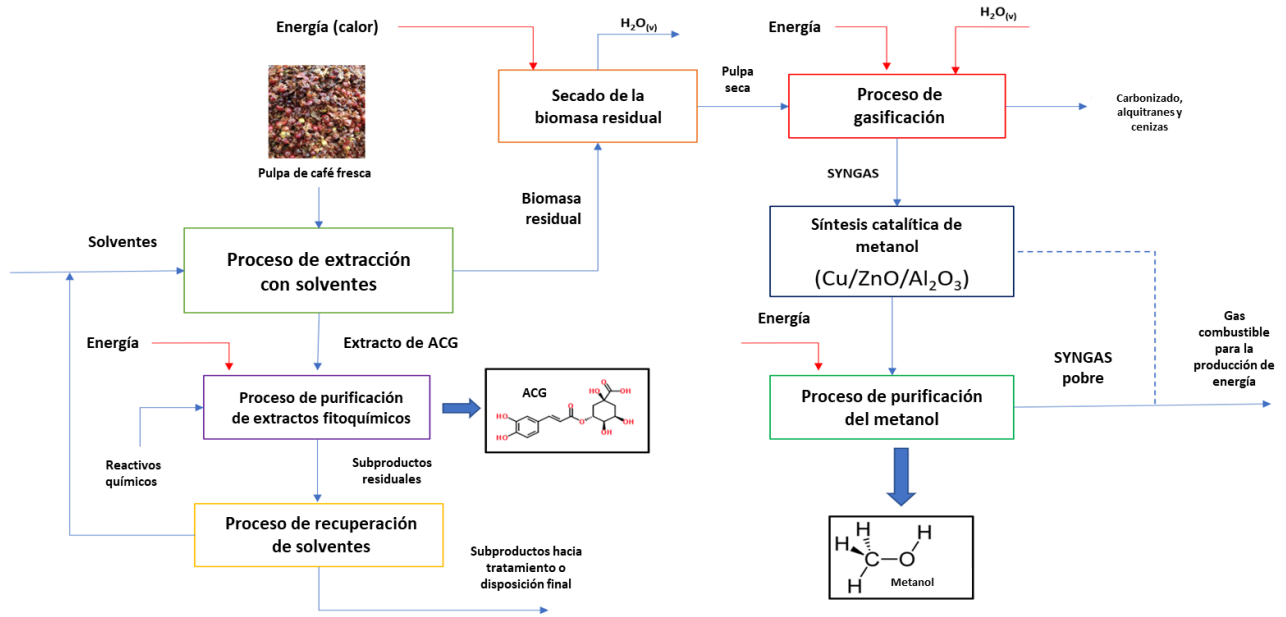


Figura 1.1 Esquema de la biorefinería propuesta para el aprovechamiento de la pulpa de café

Adicionalmente, la presente investigación, se encuentra alineada con el CONPES 3697 de 2011, en el que se promueve el uso sostenible de los recursos genéticos, biológicos y sus derivados de la biodiversidad colombiana, a través de la creación de empresas y/o productos, ya que fomenta el uso de una biomasa de origen nacional (pulpa de café), dentro de un proceso generador de valor agregado, el cual busca extraer de este residuo agroindustrial, fitoquímicos que puedan ser aprovechados y/o comercializados en mercados especializados, tales como el farmacéutico y el cosmético.

2. Marco Teórico y Estado del Arte

2.1 Biorrefinerías

El término "biorrefinería" se define como: una plataforma sostenible en la que se transforman las materias primas, constituidas por biomasa, en energía y un espectro más amplio de productos básicos de uso cotidiano, de una manera económica y respetuosa con el medio ambiente (Arevalo-gallegos, Ahmad, Asgher, Parra-saldivar, & Iqbal, 2017). En la Figura 2.1 ilustra una visión global de una biorrefinería.

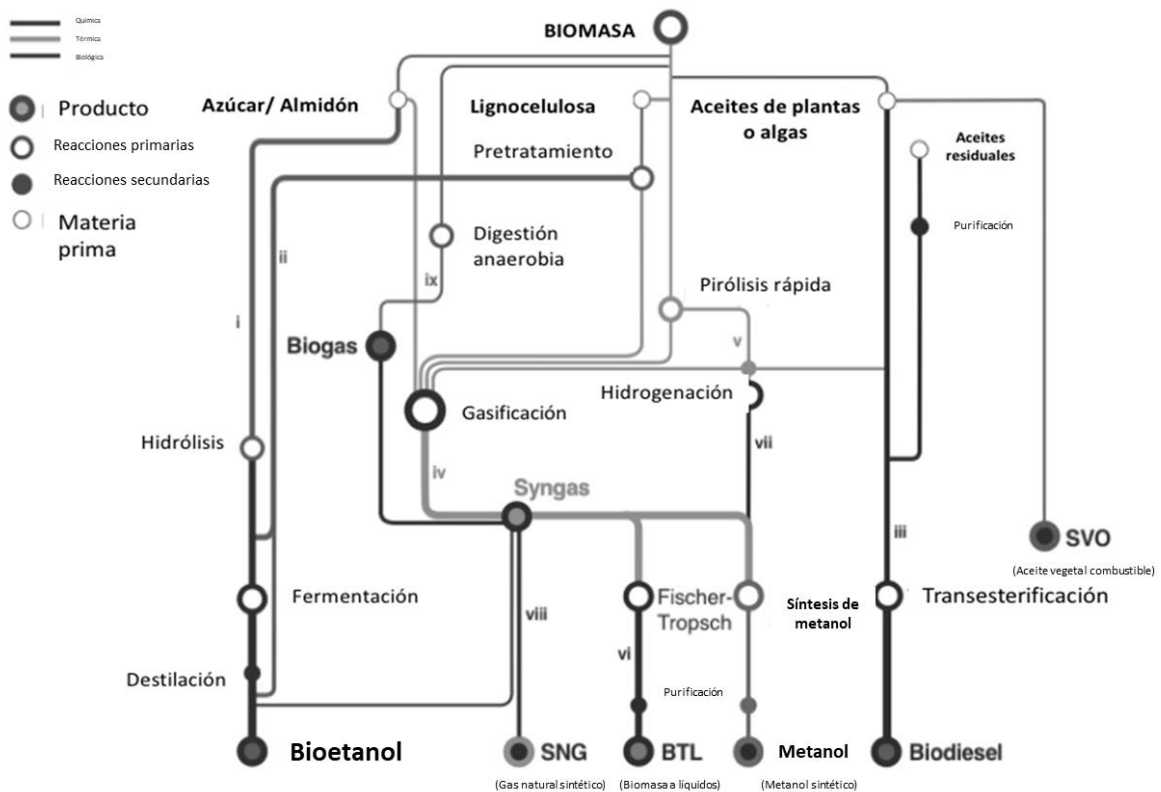


Figura 2.1 Representación gráfica del funcionamiento de una biorrefinería. (Löffler et al., 2010)

En la Tabla 2.1 se ilustran varios tipos de biorefinerías, la diferencia entre unas y otras radica en el tipo de tratamiento o ruta de conversión (térmica, biológica o química) que se le da a la biomasa, de las tecnologías de producción y características de las materias primas, y de los productos finales obtenidos en este tipo de instalaciones (Arevalo-gallegos et al., 2017; Demirbas, 2009, 2010; Kamm & Kamm, 2004; Löffler et al., 2010). Sin embargo, las biorrefinerías también pueden agruparse en dos tipos, las que utilizan la plataforma termoquímica, o las que usan la plataforma biológica para la conversión de la biomasa en combustibles, químicos de alto valor agregado, electricidad y calor (Arevalo-gallegos et al., 2017; Parajuli et al., 2015a).

Tabla 2.1 Clasificación de una biorrefinería de acuerdo con la ruta de conversión. (Demirbas, 2010)

Biorrefinería	Producto
Basada en Bio-SYNGAS	SYNGAS, hidrógeno, metanol, dimetil eter, diésel (Fischer-Tropsch)
Basada en pirólisis	Bioaceites, combustibles, diésel, hidrógeno, entre otros.
Reformado hidrotérmico	Compuestos hidrocarbonados, químicos, diésel y combustibles
Basada en fermentación	Bioetanol
Aceite procedente de especies vegetales	biodiesel, diésel y gasolina

De acuerdo con la operación, funcionalidad y características, las biorrefinerías son comparadas con las refinerías de petróleo (Arevalo-gallegos et al., 2017; Carey, Yang, McNamara, & Mayer, 2016; Maity, 2014), ya que operan de forma similar y porque gran parte de los productos obtenidos a través de este material fósil, o sustitutos de ellos, pueden obtenerse a partir de la biomasa (Kamm & Kamm, 2004; Kamm, Schönicke, & Hille, 2016; Löffler et al., 2010). Sin embargo, la gran diferencia radica en que en las refinerías, se utiliza un recurso no renovable; el petróleo y en las biorrefinerías, se utiliza un recurso que es renovable; la biomasa (Carey et al., 2016).

Actualmente, existe otro concepto o industria similar a una biorrefinería que busca mitigar el deterioro del medio ambiente y un aprovechamiento sostenible, y racional de los recursos, se le conoce como planta de poligeneración, esta también permite producir energía y productos químicos de alta calidad y valor a través de la transformación eficiente de un recurso natural no renovable, tales como el carbón y el gas natural. Por ende, este tipo de sistemas junto con las biorrefinerías son considerados el futuro de la industria química y de la industria generadora de energía eléctrica (Gangadharan, Zanwar, Zheng, Gossage, & Lou, 2012; Löffler et al., 2010).

La posibilidad de producción de la gran diversidad de productos depende en gran medida de la disponibilidad y características de la biomasa, composición química, precios de materias primas y tecnologías utilizadas para su transformación y aprovechamiento (Ekman, Wallberg, Joelsson, & Börjesson, 2013; Maity, 2015; Zondervan, Nawaz, de Haan, Woodley, & Gani, 2011). Las industrias que están en la capacidad de aplicar varias tecnologías y procesos que permiten la transformación de una materia prima (carbón y gas natural para las plantas de poligeneración y biomasa para las biorrefinerías), con el fin de obtener una gran diversidad de productos a partir de la integración de los mismos, permiten una mayor rentabilidad económica, un mayor aprovechamiento racional y óptimo de los recursos, mayores eficiencias energéticas, menores emisiones de contaminantes y menores impactos negativos sobre el medio ambiente (Kachrimanidou et al., 2015). Para posibilitar y alcanzar todos estos beneficios se deben determinar muy cuidadosamente las condiciones óptimas de operación de la planta. Sin embargo, estas condiciones o parámetros de operación no podrían ser generalizados, ya que este tipo de instalaciones deben ser planeadas y ajustadas de acuerdo a las características económicas relacionadas con el mercado, la disponibilidad de recursos y características de las materias primas asociadas a la ubicación de la planta (Demirbas, 2009; Leduc, Lundgren, Franklin, & Dotzauer, 2010; Löffler et al., 2010; Mansoornejad, Sanaei, Gilani, Benali, & Stuart, 2014).

La literatura e investigaciones consultadas para tratar de formular, planear y determinar las mejores condiciones de operación de una planta que produce diversos productos a partir de

productos renovables y no renovables mediante el uso de simuladores de procesos químicos, generación de modelos matemáticos y de análisis de sensibilidad, tratan de modelar el funcionamiento de una planta en distintas situaciones, en donde por lo general se varían los precios de mercado de materias primas y productos, y diferentes tecnologías o metodologías de transformación de materias primas. Siempre los parámetros de operación obtenidos por el desarrollo y solución de las simulaciones y modelos buscan garantizar la sostenibilidad económica de la planta (Buragohain, Mahanta, & Moholkar, 2010; Demirbas, 2009; Ekman et al., 2013; Zondervan et al., 2011). En algunos casos, también garantizan los menores impactos negativos sobre el medio ambiente y la sociedad (Gangadharan et al., 2012; Ng, Andiappan, Chemmangattuvalappil, & Ng, 2015).

Aunque en términos económicos las plantas o instalaciones de este tipo han sido ampliamente estudiadas (Ng et al., 2015), no se ha profundizado mucho en los temas de flexibilidad y capacidad de respuesta a perturbaciones externas (Meerman, Ramírez, Turkenburg, & Faaij, 2012). Además, que no se comparan con mucha frecuencia los costos económicos y ambientales de las tecnologías convencionales para obtener cierto producto y las novedosas dentro de las biorrefinería, como por ejemplo ocurre en la referencia (Carey et al., 2016), en la cual se habla que una recuperación energética eficiente de nitrógeno, a partir de una fuente de biomasa residual en una biorrefinería, podría reducir la dependencia que se tiene del proceso de Haber-Bosch, en el cual se utiliza entre un 1-2 % total de la energía del mundo consumida, evitando de este modo el consumo de recursos naturales y energía, y las emisiones dañinas para la salud humana asociadas a este proceso, por medio del cual se obtiene de manera convencional el nitrógeno fijo necesario para fertilizar los suelos destinados a la agricultura.

Colombia al ser un país con vocación agrícola, la aplicación e implementación de este tipo de conceptos y metodologías, representan un gran reto y oportunidad a la vez de desarrollo sostenible, ya que los mercados especializados, como el farmacéutico, el cosmético, etc., demandan ingredientes novedosos, funcionales, eficaces, de origen natural o biobasados (Departamento Nacional de Planeación DNP- DDRS Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial Ministerio de Comercio, Social, Exteriores, & Colciencias, 2011; Parajuli et al., 2015a). El mercado mundial de los productos bioquímicos especiales (enzimas, sabores y fragancias, bioplaguicidas, agentes espesantes, promotores del crecimiento de plantas, aminoácidos esenciales, vitaminas, etc.) basados en biomasa, es actualmente de varios miles de millones de dólares (USD) por año y está creciendo a un ritmo del 10-20 % anual (Parajuli et al., 2015a)

2.2 Desechos agroindustriales usados en una biorrefinería

Inicialmente, se debe explicar que la biomasa es cualquier material orgánico, el cual puede ser la materia prima fundamental de una biorrefinería y se clasifica en cuatro tipos, de acuerdo a su origen (Maity, 2015; Singh, Krishna, Mishra, Kumar, & Bhaskar, 2016):

- I. Cultivos energéticos (maíz, caña de azúcar, palma de aceite, cultivos forestales, etc.)
- II. Residuos de actividades agroindustriales (cuesco de palma, pulpa de café, paja, etc.)

- III. Residuos de poda de árboles, jardinería, etc.
- IV. Residuos municipales e industriales

La biomasa de segunda generación o la del tipo II, es una fuente de energía renovable que corresponde a la fracción biodegradable de productos, desechos y residuos de la agricultura, silvicultura, actividad pecuaria e industrias relacionadas, así como la fracción biodegradable de los residuos municipales e industriales (Balagurumurthy, Singh, Ohri, Prakash, & Bhaskar, 2015; Bentsen et al., 2014; Löffler et al., 2010) (Ver Figura 2.2). Aunque, el uso de este recurso renovable, como fuente o materia prima para la producción de energía, químicos, combustibles etc., no logrará satisfacer en el corto plazo las necesidades de la humanidad, si acercará la posibilidad de ser una sociedad más sostenible, menos dependiente del petróleo y más amigable con el medio ambiente, a través de la aplicación del concepto de biorrefinería (Clark, 2007; Virmond, Rocha, Moreira, & José, 2013).

En Colombia son muchas las fuentes de biomasa residual, ya que al ser un país con vocación agrícola (Hernández A., 1994), se tiene gran cantidad de residuos agroindustriales de cultivos de gran importancia socioeconómica (Ver Figura 2.3), los cuales pueden convertirse en una gran oportunidad para la generación de químicos de alto valor agregado y/o energía eléctrica (Ekman et al., 2013).



Figura 2.2. Fuentes de biomasa residual (Escalante Hernández, Orduz Prada, Zapata Lesmes, Cardona Ruiz, & Duarte Ortega, 2010)

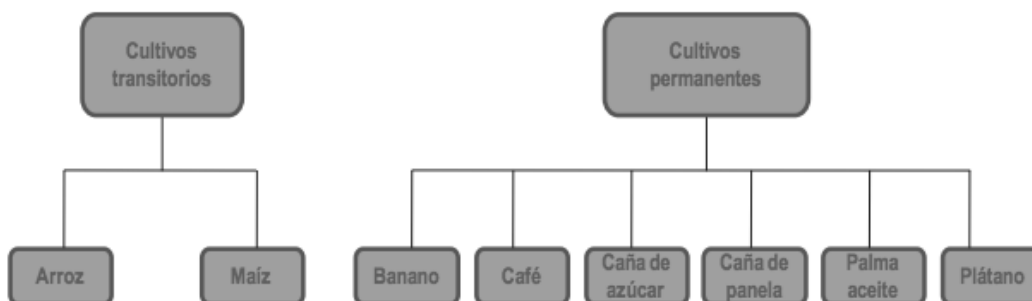


Figura 2.3. Cultivos generadores de biomasa residual (Escalante Hernández et al., 2010)

Los residuos agroindustriales son esencialmente un material compuesto, construido a partir de polímeros orgánicos que contienen oxígeno. Debido a la estructura compuesta por cadenas de carbohidratos, este tipo de biomasa es altamente oxigenada con respecto a los combustibles fósiles convencionales, incluyendo hidrocarburos líquidos y el carbón. Sin embargo, el principal constituyente de ella es el carbono (Virmond et al., 2013).

A continuación, en la

Tabla 2.2, se encuentra información sobre el poder calorífico inferior de los residuos agroindustriales, de los cultivos de mayor importancia socio-económica para el país, dando una medida del potencial energético de la biomasa que puede ser aprovechado.

Tabla 2.2. Poder calorífico inferior para biomasa residual en Colombia (Escalante Hernández et al., 2010)

Sector	Fuente de Biomasa	Tipo de residuo	PCI (Kcal/Kg)
Agrícola	Palma de aceite	Cuesco	3,988
		Fibra	4,274
		Raquís	4,021
	Caña de azúcar	Rac	3,684
		Bagazo	4,456
	Caña para panela	Bagazo	4,456
		Hojas secas	4,007
		Rac	3,684
	Café	<i>Pulpa</i>	4,259
		Cisco	4,43
		Tallos	4,384
	Maíz	Rastrojo	3,429
		Tusa	3,39
		Capacho	3,815
		Hojas secas	4,274
	Arroz	Tamo	3,113
		Cascarilla	3,603
	Banano	Raquís	1,809
		Vátagos	2,032
		Rechazo	2,488
Plátano	Raquís	1,808	
	Vástagos	2,032	

Debido a la importancia socio-económica del cultivo de café en Colombia, y el impacto ambiental negativo ocasionado por las malas prácticas de disposición y tratamiento de los subproductos de este (Bonilla-Hermosa, Duarte, & Schwan, 2014; Hughes et al., 2014), se seleccionará la pulpa de

café como biomasa residual y objeto de estudio de la presente investigación. Las potencialidades que posee esta pulpa para la extracción de fitoquímicos de alto valor agregado es alta, ya que esta es rica en carbohidratos, proteínas, pectinas y sustancias bioactivas, como los polifenoles (Esquivel & Jiménez, 2012; Murthy & Madhava Naidu, 2012) y adicionalmente, tiene propiedades como la actividad fungicida (Folmer, 2014), y el potencial energético (PCI: 4,259 Kcal/Kg), el cual es comparable con el bagazo de la caña de azúcar (PCI: 4,456 Kcal/Kg) y es mayor que el cuesco de palma (PCI: 3,988 Kcal/Kg) (Escalante Hernández, Orduz Prada, Zapata Lesmes, Cardona Ruiz, & Duarte Ortega, 2010)

2.2.1 Biomasa de segunda generación: Pulpa de café

El café es uno de los productos más tranzados en los mercados del mundo y uno de los más consumidos, con cerca de 150 millones de sacos (60 Kg) en el 2014 (International Coffee Organization, 2016). Por ende es de vital importancia, desde el punto de vista económico y social, para los países productores de este *commodity* (Bilhate Chala, Sajid Latif, 2015; Esquivel & Jiménez, 2012; Murthy & Madhava Naidu, 2012). Sin embargo, como en todos los cultivos y procesos agroindustriales a gran escala, se generan gran cantidad de subproductos que son considerados de bajo valor o desechos (Murthy & Madhava Naidu, 2012), en muchos casos por el desconocimiento, por no contar con tecnologías a escala industrial y por el poco involucramiento e interés de los sectores público, privado y académico, que permitan un aprovechamiento rentable y sostenible de estos residuos (Folmer, 2014).

La pulpa de café es el primer subproducto del beneficio o procesamiento del café en "cereza". El proceso en el cual es obtenido, se denomina "despulpado", obteniéndose en enormes cantidades, ya que representa cerca del 29% en peso base seca de la cereza (Bonilla-Hermosa et al., 2014; Murthy & Madhava Naidu, 2012), es decir, aproximadamente, un 43.58% en peso de la fruta fresca (J.M. Peña-Aguilar, B. Murúa-Pagola, M. Santos-Basurto, R. Reynoso-Camacho, S.J. Romero-Gómez, M.E. Vázquez-Barrios, 2017; Rodríguez Valencia & Zambrano Franco, 2010). Esto significa, que por cada tonelada de café tipo pergamino se tendrían aproximadamente dos toneladas de pulpa (Murthy & Madhava Naidu, 2012). En la Figura 2.4, se ilustran claramente las partes que componen un grano de café en cereza.

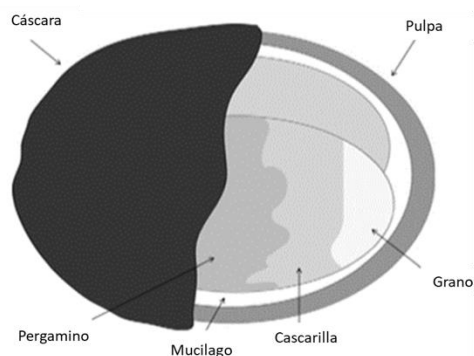


Figura 2.4. Descripción de las capas y partes del grano de Café. (Esquivel & Jiménez, 2012)

Con respecto a la disponibilidad de la pulpa de café, a continuación, en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se ilustra la producción de café en grano, “café verde”, para Colombia durante los años 2015 y 2016, y la producción de pulpa de café equivalente, de acuerdo al dato suministrado por (Murthy & Madhava Naidu, 2012).

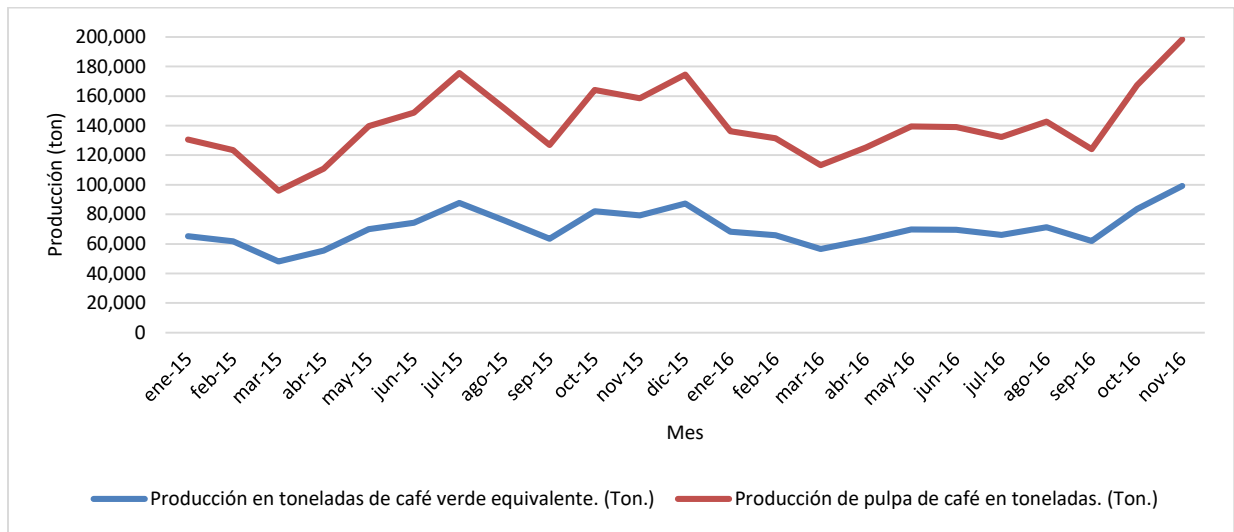


Figura 2.2.5. Producción de café verde y pulpa de café en Colombia (2015-2016). (Federación Nacional de Cafeteros, 2016)

Existen gran cantidad de artículos en los que se toca el tema del aprovechamiento de la biomasa de segunda generación generada durante el beneficio del café (pulpa de café), como por ejemplo en *Mussatto, Machado, Martins, & Teixeira, 2011* y *J.M. Peña-Aguilar, B. Murúa-Pagola, M. Santos-Basurto, R. Reynoso-Camacho, S.J. Romero-Gómez, M.E. Vázquez-Barríos, 2017*. Sin embargo, no se ha discutido mucho o no consideran la posibilidad de extraer de la biomasa residual inicial principios activos y fitoquímicos de alto valor agregado, y producir simultáneamente combustibles, electricidad y químicos en general, tal y como se puede evidenciar en la referencia (Hughes et al., 2014) y que puedan ser comercializados (Folmer, 2014; Lapkin et al., 2014).

Por otro lado, la ubicación más viable de la biorrefinería basada en la pulpa de café debe ser determinada mediante un estudio riguroso, el cual debe tener en cuenta las características propias de la zona estudiada, tales como; la facilidad en la adquisición de la biomasa, transporte de la misma desde la fuente hasta la planta de procesamiento, vías de acceso, entre otros factores socioeconómicos (Virmond et al., 2013). Sin embargo, la presente investigación no tiene como propósito determinar la ubicación de la biorrefinería, simplemente tiene como principal objetivo evaluar el potencial energético y la obtención de extractos fitoquímicos a partir de la pulpa de café, empleando el concepto de biorrefinería.

Como ya se mencionó, un factor clave en el diseño de una biorrefinería es el conocimiento de la composición química de la biomasa (Maity, 2015). Para este caso, se debe tener en cuenta que la composición química de los residuos de café, en este caso la pulpa, puede variar ampliamente según la altitud, variedad de cultivo, condiciones de cultivo, el modo de procesamiento y el estado de maduración cuando son cosechados los frutos de café (Bonilla-Hermosa et al., 2014). En la Tabla

2.3 se ilustra un análisis de la composición química reportado para este residuo agroindustrial y otros subproductos del procesamiento del café.

