



Nanotecnología utilizada en la producción de bioetanol

Analuisa Alulema, Johanna Belén

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera Petroquímica

Trabajo de Unidad de Integración Curricular, previo a la obtención del título de
Petroquímico

MSc. López Ortega, Jessenia Estefanía

21 de febrero del 2022

Latacunga



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de unidad de integración curricular, "**Nanotecnología utilizada en la producción de bioetanol**" fue realizado en su totalidad por la señorita **Analuisa Alulema, Johanna Belén** el cual ha sido revisado y analizado en su totalidad por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permita acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 21 de febrero del 2022



Firmado electrónicamente por:
**JESSENIA
ESTEFANIA LOPEZ
ORTEGA**

Ing. López Ortega, Jessenia Estefanía

C.C.: 1804377347

Reporte de verificación de contenidos



UIC_02-18_Analuisa_Johanna (3).docx

Scanned on: 23:49 February 21, 2022 UTC



Overall Similarity Score



Results Found



Total Words in Text

Identical Words	319
Words with Minor Changes	83
Paraphrased Words	391
Omitted Words	2907



Firmado electrónicamente por:
**JESSENIA
ESTEFANIA LOPEZ
ORTEGA**



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE PETROQUÍMICA

RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA

Yo, **Analuisa Alulema, Johanna Belén** con cédula de ciudadanía N. 1725347569, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de Unidad de Integración Curricular: **“Nanotecnología utilizada en la producción de bioetanol”** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Latacunga, 21 de febrero de 2022

A handwritten signature in blue ink is positioned above a horizontal dashed line. The signature is stylized and appears to be the name 'Analuisa Alulema, Johanna Belén'.

Analuisa Alulema, Johanna Belén

C.C.: 172534756



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE PETROQUÍMICA

AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN

Yo, **Analuisa Alulema, Johanna Belén** con cédula de ciudadanía N. 1725347569, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de Unidad de Integración Curricular: “**Nanotecnología utilizada en la producción de bioetanol**”, en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, 21 de febrero de 2022

A handwritten signature in blue ink is positioned above a dashed horizontal line. The signature is stylized and appears to be the name 'Analuisa Alulema, Johanna Belén'.

Analuisa Alulema, Johanna Belén

C.C.: 1725347569

Dedicatoria

Esta tesis está dedicada a mi familia:

A mi mamá quien con su gran corazón me enseñó a ser noble, paciente, dedicada y responsable, a mi papá quien me con sus consejos y cariño me enseñó a ser valiente, fuerte, optimista, leal y sobre todo me enseñó a ser una gran mujer responsable con cada decisión que tome, a mi hermano quien con su amor y fortaleza me dio el ejemplo de ser una mujer fuerte en cuerpo y mente y finalmente a mis abuelos y a la memoria de mi abuelita Flor, quienes con su ejemplo me enseñaron a ser valerosa, determinada y responsable con cada paso que he dado y daré en mi vida profesional y personal, a todo ellos dedico este trabajo y toda mi vida universitaria ya que me ayudaron a no declinar en este camino largo el cual ha requerido de grandes esfuerzos y noches de desvelos para llegar a cumplir esta maravillosa meta.

Agradecimiento

Agradezco a Dios y a la virgen del Cisne por darme la fe y fortaleza de cumplir cada propósito que he trazado en mi vida y sobre todo por darme unos maravillosos padres y una hermosa familia.

Agradezco a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, universidad con gran trayectoria académica, la cual me permitió conocer grandes profesionales los cuales con su apoyo y conocimiento hicieron parte de mi formación académica para desarrollarme como una gran profesional

A mis amigas Michelle y Romina y muchos amigos más quienes han sido un pilar fundamental en mi vida universitaria y me han brindado su apoyo, su compañía y su cariño en todos los momentos alegres y tristes de esta maravillosa etapa.

A mi tutora trabajo de Unidad de Integración Curricular, Ing. Jessenia López, quien, con su profesionalismo, dedicación por enseñar y su gran conocimiento, hizo parte fundamental para la elaboración de este trabajo de investigación y sobre todo fue un placer haber sido una de sus alumnas.