Tabla 2.3. Composición química de subproductos del café (% base seca). (Murthy & Madhava Naidu, 2012)

Parámetros (%)	Pulpa de café	Cascara de frutos de café	Cascarilla	Borra de café
Celulosa	63,0 ± 2,5	43,8 ± 8,0	17,8 ± 6,0	8,6 ± 1,8
Hemicelulosa	2,3 ± 1,0	7,0 ± 3,0	13,1 ± 9,0	36,7 ± 5,0
Proteína	11,5 ± 2,0	8,0 ± 5,0	18,6 ± 4,0	13,6 ± 3,8
Grasas	2,0 ± 2,6	0,5 ± 5,0	2,2 ± 1,9	-
Fibras totales	60,5 ± 2,9	24,0 ± 5,9	62,4 ± 2,5	-
Polifenoles totales	1,5 ± 1,5	0,8 ± 5,0	1,0 ± 2,0	1,5 ± 1,0
Azúcares totales	14,4 ± 0,9	58,0 ± 20,0	6,65 ± 1,0	8,5 ± 1,2
Pectinas	6,5 ± 1,0	1,6 ± 1,2	0,02 ± 1,0	0,01 ± 0,005
Lignina	17,5 ± 2,2	9,0 ± 1,6	1,0 ± 2,0	0,05 ± 0,05
Taninos	3,0 ± 5,0	5,0 ± 2,0	0,02 ± 0,1	0,02 ± 0,1
Ácido clorogénico	2,4 ± 1,0	2,5 ± 0,6	3,0 ± 0,5	2,3 ± 1,0
Cafeína	1,5 ± 1,0	1,0 ± 0,5	0,03 ± 0,6	0,02 ± 0,1

2.2.2 Generalidades de los procesos de extracción

En la biomasa, hay dos tipos de metabolitos, primarios y secundarios. Los metabolitos primarios se denominan compuestos macromoleculares, tales como polisacáridos (lignina y celulosa) y los metabolitos secundarios (bajo contenido), los cuales pueden ser ceras, aceites, terpenos, esteroides, etc. Estos componentes tienen una alta relevancia en una biorrefinería, debido a que son funcionales y poseen en muchos casos actividad biológica (Moncada, Aristizábal, & Cardona, 2016).

Los procesos de extracción, obtención de metabolitos secundarios y la producción de productos naturales están ganando importancia en las industrias de alimentos, cosméticos y farmacéuticos, ya que los consumidores finales tienen un interés creciente por los productos biobasados o cuyo origen sea orgánico y sostenible (Bergs et al., 2013; De Azevedo, Mazzafera, Mohamed, Vieira De Melo, & Kieckbusch, 2008; Espinosa Manrique, Garzón Salcedo, & Medina Vargas, 2016). Además, la tendencia actual en el campo del aprovechamiento rentable y sostenible de la biomasa residual de procesos agroindustriales, como es el caso de la agroindustria del café, consiste en aprovechar de esta las fracciones bioactivas y/o precursoras de otros compuestos químicos de interés para la industria en general, tales como polifenoles, lípidos y carbohidratos, y de esta forma generar valor agregado en toda cadena productiva (Burniol-figols, Cenian, Skiadas, & Gavala, 2016).

Los métodos de extracción de fitoquímicos, compuestos bioactivos, extractos naturales, a partir de biomasa de origen vegetal, para las industrias de alimentos, nutracéutica, cosmética y farmacéutica, más utilizados y aplicados, son la extracción con fluidos supercríticos, extracción Soxhlet, la destilación al vapor, prensado en frío, y la extracción sólido-líquido o lixiviación, la cual es convencionalmente llamada; extracción con solventes (Bergs et al., 2013; Moncada et al., 2016). Además, esta técnica puede utilizar carbón activado, ya que este es una sustancia ampliamente usada para la adsorción selectiva de compuestos fenólicos de origen vegetal en soluciones diluidas,

evitando el uso de solventes tóxicos, disminuyendo los tiempos del proceso y transformando la extracción convencional con solventes a una más verde y amigable con el medio ambiente (Suárez-Quiroz et al., 2014; Yang, Tan, Li, & Li, 2016).

En la extracción con disolventes, la tarea principal es encontrar el solvente más adecuado, que permita extraer el o los fitoquímicos de interés de la materia prima vegetal. Sin embargo, la elección del o los solventes a utilizar, debe hacerse bajo un marco técnico, el cual incluye factores clave para lograr una alta eficiencia, tales como: la selectividad de la extracción, la viscosidad del disolvente, la tensión superficial, la parte de la planta a utilizar como biomasa, (Bergs et al., 2013), entre otros, y uno que considere los principios de la "química verde" (Chemat, Vian, & Cravotto, 2012; Ghandi, 2014). Además, para evitar daños a la salud humana y el medio ambiente, se está migrando del uso de solventes tóxicos, a aquellos que sean verdes, bio-basados y obtenidos de recursos renovables (Pourreza & Naghdi, 2017)

La biomasa residual o resultante del proceso de extracción, se direcciona hacia procesos de termoquímicos, hidrólisis química o biológica, y/o fermentación para obtener otros químicos de alto valor agregado (Moncada et al., 2016), y de esta forma reciclar subproductos, aumentar la sostenibilidad y rentabilidad, y reducir las emisiones de contaminantes de la biorrefinería (Clark, 2007; Kajaste, 2014; Kamm et al., 2016).

2.2.3 Proceso de extracción del ácido clorogénico

El ácido clorogénico (CGA, CAS: 327-97-9) es un éster formado entre los ácidos cafeico y L- quínico. Además es una especie de polifenol ampliamente distribuido en las plantas superiores (Butiuk, Martos, Adachi, & Hours, 2015; Dai & Mumper, 2010; Ibrahim, El-Hefnawy, & El-Hela, 2010). En la Figura 2.6, se ilustra su estructura química.

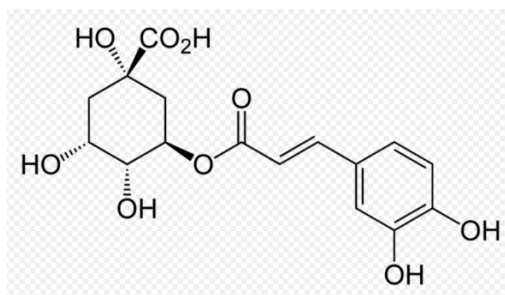


Figura 2.6. Estructura química del Ácido Clorogénico

Los granos de café verde están constituidos por varios compuestos, incluyendo celulosa, minerales, azúcares, lípidos, taninos y polifenoles. Los minerales incluyen potasio, magnesio, calcio, sodio, hierro, manganeso, rubidio, zinc, cobre, estroncio, cromo, vanadio, bario, níquel, cobalto, plomo, molibdeno, titanio y cadmio. Entre los azúcares, están presentes sacarosa, glucosa, fructosa, arabinosa, galactosa y manosa. Varios aminoácidos tales como alanina, arginina, asparagina, cisteína, ácido glutámico, glicina, histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, prolina, serina, treonina, tirosina y valina (Mussatto et al., 2011). Además, son una fuente

importante de compuestos fenólicos, siendo los ácidos clorogénicos la familia más abundante y el principal representante de ellos, el ácido 5-O-cafeoilquínico (5-CQA), al que se refiere generalmente como ácido clorogénico (CGA) (Burniol-figols et al., 2016; Mussatto et al., 2011). Otras fuentes de este polifenol, son el melón agrio (*Momordica charantia*) (Horax, Hettiarachchy, & Chen, 2010) y la yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) (Butiuk et al., 2015). A continuación, en la Tabla 2.4, se muestra la composición de granos de café verde de la variedad Arábica y Robusta.

Tabla 2.4. Composición de granos de café verde en las variedades Arábica y Robusta. (Mussatto et al., 2011)

Componentes	Arábica*	Robusta*	Constituyentes
Carbohidratos solubles	9–12.5	6-11.5	
Monosacáridos		0.2–0.5	Fructosa, glucosa, galactosa, arabinosa (trazas)
Oligosacáridos	6–9	3-7	Sucrosa (>90%), rafinosa (0–0.9%), Estaquirosa (0–0.13%)
Polisacáridos		3–4	Polímeros de galactosa (55–65%), manosa (10–20%), arabinosa (20–35%), glucosa (0–2%)
Polisacáridos insolubles	46–53	34-44	
Hemicelulosas	5–10	3-4	Polímeros de galactosa (65–75%), arabinosa (25–30%), manosa (0–10%)
Celulosa	41–43	32-40	
Ácidos and fenoles			
Ácidos volátiles		0.1	
Ácidos alifáticos no volátiles	2-2.9	1.3-2.2	Ácido cítrico, ácido málico, ácido quínico
Ácido clorogénico	6.7-9.2	7.1-12.1	Mono-, dicaffeoyl- y ácido feruloylquinic
Lignina		1-3	
Lípidos	15-18	8-12	
Cera		0.2-0.3	
aceites		7.7-17.7	Ácidos grasos principales: 16:0 and 18:2 (9,12)
Compuestos nitrogenados		11-15	
Aminoácidos libres		0.2-0.8	Aminoácidos principales: Glu, Asp, Asp-NH ₂

Proteínas	8.5-12		
Cafeína	0.8-1.4	1.7-4	Trazas de teobromina and teofilina
Trigolenila	0.6-1.2	0.3-0.9	
Minerales	3-5.4		

*Valores en porcentaje en base seca.

A pesar que el ACG en granos de café verde presenta contenidos altos de este polifenol, según la Tabla 2.3, se observa que la pulpa de café sigue teniendo un contenido significativo ACG y con la ventaja, que es un residuo agroindustrial. Por lo tanto, es un residuo de segunda generación y no estaría sujeto a un conflicto por su uso (Singh et al., 2016), ya que si se compara con los granos, este residuo no es utilizado para generar productos de consumo humano.

Este es un fitoquímico de alto valor agregado utilizado por la industria farmacéutica y de alimentos por su actividad y funcionalidad biológica, tales como antioxidante, antiviral y hepatoprotectora, entre otras (Burniol-figols et al., 2016; Butiuk et al., 2015). Además, se han hecho estudios en los que se determinó que posee propiedades antiinflamatorias, bactericidas y antitumorales (Suárez-Quiroz et al., 2014; Yang et al., 2016). Por otra parte, también hay informes que el ácido clorogénico tiene un papel potencial en la regulación del azúcar en la sangre y como una ayuda para la control y manejo de la obesidad (Yang et al., 2016), por lo que ya cuenta con una aplicación comercial en forma de suplementos dietéticos de pérdida de peso, los cuales contienen extracto verde de granos de café, conocido como Svetol® (Burniol-figols et al., 2016).

El CGA está disponible actualmente en el mercado internacional como un reactivo de grado analítico, como uno de grado alimenticio y como producto a granel. El precio corriente FOB del CGA (grado alimenticio, producto a granel y con el 95 % w/w de pureza), para el año 2014, fue de alrededor de US \$ 3500 por kilogramo, siendo sus presentes fuentes comerciales extractos de plantas de *Lonicera japonica Thunb* y *Ulmoides Eucommia Oliver* (Butiuk et al., 2015). A continuación, en la Figura 2.7 y Figura 2.8, se ilustran los valores en (\$ USD) de las importaciones de extractos de café y de ACG.

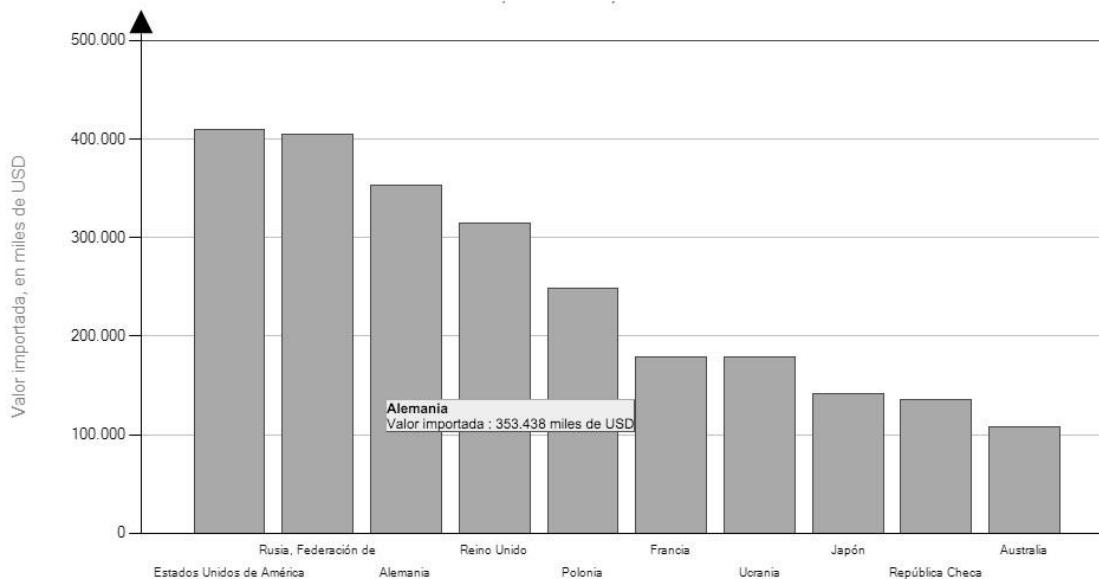


Figura 2.7 Lista de los países importadores para el producto seleccionado en 2014. Producto: 210111 extractos, esencias y concentrados a base de café (Trade Map, 2015b)

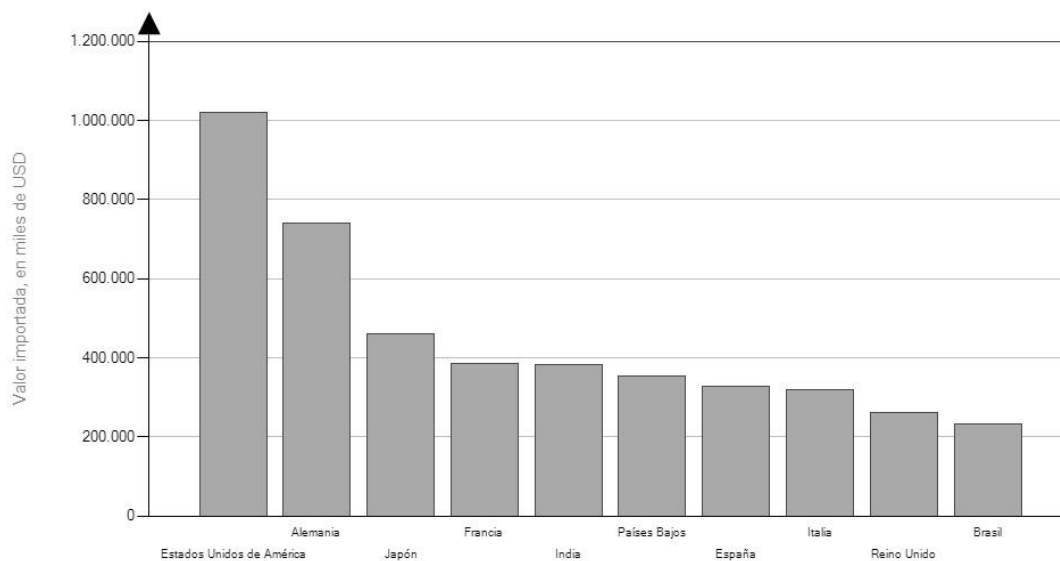


Figura 2.8 Lista de los países importadores para el ácido clorogénico en 2014. Producto: 291899 ácidos carboxílicos con funciones oxigenadas suplementarias y sus anhídridos, halogenuros (Trade Map, 2015a)

El ácido clorogénico, así como algunos alcaloides y aceites vegetales son comúnmente extraídos con solventes orgánicos (cloroformo, diclorometano, etc.), sin embargo, este tipo de solventes son tóxicos, dañinos para el medio ambiente y de difícil manejo (De Azevedo et al., 2008), por lo que se ha optado por la extracción con fluidos supercríticos, pero este método requiere de grandes inversiones en equipos e instalaciones para una operación industrial, y por esta razón carece de simplicidad a esta escala (USO08309150B2, 2012). Además, esta técnica depende en gran medida de la solubilidad de las sustancias volátiles en el fluido supercrítico, por lo general se utiliza CO₂, el cual es un disolvente no polar, con baja afinidad para las sustancias polares. Por lo tanto, la

solubilidad de las sustancias en este fluido disminuye con el aumento en el número de grupos funcionales polares (por ejemplo hidroxilo, carboxilo, amino y nitro), por lo cual se espera que la solubilidad de las moléculas de ácido clorogénico (ver Figura 2.6) tienda a ser baja (De Azevedo et al., 2008).

Como se puede observar en la estructura molecular del ácido clorogénico, ilustrada por la Figura 2.5, esta es una molécula altamente polar debido a los grupos hidroxilo (-OH) y al grupo carboxilo (-COOH) presentes en ella, por lo que es una molécula muy soluble en agua, ya que el agua al ser una sustancia de la misma naturaleza, la solubiliza muy fácilmente (Park, Lee, & Hong, 2010). Sin embargo, se implementará una técnica de simulación numérica, la cual es descrita ampliamente en la metodología, para la determinación de su solubilidad en diferentes solventes y sus mezclas, a través del uso y aplicación de los parámetros de solubilidad de Hansen (Durkee, 2014b; C. M. Hansen, 2007) y de esta forma tener información para dar inicio con la parte experimental en lo que a procesos de extracción de fitoquímicos se refiere.

De lo anterior se puede concluir que el método más viable y eficaz, para la extracción del ácido clorogénico es un proceso de lixiviación o de extracción con solventes (Burniol-figols et al., 2016), utilizando solventes afines a este principio activo, pero que sean seleccionados, como ya se mencionó, basados en principios de la química verde, porque en la actualidad la mayoría de los medios utilizados para la extracción del ácido clorogénico son soluciones acuosas de metanol y solventes orgánicos altamente contaminantes y tóxicos (Suárez-Quiroz et al., 2014).

La literatura reporta que la muestra inicialmente debe ser triturada para disminuir el tamaño de partícula de la biomasa y de esta forma aumentar el área de contacto entre el solvente y la muestra, lo que promueve la transferencia de masa del ácido clorogénico (ACG) entre la fase sólida y el solvente de extracción (Sharapin, 2000). Posteriormente, se pone a extraer la muestra en una solución hidroalcohólica, la cual puede estar formada por un alcohol como el metanol y el etanol, en una proporción (70% Alcohol / 30% Agua) y contener sales a unas concentraciones bajas (ej. 0,5% p/p), tales como el sulfato de sodio (Na_2SO_3). El extracto hidroalcohólico obtenido es filtrado en algodón para eliminar las impurezas (Ky, Noirot, & Hamon, 1997). Aunque, la metodología propuesta por (Ky et al., 1997) trata de evaluar 5 métodos de purificación, el más eficiente es el método 4. Este método consiste en tratar el extracto hidroalcohólico con los Reactivos de Carrez, sin una rotoevaporación previa.

Otro método es el reportado por (Butiuk et al., 2015) y consiste en tomar 500 mg de la biomasa seca, en este caso granos verdes de café, y mezclarlos con 50 ml de agua destilada. Este extracto acuoso se pone a ebullición (98°C) por 5 minutos. Luego, se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se centrifuga por 15 minutos a 600 rpm. Al sólido remanente se le repite el procedimiento ya descrito. Posteriormente, ambos extractos acuosos se mezclan. Este método solo llega hasta la preparación de extractos y no incluye métodos de purificación y obtención del ACG. Sin embargo, se pueden purificar los extractos con el procedimiento reportado por (Suárez-Quiroz et al., 2014), el cual consiste inicialmente en ajustar el pH 3,0 de estas soluciones con ácido fosfórico, para luego añadirles 40 g carbón activado (CA) por litro, agitando magnéticamente durante 30 min a 60°C en completa oscuridad. Después de enfriar a temperatura ambiente, las mezclas se filtran en vacío a través de zeolita (1 cm). El ácido clorogénico se libera del CA mediante el uso de etanol al 96 % (v/v), después se seca con sulfato de sodio anhidro, para que finalmente esta mezcla sea ubicada en un roto-evaporador a 60°C y 120 rpm.

2.3 Procesos energéticos de valorización de biomasa residuales

La biomasa es el único recurso renovable que se puede transformar en combustibles gaseosos, líquidos y/o sólidos, mediante procesos físicos, térmicos, termoquímicos y/o biológicos (Escalante Hernández et al., 2010; ISAGEN, 2005) (Ver Figura 2.9).

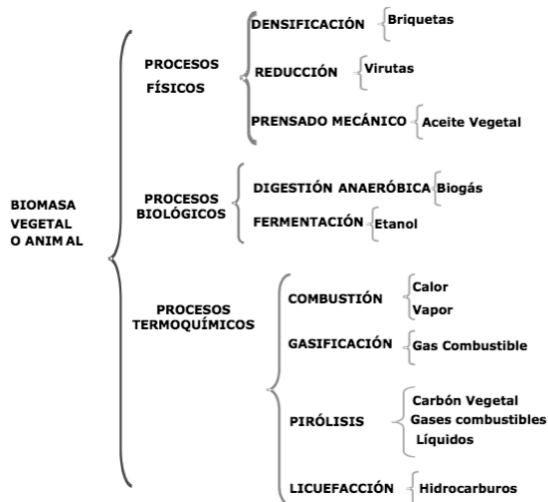


Figura 2.9. Procesos de aprovechamiento energético (ISAGEN, 2005)

Como la pulpa de café es sometida inicialmente a un proceso de extracción con solventes y aunque por su considerable contenido de azúcares fermentables, lípidos y minerales sería un potencial candidato como sustrato en procesos biotecnológicos (Bonilla-Hermosa et al., 2014). Aunque la literatura no reporta la aplicación de tratamientos termoquímicos a este residuo agroindustrial, lo más recomendable si se desean obtener combustibles, electricidad y químicos a partir de biomasa, es llevar a cabo un tratamiento de este tipo, ya que las trazas de estos solventes pueden inhibir el crecimiento de los microorganismos, lo cual sería contraproducente para un tratamiento biológico (Lapkin et al., 2014) y a eso hay que añadirle que la comercialización de biocombustibles, obtenidos a partir de biomasa de segunda generación, aún no se da, debido a las bajas eficiencias y altos costos de los equipos (Virmond et al., 2013). Por otro lado, los métodos termoquímicos utilizan todos los compuestos que conforman la biomasa (fracción biodegradable y no biodegradable), para producir hidrocarburos, químicos de valor agregado y electricidad, en comparación con los procesos bioquímicos, cuya duración es de días para completar la biotransformación y los cuales utilizan los microorganismos para transformar solo el material orgánico y biodegradable en alcoholes (aerobio) y en biogás (anaerobio), y el más mínimo cambio en la composición de la biomasa, podría conducir a su falta de funcionalidad y a una producción indeseada, debido a un cambio en la ruta metabólica (Singh et al., 2016).

2.3.1 Gasificación

Este tratamiento termoquímico convierte la biomasa sólida en diferentes combustibles líquidos y gaseosos, y una mezcla de CO, CO₂, H₂ y CH₄, conocida como SYNGAS, los cuales pueden usarse en diversas aplicaciones, incluyendo calefacción, cocción, generación de energía, transporte y la síntesis química (Molino, Chianese, & Musmarra, 2016; Pereira, Da Silva, De Oliveira, & MacHado,

2012; Sansaniwal, Pal, Rosen, & Tyagi, 2017). Por lo tanto, se ha considerado que la gasificación de biomasa es una opción viable para la conversión de una variedad de materias primas a partir de biomasa, como los residuos vegetales, agro-residuos, residuos industriales, residuos de cocina, residuos alimentarios y residuos agrícolas, y la clave del éxito, para lograr la sustitución de los derivados del petróleo (Sansaniwal et al., 2017).

La gasificación es un proceso en el cual se presenta una oxidación parcial de la biomasa alimentada. Por ejemplo, la relación estequiométrica de aire a combustible requerida para la combustión completa de la biomasa, varía de 6:1 a 6,5: 1, y con CO₂ y H₂O como productos finales. Sin embargo, el proceso de gasificación requiere menos cantidad de oxígeno, lo que produce una combustión incompleta de biomasa a una relación aire / combustible sub-estequiométrica que oscila entre 1,5: 1 y 1,8: 1 (Sansaniwal et al., 2017). Además, es un proceso endotérmico, que necesita de un suministro de calor (Molino et al., 2016), el cual es llevado a cabo a temperaturas altas (500 – 1400°C) y a presiones atmosféricas o elevadas hasta los 33 bar (Ahmad, Zawawi, Kasim, Inayat, & Khasri, 2016), siendo las temperaturas de operación más comunes en gasificadores de lecho fijo, lecho fluidizado y lecho móvil, las que se encuentran entre los 850 °C y 1.000 °C (Bridgwater, 1995). A continuación, en la Figura 2.10, se ilustra un proceso de gasificación, así como las diferentes etapas que ocurren en este. Además, se muestran las entradas y salidas de este tratamiento.

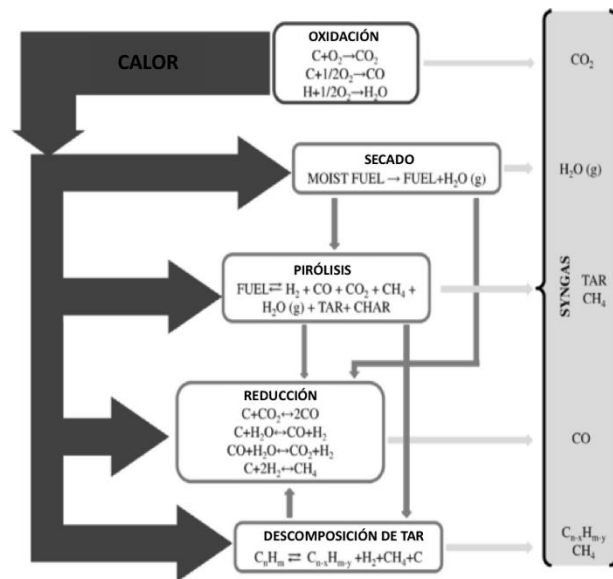


Figura 2.10. Esquema general de un proceso de Gasificación y sus regiones (Molino et al., 2016)

El material alimentado al equipo, en este caso la Biomasa, debe tener un contenido de humedad (%H₂O) inferior al 35%.p/p Contenidos de humedad entre un 25-60 %p/p afectan directamente la eficiencia del gasificador, lo cual se ve reflejado en pérdidas energéticas (Ahmad et al., 2016).

Las reacciones químicas de este proceso, se dan en un ambiente donde hay una cantidad limitada de oxígeno u otro agente oxidante, como aire o vapor de agua (Heidenreich & Foscolo, 2015). Las principales se ilustran en la Tabla 2.5 y el ejemplo de la composición de un gas de síntesis, a partir de gasificación de desechos agroindustriales colombianos en la Tabla 2.6.

Tabla 2.5 Reacciones básicas del proceso de gasificación (Ahmad et al., 2016; Sansaniwal et al., 2017)

Reacción	Calor de reacción (MJ/Kmol) ^a	Nombre de la reacción	Número de la reacción
Reacciones heterogéneas			
$C + 0,5O_2 = CO$	-111	Combustión parcial de Char	R1
$C + CO_2 = 2CO$	172	Boudouard	R2
$C + H_2O = CO + H_2$	131	Agua-gas	R3
$C + 2H_2 = CH_4$	-75	Metanación	R4
Reacciones homogéneas			
$CO + 0,5O_2 = CO_2$	-283	Combustión parcial de CO	R5
$H_2 + 0,5O_2 = H_2O$	-242	Combustión parcial de H ₂	R6
$CO + H_2O = H_2 + CO_2$	-41	Reacción shift	R7
$C H_4 + H_2O = 3H_2 + CO$	206	Reformado de vapor-metano	R8
Reacciones de formación del sulfuro de hidrógeno y el amoníaco			
$H_2 + S = H_2S$	N.R. ^b	Formación de H ₂ S	R9
$0,5N_2 + 1,5H_2 = NH_3$	N.R.	Formación de NH ₃	R10

^aEl signo negativo indica reacción exotérmica y el positivo indica reacción endotérmica

^bN.R.: No reportado

Tabla 2.6. Comparación de la composición del SYNGAS (% m/m) y su poder calorífico superior a 1123 K (850°C) diferentes valores de la relación vapor/biomasa (García, 2011)

Cuesco Palma	vapor/biomasa	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	H ₂ O	H _o (MJ/NM ³)
% base seca	0,50	45,24	2,36	51,45	0,95	0,00	12,64
	1,00	33,32	10,40	55,30	0,98	0,00	11,64
	1,50	26,16	15,22	57,67	0,93	0,00	11,02
	2,00	21,65	18,25	59,22	0,88	0,00	10,63
%base húmeda	0,50	31,15	2,31	33,97	0,94	31,63	-
	1,00	24,99	9,42	35,61	0,97	29,01	-
	1,50	20,74	13,21	36,58	0,92	28,56	-
	2,00	17,80	15,43	37,19	0,87	28,70	-
Cascarilla de Café	vapor/biomasa	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	H ₂ O	H _o (MJ/NM ³)
% base seca	0,50	44,80	4,10	50,20	0,90	0,00	12,41
	1,00	32,97	11,97	54,14	0,91	0,00	11,42
	1,50	25,87	16,68	56,58	0,89	0,00	10,83
	2,00	21,40	19,62	58,14	0,84	0,00	10,44

	0,50	30,94	3,94	33,42	0,89	30,81	-
%base húmeda	1,00	24,80	10,69	35,12	0,90	28,49	-
	1,50	20,55	14,30	36,13	0,88	28,13	-
	2,00	17,63	16,40	36,76	0,83	28,37	-

El producto principal de este tratamiento, el SYNGAS, el cual puede ser utilizado directamente en un ciclo combinado Brayton-Rankine para la generación de electricidad. Además, el gas de síntesis también puede usarse como materia prima para la producción de hidrogeno (H_2), de combustibles (diesel y gasolina) a través del proceso Fischer-Tropsch, en la producción de metanol mediante el proceso Lurgi y posterior obtención de dimetileter y formaldehído (Ahmad et al., 2016; Bai, Liu, Lei, Li, & Jin, 2015; Clifford, 2015; Moncada et al., 2016). Sin embargo, se deben tener en cuenta la calidad de este gas de síntesis a la hora de utilizarlo como materia prima para la producción de energía y/o los químicos ya mencionados, ya que esta se ve afectada por factores, condiciones y parámetros de operación (Ahmad et al., 2016; Sansaniwal et al., 2017), tales como:

- i) El tipo de gasificador
- ii) La temperatura de operación
- iii) El tamaño de partícula de la materia prima
- iv) El agente gasificante

Para la elección del agente gasificante, varios estudios demostraron que una mezcla de oxígeno y vapor produce concentraciones más altas de CO y H_2 en el SYNGAS (63.27–72.56%), que utilizando aire (52.19–63.31%) (Ahmad et al., 2016). Sin embargo, lo más usado y recomendable es utilizar i) aire puro y/o ii) mezclas aire-vapor de agua, si lo que se desea es disminuir la producción de alquitranes y de carbonizado, y el contenido de CH_4 y CO_2 en el SYNGAS y iii) vapor de agua puro (Ahmad et al., 2016; Rauch, Hrbek, & Hofbauer, 2014).

Por otro lado, el poder calorífico de este gas también depende en gran medida de la selección del agente oxidante; por ejemplo, el aire genera un gas de bajo poder calorífico de entre 4 a 6 MJ/Nm^3 , debido a los altos contenidos de N_2 . El oxígeno, vapor de agua o el hidrógeno producen un SYNGAS de 10 a 15 MJ/Nm^3 , 13 a 20 MJ/Nm^3 y de alrededor de 40 MJ/Nm^3 , respectivamente. Pero, el oxígeno al ser altamente reactivo y el hidrógeno al tener dificultades en la producción y almacenamiento, hacen que el uso de estos compuestos como agentes oxidantes presenten limitaciones técnicas y económicas (García, 2011; García Patiño, 2011).

2.3.1.1 Tecnologías

Los gasificadores de biomasa a escala industrial son reactores donde ocurren procesos termoquímicos y difieren de uno a otro, esencialmente por las siguientes razones:

1. El modo de contacto entre la biomasa alimentada y el agente gasificante
2. Modo y tasa de transferencia de calor
3. Tiempo de residencia del alimento en la zona de reacción

Diferentes tecnologías han sido implementadas para alcanzar distintas configuraciones de planta. Sin embargo, los gasificadores más utilizados a nivel industrial son los que ponen en contacto la biomasa con el agente gasificante mediante un flujo que puede ser cruzado, co-corriente y contracorriente, la transferencia de calor es indirecta o directa utilizando un combustible al interior del equipo y el tiempo de residencia puede ser de horas (lecho fijo o hornos rotatorios) o de minutos por el uso de lechos fluidizados (Ahmad et al., 2016; Molino et al., 2016).

2.3.1.2 Limpieza y acondicionamiento del SYNGAS

Generalmente, para los casos en los que el SYNGAS es utilizado en procesos de producción de combustibles y/o químicos de interés industrial utilizando catalizadores, como es el caso de la obtención de metanol y de combustibles líquidos, mediante el proceso Lurgi y Fischer-Tropsch respectivamente, el sulfuro de hidrógeno o amónico deben ser removidos de la corriente de salida del proceso de gasificación, ya que estos compuestos envenenan el catalizador, disminuyendo su actividad y superficie catalítica, y por ende afectando la producción de estos líquidos con uso en fines energéticos (Fogler, 2001; J. B. Hansen & Højlund Nielsen, 2008; Hongrapipat, Saw, & Pang, 2015; Quinn, Dahl, & Toseland, 2004).

Estos gases son removidos del efluente gaseoso, a través de trampas con ácidos y bases; los gases de naturaleza ácida, tales como el H_2S , COS y CO_2 , son removidos utilizando solventes regenerativos, los cuales pueden ser químicos, como las alcanolaminas, físicos, como el metanol o una mezcla de glicol y polietilenglicol, o híbridos, los cuales están compuestos por una mezcla de los dos últimos (Chiche, Diverchy, Lucquin, Porcheron, & Defoort, 2013). También son utilizados materiales sólidos absorbentes a base de calcio, tales como la piedra caliza y la dolomita (Zhang et al., 2012).

Por otra parte, para los gases de naturaleza básica, como el Amoniac, pueden eliminarse si se hace un lavado del efluente en fase gas con agua (Chiche et al., 2013; Zhang et al., 2012). Sin embargo, es mucho más eficiente utilizar catalizadores metálicos (los basados en Ni muestran una alta eficiencia de remoción del NH_3 y a la vez retiran los alquitranes), porque remueven en un mayor porcentaje el NH_3 , si se compara con las técnicas tradicionales y aquellas que utilizan solventes. Además, de convertirlo en N_2 , H_2 y H_2O , sin la necesidad de consumir mucha energía (Zhang et al., 2012).

2.4 Proceso de síntesis catalítica de metanol

El metanol o alcohol metílico (CH_3OH), es uno de las pocas sustancias químicas que es producida en megatoneladas y es tranzado en los mercados internacionales (Cooper, 2010). Este alcohol es un precursor de gran variedad de compuestos químicos, tales como el formaldehído (70%), metil tercbutil éter (20%) y el ácido acético, es un excelente combustible, ya que tiene un octanaje de 113, la mezcla de gasolina/metanol (90/10) puede incrementar en 130 el octanaje de la gasolina y los motores que funcionan con este alcohol alcanzan eficiencias cercanas al 43% (Bozzano & Manenti, 2016). Además, es utilizado en la producción de biocombustibles, participando con cerca de un 10% del total de las materias primas y puede ser utilizado en la producción de Dimetileter, compuesto químico que tiene el potencial de desplazar el consumo de Diesel convencional (Bansode & Urakawa, 2014; Gangadharan et al., 2012; Pontzen, Liebner, Gronemann, Rothaemel, & Ahlers, 2011). El alcohol metílico favorecería la transición entre el uso de recursos fósiles a una de fuentes renovables (Bozzano & Manenti, 2016).

El alcohol metílico puede ser producido, a través de la reacción catalítica entre el CO, H₂ y CO₂ (Cooper, 2010). Los procesos convencionalmente usados para producir este alcohol a partir de Gas de Síntesis o SYNGAS, son llevados a cabo en un reactor multitubular de lecho fijo con un catalizador CuO–ZnO–Al₂O₃ en forma de pellets y operando en fase gaseosa (Hamelinck & Faaij, 2002; Holmgren et al., 2012; Leduc et al., 2010; Narvaez, Chadwick, & Kershenbaum, 2014). Este proceso es altamente exotérmico, por lo que se debe implementar un sistema de enfriamiento, ya que las temperaturas altas afectan la vida útil del catalizador y por ende el rendimiento del reactor.

A continuación, en la Tabla 2.7, se muestran los principales proveedores de tecnologías para la síntesis de metanol, así como las condiciones de operación.

Tabla 2.7 Tecnologías para la síntesis de metanol (Riaz, Zahedi, & Klemeš, 2013)

Proveedor de la tecnología	Temperatura de operación (°C)	Presión de operación (bar)	Obsevaciones
ICI (Syntetix)	210-290	50-100	Reactor de arco, tubular con enfriamiento, Linde isotérmico y Toyo
Lurgi	230-265	50-100	Reactor tubular isotérmico
Mitsubishi	235-270	50-200	Reactor tubular isotérmico
Kellog	-	-	Reactor de geometría esférica
Linde AG	240-270	50-150	-
Haldor-Topsoe	200-310	40-125	A la fecha no hay plantas en operación comercial con este proceso

El reactor de producción de metanol se alimenta con SYNGAS con una relación de 2:1 de hidrogeno: monóxido de carbono, como aparece en la reacción R12 (Gangadharan et al., 2012; Gao et al., 2008; Holmgren et al., 2012). Además de lo anterior, en el reactor de metanol ocurren otras dos reacciones: una donde el CO₂ puede reaccionar con hidrogeno para formar metanol (R13) y agua, la otra es una reacción SHIFT (R14) (Ver Tabla 2.8).

Tabla 2.8 Reacciones y ecuaciones químicas del proceso de producción de metanol.

Descripción de la reacción química	Ecuación química	Ecuación
Reacción principal del proceso de obtención de Metanol a partir de SYNGAS	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	(R12)
Reacción del dióxido de carbono en el reactor de producción de metanol.	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	(R13)
Reacción Shift dentro del reactor de producción de metanol.	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	(R14)

La cinética de las reacciones químicas involucradas en el proceso de síntesis catalítica de metanol son las siguientes:

$$r_{\text{CO}} = \frac{k_1 f_{\text{CO}} f_{\text{CO}}^2 (1 - \beta_1)}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2} f_{\text{H}_2})^3} \quad (14)$$

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{k_2 f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^2 (1 - \beta_2)}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2} f_{\text{H}_2})^4} \quad (15)$$

Donde:

$$\beta_1 = \frac{f_{\text{M}}}{K_{f_1} f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2} \quad (16)$$

$$\beta_2 = \frac{f_{\text{M}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{f_2} f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^3} \quad (17)$$

$$k_1 = 191,2e^{-\left(\frac{41,770}{RT}\right)} \quad (18)$$

$$k_2 = 6.392e^{-\left(\frac{60,920}{RT}\right)} \quad (19)$$

$$K_{\text{CO}} = e^{-2,902 - 29,640\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{508,9}\right)} \quad (20)$$

$$K_{\text{H}_2} = e^{-1,692 + 2001\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{508,9}\right)} \quad (21)$$

Para este modelo matemático propuesto, r denota la velocidad de reacción, f la fugacidad, T la temperatura y R la constante ideal de los gases.

Los procesos de síntesis química que utilizan catalizadores, como el caso de la producción de metanol donde se utilizan catalizadores basados en cobre, son muy sensibles a la presencia de azufre y dióxido de carbono (Holmgren et al., 2012). Estos compuestos deben ser removidos, de no ser así se disminuye la conversión del SYNGAS y se aumentan los costos de operación por la continua reposición de catalizador debido al envenenamiento, envejecimiento y disminución del área activa del este. Otra problemática encontrada en la síntesis de metanol a escala industrial es que este proceso está limitado por el equilibrio termodinámico, por ende, muchos esfuerzos están encaminados a desarrollar tecnologías que aumenten la producción de metanol mediante la remoción de productos y permeación de reactivos mediante el uso de membranas selectivas. Pero, para esto se deben construir modelos matemáticos y de optimización que permitan comparar su eficiencia y funcionalidad con otros métodos tradicionales.

Para purificar el metanol se puede usar una torre de destilación de tal forma que se le eliminen la mayor cantidad de impurezas posibles, las cuales pueden afectar su calidad, valor o simplemente procesos siguientes que usen este producto como materia prima, como es el caso de la producción del dimeteter (DME), otro potencial sustituto del diésel (Gangadharan et al., 2012; Pontzen et al., 2011; Ravaghi-Ardebili & Manenti, 2015).

2.5 Integración de los procesos

Como ya se ha mencionado anteriormente, la intención de una biorrefinería es tratar de integrar procesos con el ánimo de producir químicos, combustibles y electricidad simultáneamente, los cuales den los mejores retornos económicos (Parajuli et al., 2015b). Para tal fin se deben integrar procesos y tecnologías que garanticen la sostenibilidad y versatilidad de la planta en el largo plazo, mediante la integración de diferentes unidades de proceso de forma modular (Aristizábal, 2016).

El análisis de los beneficios que pueden lograrse por la integración de los procesos parte inicialmente de un análisis económico, si este análisis arroja que la operación y funcionamiento de la planta no son viables se debe considerar el cambio de los parámetros iniciales de operación establecidos por otros que mejoren la eficiencia y rentabilidad económica. De ser satisfactorio el análisis económico se procede a realizar un análisis de los impactos sociales y ambientales, los cuales incluyen estudios sobre la eficiencia y seguridad de los procesos involucrados. A parte de estos estudios se debe realizar un análisis exergético ya que, un análisis energético es insuficiente para determinar correctamente la eficiencia del sistema (Gangadharan et al., 2012; Holmgren et al., 2012; Pellegrini, Soave, Gamba, & Langè, 2011).

Una vez se han determinado los procesos a integrar se hace un análisis de tecnología "PINCH". Este permite minimizar las demandas energéticas de enfriamiento y calentamiento de la planta mediante la correcta integración y conexión de las salidas y entradas en los procesos involucrados (Holmgren et al., 2012). Por ejemplo, el proceso de gasificación se realiza a altas temperaturas, por lo que las corrientes de salida poseen un exceso de energía térmica que puede ser utilizado para precalentar otro tipo de corrientes de entrada a ese mismo proceso u otros de la planta, logrando una mayor eficiencia y ahorro energético global, menores impactos negativos por la reducción de

emisiones y una mayor rentabilidad por la reducción de costos gracias al uso racional y eficiente de las materias primas.

Los sistemas de generación multiproducto aunque son un poco más complejos que los sistemas convencionales, están fundamentados en criterios Termo-Económicos o Exergo-Económicos (asociados a la Segunda Ley de la Termodinámica), posibilitando así entender la calidad que puede tener la energía y su valor económico, de este modo se llega a que los diseños de los equipos y plantas de este tipo estén enfocados en alcanzar altas eficiencias y contemplando un uso racional y eficiente de las materias primas y de la energía durante su operación (Gangadharan et al., 2012; Zondervan et al., 2011).

En la Tabla 2.9 se ilustran algunos ejemplos de instalaciones que aprovechan biomasa de residuos agroindustriales, bajo la integración; las cuales siguen distintas rutas de transformación.

Tabla 2.9. Biorefinerías para el aprovechamiento de diferentes desechos agroindustriales.

Residuo agroindustrial	Tipo de Biorefinería	Método de extracción	Productos de alto valor agregado	Otros productos de interés industrial	Referencia
Cascara de Frutos de Café, Cascarilla	Basada en Bio-Syngas	Extracción con solventes hidro-alcohólicos	Ácido Clorogénico entre otros polifenoles, Cafeína, Pectinas, Flavonoides	Metanol, gasolinas sintéticas, Dimetil-eter y energía térmica	(Folmer, 2014; Hughes et al., 2014; Murthy & Madhava Naidu, 2012)
	Basada en procesos de fermentación y/o biológicos	Extracción con agua supercrítica	Enzimas, Hongos, ácido cítrico	Etanol y biogás	
Cáscara de naranja	Basada en Bio-Syngas	Hidro-distilación Extracción asistida con microondas libre de solventes	Limoneno, Pectinas, Aceites Esenciales, entre otros	Metanol, gasolinas sintéticas, Dimetil-eter y energía térmica	(Aissou, Chemat-Djenni, Yara-Var??n, Fabiano-Tixier, & Chemat, 2017; Negro, Mancini, Ruggeri, & Fino, 2016)
Poda de Olivo, aceitunas, pulpa de oliva	Basada en procesos de fermentación y/o biológicos	Extracción con solventes y tratamientos de hidrólisis ácida Extracción asistida con ultrasonido	Polifenoles y aceite de orujo	Etanol	(Romero-García et al., 2014)

Aguacate	Basada en procesos de fermentación y/o biológicos	Proceso de extracción líquida con fluidez mejorada (EFLE) con CO ₂ y etanol	Polifenoles y Xylitol	Etanol	(Dávila, Rosenberg, Castro, & Cardona, 2017)
----------	---	--	-----------------------	--------	--

Según la revisión de la literatura, no se encontraron investigaciones que hicieran referencia al aprovechamiento de la pulpa de café para la extracción de polifenoles, seguido de una transformación termoquímica que produjera un gas de síntesis (SYNGAS), susceptible de una síntesis catalítica para la producción de un químico plataforma, como lo es el metanol. A pesar, que los estudios mencionados en los anteriores párrafos garantizan el correcto funcionamiento de la biorefinería, se necesitan adicionalmente, investigaciones a escala laboratorio y de simulación de los procesos, como se presenta en este trabajo.

3. Problema de Investigación, Hipótesis y Objetivos

3.1 Problema de Investigación

El presente trabajo pretende responder y aportar información a la comunidad académica, el sector público y privado, con relación a la siguiente pregunta:

¿En qué medida la pulpa de café, un residuo agroindustrial, puede ser generadora de productos de alto valor agregado, como el ácido clorogénico y el metanol, mediante su aprovechamiento integral aplicando el concepto de Biorrefinería?

La pregunta de investigación planteada busca la relación e integración entre los siguientes temas:

- Aprovechamiento de biomasa de segunda generación (residuos agroindustriales)
- Biorrefinerías
- Procesos de extracción de fitoquímicos
- Tratamientos termoquímicos a Biomosas (Gasificación)
- Síntesis catalítica de químicos (producción de metanol)

3.2 Hipótesis

Es posible extraer fitoquímicos de alto valor agregado y obtener productos químicos, como el gas de síntesis y el metanol, de manera sostenible y amigable con el medio ambiente, a través del aprovechamiento integral de la pulpa de café aplicando el concepto de biorrefinería.

3.3 Objetivos

General

Evaluar el potencial energético y la obtención de extractos fitoquímicos a partir de la pulpa de café, empleando el concepto de Biorrefinería.

Específicos

- Identificar los solventes adecuados para la obtención de Ácido Clorogénico, utilizando los parámetros de solubilidad de Hansen.
- Extraer con los solventes determinados mediante los parámetros de solubilidad de Hansen, fitoquímicos de alto valor agregado presentes en la pulpa de café.
- Evaluar la gasificación de la pulpa de café residual, para la obtención de un SYNGAS adecuado para la producción de químicos de alto valor agregado y energía térmica.
- Simular la producción de metanol utilizando como parámetro de entrada la composición del SYNGAS, producto del proceso de gasificación de la pulpa residual de café

4. Metodología

La metodología aquí descrita se encuentra fundamentada en la simulación y análisis numérico, ya que estos permiten realizar una aproximación acertada y confiable de algunas de las condiciones de operación o particularidades de un proceso sin gastar tiempo, ni recursos materiales de manera innecesaria.

4.1 Identificación de los parámetros de extracción de fitoquímicos con solventes

4.1.1 Análisis numérico

Los solventes para la extracción fueron identificados utilizando métodos teóricos-numéricos de contribución de grupos funcionales, con los que se caracterizó la molécula del Ácido Clorogénico, siguiendo la metodología que utiliza la regresión simultánea y los datos reportados por Marrero & Gani, (2001), Gani y col.,(2006), y Hukkerikar y col., (2012). Las distintas propiedades fisicoquímicas (tales como temperatura de fusión, entalpia de fusion, etc.) fueron obtenidas del compuesto con la ecuacion (1) del Anexo y los datos reportados. Con las ecuaciones (2) y (3) del Anexo, se determinó la temperatura de fusión asociada a la variable obtenida de la ecuacion (1) y el porcentaje de error del método empleado, respectivamente. De acuerdo a Marrero & Gani, (2001) si existe una correcta selección de los grupos en los diferentes ordenes, el error deberá ser inferior al 7,1% teniendo como referencia una temperatura de fusión del A. Clorogénico de 210 °C (ChemSpider, 2016).

Posteriormente y una vez cumplido el porcentaje de error reportado, los parámetros de Hansen ($\delta_D, \delta_H, \delta_P$) fueron calculados utilizando las ecuaciones (4), (5) y (6) del Anexo A. Estos parámetros fueron comparados con los valores reportados en la literatura para diferentes tipos de solventes como agua, etanol, metanol entre otros. Con la ecuación (7) se determinó el valor Ra, que está relacionado con la solubilidad entre el soluto y el solvente. Cuanto más cercano a cero sea dicho valor, mayor será la afinidad entre el solvente y la molécula orgánica en cuestión. Sin embargo, existe una regla heurística suministrada por Durkee (2014), la cual dice que hasta un Ra máximo de 8 se daría una buena

disolución entre el Sóluto y el Solvente). Si se desea utilizar una mezcla de solventes para disolver el A. Clorogénico, primero se deben hallar los Parámetros de Hansen de la mezcla, mediante la Ecuación 8 del Anexo, para luego hallar Ra^1 con la técnica descrita en el anexo.

De los solventes y/o mezclas obtenidas se seleccionaron aquellos con mayor afinidad al A. Clorogénico ($Ra \sim 0$) y solo serán considerados los que no representen problemas para la salud y bienestar humano, de acuerdo con los listados de solventes aprobados para uso cosmético y farmacéutico por entes competentes (FDA, INCI, CosIng, entre otros), para este propósito se utilizó la guía GSK de sostenibilidad en solventes, la cual incluye aspectos como la seguridad y el ciclo de vida de estas sustancias líquidas (Alder et al., 2016). Adicionalmente, para este propósito se tomó como referencia y guía el trabajo desarrollado por Aristizábal, (2016), ya que sigue esta misma metodología de determinación numérica de los solventes más adecuados a usar en la extracción de principios activos de origen vegetal (ácido ascórbico). A continuación, en la Figura 4.1, se muestra de manera gráfica la metodología para la selección del solvente o mezcla de ellos, para la extracción del ACG, basado en criterios técnicos, económicos y ambientales.

¹Ra [MPa^{1/2}] es la distancia en el espacio tridimensional del parámetro de solubilidad entre el soluto y el solvente. (Ver Anexo 1)

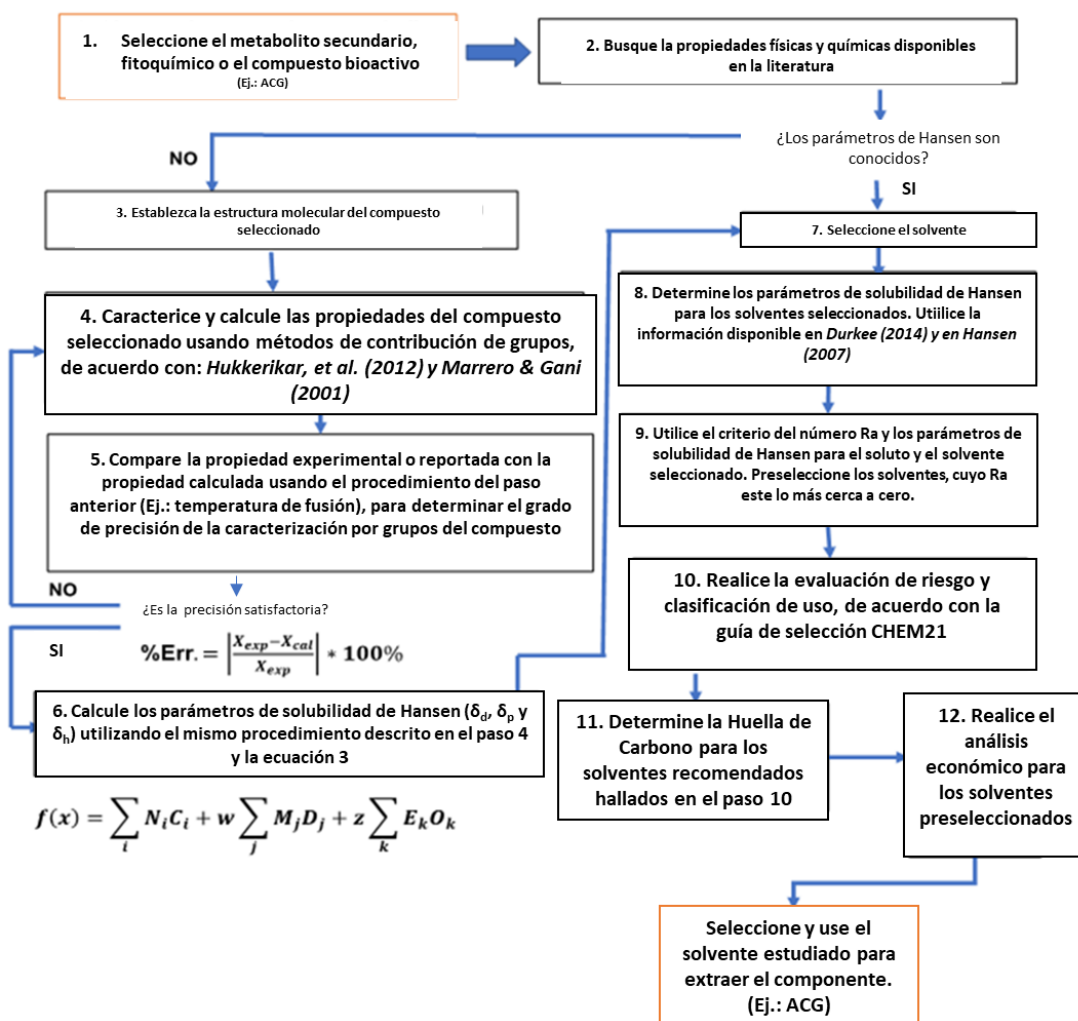


Figura 4.1 Metodología para la selección del solvente o mezcla de ellos, para la extracción de ACG

Para determinar la temperatura más adecuada para la extracción, se utilizó la metodología planteada por Park, et al., (2010) y Aragon, et al., (2008), en la cual se estima la solubilidad de varios compuestos bio-antioxidantes en distintos solventes, a través de la aplicación de la teoría de soluciones regulares y el criterio de isofugacidad, para calcular el equilibrio sólido-líquido (Aragon, Pacheco, Ruidiaz, Sosnik, & Martinez, 2008; Park et al., 2010; Ruidiaz & Martinez, 2009). La relación entre la temperatura y la solubilidad del soluto se ve plasmada en la Ecuación (23).

$$\ln(X_{\text{soluto}}) = \frac{\Delta h_{\text{soluto}}^{\text{fusión}}}{R * T_{\text{soluto}}^{\text{fusión}}} * \left(1 - \frac{T_{\text{soluto}}^{\text{fusión}}}{T}\right) - \frac{V_{\text{soluto}} * \phi_{\text{solvente}}^2 * (\delta_{\text{soluto}} - \delta_{\text{solvente}})^2}{R * T} \quad (23)$$

Donde X_{soluto} es la solubilidad real del soluto, $\Delta H_{\text{fusión}}$ es la entalpía de fusión del soluto, R es la constante de los gases ($1,987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), $T_{\text{fusión}}$ es la temperatura absoluta de fusión del soluto (K), T es la temperatura absoluta de la solución (K), V_{soluto} es el volumen molar parcial del soluto ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), ϕ_{solvente} es la fracción volumétrica del solvente en la solución saturada y δ_{soluto} , y δ_{solvente} son los parámetros de solubilidad del solvente y del soluto, respectivamente.

Con la Ecuación 23 se determinó la temperatura más adecuada para la extracción, utilizando los solventes con el Ra por debajo del Ra del agua, ya que según la literatura el ACG es muy soluble en agua (Machmudah et al., 2008), por ende, y según el significado del Ra ya descrito, los solventes con Ra menor que el del Agua, son buenos solventes para solubilizar el ACG. Sin embargo, muchos principios activos, como lo es el ácido clorogénico, a temperaturas elevadas pueden ser destruidos parcial o totalmente, ya que estos pueden ser termolábiles (Sharapin, 2000). Es por esta razón, que el análisis de esta variable tuvo como límites la temperatura ambiente (20°C o $293,15 \text{ K}$) y la máxima reportada por la literatura, la cual es 60°C ($333,15 \text{ K}$), de acuerdo al procedimiento de extracción planteado de ACG por Suarez-Quiroz, et al., (2014).

4.1.2 Obtención de la biomasa

La biomasa fue tomada en una finca tradicional cafetera ubicada en el municipio de Támesis (Antioquia), vereda San Luís parte Alta, Km 3 y a una altura que oscila entre los 1.600 y 1.800 msnm. Se utilizará pulpa de café, residuo del beneficio del café en cereza, la cual será tomada fresca, inmediatamente después del proceso de despulpado húmedo. Luego se eliminará la mayor cantidad de agua utilizando un proceso de filtración con un cedazo o una tela, esto con el propósito de detener los procesos biológicos y el vinagrado que se presenta debido a sus altos contenidos de humedad y a los azúcares fermentables. Posteriormente, es llevada a un lugar limpio, con buena aireación y que presente buenos niveles de radiación solar, para secar hasta alcanzar la menor humedad posible en la pulpa. Una vez seca, la pulpa es dispuesta en bolsas plásticas herméticas, para su transporte hasta el Laboratorio de Química Básica del ITM en la sede de Fraternidad, donde será dispuesta en un lugar fresco y procesada lo antes posible, con el fin de evitar su degradación biológica.

4.1.3 Proceso físico de extracción

Para el proceso de extracción, se realizó previamente el secado controlado en estufa, para garantizar condiciones de humedad constante, siguiendo la norma ASTM E-1757 a $45 \pm 3^\circ\text{C}$ por 24 horas.

Posteriormente, con base en los resultados de la simulación numérica, para la determinación de la solubilidad del ácido clorogénico, se desarrollaron protocolos del proceso de extracción de este polifenol, con aquellos solventes más aptos para este propósito. Se extrajo de la muestra con solventes en la proporción adecuada, de acuerdo con los mejores solventes hallados en el análisis numérico, mediante los parámetros de Hansen.

Adicionalmente, de acuerdo con la revisión bibliográfica, se hicieron extracciones con metanol y etanol, en una proporción (70% Alcohol / 30% Agua), empleando proporciones pulpa/solvente 1 a 4.

4.1.4 Separación y purificación de extractos

Los extractos obtenidos en la etapa anterior fueron separados de la pulpa, mediante filtración con algodón. Posteriormente, los líquidos filtrados fueron sometidos al siguiente proceso de aislamiento y de purificación, el cual según la referencia Ky, L y col., (1997) y Suárez-Quiroz y col., (2014) permiten buenos rendimientos en la extracción de polifenoles.

- **Reactivos de Carrez:**

El procedimiento de purificación consiste en la precipitación del material coloidal presente en los extractos filtrados, mediante la adición de 1 ml de la Solución I, más 1 ml de Solución II, la cual debe ser previamente diluida en 50 ml de una mezcla metanol y agua (70/30 V/V). La Solución I se prepara disolviendo 30,0 de sulfato de zinc en 100 ml de agua destilada y la Solución II se hace con 15,0 g de hexacianoferrato de potasio (Fe^{2+}) en 100 ml de agua destilada. Sin embargo, se reemplazó el metanol con etanol, ya que el primero aunque es seguro de manejar, es perjudicial para la salud humana y el medio ambiente (ACS Green Chemistry Institute, 2011). Finalmente, los extractos fueron separados del material floculado mediante centrifugación.

Finalmente, la biomasa residual resultante de los procesos de extracción fue aprovechada mediante un tratamiento termoquímico para la producción de SYNGAS, el cual puede ser usado como materia prima para la producción de químicos, combustibles, energía eléctrica y calor, y de esta manera aplicar los conceptos de biorrefinería y la integración eficiente de procesos.

4.2 Cuantificación de polifenoles en la pulpa de café

La cuantificación el ACG se hizo mediante la determinación de los polifenoles totales contenidos en los extractos hidro-alcohólicos pulpa de café utilizando el reactivo de Folin-Ciocalteu (F-C) y el ácido gálico como estándar o molécula de referencia. El reactivo de F-C es una solución acuosa de color amarillo que contiene fosfotungstato-molibdatos capaces de capturar uno o dos electrones en reacciones redox y formar especies de color azul (por ejemplo, el $(\text{PMoW}_{11}\text{O}_{40})^{4-}$), con un máximo de absorción a 760 nm de longitud de onda. En el caso particular de los compuestos fenólicos, el medio se ajusta con bicarbonato de sodio hasta un $\text{pH} \approx 10$ para que los fenolatos formados reduzcan el reactivo de F-C. La metodología fue construida con base en las investigaciones de Espinosa Manrique et al., 2016 .

- **Construcción de la curva de calibración**

En cada réplica se pesó un equivalente de 43 mg de AG y se mezcló con agua desionizada hasta obtener una masa final de 49,8 g. De allí se pesaron seis muestras diferentes, con masas desde 25 hasta 65 mg de solución de AG y se llevaron a un balón aforado de 5 mL, para obtener soluciones con concentraciones entre 5 y 20 ppm. Al balón se le agregaron 126 μ L de reactivo de F-C 2N y se homogenizó por 1 min. Después se adicionaron 400 μ L de solución de carbonato de calcio al 10% (p/p) y se llevó al aforo con agua. Se homogenizó por 30 s y se dejó en un sitio oscuro por 1 h, para luego usar un espectrofotómetro UV vis 8453 y medir su absorbancia a 760 nm de longitud de onda.

- **Determinación del contenido de polifenoles totales en los extractos de pulpa de café**

Después del proceso de extracción de 25,0 g de pulpa seca con 100 mL de solvente, se tomaron 30 mL de extracto y fueron clarificados agregando 1 mL de solución I y 1 mL de solución II del reactivo de Carrez, se dejó reaccionar por 10 min y posteriormente fue centrifugado a 10000 rpm por 10 min para obtener el extracto clarificado. Del extracto clarificado se tomaron 25 μ L y se llevó a un balón aforado de 5 mL. A partir de allí se realizó el mismo procedimiento del apartado anterior. La cantidad de polifenoles totales contenidas en el extracto, expresada en ppm AG (mg de AG por L de extracto), se calculó a partir de cada valor de absorbancia, mediante la curva de calibración para el AG y considerando la dilución realizada.

4.3 Análisis instrumental de la Biomasa

Se determinó el análisis elemental y poder calorífico de la biomasa procedente de la etapa de extracción y a una muestra de pulpa virgen o fresca, de acuerdo con el estándar establecido con la norma ASTM D-5373. Este procedimiento se realizó en un Analizador Elemental LECO Truspec CHNS – O Modelo 630-200-200 serial 4373.

La detección de los gases obtenidos en la combustión o pirolisis es realizada mediante celdas de infrarrojo para dióxido de carbono, dióxido de azufre y agua, para el nitrógeno la detección se realiza mediante TCD. El horno de combustión funciona hasta 1100°C y cantidades variables de oxígeno para maximizar la combustión de la muestra, el horno de pirolisis funciona hasta 1300°C. La masa nominal de análisis de la muestra es de 2 mg, el analizador elemental se encuentra integrado a una balanza analítica con precisión 10-6 g. El rango de análisis para el carbón es de 0.002 a 100%, para hidrógeno y nitrógeno 0.02 a 50%, para azufre 0.04 a 65% y para el oxígeno de 0.04 a 100%.

4.4 Preparación de la biomasa residual

Inicialmente, se tomó la pulpa de café seca y la biomasa residual de los procesos de extracción, y fueron vaciadas por separado sobre una superficie plana, limpia y cubierta con un plástico, para comenzar con la homogenización de las muestras. Estas últimas cantidades fueron ingresadas a un mortero de porcelana, para triturarlas hasta alcanzar un tamaño de partícula menor a los 250 micrómetros. Determinación de las condiciones de operación del tratamiento termoquímico (gasificación).

4.4.1 Selección del agente oxidante

Para este caso en lo que se busca es un SYNGAS apto para procesos catalíticos, la selección de este parámetro tan importante para la gasificación se hizo buscando el que favoreciera la obtención de un SYNGAS con las condiciones y características más adecuadas, para la síntesis de productos químicos de alto valor agregado, tales como el metanol y combustibles sintéticos, y/o de energía térmica. En la Tabla 4.1, se muestra las composiciones, SN y PCI de SYNGAS, para diferentes agentes oxidantes.

Tabla 4.1 Características de SYNGAS, para diferentes agentes oxidantes. ^aFuente: (La Villetta, Costa, & Massarotti, 2017)

Agente Oxidante	Composición del SYNGAS (% vol, dry basis) ^a					Número Estequiométrico (SN)	PCI (MJ/Nm ³)
	X _{H2}	X _{CO}	X _{CO2}	X _{CH4}	X _{N2}		
Aire (downdraft)	17	21	13	1	48	0,12	12,42
Aire (updraft)	11	24	9	3	53	0,06	13,93
O ₂ (downdraft)	32	48	15	2	3	0,27	12,48
Aire (CFB)	14,1	18,7	14,7	3,5	47,7	-0,02	14,15
Vapor de Agua (CFB)	34,2	27,2	22,7	11,1	4,8	0,23	15,32

Del análisis de la tabla anterior, se puede mencionar que los agentes oxidantes que favorecen la producción de un SYNGAS con las características deseadas son el oxígeno (O₂) y el vapor de agua, ya que con ellos se logra un SN lo más cercano a 2, relación que favorece la síntesis química, y con el H₂O_(v), se logra un mayor PCI. Con este análisis y los reportes en la literatura consultada, se concluye que el agente oxidante más viable, en este caso, es el vapor de agua (H₂O_(v)).

A pesar de que, con ningún agente oxidante se logra el SN óptimo de 2,05, se observa que la obtención de un SYNGAS enriquecido en H₂ y apto, para procesos de síntesis catalítica de productos

químicos, son aquellos producidos a partir de la gasificación de biomásas con vapor de agua y mezclas de este compuesto con aire.

4.4.2 Simulación del proceso de gasificación

El modelo que se utilizó para la simulación en MATLAB es el modelo 0-D o de equilibrio termodinámico, debido a las ventajas que presenta (García, 2011; Hian, Saleh, & Abdul Samad, 2016; La Villetta et al., 2017), los cuales son descritos a continuación:

- Los modelos adimensionales son útiles para determinar el máximo rendimiento del proceso y se plantean, mediante balances de masa y energía, reacciones químicas auxiliares y equilibrios químicos.
- Son versátiles, ya que permiten evaluar diferentes parámetros de entrada como tipo de biomasa, contenido de humedad y relación agente-combustible, e intercambios de calor del proceso.
- Estos modelos se destacan por su sencillez, facilidad de implementación y bajo tiempo computacional para su cálculo.

El modelo consiste en la solución del sistema de ecuaciones no lineales, el cual está constituido por las ecuaciones que representan la reacción química global (R11), los balances de materia de las especies químicas y los equilibrios químicos del proceso de gasificación, ilustradas en la presente propuesta. Las salidas de la solución del modelo planteado es la composición del SYNGAS, las cuales están representadas por los coeficientes estequiométricos de la reacción química global de la gasificación.

Mediante este método iterativo se establecen los valores de las variables consideradas y se repite el proceso hasta que converjan los valores obtenidos de las mismas. Posteriormente, se cambia la temperatura y se repite el cálculo. De esta forma se obtienen los valores de la composición del gas para cada temperatura de gasificación considerada. En la Figura 4.2, se ilustra el diagrama del algoritmo de cálculo anteriormente descrito aplicado a cada temperatura de gasificación.

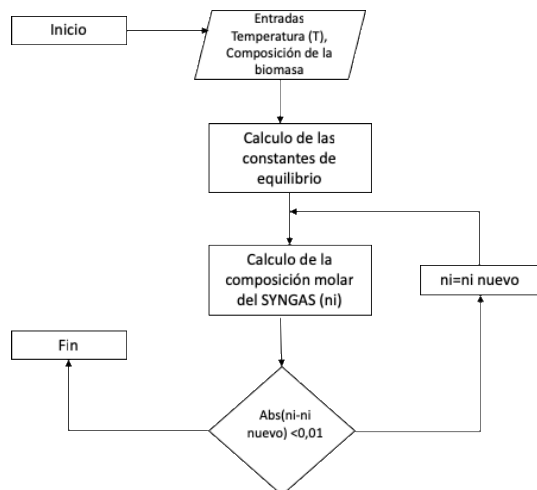


Figura 4.2 Diagrama de flujo del algoritmo para el cálculo de la composición del SYNGAS en el equilibrio.

4.4.3 Sistema experimental de la gasificación

La pulpa fresca y la pulpa residual se analizaron en un equipo Leco Truspec Micro CHNS para encontrar su composición elemental de acuerdo con ASTM D5373.

Los dos tipos de biomasa fueron gasificados utilizando un reactor de horno horizontal, el cual consta de un tubo de cuarzo con un diámetro externo de 3.5cm (diámetro interno 3.0cm) y una longitud de 50cm; este tubo se inserta en el anulo del horno horizontal que tiene 40cm de largo, es calentado por resistencias eléctricas y es controlado por un lazo PID que permite registrar la temperatura del reactor. La muestra se introduce en el reactor en un porta muestras de cuarzo de 2.0 m de diámetro y 13.5cm de longitud, dentro de la misma se inserta un termopar tipo K, para registrar la temperatura del lecho de muestra.

El experimento fue realizado a las temperaturas; 700 y 800 °C y a una relación vapor-biomasa de 0,5 y 1,0.

Los gases del SYNGAS se analizaron con un MicroGC Agilent modelo 3000, el cual tiene dos detectores TCD: un tamiz molecular 5A de 10m x 0.32mm usando Ar como gas portador y una columna Plot-U de 8m x 0.32mm usando He como gas portador, la composición CHN del carbonizado se determinó utilizando el dispositivo Exeter Analytical CE 440 y siguiendo la norma ASTM D5373, las cenizas se caracterizaron de acuerdo con la norma ASTM D3173 y se determinaron el poder calorífico de las pulpas utilizando ASTM D5965.

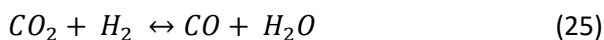
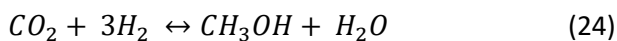
4.6 Simulación del proceso de síntesis de metanol a partir de SYNGAS

Para la etapa de simulación, de la literatura se seleccionó y modeló el proceso de obtención de metanol, el cual utilice como materia prima un SYNGAS producto de la gasificación de un residuo agroindustrial tratado. Además, se expresó claramente los compuestos y sustancias inmersas en el proceso de producción de este alcohol, como producto del tratamiento catalítico del SYNGAS de la pulpa de café.

La simulación fue realizada sobre un tubo de un reactor Lurgi operando en estado estacionario. Adicionalmente, se tuvieron en cuenta las siguientes consideraciones y simplificaciones propuestas por Fogler (2001) (Fogler, 2001) y Levenspiel (2002) (Levenspiel, 2002), para este tipo de operación y reactor.

- Difusión radial despreciable: perfiles de concentración y temperatura se asumen como constantes, lo cual conduce a un modelo unidimensional.
- Velocidad radial constante.
- Los perfiles de temperatura y de presión se asumen como constantes dentro del catalizador (partícula catalítica homogénea).
- Las reacciones secundarias se desprecian, debido a la alta selectividad del catalizador.

La cinética química utilizada para modelar el proceso de producción de metanol, es la propuesta por Vanden Bussche & Froment (1996) (Vanden Bussche & Froment, 1996), ya que es la única que tiene en cuenta los procesos heterogéneos asociados al catalizador Cu–ZnO–Al₂O₃, tal y como se observa en la tabla comparativa de los diferentes catalizadores y cinéticas químicas ilustradas en Riaz y col. (2013) (Riaz et al., 2013). A continuación, en las ecuaciones (24) y (25), se muestran las reacciones químicas involucradas en el proceso.



A pesar que la tecnología Lurgi admite presiones que oscilan entre los 50 y los 100 bar, el modelo de Vanden Bussche & Froment (1996) fue desarrollado para operar entre los 15 y 51 bar, y con respecto a la temperatura, este modelo permite trabajar en un rango entre 453 y los 552 K (Riaz et al., 2013). Sin embargo, se decidió trabajar a la máxima presión permitida por el modelo, ya que favorece el equilibrio químico hacia la formación de metanol, y una temperatura de 523 K, debido a que es una condición común para este tipo de sistemas (Holmgren et al., 2012).

Por otro lado, también se evaluó el número estequiométrico (SN), el cual es determinado mediante la ecuación 26 y permite ver la relación entre la composición de H₂, CO y CO₂, ya que estos compuestos están relacionados directamente con la síntesis de metanol.

$$SN = \frac{H_2 - CO_2}{CO + C_2H_2} \quad (26)$$

La eficiencia y rendimiento en el proceso de síntesis de metanol, se ve favorecido para valores de SN cercanos a 2, siendo el valor óptimo de 2,05 (Holmgren et al., 2012; Riaz et al., 2013). Valores del $SN < 2$ indican una deficiencia en la cantidad de H_2 , lo que ocasiona la formación de subproductos no deseados, y un $SN > 2$ indica un exceso en la cantidad de H_2 y deficiencia en carbono, esto se da cuando se realiza una gasificación con vapor de agua, lo que implica una relación de recirculación más alta dentro del reactor y una planta menos eficiente y más costosa (Riaz et al., 2013)

Con la ayuda de la herramienta computacional MATLAB[®], se resolvieron las ecuaciones de los balances de materia y energía del diagrama de proceso propuesto, a través de un algoritmo que representó y simuló el proceso y tecnología de obtención de metanol. Este modelo matemático fue alimentado inicialmente con datos ya existentes y reportados en la literatura, con el fin de validarlo.

Una vez se haya validado el modelo y la simulación del proceso, se procedió a definir los valores de las variables de entrada con la información asociada a la situación particular, es decir, con la composición del SYNGAS obtenido al gasificar la pulpa de café. Los balances de materia y energía fueron objeto de análisis, para identificar las variables más sensibles dentro del contexto colombiano y que puedan ser susceptibles a optimizarse, y de esta forma determinar la viabilidad y mejorar el funcionamiento del reactor de síntesis de metanol, desde la gasificación de residuos de pulpa de café.

5. Resultados

5.1 Viabilidad técnica en la selección de solventes

5.1.1 Determinación numérica de los solventes o mezclas de ellos, adecuados para la extracción del ácido clorogénico (Parámetros de Solubilidad de Hansen)

En la Tabla 5.1 y Tabla 5.2, se ilustran la descripción del ácido clorogénico a través de la contribución de los grupos de primer y segundo orden, y los respectivos aportes de cada una de ellos a la temperatura de fusión, los parámetros de solubilidad de Hansen y el parámetro de solubilidad de Hildebrand. No se hizo necesario utilizar los grupos del tercer orden, ya que de acuerdo a la metodología planteada por Hukkerikar, et al. (2012) y (Marrero & Gani, 2001), la molécula analizada se encuentra bien caracterizada por los grupos del primer y segundo orden, e incluir los del tercer orden implica la generación de redundancias dentro del modelo propuesto.

Tabla 5.1. Temperatura de fusión y parámetros de solubilidad de Hansen, y de Hildebrand, para la contribución de grupos del primer orden

Número	Grupo	Contribución	Temperatura de fusión		Parámetros de solubilidad de Hansen						Parámetro de solubilidad de Hildebrand	
			Tm1	Tm1xCont	Dd	DdxCont	Dp	Dpxcont	Dh	DhxCont	D	DxCont
15	aCH	6	0,6316	3,7896	3,1133	18,6798	0,9190	5,514	0,7694	4,6164	-0,078	-0,469
25	aC- CH=CH	1	1,6683	1,6683	8,0503	8,0503	5,2379	5,2379	11,8005	11,8005	3,0524	3,0524
30	aC-OH	2	5,1624	10,3248	3,3399	6,6798	1,3244	2,6488	7,7635	15,527	1,9054	3,8108
31	COOH	1	6,6986	6,6986	8,4172	8,4172	3,14	3,14	7,5917	7,5917	3,6819	3,6819
168	CH ₂ (cyclic)	2	0,5313	1,0626	2,6693	5,3386	0,5104	1,0208	0,6159	1,2318	-0,309	-0,617
169	CH (cyclic)	3	-0,130	-0,3894	-3,6903	-11,071	-3,207	-9,6195	-0,5171	-1,5513	-0,630	-1,891
170	C (cyclic)	1	0,1322	0,1322	-10,223	-10,232	-2,620	-2,620	-2,6329	-2,6329	1,4521	1,4521

Tabla 5.2. Temperatura de fusión y parámetros de solubilidad de Hansen, y de Hildebrand, para la contribución de grupos de segundo orden.

Número	Grupo	Contribución	Temperatura de fusión		Parámetros de solubilidad de Hansen						Parámetro de solubilidad de Hildebrand	
			Tm1	Tm1xCont	Dd	DdxCont	Dp	Dpxcont	Dh	DhxCont	D	DxCont
64	aC-CH _n -COO (n in 1..2)	1	0,6322	0,6322	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
84	Chcyclic-OH	2	0,4001	0,8002	-0,124	-0,2474	2,2395	4,4790	-1,363	-2,7256	-2,237	-4,4736
90	CH _{cyc} -COOH	1	0,1389	0,1389	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1992	0,1992

98	Chcyclic- OOC-	1	0,4256	0,4256	1,2601	1,2601	7,9886	7,9886	-0,041	-0,041	1,5543	1,5543
101	Ccyclic-OH	1	0,8454	0,8454	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-4,349	-4,349
			2,8423		1,0127		12,4676		-2,7663		-7,0689	

Como se puede observar en la Tabla 5.3, el porcentaje de error (%error) entre la temperatura de fusión real y la determinada, mediante el método de contribución de grupos establecido por Hukkerikar, et al. (2012), arrojó que este valor tan solo fue del 2,68%, por lo que la molécula del ácido clorogénico estaría bien representada por los grupos de primer y segundo orden ilustrados en las Tabla 5.1 y Tabla 5.2, respectivamente. Por lo tanto, se espera que las propiedades que se calculen utilizando esta representación numérica, den como resultado valores cercanos al comportamiento real del ácido clorogénico.

Tabla 5.3. Cálculo del error de aproximación entre la temperatura de fusión real y la simulada.

Punto de fusión real*	483,15	K
Punto de fusión normal F(X)	26,13	-
Temperatura de fusión simulada (Tm)	470,20	K
Diferencia	-12,95	K
%Error	2,68	%

*Fuente: (ChemSpider, 2016)

En la

Tabla 5.4, se muestran los valores de los parámetros de solubilidad de Hansen calculados numéricamente, para el ácido clorogénico, los cuáles serán utilizados para determinar el grado de afinidad entre diferentes tipos de solventes y/o mezclas de ellos.

Tabla 5.4. Parámetros de solubilidad de Hansen del ácido clorogénico

Dispersión (δ_D)	Polar (δ_P)	Puentes de H ₂ (δ_H)
26,885	17,789	33,817

El parámetro Ra establece que entre más cercano a cero sea su valor, mayor será el grado de afinidad entre el soluto y el solvente. De acuerdo a esta premisa, se pudo determinar que los mejores candidatos para la extracción inicial del polifenol analizado fueron; metanol, etanol, n-propanol, acetona, alcohol bencílico, t-butil alcohol, fenol, acetato de etilo y ácido acético. Además, se toman estos solventes, porque al reportarse que el ácido clorogénico es muy soluble en agua, se entiende que valores de Ra por debajo de este compuesto serían muy buenos solventes para el polifenol objeto de extracción. Esta información se puede evidenciar en la Figura 5.1.

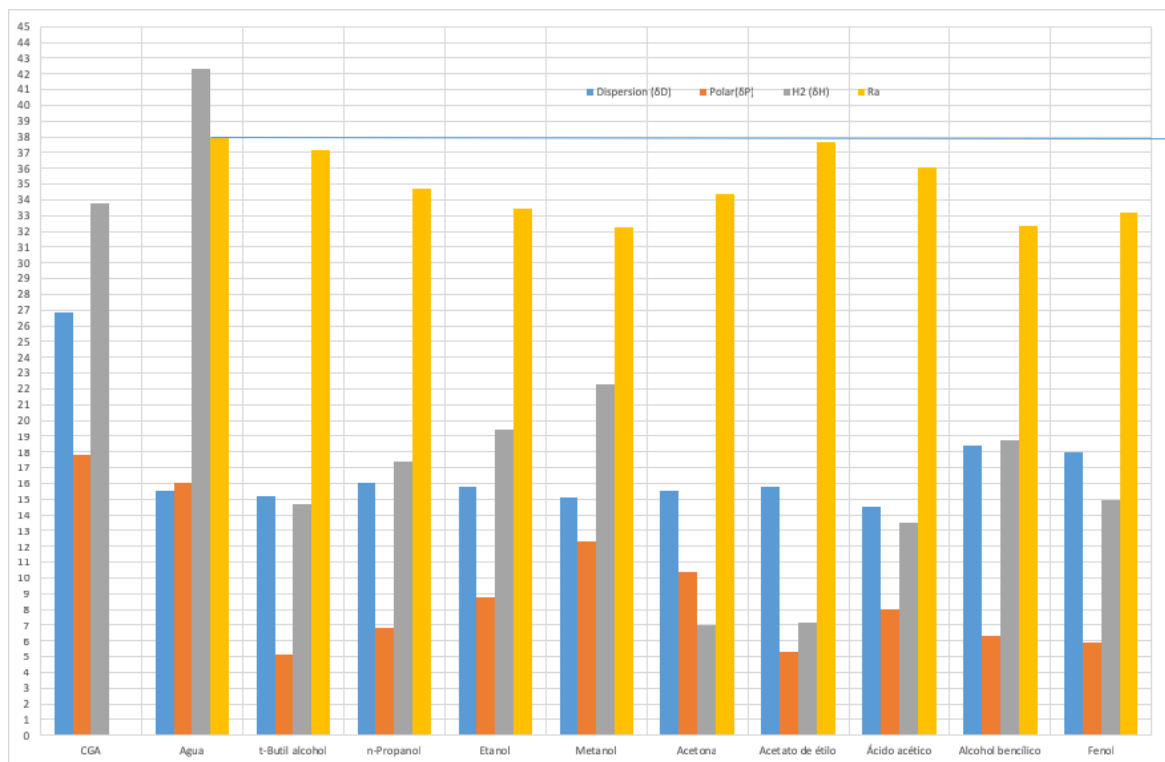


Figura 5.1. Parámetros de solubilidad de Hansen y Ra con respecto a la solubilidad del ácido clorogénico para diferentes solventes. *Fuente: (Durkee, 2014a)

5.2 Seguridad y parámetros de manejo

En la Tabla 5.5, se puede evidenciar el riesgo a la salud humana, en seguridad y al medio ambiente generado por los solventes seleccionados, de acuerdo Welton, 2015 y Prat et al., 2015, cuya metodología de evaluación, se encuentra alineada con el Sistema Armonizado Global (GHS) y la regulación europea. A pesar de que en la Tabla 5.5, se muestran los solventes más afines al ACG, no es recomendable utilizar ni el metanol, ni la acetona, ni ácido acético, ni alcohol bencílico, ni fenol, ya que su uso implica riesgos para la salud humana y genera impactos negativos al medio ambiente. Además, hay que sumarle a esto, que el ácido clorogénico extraído de la pulpa de café, tiene como fin su incorporación en formulaciones de uso humano, tales como aplicaciones cosméticas y farmacéuticas.

Tabla 5.5. Valoración de riesgo de solventes. (Prat et al., 2015)

Compuesto	Riesgo en seguridad*	Riego en la Salud Humana*	Riesgo Ambiental*	Clasificación*
Metanol	4	7	5	Problemático
Acetona	5	3	5	Problemático
Agua	1	1	1	Recomendable
Etanol	4	3	3	Recomendable
Propanol	4	3	3	Recomendable
Acetato de Étilo	5	3	3	Recomendable
Ácido Acético	3	7	3	Problemático
Alcohol Bencílico	1	2	7	Problemático
Fenol ^a	NR	NR	8	Peligroso
t-Butil Alcohol	3	4	3	Recomendable

*Valoración: 1-3 recomendable, 4-6 problemático y ≥ 7 Peligroso. ^aTomado de Welton, 2015

5.3 Análisis de la sostenibilidad e impactos al medio ambiente (huella de carbono)

Para realizar este análisis y estimar de forma cuantitativa la sostenibilidad de los diferentes solventes aquí determinados, se hace uso de un indicador aplicado y avalado mundialmente, como lo es la huella de carbono, ya que este indicador permite establecer todas las emisiones de contaminantes desde la adquisición de materias primas, fabricación y manufactura, uso y disposición final de un producto y/o servicio, que para este caso son los solventes determinados en los anteriores apartados (AENOR, 2015; Oficina Española de Cambio Climático. Ministerio de Agricultura, 2015).

Los factores de emisión de CO₂, se establecen con base a los reportes en la literatura y consultas en bases de datos de organizaciones especializadas en la medición, reporte y regulación de los GEI's, para determinar los impactos y afectaciones ambientales que genera un producto y/o servicio a lo largo de su ciclo de vida. A continuación, en la Figura 5.2, se ilustra las emisiones de CO₂ equivalentes, para cada uno de los solventes evaluados en el presente documento.

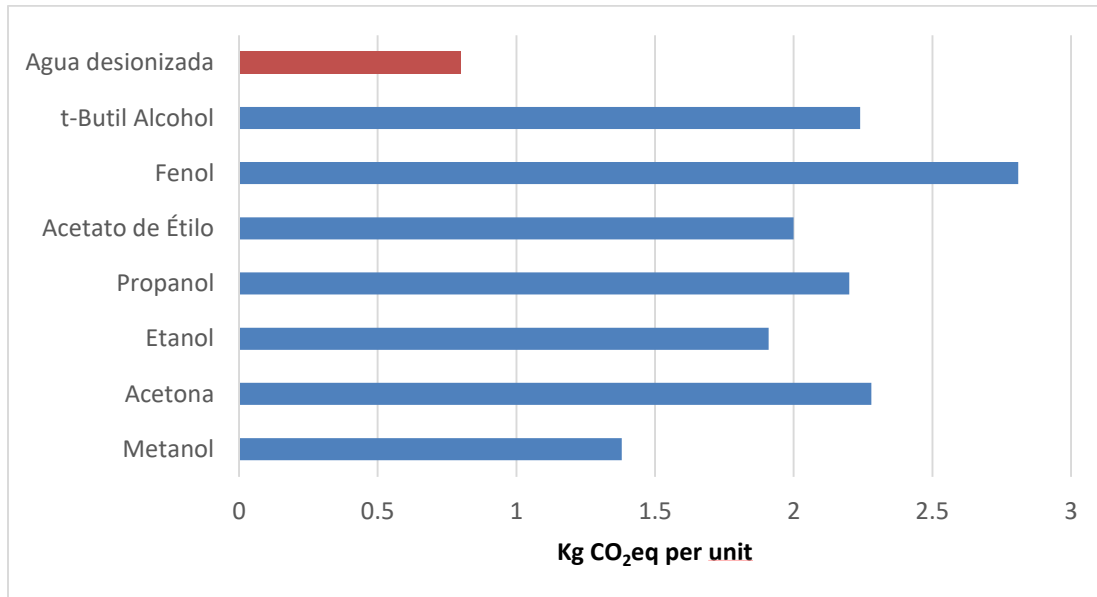


Figura 5.2. Huella de carbono para los solventes. Fuente 1 (azul): (Fause, 2010), Fuente 2 (naranja): (City of Winnipeg, 2012)

Claramente, se evidencia en la Figura 5.2, que los solventes que menos GEI's emiten durante su ciclo de vida, y por ende son los que serían más sostenibles, para este ejercicio son en orden creciente el agua desionizada, el metanol, el etanol, el acetato de etilo, el propanol y el t-Butil alcohol. Sin embargo, el metanol, se excluye por lo tóxico que representa para la salud humana, de acuerdo con lo analizado en el ítem 1.2 seguridad y parámetros de manejo.

5.4 Análisis económico

Un parámetro importante a la hora de determinar la implementación de un solvente es su precio de compra, ya que esto hace parte de los estudios de viabilidad económica y de pre-factibilidad, los cuales son necesarios para determinar la relación costo-beneficio del proceso de extracción del ácido clorogénico y de su escalado a nivel industrial. En la Figura 5.3, se ilustran los precios en \$ USD por Litro de los distintos solventes clasificados como recomendables, para el proceso de extracción.

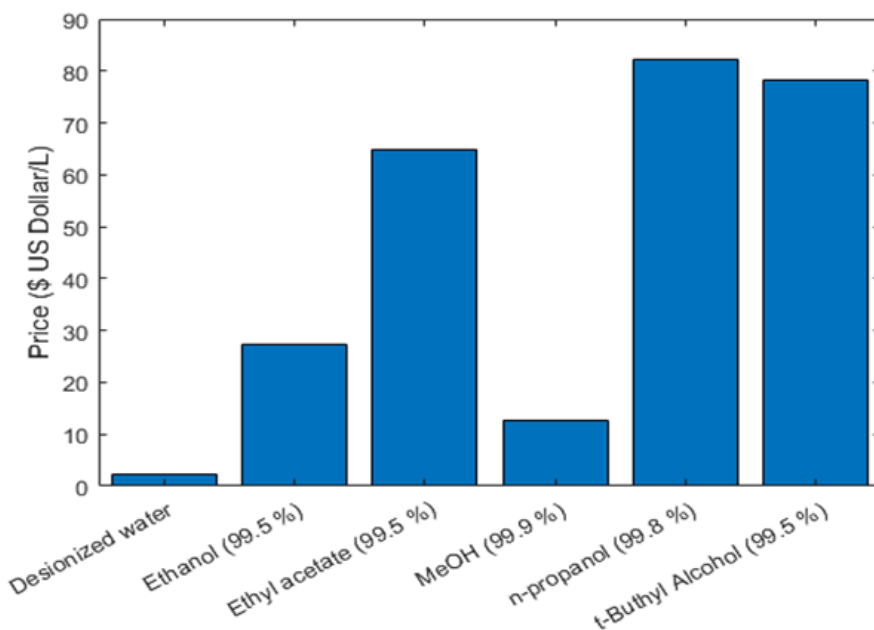


Figura 5.3. Precio (\$ USD) por Litro para cada uno de los solventes recomendables. (Merck Millipore, 2017)

Otro parámetro importante a tener en cuenta dentro del proceso de extracción es la temperatura, ya que la solubilidad de un soluto o compuesto depende en gran medida de este parámetro, tal y como se evidencia en la ecuación 23, la cual se utilizó para evaluar, cuantitativamente, la capacidad de los distintos solventes aquí contemplados, para solubilizar el ACG dependiendo de la temperatura. A continuación, en la Tabla 5.6 se ilustra la solubilidad real del ACG en los solventes seleccionados, siguiendo los criterios técnicos, de seguridad y de sostenibilidad.

Tabla 5.6. Solubilidad real del ACG en distintos solventes.

Temperatura	t-Butil Alcohol	n-propanol	Etanol	metanol	Acetona	Acetato de Etilo	Ácido Acético	Alcohol Benzílico	Fenol	Agua
293,15	3,7024,E-01	3,7024,E-01	3,7024,E-01	3,7024,E-01	3,7024,E-01	3,7024,E-01	3,7024,E-01	3,7024,E-01	3,7024,E-01	3,7025,E-01
298,15	3,8626,E-01	3,8627,E-01	3,8627,E-01	3,8627,E-01	3,8626,E-01	3,8626,E-01	3,8626,E-01	3,8627,E-01	3,8627,E-01	3,8627,E-01
300	3,9223,E-01	3,9223,E-01	3,9223,E-01	3,9223,E-01	3,9223,E-01	3,9222,E-01	3,9223,E-01	3,9223,E-01	3,9223,E-01	3,9224,E-01
305	4,0843,E-01	4,0843,E-01	4,0843,E-01	4,0843,E-01	4,0843,E-01	4,0842,E-01	4,0843,E-01	4,0843,E-01	4,0843,E-01	4,0844,E-01
310	4,2474,E-01	4,2474,E-01	4,2475,E-01	4,2475,E-01	4,2474,E-01	4,2474,E-01	4,2474,E-01	4,2475,E-01	4,2474,E-01	4,2475,E-01
315	4,4116,E-01	4,4116,E-01	4,4116,E-01	4,4116,E-01	4,4116,E-01	4,4116,E-01	4,4116,E-01	4,4116,E-01	4,4116,E-01	4,4117,E-01
320	4,5767,E-01	4,5767,E-01	4,5767,E-01	4,5767,E-01	4,5767,E-01	4,5767,E-01	4,5767,E-01	4,5767,E-01	4,5767,E-01	4,5768,E-01
325	4,7426,E-01	4,7426,E-01	4,7426,E-01	4,7427,E-01	4,7426,E-01	4,7426,E-01	4,7426,E-01	4,7426,E-01	4,7426,E-01	4,7427,E-01
330	4,9092,E-01	4,9092,E-01	4,9093,E-01	4,9093,E-01	4,9092,E-01	4,9092,E-01	4,9092,E-01	4,9093,E-01	4,9092,E-01	4,9093,E-01

Como se pudo observar, la capacidad de los solventes de solubilizar el ACG, aumenta al incrementar la temperatura. Sin embargo, no se puede olvidar que las moléculas son muy susceptibles a degradarse conforme se aumenta la temperatura de operación de la extracción de fitoquímicos. Adicionalmente, los procesos de calentamiento son costosos. Sin embargo, se puede hacer uso de un calor residual de otro proceso.

5.5 Evaluación de la afinidad del ACG con mezclas de solventes

Según los criterios de selección, basados en los HSP's y Ra, evaluación de riesgos y análisis económico, los solventes correctos y seguros para extraer CGA son el etanol y el agua desionizada. Pero, si no se tiene en cuenta el factor económico en igual proporción que el de seguridad y sostenibilidad, los solventes más adecuados son los que se recomiendan en el ítem 1.3 sostenibilidad, y por esta razón, es que a continuación, se estudia mezclas entre ellos, para buscar un mejor Ra y al mismo tiempo disminuir los costos de obtención de los solventes puros, como es el caso del n-propanol, acetato de etilo y t-butil alcohol.

A continuación, en la Figura 5.4, se ilustran los Ra de los solventes en mezcla con agua y en diferentes proporciones. Además, se muestra el comportamiento de la solubilidad del ácido clorogénico en una mezcla etanol/n-propanol y etanol/t-butil alcohol

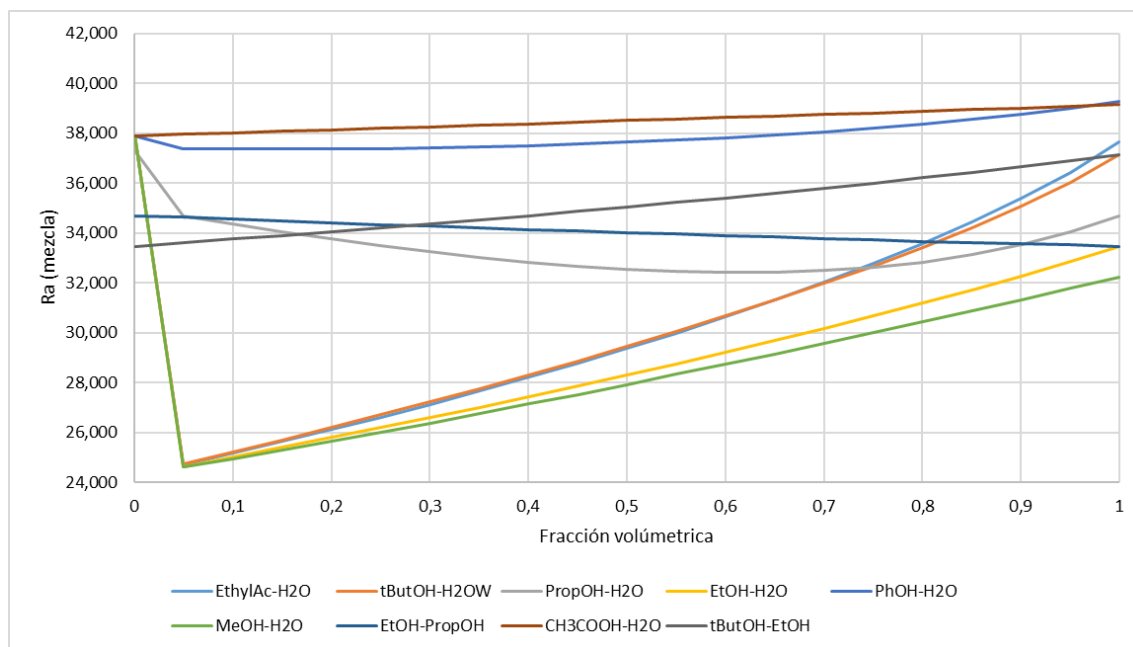


Figura 5.4 Afinidad entre el ACG y mezclas de solventes a diferentes proporciones

Aunque el etanol y el n-propanol por si solos o en mezclas con agua muestran una buena afinidad por el ácido clorogénico, las mezclas entre ellos poseen una baja afinidad por este polifenol, si se compara con las mezclas por separado de estos alcoholes con agua.

Por lo tanto, se opta por utilizar mezclas etanol-agua para realizar la extracción primaria del ácido clorogénico contenido en la pulpa de Café. Sin embargo, se realizaron extracciones con mezclas metanol y agua, como comparación.

5.6 Desarrollo y evaluación experimental de los solventes o mezclas de ellos

5.6.1 Acondicionamiento de la pulpa de café

Luego que se seleccionó la pulpa por el método del "cuarteo", se tomó un (1) kg de esta biomasa seca y se trituro, utilizando un molino de cuchillas, hasta que no se notó cambio alguno en su granulometría. Posterior a esto, se procedió a tamizar la muestra triturada utilizando las mallas N°10, 16, 20 y 30.

Aunque se había dicho que se trabajarían los procesos de extracción con el tamaño de partícula más pequeño, ya que esta condición favorece la interacción entre el sólido y el solvente, por ende, se mejoraría la eficiencia en la extracción del ACG, se decidió trabajar con todo el material pulverizado que pasa el tamiz con malla N° 70. La muestra resultante que no pasó la primera malla, en la que se encontraron residuos diferentes a los de la pulpa, tales como; pedazos de hojas, ramas, cabuya, tierra, entre otros se descartó del experimento. Extracción experimental de fitoquímicos en la pulpa de café

Esta etapa inició, con una valoración del contenido de fitoquímicos presentes en la pulpa de café fresca, realizando un proceso de extracción sólido-líquido por 48 horas, el cual utilizó dos mezclas biomasa-solvente (solución EtOH+H₂O), una rica en etanol (70% v/v), y la otra pobre en este alcohol (20% v/v), en una relación 1 a 4 masa/volumen, ya que, a menores relaciones, no se presenta un buen contacto entre ambas partes. La pulpa de café es una muestra de 250g, la cual consta de una mezcla proporcional de las biomásas de las mallas 10,16,20 y 30. En la Tabla 5.7, aparece esta información.

Tabla 5.7. Información sobre la cantidad de biomasa y de solventes utilizados en la extracción inicial

	EtOH (ml)	H ₂ O (ml)
Biomasa 1: 125,0087g	350	150
Biomasa 2: 124,2242g	100	400

Transcurrido el tiempo de extracción, se procedió a realizar la separación sólido-líquido, mediante un proceso de filtración. La información que se muestra en la

Tabla 5.8, corresponde al resultado del proceso de filtración.

Tabla 5.8. Resultados de la filtración de la extracción inicial con mezclas de EtOH + H₂O

Filtrado 1 (ml): Biomasa 1/70% EtOH	Filtrado 2(ml): Biomasa 2/20% EtOH
350	180

A pesar de que, en los resultados numéricos, se muestra que la mezcla de etanol al 20%, mostraría un mejor desempeño en la extracción de ACG, se presentó un proceso de biodegradación y una alta viscosidad, lo que dificultó el proceso de filtrado. Este resultado, sirvió para descartar experimentos de extracción con mezclas de solventes ricos en agua.

5.7 Cuantificación de polifenoles totales

5.7.1 Curva de calibración

En la Figura 5.5, se muestra la curva de calibración, así como la expresión matemática que relaciona la absorbancia vs la concentración de polifenoles totales expresados como contenido de ácido gálico en los extractos.

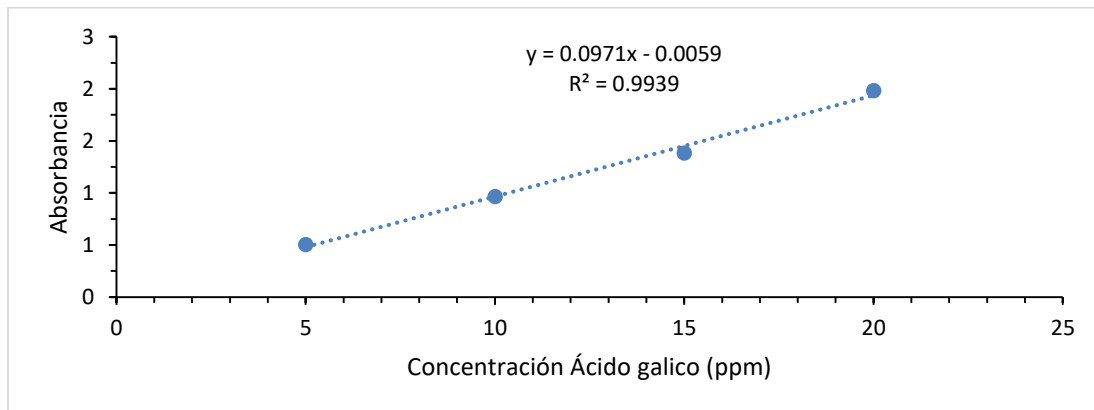


Figura 5.5 Curva de calibración del ácido gálico (AG)

De las soluciones preparadas, para construir la curva de calibración con el estándar de ácido gálico, se observa la correlación entre absorbancia vs la concentración de AG es lineal y, por lo tanto, se puede construir un modelo matemático de orden 1 que relacione estos dos parámetros para extractos cuyo contenido de AG sea desconocido, lo que garantiza que los resultados obtenidos sean confiables.

5.7.2 Polifenoles totales

En la Tabla 5.9 se muestran los resultados de la cuantificación de los polifenoles totales, expresados como ácido gálico, para extracciones con solventes a diferentes proporciones.

Tabla 5.9 Cuantificación de los polifenoles totales de pulpas de café con solventes a diferentes proporciones

Muestra	ppm	Error	mg AG/g pulpa	% w/w
100E	1,68	0,16	1,44	0,14
100E	1,44	0,14	1,23	0,12

70E30A	2,86	0,28	2,44	0,24
70E30A	2,91	0,28	2,49	0,25
70M30A	2,44	0,24	2,08	0,21
70M30A	2,48	0,24	2,11	0,21

*E=etanol, M= metanol, A= agua

Respecto a la cuantificación de los polifenoles totales expresados como la cantidad de ácido gálico presente en los diferentes extractos, se evidencia que se alcanzaron los mayores contenidos para los extractos en los cuales se utilizó como solvente de extracción una mezcla etanol y agua en una proporción 70/30 %v/v. Por consiguiente y basado en los criterios de la selección numérica de solventes, se selecciona esta mezcla como la más adecuada para realizar el proceso de extracción de ACG.

En la Tabla 5.10 se realiza una comparación del contenido de polifenoles totales con otros estudios relacionados con la determinación de estos fitoquímicos en diferentes matrices vegetales.

Tabla 5.10 Rendimientos en la extracción de polifenoles en diferentes estudios

Biomasa		Rendimiento (mg Polifenol/g de biomasa)	Método de extracción	Referencia
Café	pulpa	2,49	Solventes (Etanol-Agua 70/30, relación biomasa-solvente 1:4, T ambiente)	El presente trabajo
Café	pulpa	0,044	Solventes (Etanol-Agua 60/40, relación biomasa-solvente 1:20, T=70°C)	(J.M. Peña-Aguilar, B. Murúa-Pagola, M. Santos-Basurto, R. Reynoso-Camacho, S.J. Romero-Gómez, M.E. Vázquez-Barrios, 2017)
Yerba mate	Tallos	31,6 – 78,9	Solventes (agua destilada, 500 mg de biomasa en 50 ml de agua, T=98°C)	(Butiuk et al., 2015)
	Hojas	45,8 - 80,8		
<i>C. colocynthis L</i>		50,87	En Soxhlet con metanol	(Ibrahim et al., 2010)
<i>C. sativus L</i>		56,58		
<i>M. charantia L</i>		42,36		

Si bien la pulpa de café no tiene un contenido de polifenoles similar al de sus contrapartes; la yerba mate y las plantas de la familia de las *Cucurbitáceas*, las cuales son ilustradas en la Tabla 5.10, al

ser un residuo agroindustrial es generado en enormes cantidades, es de bajo costo y le daría una segunda vida a una biomasa que de no ser dispuesta adecuadamente, podría generar afectaciones al medio ambiente.

5.8 Análisis elemental y poder calorífico

Los resultados de la caracterización correspondiente al análisis elemental y el poder calorífico se muestran en la Tabla 5.11..

Tabla 5.11. Análisis elemental y último para la pulpa fresca y la pulpa residual de los procesos de extracción con solventes.

Parametro	Pulpa fresca	Pulpa después de extracción (70/30 EtOH-H ₂ O %v/v)	Pulpa después de extracción (80/20 EtOH-H ₂ O %v/v)
Análisis elemental (%w/w b.h)			
C	39,1	40,1	41,6
H	5,2	5,4	5,4
O	41,7	43,2	44,3
N	2,5	2,3	2,2
Poder calorífico (MJ/kg)	15,631	15,903	16,758

El incremento en los valores de las propiedades térmicas obedece posiblemente a que la matriz vegetal interactúa con parte del solvente después del proceso de extracción. Por ejemplo, la biomasa residual del proceso de extracción con EtOH-H₂O 70/30 incrementa su poder calorífico en un 1,74% y con EtOH-H₂O 80/20 en un 7,21%, si se les compara con el valor para la pulpa fresca. Sin embargo, se decidió proseguir con la pulpa residual 70/30, ya que los resultados numéricos de selección de solvente muestran una mayor afinidad por el ACG aquellas mezclas con mayor contenido de agua, representa un menor coste económico y una huella de carbono menor.

Así mismo, se puede conservar un incremento en el contenido de oxígeno, el cual es obtenido mediante análisis elemental, a pesar que el proceso de extracción busca la obtención de un compuesto muy oxigenado, como lo es ACG o los polifenoles totales. Lo anterior, refuerza la hipótesis que el contacto ente la biomasa y los solventes afecta las propiedades térmicas de la misma.

5.9 Evaluación de parámetros en proceso de gasificación

5.9.1 Modelado matemático del proceso de gasificación. (Equilibrio químico)

En la Figura 5.6, Figura 5.7 y Figura 5.8, se ilustran las constantes de equilibrio y su relación con la temperatura, para las reacciones homogéneas y heterogéneas que se llevan a cabo durante el proceso de gasificación de biomasa. Las constantes de equilibrio aquí consideradas, corresponden a las reacciones ilustradas en la del estado del arte, en la cual se presentan las reacciones básicas del proceso de gasificación, de acuerdo con las referencias (Ahmad et al., 2016; Sansaniwal et al., 2017).

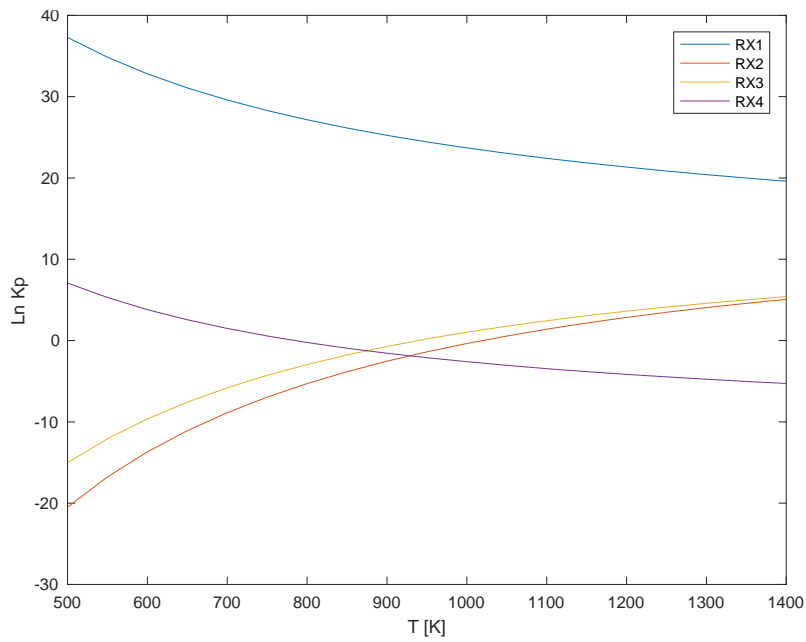


Figura 5.6. Constante de equilibrio ($\ln K_p$) vs. Temperatura de las reacciones heterogéneas, para un proceso de gasificación de biomasa.

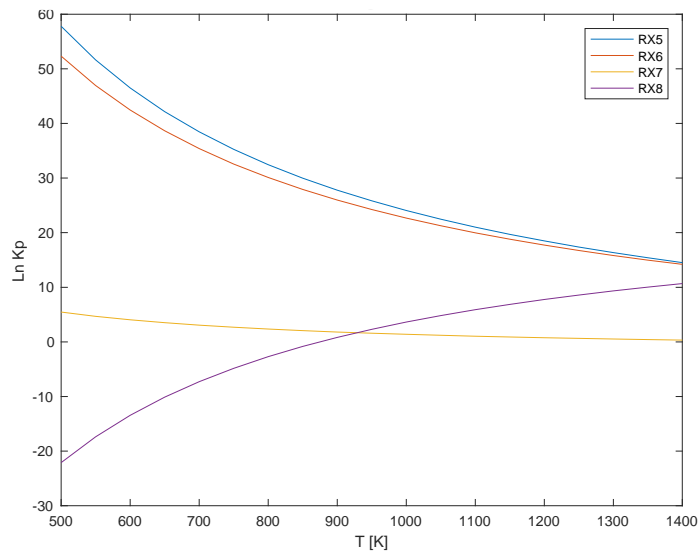


Figura 5.7. Constante de equilibrio ($\ln K_p$) vs. Temperatura de las reacciones homogéneas, para un proceso de gasificación de biomasa.

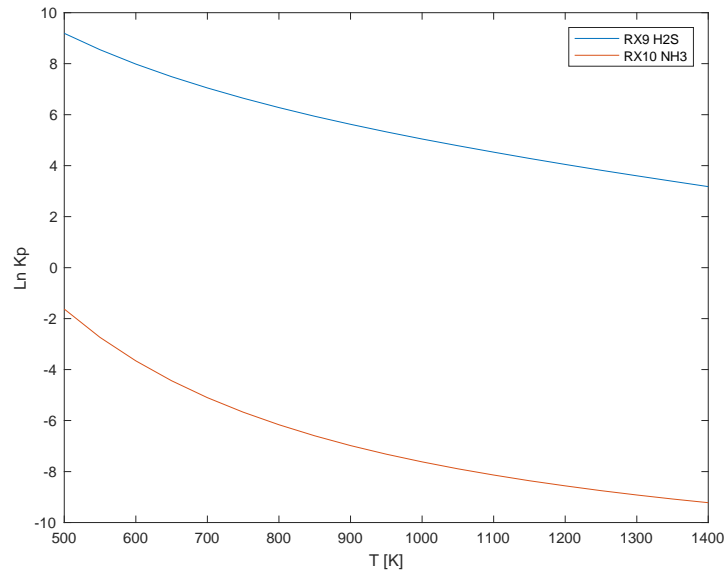


Figura 5.8. Constante de equilibrio ($\ln K_p$) vs. Temperaturas de las reacciones secundarias, para un proceso de gasificación de biomasa.

Como el SYNGAS obtenido, mediante la gasificación de la pulpa de café, será utilizado en la síntesis de metanol, este gas de síntesis debe de ser rico en H_2 y CO , ya que las reacciones químicas principales involucradas en este proceso tienen como reactivos estos dos compuestos, esto se puede evidenciar en la Tabla 6.2 del estado del arte. Por lo tanto y haciendo un análisis de la Figura 5.6, Figura 5.7 y Figura 5.8, las temperaturas que favorecen la formación de estos dos gases son aquellas que hacen que las constantes de equilibrio de las reacciones R1, R2, R3 y R8 sean mayores que 1, y las reacciones R4, R5, R6, R7, R9 y R10 tiendan a 0. Las Temperaturas de operación de la gasificación que cumplen estas condiciones, son las mayores a 1.000 K o 723 °C. Además, cuando la temperatura del proceso es superior a los 800 °C, se favorecen la producción de H_2 y CO y decrece la formación de carbonizados y alquitranes (Ahmad et al., 2016; Molino et al., 2016). Sin embargo, como se mencionó en la metodología, la temperatura de operación no superará los 1.200 °C, por razones de seguridad y de vida útil del equipo, y sus elementos auxiliares, por eficiencia energética, ya que alcanzar estas temperaturas tan altas implican un suministro de energía demasiado alto. Sin embargo y de acuerdo a las referencias consultadas esta temperatura estaría dentro del rango de operación óptimo (1200–1300 °C) para procesos de gasificación y obtención de un SYNGAS adecuado, para procesos de síntesis química (Ahmad et al., 2016).

Además, cuando la temperatura de operación de la gasificación es superior a 1200 K (1027 °C aprox.), el proceso alcanza el equilibrio termodinámico, y el gas de síntesis producido se compone de H_2 , CO y un poco de CO_2 , con una relación H_2 / CO constante (Bai et al., 2015).

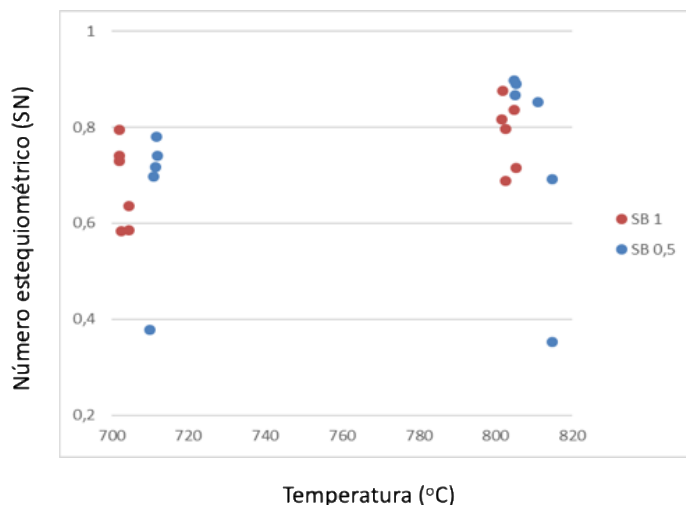


Figura 5.9. Número Estequiométrico (SN) para diferentes relaciones SB de las diferentes pruebas de gasificación de la pulpa de café residual del proceso de extracción (70/30).

Según la Figura 5.9, la condición experimental con un SB=0,5 que más se aproximó al SN óptimo (SN=2,05), usando como biomasa pulpa de café residual del proceso de extracción fue para SN experimental de 0,897 a una temperatura de 804,9°C. Estas condiciones se alcanzan transcurridos 60 min del proceso de gasificación de esta biomasa residual.

Existen otras condiciones experimentales, en la que el número estequiométrico es cercano al máximo experimental; el primero (SN=0,89), se presenta a una temperatura de 805,2 °C, un SB=0,5 y un periodo de operación del gasificador de 40 min, y el segundo (SN=0,781), se presenta a una temperatura de 711,6 °C, un SB=0,5 y un periodo de operación del gasificador de 21 min.

De manera análoga se analizó la condición para un SB=1, dando como resultado que la mejor temperatura fue de 801,8 °C, para un SN=0,8769 y un tiempo de 21 minutos. Finalmente, el de temperatura más baja (T=702,1 °C) tuvo un valor de SN=0,7940 y una gasificación de 40 min.

Por otro lado, analizando las composiciones de los diferentes SYNGAS mencionados; se evidencia que, para las condiciones de operación establecidas, no se observa la presencia de gases que puedan fomentar reacciones químicas indeseadas (etano, propano y etileno) y/o afectar el rendimiento del proceso, por envenenamiento del catalizador por la presencia del H₂S. La presencia de estos gases en bajas concentraciones, aparecen en operaciones de gasificación inferiores a los 40min.

5.10 Punto adecuado del proceso de gasificación (SYNGAS para la producción de metanol)

Según los resultados experimentales y acorde a su respectivo SN; se evidenció que las condiciones de gasificación, que favorecen la obtención de este alcohol, a partir del SYNGAS proveniente de la pulpa residual de café son:

- i) Temperaturas altas (800°C)

- ii) Tiempos de proceso mayores a los 40 min, para eliminar cualquier sustancia indeseada (etano, propano, H₂S, entre otros)
- iii) Vapor de agua como agente gasificante
- iv) Relaciones Vapor/Biomasa bajas (SB=0,5)

5.11 Simulación del proceso producción de metanol

5.11.1 Validación del modelo y algoritmo matemático construido

Se consideró una composición de SYNGAS procedente de una gasificación de pulpa de Café, el cual fue obtenido por (Achawangkul, Maruyama, Chaichana, & Hirota, 2014)), ver Tabla 5.12, para ser alimentado al algoritmo construido en MATLAB, con el propósito de representar el proceso de síntesis de metanol y de validar el modelo propuesto.

Tabla 5.12. Composición (% molar.) de un SYNGAS obtenido a través de la gasificación biomasa. (Manenti, Cieri, & Restelli, 2011)

Componentes	Fracción molar	Flujo de alimentación (mol/s/tubo)
CO	0,046	
CO ₂	0,094	
H ₂	0,659	
H ₂ O	0.0004	0,639
CH ₃ OH	0,005	
N ₂	0,093	
CH ₄	0,1026	

Adicionalmente, se introdujo en el modelo las características y condiciones de operación del reactor, la cuales se muestran en la Tabla 5.13.

Tabla 5.13. Características del reactor de síntesis de metanol (Manenti, Adani, Rossi, Bozzano, & Pirola, 2016)

Longitud total	7	[m]
Di	0.0341	[m]
Do	0.0381	[m]
Porosidad	0.39	[-]

Presión	77	[bar]
Temperatura de entrada	503.0	[K]
Temperatura de operación	523.0	[K]
Densidad del catalizador	1770	[kg/m ³]
Diámetro del catalizador	5.47×10^{-3}	[m]
Número de tubos	2962	[-]

Como los datos de entrada son los mismos que los considerados por (Manenti, Adani, Rossi, Bozzano, & Pirola, 2016), (Ravaghi-Ardebili & Manenti, 2015) y (Manenti, Cieri, & Restelli, 2011), se procedió a comparar los resultados reportados por ellos y los del modelo propuesto en el presente trabajo. Los resultados del modelo y los reportados por la referencia, se muestran en la Figura 5.10.

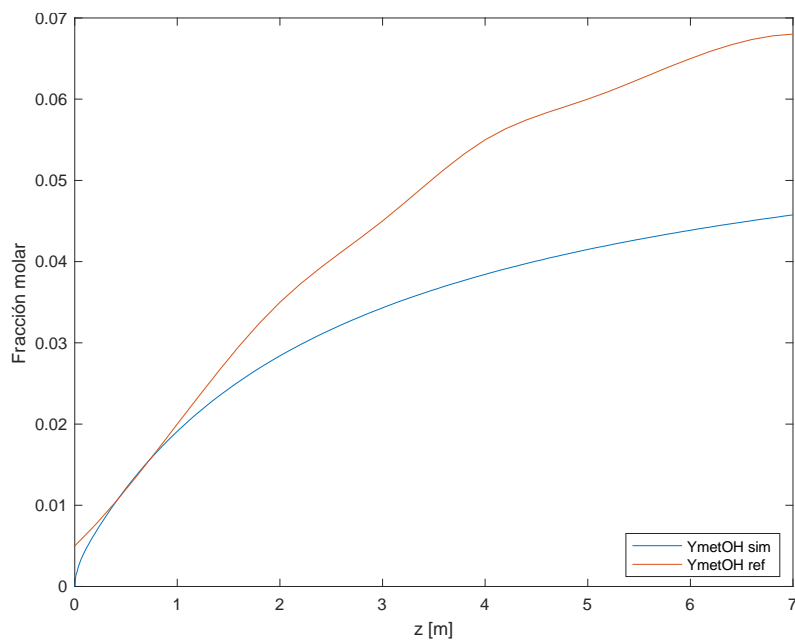


Figura 5.10. Comparación de la obtención de metanol para el modelo propuesto y la referencia (Manenti et al., 2011)

Aunque en el perfil de los resultados del modelo y los presentados por la referencia son muy similares para longitudes del reactor entre 0 y 2 m, de ahí en adelante son muy diferentes hasta alcanzar la longitud total del reactor. Esto puede obedecer a que el modelo aquí utilizado, tiene en cuenta la desactivación del catalizador por procesos de sinterización, mientras que el utilizado por

la referencia no; lo que implica que los resultados de esta muestran una composición más alta de metanol a lo largo de la longitud del reactor de síntesis de este alcohol. Sin embargo, como el modelo construido sigue el mismo comportamiento que el reportado por la referencia, se puede decir que este es adecuado para la simulación de obtención de metanol, a partir de un SYNGAS procedente de la gasificación de la pulpa de café.

5.12 Simulación de la producción de metanol con un SYNGAS de pulpa de Café

Posteriormente, se procedió a cambiar los parámetros de entrada, los cuales consideran la composición del SYNGAS, cuyo SN se aproximaba más al recomendado ($SN=0,897$) y el cual fue obtenido a una temperatura de $804,9^{\circ}\text{C}$, una relación SB de 0,5 y 40 min de proceso de gasificación. Estas condiciones se alcanzan transcurridos 60 min del proceso de gasificación de esta biomasa residual. Por otro lado, se escogió trabajar a la máxima presión permitida por el modelo, 51 bar, ya que favorece el equilibrio químico hacia la formación de metanol y una temperatura de 523 K, debido a que es una condición común para este tipo de sistemas (Holmgren et al., 2012). En la Figura 5.11, Figura 5.12, Figura 5.13, Figura 5.14 y Figura 5.15, se pueden ver los resultados del modelo construido, el cual arrojó los resultados después de 14,13 segundos de simulación.

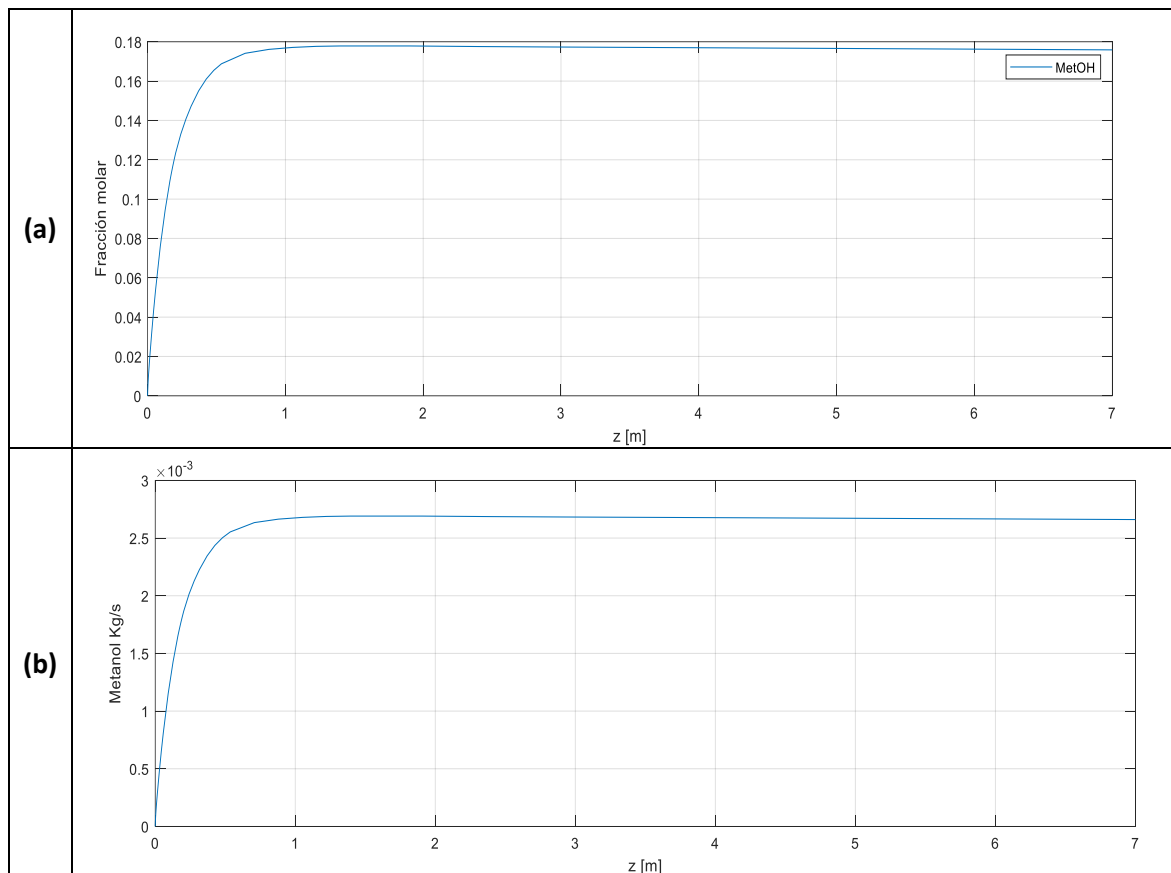


Figura 5.11. (a) Fracción molar del metanol en el reactor de síntesis. (b) Flujo másico del metanol en Kg/h

De acuerdo al análisis de la Figura 5.11, se puede comentar que la producción de metanol aumenta a medida que aumenta la longitud del reactor y en la Figura 5.10 que la conversión de H_2 , CO_2 y CO en metanol no es muy marcada, por lo que se recomendaría realizar una recirculación de los gases de salida, una vez se haya purificado el $MeOH$. Sin embargo, este alcohol alcanza una producción máxima alrededor de 1m, por lo que sería adecuado cambiar la longitud de los tubos a este valor. Por otro lado, con las condiciones de operación y características del reactor, se puede decir que la producción de metanol por tubo es de alrededor de 9,57 Kg/h y como se tienen 2.962 tubos, el total de metanol que en teoría es capaz de producir el reactor de síntesis es de 28.368 Kg/h.

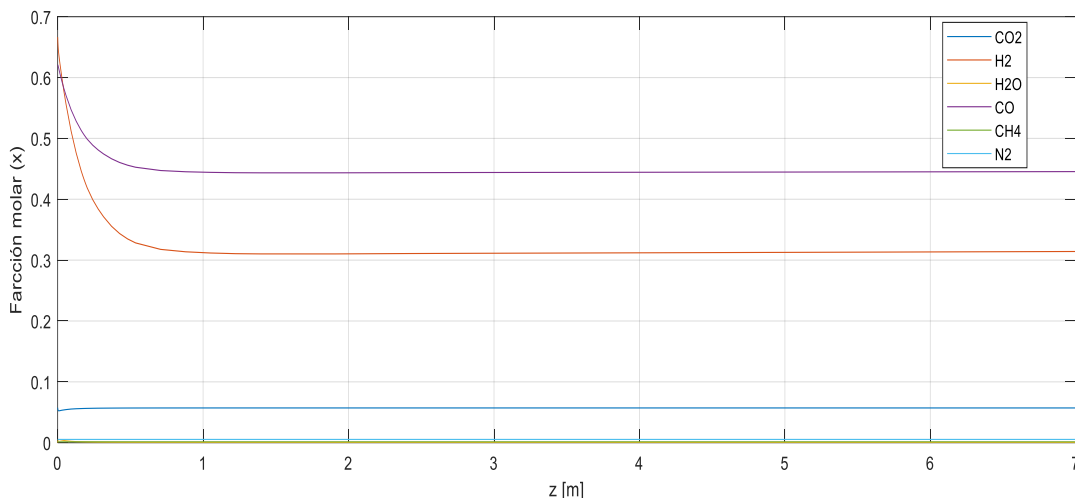


Figura 5.12. Fracción molar de las especies presentes en el reactor de síntesis

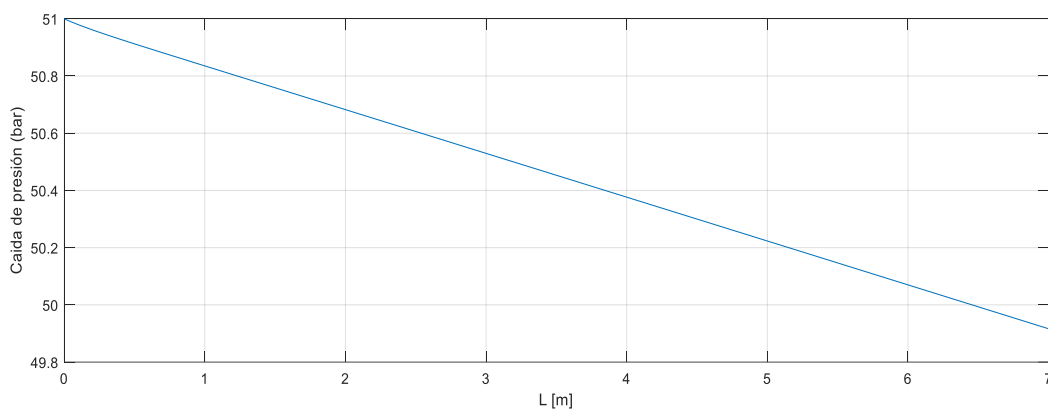


Figura 5.13. Caída de presión en un tubo del reactor de síntesis de metanol.

En la Figura 5.14 se muestra el número estequiométrico para la relación H_2 , CO y CO_2 , el cual fue calculado utilizando la ecuación 26 incluida dentro de la metodología.

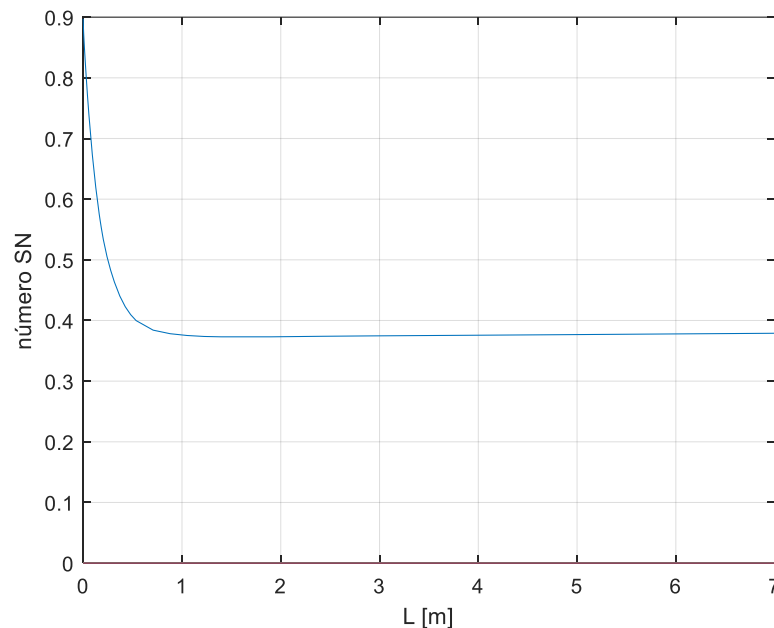


Figura 5.14. Número estequiométrico en el reactor de síntesis

Según un análisis de la anterior figura, se puede evidenciar una rápida caída del número hasta un valor inferior a 0,4. Una vez el SN toma ese valor, a casi 1m del reactor, permanece constante, lo que quiere decir que ese es el SN mínimo al que se produciría metanol. Además, se puede concluir que el SYNGAS utilizado para alimentar el modelo, fue obtenido mediante una gasificación con vapor de agua y por lo tanto, no se recomienda recircular los productos gaseosos resultantes de la síntesis de Metanol, ya que pueden aumentar el número estequiométrico a valores muy por encima de 2, acarreado la problemática asociada a un déficit de Carbono (C).

Los procesos de desactivación por sinterización o envejecimiento de este tipo catalizador, se presentan por la exposición a temperaturas en fase gaseosa elevadas (Fogler, 2001; Levenspiel, 2002), lo que provoca pérdida de los sitios activos o cierre de los poros dentro de los gránulos de catalizador. Como se puede observar en la Figura 5.15, a medida que se aumenta la temperatura de operación del sistema, la actividad de catalizador se disminuye ostensiblemente, por lo que se consideraría trabajar a T bajas. Sin embargo, no se puede operar a T muy bajas, ya que la cinética y equilibrio químico en la producción de metanol, se verían afectadas negativamente. Tomando en cuenta lo anterior y manteniendo las condiciones de operación ya establecidas para el reactor, lo que se debe hacer es cambiar el catalizador periódicamente, cuyo tiempo dependerá de la relación costo-beneficio asociada a la producción de metanol. Existen reportes que el tiempo de vida útil de un catalizador $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, bajo condiciones normales de operación, puede estar entre los 3 y 5 años (Spath & Dayton, 2003).

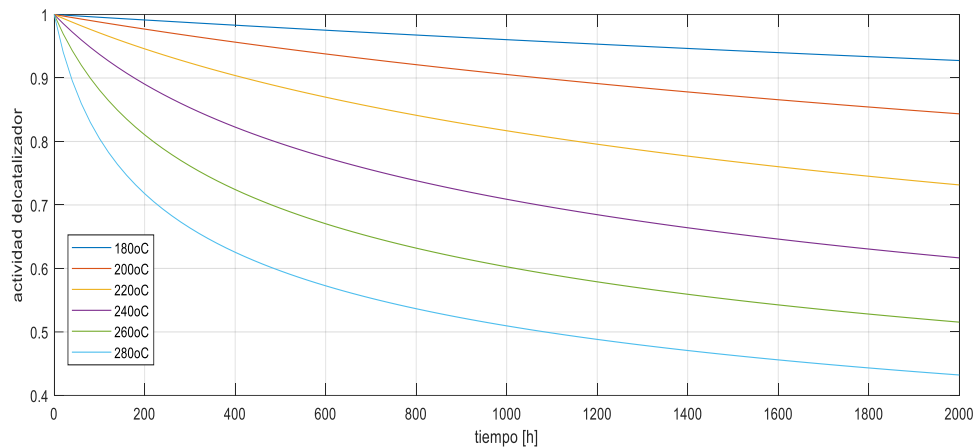


Figura 5.15. Velocidad en la desactivación del catalizador por procesos de sinterización

Para la T de operación seleccionada (523K o 250°C), se puede decir que, para un tiempo de operación de cerca de 5 años (45.000 horas), la inactivación del catalizador es de un 70%, por ende y de acuerdo con la referencia, este sería un buen indicador de tiempo de cambio del catalizador.

Tal y como se puede observar en la Figura 5.12, aún el SYNGAS cuenta con una alta cantidad de H₂ y CO, por lo que es un gas que todavía puede ser aprovechado en procesos catalíticos o en la obtención de energía térmica, mediante una combustión de este.

En la Figura 5.16, se ilustran los resultados de la simulación, partiendo de las composiciones del SYNGAS proveniente de la gasificación de la pulpa residual del proceso de extracción, para las diferentes temperaturas utilizadas en este proceso termoquímico y para la relación vapor-biomasa designada.

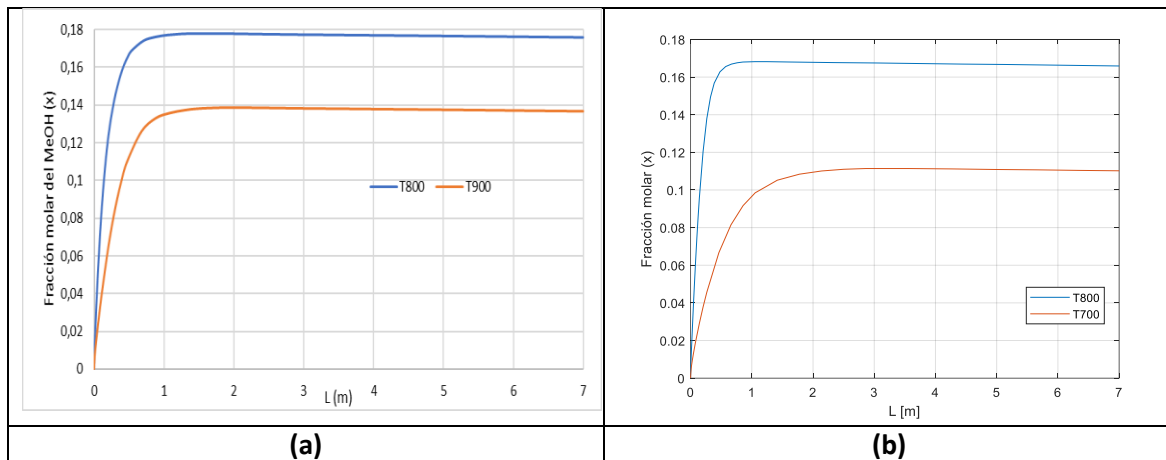


Figura 5.16 Fracción molar del metanol producido en el reactor Lurgi para una relación vapor-biomasa de 0,5 (a) y de 1,0 (b).

Como lo muestra la Figura 5.16, se obtienen mejores resultados en la producción de metanol, para ambas relaciones de SB; cuando se opera a temperaturas altas. Por otra parte, los SYNGAS producto de la gasificación con una SB de 0,5 a 800 °C presenta los resultados de obtención del alcohol más altos; y los producidos con ambos SB y a 700 °C la menor producción.

Por lo tanto, se puede establecer que las condiciones que favorecen la producción de metanol, a partir de un SYNGAS de una biomasa residual de un proceso de extracción son; gasificación de biomasa a temperaturas altas ($T=800^{\circ}\text{C}$) y relaciones vapor biomasa bajas ($SB=0,5$).

6. Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos se concluye que es posible aplicar el concepto de biorrefinería para el aprovechamiento integral de la pulpa de café, ya que se demostró a escala laboratorio y mediante simulaciones, que simultáneamente se pueden extraer fitoquímicos de alto valor agregado (polifenoles) y producir SYNGAS y metanol con la biomasa residual de este primer proceso. Los aspectos más relevantes de este trabajo se muestran a continuación;

La metodología propuesta, para seleccionar un solvente o mezcla entre ellos en la extracción del CGA aborda varios principios de "Química Verde" relacionados con el uso racional, seguro y sostenible de solventes involucrados en el proceso de extracción. Por lo tanto, no se limita a la elección de los solventes, para el proceso de extracción del CGA, sino que se puede usar para encontrar el solvente de extracción correcto o mezcla entre ellos para cualquier compuesto complejo orgánico o fitoquímico. Por lo tanto, la determinación de HSP y Ra de cualquier químico es una forma numérica de ahorrar tiempo y recursos materiales en un laboratorio, ya que permite conocer los solventes más adecuados para realizar un proceso de extracción sólido-líquido sin gastar reactivos innecesarios.

Según los criterios de HSP y Ra, evaluación de riesgos, sostenibilidad y análisis económico, los solventes correctos y más seguros para extraer CGA son el etanol y el agua desionizada, porque estos dos solventes son los únicos que cumplen con todos los criterios técnico-económicos y de sostenibilidad. En teoría, con estos solventes se logrará una operación de extracción de CGA factible.

El desarrollo experimental del proceso de extracción demostró que el análisis numérico y la metodología empleada para la selección de solventes es confiable, debido a que según los resultados de este proceso se alcanzó una extracción de ACG con la mezcla de solventes predeterminada con etanol-agua en una proporción 70/30 %v/v, obteniendo un extracto de polifenoles totales de alrededor de un 0,25 % w/w.

En cuanto a la producción de metanol, si bien no se logra un SYNGAS con el SN recomendado de 2,05 para la síntesis catalítica de este alcohol, las simulaciones evidencian que se lograrían producir un aproximado de 9,57 Kg/h por tubo y por los 2.962 tubos del reactor de síntesis, el total de metanol sería de 28.368 Kg/h. Esta producción se logra con una gasificación de pulpa de café residual 70/30 EtOH-H₂O, a una temperatura de 804,9 °C, durante 40 minutos y una relación vapor-biomasa de 0,5.

A. Determinación numérica de las propiedades fisicoquímicas y los parámetros de solubilidad, para compuestos orgánicos no convencionales.

A.1 Método de Contribución de Grupos

En los métodos de Contribución de Grupos, la propiedad de un componente es una función de los parámetros estructuralmente dependientes, los cuales se determinan a su vez como una función de la frecuencia de los grupos que representan a las moléculas y sus contribuciones (Gutierrez, García, Lucas, & Rodriguez, F, 2011; Hukkerikar et al., 2012; Marrero & Gani, 2001). El rango de aplicación y la fiabilidad de estos métodos depende de una serie de factores, como por ejemplo; la definición de los grupos utilizados para representar la estructura del componente puro, el modelo para calcular las propiedades, entre otros (Hukkerikar et al., 2012).

Los métodos de representación molecular y la contribución de cada grupo son los presentados por Hukkerikar y col. (2012); "Regresión por Etapas" y "Regresión Simultánea". Sin embargo, se seleccionará "Regresión Simultánea", ya que, en los análisis y comparación de los dos métodos hechos por esta referencia, se concluye que este presenta una mejora en el rendimiento en comparación con el método de "Regresión por Etapas".

Por otro lado, el modelo de predicción de las propiedades que será utilizado se ilustra en la ecuación (B1), la cual es presentada también por Hukkerikar y col. (2012) y Marrero y Gani (2001).

$$f(x) = \sum NiCi + w \sum MjDj + z \sum EkOk \quad (A1)$$

Donde f(X) es una función de la propiedad X y puede contener parámetros ajustables del modelo adicionales (constantes universales), dependiendo de la propiedad en cuestión. En la ecuación (A1), Ci es la contribución del grupo de primer orden de tipo-i que se produce Ni veces, Dj es la contribución del grupo de segundo orden del tipo j que ocurre Mj veces y Ek es la contribución del grupo de tercer orden de tipo-k que tiene Ok ocurrencias en un componente. La w y la z toman el valor de 1, si la molécula tiene representación en el segundo orden y tercer orden respectivamente, y de 0 si no lo tienen.

La propiedad que será utilizada para medir el grado de exactitud que tienen el método de regresión y el modelo de predicción de las propiedades, será el Punto de Fusión del Ácido Clorogénico puro, ya que este dato está disponible en varias referencias científicas y bases de datos especializadas disponibles, como por ejemplo en la referencia (National, 2015).

La ecuación (A2) es suministrada por Hukkerikar y col. (2012) y es la que permite calcular numéricamente el Punto de Fusión a partir del resultado de la Ecuación (A2) para esta propiedad.

$$f(x) = \exp \left[\frac{Tm}{Tmo} \right] \quad (A2)$$

Donde $f(X)$ es el resultado del modelo de cálculo de propiedades para el Punto de Fusión, T_m es el Punto de Fusión a calcular en K y T_{m0} es un parámetro que toma el valor de 207-209 °C para este caso (Martos, 2013)

La ecuación del error relativo (ER) a utilizar y que servirá para determinar cuantitativamente el grado de precisión de este método, para el cálculo de las propiedades de la Ácido Clorogénico que no se encuentran reportadas en la literatura, será la siguiente:

$$ER = \exp \left[\frac{X_{exp} - X_{cal}}{X_{exp}} \right] \quad (A3)$$

En donde X es la Temperatura de Fusión del Ácido Clorogénico y los superíndices exp y cal , son respectivamente la hallada experimentalmente y la calculada con estos métodos numéricos.

Para el cálculo numérico de los parámetros de solubilidad de Hansen, los cuales serán explicados a continuación, se utilizarán las siguientes ecuaciones:

$$\delta_D = \sum NiCi + w \sum MjDj + z \sum EkOk \quad (A4)$$

$$\delta_p = \sum NiCi + w \sum MjDj + z \sum EkOk \quad (A5)$$

$$\delta_H = \sum NiCi + w \sum MjDj + z \sum EkOk \quad (A6)$$

En donde δ_i [$MPa^{1/2}$] es el Parámetro de Hansen de Dispersión, de Interacciones Polares y de los Enlaces de Hidrogeno respectivamente, y el otro lado de la igualdad es la función presentada en la Ecuación (A1) de la propiedad δ_i , de acuerdo a los valores de contribución de grupos que presente la Ácido Clorogénico para este caso. Para determinar numéricamente los Parámetros de Hansen, tan solo es necesario hallar el lado derecho de las Ecuaciones (A4), (A5) y (A6), sin la necesidad de otras expresiones matemáticas.

A.2 Parámetros de Solubilidad de Hansen (PSH)

Los Parámetros de Solubilidad de Hansen, PSH, han demostrado ser una forma eficaz y práctica para entender asuntos relacionados con la solubilidad, la dispersión, la difusión, la cromatografía, haciendo predicción de compatibilidad de polímeros, la resistencia química, la velocidad osmótica, entre otros (Hansen, 2001; Park et al., 2010). Desde laboratorios académicos hasta las aplicaciones industriales se han valido de la idea clave que los solutos de cualquier tipo, disolventes, polímeros, etc. pueden ser bien caracterizados por sólo tres subparámetros; interacciones débiles o de dispersión (δ_d), interacciones polares (δ_p) y a los enlaces de hidrógeno (δ_h), los cuales son conocidos como los Parámetros de Hansen. Este modelo propuesto por Van Krevelen (Park et al., 2010), se relaciona con el parámetro de Hildebrand mediante la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de estos (Aragon et al., 2008; Durkee, 2014a; C. M. Hansen, 2007; Park et al., 2010; Scilipoti, Cismondì, & Brignole, 2014). Además, este tratamiento

permite observar la influencia de los diferentes tipos de interacciones intermoleculares presentes en el proceso de disolución, particularmente sobre las interacciones soluto-solvente (Aragon et al., 2008).

Solutos y solventes con similares PSH tienen afinidad, es decir, cuando hay similitud entre cada uno de los términos correspondientes al compuesto y al disolvente, se producirá la disolución (Durkee, 2014a; Gutierrez et al., 2011; C. M. Hansen, 2007; Park et al., 2010). Para explicar matemáticamente esta afirmación es utilizada la siguiente expresión

$$Ra = \sqrt{4(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2} \quad (A7)$$

Donde Ra [$\text{MPa}^{1/2}$] es la distancia en el espacio tridimensional del parámetro de solubilidad entre el soluto y el solvente, δ_i es el Parámetro de Hansen y el subíndice 1 y 2 denotan al soluto y al solvente respectivamente. Esa distancia debe ser tan pequeña como sea posible ($RA \sim 0$), si se desea que se de la disolución (Durkee, 2014a, 2014b; C. M. Hansen, 2007). Sin embargo, existe una regla heurística o empírica suministrada por Durkee (2014), la cual dice que hasta un Ra máximo de 8 se daría una buena disolución entre el Solutos y el Solvente.

Cuando se tiene una mezcla de solventes para disolver el soluto, los Parámetros de Hansen de la mezcla se definen mediante la siguiente ecuación.

$$\delta_{\text{mezcla}, i} = \left(\sum v_i (\delta_i)^2 \right)^{1/2} \quad (A8)$$

Donde δ_{mezcla} es el Parámetro i de Hansen de la mezcla, δ es el valor del Parámetro de Hansen del componente i y v es la fracción volumétrica del solvente i en la mezcla.

Aunque los Parámetros de Hansen ayudan determinar teóricamente el grado solubilidad o de afinidad de una sustancia por un solvente, no determinan la solubilidad cuantitativa de estos (Aristizábal-alzate, 2016).

B. Modelo y simulación del proceso de gasificación

La simulación de la gasificación proporciona una mejor comprensión de los mecanismos físicos y químicos que controlan el proceso, brinda elementos para el diseño de nuevos sistemas o en el desarrollo de estrategias de control adecuadas para las unidades existentes, y de esta forma, optimizar la calidad del SYNGAS. Además, los modelos implementados ayudan a identificar, mediante la variación de diferentes parámetros de operación o de diseño, el rendimiento del gasificador, en la predicción del comportamiento operacional y de las emisiones en condiciones normales del mismo, puestas en marcha, paradas, cambios del combustible y para encontrar los rangos de operacionales, que reduzcan los problemas relacionados con la formación de carbonizados y alquitranes (La Villetta et al., 2017).

Existen dos tipos de modelos fenomenológicos que describen de manera teórica el comportamiento del proceso de gasificación; el modelo cinético de 1D, 2D o 3D (dependiendo de las coordenadas espaciales), el cual predice este fenómeno de forma más detallada, la evolución de las especies, el estado térmico y dinámico del proceso en las condiciones espaciales consideradas, gracias al acoplamiento de la cinética química, descripción de los fenómenos de transporte y los balances materia, energía, y cantidad de movimiento (Michela Costa, La Villetta, & Massarotti, 2015; Garcia, 2011; Rodrigues, Muniz, & Marcilio, 2016). Sin embargo, requiere de parámetros cinéticos que son determinados mediante experimentación y pueden ser pocos o incluso miles, según el equipo de gasificación seleccionado, condiciones de operación y tipo de biomasa (García, 2011). Por otro lado, el modelo de equilibrio termodinámico o de 0D requiere de menos información, son valiosos porque pueden predecir los límites termodinámicos de un sistema de gasificación, independiente del tipo gasificador, siendo un modelo simple y adecuado para estudiar la influencia de parámetros de operación sobre la composición del SYNGAS (Hian et al., 2016; Rodrigues et al., 2016; Ruggiero & Manfrida, 1999), pero, siendo válido solo bajo las condiciones del equilibrio químico (Rodrigues et al., 2016). Otro tipo de aproximaciones, se hacen utilizando Redes Neuronales y dinámica de fluidos computacionales (CFD) (Michela Costa et al., 2015; George, Arun, & Muraleedharan, 2016; La Villetta et al., 2017)

El modelo 0D o de equilibrio termodinámico describe el máximo rendimiento que puede alcanzar un sistema reactivo, en este caso la gasificación, bajo los siguientes supuestos: i) El gasificador es un sistema de estado estacionario con presión y temperatura uniforme, ii) en equilibrio el sistema de reacción consigue la composición más estable, iii) el gasificador es visto como cero-dimensional y perfectamente aislado, iv) todos los gases se asumen como ideales, v) no hay formación de alquitranes y carbonizados, vi) el gasificador se considera como un reactor de mezcla perfecta y temperatura uniforme, vii) las velocidades de reacción son lo suficiente rápidas y viii) el tiempo de residencia es el necesario para alcanzar el equilibrio (George et al., 2016; La Villetta et al., 2017). Es seleccionado por muchos autores para describir la operación y diseño de este proceso termoquímico, ya que es una herramienta fácil de implementar y útil para estimar, u optimizar, en una primera fase de estudio, el comportamiento de la gasificación (Michela Costa et al., 2015; George et al., 2016; La Villetta et al., 2017; Rodrigues et al., 2016)

La determinación del equilibrio está basada en dos métodos: i) el de las constantes de equilibrio

(estequiométrico), el cual incorpora los mecanismos de todas las reacciones químicas y las especies involucradas, y ii) el que consideración la minimización de la energía libre de Gibbs es cero en el equilibrio (no estequiométrico), el cual es aceptado y aplicado por muchos investigadores. Sin embargo, ambos métodos están basados en el mismo concepto y suelen arrojar los mismos resultados (García, 2011; La Villetta et al., 2017). La relación entre las constantes de equilibrio químico y la energía libre de Gibbs, se expresa en la ecuación B1, considerando que esta propiedad se hace cero en el equilibrio (ecuación B2 y B2') (Castellan & Basin, 1998).

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(K_p) \quad (B1)$$

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln(K_p) \quad (B2)$$

$$K_p = \exp(-RT/\Delta G^\circ) \quad (B2')$$

Donde ΔG es la energía libre de Gibbs (J/mol), ΔG° es la energía libre de Gibbs a la temperatura de referencia (J/mol), R es la constante ideal de los gases (8,314 J/mol K), T es la temperatura (K) y K_p es la constante de equilibrio químico, la cual relaciona las presiones parciales de los reactivos y productos del sistema reactivo analizado.

La dependencia de la constante de equilibrio (K_p) con la temperatura es descrita, mediante la ecuación (3).

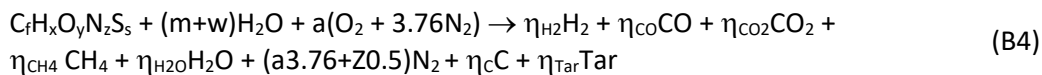
$$\ln K_p = \ln(K_{po}) + \frac{\Delta H^\circ}{RT} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) + \frac{A'}{R} \ln \left(\frac{T}{T_o} \right) + \frac{B'}{R} (T - T_o) + \frac{C'}{2R} (T^2 - T_o^2) + \frac{D'}{3R} (T^3 - T_o^3) \quad (B3)$$

Donde K_p es la constante de equilibrio a una temperatura dada, K_{po} es la constante de equilibrio a T_o , R es la constante ideal de los gases (8,314 J/mol K), T es la temperatura (K), T_o es la temperatura de referencia (K), ΔH° es la entalpia de la reacción estudiada (J/mol) y A' , B' , C' y D' son la diferencia de los coeficientes del polinomio del C_p entre los reactivos y productos

Los valores de ΔG° , ΔH° y los coeficientes del polinomio del C_p (A, B, C y D), para cada uno de los compuestos involucrados en las diferentes reacciones, se encuentran en cualquier texto de termodinámica, como por ejemplo en (Felder & Rousseau, 2003), (Himmelblau, 1997) y (Castellan & Basin, 1998).

- **Modelo matemático**

La reacción química (R11) muestra de forma global el proceso de gasificación, la cual considera una biomasa sólida que está compuesta por C, H, O, N y S y que contiene cierta humedad, como agentes gasificantes aire y vapor de agua, y además del gas de síntesis, el cual diversos autores han demostrado que los mayores componentes de este son CO, CO₂, CH₄, H₂, H₂O, se tiene en cuenta la formación de alquitranes y carbonizados (Barman, Ghosh, & De, 2012; M. Costa et al., 2014; Michela Costa et al., 2015; García, 2011; La Villetta et al., 2017).



Donde η_i describe la composición molar del SYNGAS, f , z , x , y & s son las fracciones molares de los elementos que componen la biomasa, los cuales se obtienen del Análisis Último y relacionándolos con el peso molecular de cada elemento, de esta forma se obtiene la fórmula empírica de la

biomasa (García, 2011; Rolea, Popescu, & Murariu, 2010), m es el contenido de humedad por mol de la biomasa, la cual es obtenida mediante el Análisis Próximo y w , y a representan las cantidades en moles por mol de biomasa de los agentes gasificantes, H_2O y aire respectivamente.

Teniendo en cuenta R11, la composición del SYNGAS adecuada para su uso en síntesis química, la mejor selección del agente oxidante y su cantidad, y la obtención de los subproductos de este proceso termoquímico, se determinan hallando los parámetros η_i del lado derecho de R11 a cierta temperatura, implementando las ecuaciones y suposiciones mostradas a continuación.

En la Tabla 6.1, se muestran las ecuaciones que representan los balances de materia, para cada uno de los elementos químicos, y como se relacionan con los parámetros η_i .

Tabla 6.1 Balances de los elementos químicos involucrados en la gasificación. (Elaboración propia)

Balance de Carbono	$\eta_{CO} + \eta_{CO_2} + \eta_{CH_4} + 6 * \eta_{C_6H_6} + \eta_C - f = 0$	(B5)
Balance de Hidrógeno	$\eta_{H_2} + 6 * \eta_{C_6H_6} + 4 * \eta_{CH_4} + 2 * \eta_{H_2O} - 2 * (m + w) - x = 0$	(B6)
Balance de Oxígeno	$\eta_{CO} + 2 * \eta_{CO_2} + \eta_{H_2O} - a - (m + w) = 0$	(B7)

El balance de Nitrógeno no se hace necesario, ya que $\eta_{N_2} = z + 3.76 * (m + w)$ y z , m y w , son parámetros de entrada del modelo.

El alquitrán se considera como un compuesto representado con la fórmula empírica C_6H_6 y su producción puede asumirse como una función de la temperatura de gasificación (Michela Costa et al., 2015; La Villetta et al., 2017). Esta relación se ilustra en la ecuación (B8)

$$\eta_{Tar} = \eta_{C_6H_6} = 35.98 \exp(-0.0029 T) \quad (B8)$$

Para poder hallar el resto variables ya descritas, se deben encontrar ecuaciones que completen un sistema de ecuaciones no lineales. Esto se logra con la expresión matemática del equilibrio de las reacciones químicas más representativas para la gasificación de biomasa, las cuales se ilustran en la Tabla 6.2 (García, 2011; George et al., 2016; La Villetta et al., 2017).

Tabla 6.2. Reacciones más representativas en el proceso de gasificación

Reacción	Nombre de la reacción	Número de la reacción	Ecuación de Equilibrio Químico
Reacciones heterogéneas			
$C + CO_2 = 2CO$	Boudouard	R2	$K2 * \eta_C * \eta_{CO_2} - (\eta_{CO})^2 = 0$ (B9)
$C + H_2O = CO + H_2$	Agua-gas	R3	$K3 * \eta_C * \eta_{H_2O} - (\eta_{CO}) * (\eta_{H_2}) = 0$ (B10)
$C + 2H_2 = CH_4$	Metanación	R4	$K4 * \eta_C * (\eta_{H_2})^2 - (\eta_{CH_4}) = 0$ (B11)
Reacciones homogéneas			
$CO + H_2O = H_2 + CO_2$	Reacción shift	R7	$K7 * \eta_{CO} * \eta_{H_2O} - (\eta_{CO_2}) * (\eta_{H_2}) = 0$ (B12)
$C H_4 + H_2O = 3H_2 + CO$	Reformado de	R8	$K8 * \eta_{CH_4} * \eta_{H_2O} - \eta_{CO} * (\eta_{H_2})^3 = 0$

vapor-metano

(B13)

Sin embargo, como se tienen 7 incógnitas en la R11, se necesitarían 3 ecuaciones adicionales a las de balance por elemento y la de formación de Tar o alquitranes, para completar el sistema de ecuaciones. Diversos autores toman las ecuaciones de equilibrio químico de Boudouard (B8), Metanación (B10) y Reformado de vapor-metano (B12) (Barman et al., 2012; M. Costa et al., 2014; Michela Costa et al., 2015; García, 2011; La Villetta et al., 2017).

Para calcular el Poder Calorífico Superior (PCS) de la biomasa se utiliza la ecuación C14 (Meraz, Domínguez, Kornhauser, & Rojas, 2003; Vargas-Moreno, Callejón-Ferre, Pérez-Alonso, & Velázquez-Martí, 2012), el cual se hace necesario si se desea incluir un balance de energía del proceso gasificación para una biomasa en particular.

$$HHV = \left(1 - \frac{\%H_2O}{100}\right) * (-0.3708 * \%C) - 1.1124 * \%H + 0.1391 * \%O - 0.3178 * \%N - 0.31991 * \%S \quad (B14)$$

Donde HHV es el PCS en MJ/Kg, %H₂O es el porcentaje de humedad dado por el Análisis Próximo, y (% C) Carbono, hidrógeno (% H), oxígeno (% O), nitrógeno (% N), y azufre (%S) es la composición de la biomasa determinada mediante el Análisis Último, los cuales están dados en base seca.

Todas estas ecuaciones se acoplan dentro de un sistema de ecuaciones no lineales, resolviéndose utilizando métodos numéricos para este tipo de sistemas, como por ejemplo Newton-Rhapson (Michela Costa et al., 2015; García, 2011; La Villetta et al., 2017), dentro de un software de cálculo como MATLAB® y de esta forma poder conocer la composición del SYNGAS, la temperatura de operación y la selección, y cantidad de agente gasificante, para una biomasa seleccionada.

La solución de este sistema permitirá pre-establecer las mejores condiciones de operación que en teoría producirán el SYNGAS adecuado para los procesos de síntesis química.

Bibliografía

- Achawangkul, Y., Maruyama, N., Chaichana, C., & Hirota, M. (2014). Biomass gasification utilization for double-chambered crematory. *Energy Procedia*, *52*, 308–315. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.082>
- ACS Green Chemistry Institute. (2011). ACS GCI Pharmaceutical Roundtable Solvent Selection Guide. *The American Chemical Society Green Chemistry Institute*, 1–2.
- AENOR. (2015). Gases de efecto invernadero. Huella de carbono de productos: Requisitos y directrices para cuantificación y comunicación. *Especificación Técnica. UNE-CEN ISO/TS 14067*, 66. Retrieved from www.aenor.es
- Ahmad, A. A., Zawawi, N. A., Kasim, F. H., Inayat, A., & Khasri, A. (2016). Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *53*, 1333–1347. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.030>
- Aissou, M., Chemat-Djenni, Z., Yara-Var??n, E., Fabiano-Tixier, A. S., & Chemat, F. (2017). Limonene as an agro-chemical building block for the synthesis and extraction of bioactive compounds. *Comptes Rendus Chimie*, *20*(4), 346–358. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.05.018>
- Alder, C. M., Hayler, J. D., Henderson, R. K., Redman, A. M., Shukla, L., Shuster, L. E., & Sneddon, H. F. (2016). Updating and further expanding GSK's solvent sustainability guide. *Green Chem.*, *18*(13), 3879–3890. <https://doi.org/10.1039/C6GC00611F>
- Aragon, D., Pacheco, D., Ruidiaz, M., Sosnik, A., & Martinez, F. (2008). Método extendido de hildebrand en la predicción de la solubilidad del ketoprofeno en mezclas cosolventes etanol + agua. *Vitae*, *15*(1), 113–122. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000200025>
- Arevalo-gallegos, A., Ahmad, Z., Asgher, M., Parra-saldivar, R., & Iqbal, H. M. N. (2017). Lignocellulose: A sustainable material to produce value-added products with a zero waste approach—A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.097>
- Aristizábal-alzate, C. E. (2016). Numerical determination of the solubility of vitamin C in various solvents , for selective extraction or for its incorporation in formulations oriented to care , welfare and health of the skin Determinación numérica de la solubilidad de la vitamina C en d. *DYNA (Colombia)*, *83*(199), 191–197. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.15446/dyna.v83n199.54828>
- Aristizábal, C. (2016, July). Biorrefinerías: Una Alternativa para el desarrollo y fortalecimiento industrial a partir del uso sostenible de la biodiversidad colombiana. *La Tekhné*, *88*, 11. <https://doi.org/ISSN 1692 - 7451>
- Bai, Z., Liu, Q., Lei, J., Li, H., & Jin, H. (2015). A polygeneration system for the methanol production and the power generation with the solar-biomass thermal gasification. *Energy Conversion and Management*, *102*, 190–201. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.02.031>
- Balagurumurthy, B., Singh, R., Ohri, P., Prakash, A., & Bhaskar, T. (2015). *Thermochemical Biorefinery. Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63289-0.00006-5>
- Bansode, A., & Urakawa, A. (2014). Towards full one-pass conversion of carbon dioxide to methanol and methanol-derived products, *309*, 66–70.
- Barman, N. S., Ghosh, S., & De, S. (2012). Gasification of biomass in a fixed bed downdraft gasifier - A realistic model including tar. *Bioresource Technology*, *107*, 505–511. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.12.124>

- Bentsen, N. S., Felby, C., & Thorsen, B. J. (2014). Agricultural residue production and potentials for energy and materials services. *Progress in Energy and Combustion Science*, *40*, 59–73. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2013.09.003>
- Bergs, D., Merz, J., Delp, a, Joehnck, M., Martin, G., & Schembecker, G. (2013). A Standard Procedure for the Selection of Solvents for Natural Plant Extraction in the Early Stages of Process Development. *Section Title: Unit Operations and Processes*, *36*(10), 1739–1748. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300276>
- Bilhate Chala, Sajid Latif, J. M. (2015). Potential of by-products from primary coffee processing as source of biofuels. In *“Management of land use systems for enhanced food security: conflicts, controversies and resolutions”* (p. 1). Stuttgart. Retrieved from <http://www.tropentag.de/2015/abstracts/posters/646.pdf>
- Bonilla-Hermosa, V. A., Duarte, W. F., & Schwan, R. F. (2014). Utilization of coffee by-products obtained from semi-washed process for production of value-added compounds. *Bioresource Technology*, *166*, 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.031>
- Bozzano, G., & Manenti, F. (2016). Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. *Progress in Energy and Combustion Science*, *56*, 71–105. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.06.001>
- Bridgwater, A. V. (1995). The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation, *14*(5), 631–653.
- Buragohain, B., Mahanta, P., & Moholkar, V. S. (2010). Thermodynamic optimization of biomass gasification for decentralized power generation and Fischer–Tropsch synthesis. *Energy*, *35*(6), 2557–2579. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.03.003>
- Burniol-figols, A., Cenian, K., Skiadas, I. V., & Gavala, H. N. (2016). Integration of chlorogenic acid recovery and bioethanol production from spent coffee grounds. *Biochemical Engineering Journal*, *11*. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2016.04.025>
- Butiuk, A. P., Martos, M. A., Adachi, O., & Hours, R. A. (2015). Study of the chlorogenic acid content in yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.): Effect of plant fraction, processing step and harvesting season. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, *3*(1), 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.jarmap.2015.12.003>
- Carey, D. E., Yang, Y., McNamara, P. J., & Mayer, B. K. (2016). Recovery of agricultural nutrients from biorefineries. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.093>
- Castellan, G. W., & Basin, M. E. C. (1998). *Fisicoquímica*. Addison-Wesley Iberoamericana. Retrieved from <https://books.google.com.co/books?id=LQ3yebCDwWEC>
- Chemat, F., Vian, M. A., & Cravotto, G. (2012). Green extraction of natural products: Concept and principles. *International Journal of Molecular Sciences*, *13*(7), 8615–8627. <https://doi.org/10.3390/ijms13078615>
- ChemSpider. (2016). Chlorogenic acid. Retrieved September 12, 2016, from <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.1405788.html>
- Chiche, D., Diverchy, C., Lucquin, A.-C., Porcheron, F., & Defoort, F. (2013). Synthesis Gas Purification. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d’IFP Energies Nouvelles*, *68*(4), 707–723. <https://doi.org/10.2516/ogst/2013175>
- Clark, J. H. (2007). Green chemistry for the second generation biorefinery – sustainable chemical manufacturing based on biomass. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *82*(May), 603–609. <https://doi.org/10.1002/jctb>
- Clifford, C. B. (2015). 4.3 Gasification | EGEE 439: Retrieved March 29, 2016, from <https://www.e-education.psu.edu/egEE439/node/607>

- Cooper, H. W. (2010). Producing electricity and chemicals simultaneously. *Chemical Engineering Progress*, 106(2), 24–32.
- Costa, M., La Villetta, M., & Massarotti, N. (2015). Optimal tuning of a thermo-chemical equilibrium model for downdraft biomass gasifiers. *Chemical Engineering Transactions*, 43(2014), 439–444. <https://doi.org/10.3303/CET1543074>
- Costa, M., Massarotti, N., Cappuccio, G., Chang, C. T., Shiue, A., Lin, C. J., & Wang, Y. T. (2014). Modeling of syngas production from biomass energy resources available in taiwan. *Chemical Engineering Transactions*, 37, 343–348. <https://doi.org/10.3303/CET1437058>
- Dai, J., & Mumper, R. J. (2010). Plant phenolics: Extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. *Molecules*, 15(10), 7313–7352. <https://doi.org/10.3390/molecules15107313>
- Damartzis, T., & Zabaniotou, A. (2011). Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1), 366–378. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.08.003>
- Dávila, J. A., Rosenberg, M., Castro, E., & Cardona, C. A. (2017). Bioresource Technology A model biorefinery for avocado (*Persea americana* mill .) processing, 243, 17–29.
- De Azevedo, A. B. A., Mazzafera, P., Mohamed, R. S., Vieira De Melo, S. A. B., & Kieckbusch, T. G. (2008). Extraction of caffeine, chlorogenic acids and lipids from green coffee beans using supercritical carbon dioxide and co-solvents. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25(3), 543–552. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322008000300012>
- Demirbas, A. (2009). Biorefineries: Current activities and future developments. *Energy Conversion and Management*, 50(11), 2782–2801. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.06.035>
- Demirbas, A. (2010). Biorefinery. In *Biorefineries* (pp. 75–92). Springer.
- Departamento Nacional de Planeación DNP- DDRS Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial Ministerio de Comercio, I. y T., Social, M. de P., Exteriores, M. de R., & Colciencias, D. A. de C. T. e I.-. Política para el desarrollo comercial de la biotecnología a partir del uso sostenible de la biodiversidad - Conpes 3697 (2011). Bogotá, Colombia.
- Durkee, J. B. (2014a). Chapter 2 - Solubility Scales (Parameters). In *Cleaning with Solvents* (pp. 29–55). <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3131-2.00002-8>
- Durkee, J. B. (2014b). Chapter 3 - Solvent Selection for Specific Tasks. In *Cleaning with Solvents* (pp. 57–123). Elsevier Inc. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-4557-3131-2.00003-X>
- Ekman, A., Wallberg, O., Joelsson, E., & Börjesson, P. (2013). Possibilities for sustainable biorefineries based on agricultural residues – A case study of potential straw-based ethanol production in Sweden. *Applied Energy*, 102, 299–308. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.07.016>
- Escalante Hernández, H., Orduz Prada, J., Zapata Lesmes, H., Cardona Ruiz, M., & Duarte Ortega, M. (2010). *Atlas del Potencial Energético de la Biomasa Residual en Colombia* _____. (Division de publicaciones UIS, Ed.). Colombia.
- Espinosa Manrique, W. E., Garzón Salcedo, L. C. A., & Medina Vargas, O. J. (2016). Validación de una metodología analítica para la cuantificación de polifenoles totales, en procesos de extracción asistida por microondas sobre frutos de la especie colombiana *Vaccinium meridionale*. *Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas*, 45(1), 109–126. <https://doi.org/10.15446/rcciquifa.v45n1.58023>
- Esquivel, P., & Jiménez, V. M. (2012). Functional properties of coffee and coffee by-products.

- Food Research International*, 46(2), 488–495. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.05.028>
- Federación Nacional de Cafeteros. (2016). Volumen - mensual desde 1956. Producción colombiana de Café. Retrieved January 19, 2017, from https://www.federaciondefcafeteros.org/clientes/es/quienes_somos/119_estadisticas_historicas/
- Felder, R. M., & Rousseau, R. W. (2003). *Principios elementales de los procesos químicos*. Limusa Wiley. Retrieved from <https://books.google.com.co/books?id=HKmKOWAACAAJ>
- Fogler, H. S. (2001). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. Pearson Educación. Retrieved from <https://books.google.com.co/books?id=tEZ1yPBnxBkC>
- Folmer, B. (2014). How can science help to create new value in coffee? *Food Research International*, 63, 477–482. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.03.020>
- Gangadharan, P., Zanwar, A., Zheng, K., Gossage, J., & Lou, H. H. (2012). Sustainability assessment of polygeneration processes based on syngas derived from coal and natural gas. *Computers & Chemical Engineering*, 39, 105–117. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2011.10.006>
- Gao, L., Li, H., Chen, B., Jin, H., Lin, R., & Hong, H. (2008). Proposal of a natural gas-based polygeneration system for power and methanol production. *Energy*, 33(2), 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2007.10.011>
- García, H. J. (2011). Modelación de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo, 122.
- García, L. E. (2011). *Obtención de gas combustible a partir de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo*. Universidad Nacional de Colombia.
- García Patiño, H. J. (2011). *Modelación de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo*. Universidad Nacional de Colombia.
- George, J., Arun, P., & Muraleedharan, C. (2016). Stoichiometric Equilibrium Model Based Assessment of Hydrogen Generation through Biomass Gasification. *Procedia Technology*, 25(Raerest), 982–989. <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.08.194>
- Ghandi, K. (2014). A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. *Green and Sustainable Chemistry*, 4(February), 44–53. <https://doi.org/10.4236/gsc.2014.41008>
- Gutierrez, C., García, M. T., Lucas, A., & Rodriguez, F. J. (2011). Una aproximación práctica para el diseño de un proceso de reciclado de polímeros mediante disolución. *AFINIDAD LXVIII*, 181–188.
- Hamelinck, C. N., & Faaij, a. P. C. (2002). *Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass*. *Journal of Power Sources* (Vol. 111). [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00220-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00220-3)
- Hansen. (2001). Hansen Solubility Parameters. *Angewandte Chemie International Edition*. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010316\)40:6<9823::AID-ANIE9823>3.3.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010316)40:6<9823::AID-ANIE9823>3.3.CO;2-C)
- Hansen, C. M. (2007). *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook* (Second Edi). Taylor & Francis Group. <https://doi.org/10.1201/9781420006834>
- Hansen, J. B., & Højlund Nielsen, P. E. (2008). Methanol Synthesis. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Vol. 2, pp. 2920–2949). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetc0148>
- Heidenreich, S., & Foscolo, P. U. (2015). New concepts in biomass gasification. *Progress in Energy and Combustion Science*, 46, 72–95. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2014.06.002>
- Hemminger, W., & Sarge, S. M. (1998). Definitions, Nomenclature, Terms and Literature. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1, 1–73. [https://doi.org/http://doi.org/10.1016/S1573-4374\(98\)80004-6](https://doi.org/http://doi.org/10.1016/S1573-4374(98)80004-6)
- Hernández A., L. A. (1994). Importancia energética y ambiental de la biomasa en Colombia.

- Agronomía Colombiana*, 11, 228–235.
- Hian, G. G., Saleh, S., & Abdul Samad, N. A. F. (2016). A generic thermodynamic equilibrium model-based framework for biomass gasification processes. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11(4), 2222–2229.
- Himmelblau, D. M. (1997). *Principios básicos y cálculos en ingeniería química*. Pearson Educación. Retrieved from <https://books.google.com.pe/books?id=JgysV9f1HmEC>
- Holmgren, K. M., Berntsson, T., Andersson, E., & Rydberg, T. (2012). System aspects of biomass gasification with methanol synthesis – Process concepts and energy analysis. *Energy*, 45(1), 817–828. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.07.009>
- Hongrapipat, J., Saw, W. L., & Pang, S. (2015). Co-gasification of blended lignite and wood pellets in a dual fluidized bed steam gasifier: The influence of lignite to fuel ratio on NH₃ and H₂S concentrations in the producer gas. *Fuel*, 139, 494–501. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.030>
- Horax, R., Hettiarachchy, N., & Chen, P. (2010). Extraction, quantification, and antioxidant activities of phenolics from pericarp and seeds of bitter melons (*Momordica charantia*) harvested at three maturity stages (Immature, Mature, and Ripe). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(7), 4428–4433. <https://doi.org/10.1021/jf9029578>
- Hughes, S. R., López-Núñez, J. C., Jones, M. A., Moser, B. R., Cox, E. J., Lindquist, M., ... Brunner, L. (2014). Sustainable conversion of coffee and other crop wastes to biofuels and bioproducts using coupled biochemical and thermochemical processes in a multi-stage biorefinery concept. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 98(20), 8413–8431. <https://doi.org/10.1007/s00253-014-5991-1>
- Hukkerikar, A. S., Sarup, B., Ten Kate, A., Abildskov, J., Sin, G., & Gani, R. (2012). Group-contribution + (GC +) based estimation of properties of pure components: Improved property estimation and uncertainty analysis. *Fluid Phase Equilibria*, 321, 25–43. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.02.010>
- Ibrahim, T. A., El-Hefnawy, H. M., & El-Hela, A. A. (2010). Antioxidant potential and phenolic acid content of certain cucurbitaceous plants cultivated in Egypt. *Natural Product Research*, 24(16), 1537–1545. <https://doi.org/10.1080/14786419.2010.489049>
- International Coffee Organization. (2016). World coffee consumption. Retrieved March 9, 2016, from http://www.ico.org/trade_statistics.asp?section=Statistics
- ISAGEN. (2005). 4. biomasa 4.1. *FUENTES NO CONVENCIONALES DE GENERACIÓN DE ELECTRICIDAD*, 52–72.
- J.M. Peña-Aguilar, B. Murúa-Pagola, M. Santos-Basurto, R. Reynoso-Camacho, S.J. Romero-Gómez, M.E. Vázquez-Barríos, S. L. A.-L. (2017). Extracción y purificación de cafeína y ácido clorogénico de pulpa de beneficio húmeda de café. *Investigación y Desarrollo En Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 2, 563–569. Retrieved from <http://www.fcb.uanl.mx/IDCyTA/files/volume2/3/10/92.pdf>
- Kachrimanidou, V., Kopsahelis, N., Alexandri, M., Strati, A., Gardeli, C., Papanikolaou, S., ... Koutinas, A. A. (2015). Integrated sunflower-based biorefinery for the production of antioxidants, protein isolate and poly(3-hydroxybutyrate). *Industrial Crops and Products*, 71, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.003>
- Kajaste, R. (2014). Chemicals from biomass e managing greenhouse gas emissions in biorefinery production chains e a review. *Journal of Cleaner Production*, 75, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.03.070>
- Kamm, B., & Kamm, M. (2004). Principles of biorefineries. *Applied Microbiology and*

- Biotechnology*, 64(2), 137–145. <https://doi.org/10.1007/s00253-003-1537-7>
- Kamm, B., Schönicke, P., & Hille, C. (2016). Green biorefinery - Industrial implementation. *Food Chemistry*, 197 Pt B, 1341–1345. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.11.088>
- Ky, I. C., Noirot, M., & Hamon, S. (1997). Comparison of Five Purification Methods for Chlorogenic Acids in Green Coffee Beans (*Coffea* sp.). *J. Agric. Food Chem*, 45, 786–790.
- La Villetta, M., Costa, M., & Massarotti, N. (2017). Modelling approaches to biomass gasification: A review with emphasis on the stoichiometric method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74(November 2016), 71–88. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.027>
- Lapkin, A., Adou, E., Mlambo, B. N., Chemat, S., Suberu, J., Collis, A. E. C., ... Barker, G. (2014). Integrating medicinal plants extraction into a high-value biorefinery: An example of *Artemisia annua* L. *Comptes Rendus Chimie*, 17(3), 232–241. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2013.10.023>
- Leduc, S., Lundgren, J., Franklin, O., & Dotzauer, E. (2010). Location of a biomass based methanol production plant: A dynamic problem in northern Sweden. *Applied Energy*, 87(1), 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.02.009>
- Levenspiel, O. (2002). Ingeniería de las reacciones químicas. *Journal of Chemical Information and Modeling*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Löffler, K., Gillman, N., Leen, R. W. Van, Schäfer, T., Faaij, A., & Plata, L. G. (2010). The Future of Industrial Biorefineries, 40. Retrieved from www.weforum.org
- Machmudah, S., Kitada, K., Sasaki, M., Goto, M., Munemasa, J., & Yamagata, M. (2008). Caffeine and chlorogenic acid separation from raw coffee beans using supercritical CO₂ in water. *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*.
- Maity, S. K. (2014). Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part II. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 1446–1466. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.075>
- Maity, S. K. (2015). Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 1427–1445. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.092>
- Manenti, F., Adani, F., Rossi, F., Bozzano, G., & Pirola, C. (2016). First-principles models and sensitivity analysis for the lignocellulosic biomass-to-methanol conversion process. *Computers & Chemical Engineering*, 84, 558–567. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2015.05.012>
- Manenti, F., Cieri, S., & Restelli, M. (2011). Considerations on the steady-state modeling of methanol synthesis fixed-bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 66(2), 152–162. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.09.036>
- Mansoornejad, B., Sanaei, S., Gilani, B., Benali, M., & Stuart, P. (2014). *Proceedings of the 8th International Conference on Foundations of Computer-Aided Process Design. Computer Aided Chemical Engineering* (Vol. 34). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63433-7.50077-8>
- Marrero, J., & Gani, R. (2001). Group-contribution based estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilibria*, 183–184, 183–208. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00431-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00431-9)
- Martos, A. (2013). *Determinación de ácido clorogénico en distintas variedades de berenjena (Solanum melongena L.)*. Universidad de Almería. Retrieved from <http://repositorio.ual.es:8080/jspui/bitstream/10835/2274/1/trabajo.pdf>
- Masahiro, F., Hirokazu, T., & Atsushi, K. (2012). *USO08309150B2*. Japan.

- [https://doi.org/10.1016/j.\(73\)](https://doi.org/10.1016/j.(73))
- Meerman, J. C., Ramírez, A., Turkenburg, W. C., & Faaij, A. P. C. (2012). Performance of simulated flexible integrated gasification polygeneration facilities, Part B: Economic evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 6083–6102. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.030>
- Meraz, L., Domínguez, A., Kornhauser, I., & Rojas, F. (2003). A thermochemical concept-based equation to estimate waste combustion enthalpy from elemental composition. *Fuel*, 82(12), 1499–1507. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00075-9](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00075-9)
- Molino, A., Chianese, S., & Musmarra, D. (2016). Biomass gasification technology: The state of the art overview. *Journal of Energy Chemistry*, 25, 10–25. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.11.005>
- Moncada, J., Aristizábal, V., & Cardona, C. A. (2016). Design strategies for sustainable biorefineries. *Biochemical Engineering Journal*, *In Press*. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2016.06.009>
- Murthy, P. S., & Madhava Naidu, M. (2012). Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 66, 45–58. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.06.005>
- Mussatto, S. I., Machado, E. M. S., Martins, S., & Teixeira, J. A. (2011). Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. *Food and Bioprocess Technology*, 4(5), 661–672. <https://doi.org/10.1007/s11947-011-0565-z>
- Narvaez, a., Chadwick, D., & Kershenbaum, L. (2014). Small-medium scale polygeneration systems: Methanol and power production. *Applied Energy*, 113, 1109–1117. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.08.065>
- National, I. B. for C. (2015). Ascorbic acid. Retrieved October 1, 2015, from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/54670067>
- Negro, V., Mancini, G., Ruggeri, B., & Fino, D. (2016). Citrus waste as feedstock for bio-based products recovery: Review on limonene case study and energy valorization. *Bioresource Technology*, 214, 806–815. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.006>
- Ng, L. Y., Andiappan, V., Chemmangattuvalappil, N. G., & Ng, D. K. S. (2015). A systematic methodology for optimal mixture design in an integrated biorefinery. *Computers & Chemical Engineering*, 81, 288–309. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2015.04.032>
- Oficina Española de Cambio Climático. Ministerio de Agricultura, A. y M. A. (2015). *Guía para el cálculo de la huella de carbono y la huella de carbono, para la elaboración de un plan de mejora de una organización*. Madrid. Retrieved from nipo: 280-14-241-8
- Pandey, A., Soccol, C. R., Nigam, P., Brand, D., Mohan, R., & Roussos, S. (2000). Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. *Biochemical Engineering Journal*, 6(2), 153–162. [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(00\)00084-X](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(00)00084-X)
- Parajuli, R., Dalgaard, T., Jørgensen, U., Adamsen, A. P. S., Knudsen, M. T., Birkved, M., ... Schjørring, J. K. (2015a). Biorefining in the prevailing energy and materials crisis: a review of sustainable pathways for biorefinery value chains and sustainability assessment methodologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 244–263. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.041>
- Parajuli, R., Dalgaard, T., Jørgensen, U., Adamsen, A. P. S., Knudsen, M. T., Birkved, M., ... Schjørring, J. K. (2015b). Biorefining in the prevailing energy and materials crisis: A review of sustainable pathways for biorefinery value chains and sustainability assessment methodologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 244–263.

- <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.041>
- Park, K. A., Lee, H. J., & Hong, I. K. (2010). Solubility prediction of bioantioxidants for functional solvent by group contribution method. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(3), 490–495. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.01.060>
- Pellegrini, L. A., Soave, G., Gamba, S., & Langè, S. (2011). Economic analysis of a combined energy–methanol production plant. *Applied Energy*, 88(12), 4891–4897. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.06.028>
- Pereira, E. G., Da Silva, J. N., De Oliveira, J. L., & MacHado, C. S. (2012). Sustainable energy: A review of gasification technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7), 4753–4762. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.023>
- Pontzen, F., Liebner, W., Gronemann, V., Rothaemel, M., & Ahlers, B. (2011). CO₂-based methanol and DME - Efficient technologies for industrial scale production. *Catalysis Today*, 171(1), 242–250. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.04.049>
- Pourreza, N., & Naghdi, T. (2017). d-Limonene as a green bio-solvent for dispersive liquid–liquid microextraction of β -cyclodextrin followed by spectrophotometric determination. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (2016), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.02.016>
- Prat, D., Wells, A., Hayler, J., Sneddon, H., Mcelroy, C. R., Abou-Shehada, S., & Dunn, P. J. (2015). CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents. *Green Chemistry*, 18. <https://doi.org/10.1039/c5gc01008j>
- Quinn, R., Dahl, T. A., & Toseland, B. A. (2004). An evaluation of synthesis gas contaminants as methanol synthesis catalyst poisons. *Applied Catalysis A: General*, 272(1–2), 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.05.015>
- Rauch, R., Hrbek, J., & Hofbauer, H. (2014). Biomass gasification for synthesis gas production and applications of the syngas. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 3(4), 343–362. <https://doi.org/10.1002/wene.97>
- Ravaghi-Ardebili, Z., & Manenti, F. (2015). Unified modeling and feasibility study of novel green pathway of biomass to methanol/dimethylether. *Applied Energy*, 145, 278–294. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.02.019>
- Riaz, A., Zahedi, G., & Klemeš, J. J. (2013). A review of cleaner production methods for the manufacture of methanol. *Journal of Cleaner Production*, 57, 19–37. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.06.017>
- Rodrigues, R., Muniz, A. R., & Marcilio, N. R. (2016). Evaluation of biomass and coal co-gasification of brazilian feedstock using a chemical equilibrium model. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 33(2), 401–414. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20160332s00003479>
- Rodríguez Valencia, N., & Zambrano Franco, D. (2010). Los subproductos del café: fuente de energía renovable. *Avances Técnicos Cenicafé*, (3), 8. <https://doi.org/ISSN-0120-0178>
- Rolea, G. G., Popescu, F., & Murariu, G. (2010). On the Thermo-Chemical Equilibrium Modelling of a Biomass Gasifying Process, (2), 133–136.
- Romero-García, J. M., Niño, L., Martínez-Patiño, C., Álvarez, C., Castro, E., & Negro, M. J. (2014). Biorefinery based on olive biomass. State of the art and future trends. *Bioresource Technology*, 159, 421–432. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.062>
- Ruggiero, M., & Manfrida, G. (1999). An equilibrium model for biomass gasification processes. *Renewable Energy*, 16(1–4), 1106–1109. [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(98\)00429-7](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(98)00429-7)
- Ruidiaz, M., & Martinez, F. (2009). Método extendido de Hildebrand en la estimación de la solubilidad de la Indometacina en mezclas Acetato de Etilo + Etanol. *Revista Colombiana de*

- Química*, 38(3), 1–15. <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim>
- Sansaniwal, S. K., Pal, K., Rosen, M. A., & Tyagi, S. K. (2017). Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72(January), 363–384. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.038>
- Scilipoti, J., Cismondi, M., & Brignole, E. a. (2014). Prediction of physical properties for molecular design of solvents. *Fluid Phase Equilibria*, 362, 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.09.004>
- Sharapin, N. (2000). *Fundamentos de tecnología de productos fitoterapéuticos*. (Roberto Pinzón S., Ed.) (Volume 78). Convenio Andrés Bello. Retrieved from <https://books.google.com.co/books?id=XH2HzSIJPywC>
- Singh, R., Krishna, B. B., Mishra, G., Kumar, J., & Bhaskar, T. (2016). Strategies for selection of thermo-chemical processes for the valorisation of biomass. *Renewable Energy*, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.023>
- Spath, P. L., & Dayton, D. C. (2003). Preliminary Screening -- Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas. *National Renewable Energy Laboratory*, (December), 1–160. <https://doi.org/10.2172/15006100>
- Suárez-Quiroz, M. L., Campos, A. A., Alfaro, G. V., Ríos-González, O., Villeneuve, P., & Figueroa-Espinoza, M. C. (2014). Isolation of green coffee chlorogenic acids using activated carbon. *Journal of Food Composition and Analysis*, 33(1), 55–58. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2013.10.005>
- Torres-Mancera, M. T., Cordova-López, J., Rodríguez-Serrano, G., Roussos, S., Ascención Ramírez-Coronel, M., Favela-Torres, E., & Saucedo-Castañeda, G. (2011). Enzymatic Extraction of Hydroxycinnamic Acids from Coffee Pulp. *Food Technol. Biotechnol*, 49(3), 369–373.
- Trade Map. (2015a). Lista de los países importadores para el producto seleccionado en 2014 (Ácidos carboxílicos con funciones oxigenadas suplementarias y sus anhídridos, halogenuros,). Retrieved March 3, 2016, from http://www.trademap.org/Country_SelProduct.aspx?nvpm=3%7C%7C%7C%7C291899%7C%7C%7C6%7C1%7C1%7C1%7C1%7C2%7C1%7C1
- Trade Map. (2015b). Lista de los países importadores para el producto seleccionado en 2014 (extractos, esencias y concentrados a base de cafe). Retrieved March 3, 2016, from http://www.trademap.org/Country_SelProduct.aspx?nvpm=3%7C%7C%7C%7C210111%7C%7C%7C6%7C1%7C1%7C1%7C1%7C2%7C1%7C1
- UPME. (2016). La calculadora FECOC 2016. Retrieved March 17, 2017, from http://www.upme.gov.co/calculadora_emisiones/aplicacion/calculadora.html
- Vanden Bussche, K. M., & Froment, G. F. (1996). A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃Catalyst. *Journal of Catalysis*, 161(1), 1–10. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0156>
- Vargas-Moreno, J. M., Callejón-Ferre, A. J., Pérez-Alonso, J., & Velázquez-Martí, B. (2012). A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 3065–3083. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.054>
- Virmond, E., Rocha, J. D., Moreira, R. F. P. M., & José, H. J. (2013). Valorization of agroindustrial solid residues and residues from biofuel production chains by thermochemical conversion: a review, citing Brazil as a case study. *The Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30(02), 197–229. <https://doi.org/ISSN 0104-6632>

- Welton, T. (2015). Solvents and sustainable chemistry. *Proceedings the Royal Society A*, 471(2183), 1–26. <https://doi.org/10.1098/rspa.2015.0502>
- Yang, Z., Tan, Z., Li, F., & Li, X. (2016). An effective method for the extraction and purification of chlorogenic acid from ramie (*Boehmeria nivea* L.) leaves using acidic ionic liquids. *Industrial Crops and Products*, 89, 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.05.006>
- Zhang, W., Liu, H., Ul Hai, I., Neubauer, Y., Schröder, P., Oldenburg, H., ... Kolling, A. (2012). Gas cleaning strategies for biomass gasification product gas. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 7(2), 69–74. <https://doi.org/10.1093/ijlct/ctr046>
- Zondervan, E., Nawaz, M., de Haan, A. B., Woodley, J. M., & Gani, R. (2011). Optimal design of a multi-product biorefinery system. *Computers and Chemical Engineering*, 35(9), 1752–1766. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2011.01.042>