Tabla de Contenidos

Carátula.....	1
Certificación.....	2
Reporte de verificación de contenidos.....	3
Responsabilidad de autoría.....	4
Autorización de publicación.....	5
Dedicatoria.....	6
Agradecimiento.....	7
Tabla de Contenidos.....	8
Índice de figuras.....	12
Índice de tablas.....	12
Resumen.....	14
Generalidades.....	16
Antecedentes.....	16
Planteamiento del problema.....	17
Justificación e importancia.....	17
Objetivos.....	18
<i>Objetivo General.....</i>	18
<i>Objetivos específicos.....</i>	18
Hipótesis.....	19
Variables dependientes e independientes.....	19
<i>Variables dependientes.....</i>	19
<i>Variables independientes.....</i>	19

Fundamentación teórica	20
Biomasa.....	20
<i>Biomasa de primera generación</i>	<i>21</i>
<i>Biomasa de segunda generación o biomasa lignocelulósica</i>	<i>21</i>
<i>Biomasa de tercera generación y cuarta generación</i>	<i>23</i>
Biocombustibles	24
Bioetanol	25
<i>Propiedades fisicoquímicas del bioetanol.....</i>	<i>25</i>
<i>Especificaciones del producto final.....</i>	<i>26</i>
Aplicaciones del bioetanol en la industria.	27
Bioetanol en Ecuador: proyectos de producción de bioetanol en el país.....	28
Nanotecnología.....	29
<i>Nanocatalizadores.....</i>	<i>30</i>
<i>Métodos de síntesis de nanocatalizadores.</i>	<i>30</i>
Descomposición térmica.....	31
Método hidrotermal	32
Método Sol-gel	33
Método del poliol	34
Microemulsiones.....	35
Precipitación química.....	37
<i>Caracterización de los nanocatalizadores.....</i>	<i>38</i>
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	38
Difracción de rayos X (DRX).....	39

	10
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	39
Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	39
Espectroscopia ultravioleta -visible (UV-VIS)	40
Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX)	41
Metodología	42
Nivel de investigación	42
<i>Investigación exploratoria</i>	42
<i>Investigación descriptiva</i>	43
Diseño de investigación	43
<i>Diseño documental</i>	43
Resultados	45
Producción de bioetanol a partir de diferentes tipos de biomasas	45
<i>Procesos físicos</i>	51
<i>Procesos químicos</i>	51
<i>Procesos bioquímicos</i>	53
Nanopartículas utilizadas en los procesos de producción	59
Comparación de rendimiento del producto creado a base de nanocatalizadores versus métodos convencionales.	66
Conclusión y recomendaciones	69
Conclusiones	69
Recomendaciones	70
Bibliografía	59

Anexos.....68

Índice de figuras

Figura 1 Ciclos de vida de los combustibles fósiles versus biomasa.....	20
Figura 2 Estructura química de la celulosa.	21
Figura 3 Estructura química de la hemicelulosa.....	23
Figura 4 Fórmula química del bioetanol es C_2H_5OH	25
Figura 5 Técnicas top-down y bottom-up.	30
Figura 6 Proceso de descomposición térmica para la síntesis de nanopartículas. ..	31
Figura 7 Pasos empleados en el método Sol-gel.....	32
Figura 8 Método poliol.	34
Figura 9 Síntesis de nanopartículas en sistema de microemulsión.	35
Figura 10 Método de precipitación.....	38
Figura 11 Diagrama de procesos para la obtención de bioetanol a partir de la biomasa de primera generación.....	49
Figura 12 Proceso convencional de conversión de lignocelulosa en bioetanol.....	49
Figura 13 Proceso de glicólisis y fermentación de la glucosa.....	54

Índice de tablas

Tabla 1 <i>Propiedades físicas y químicas del bioetanol y la gasolina.....</i>	25
Tabla 2 <i>Requisitos del etanol anhidro grado carburante.....</i>	26
Tabla 3 <i>Requisitos del etanol anhidro grado carburante desnaturalizado.....</i>	27
Tabla 4 <i>Proyectos de producción de bioetanol en Ecuador.....</i>	28
Tabla 5 <i>Producción de etanol a partir de diferentes tipos de biomasa.....</i>	56
Tabla 6 <i>Nanocatalizadores utilizados en la producción de etanol.....</i>	62

Resumen

La producción de bioetanol abarca procesos físicos, químicos, termoquímicos y bioquímicos para el procesamiento de la de biomasa de primera, segunda, tercera y cuarta generación. Actualmente, los procesos de producción de bioetanol presentan desventajas como: baja velocidad de reacción y alto costo de procesamiento de biomasa; por tanto, la nanotecnología es una alternativa para mejorar la productividad de biocombustibles a nivel mundial. Dentro de los procesos de producción de bioetanol se clasificó el uso nanomateriales en base de sílice, metálicos y magnéticos, que pueden ser sintetizados mediante dos técnicas: top-down (de arriba hacia abajo) o bottom-up, (de abajo hacia arriba) y caracterizados por microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), ultravioleta-visible (Uv-Vis), rayos X y dispersión de energía (EDX). Los tamaños nanométricos reportados en las revisiones bibliográficas generaron un aumento de rendimiento de los procesos de producción; además, incrementan el porcentaje de obtención de bioetanol y reducen los tiempos de proceso, esto se vio reflejo en la comparación realizada entre el uso de nanocatalizadores en los procesos de producción de etanol versus los procesos convencionales; por ejemplo, con la aplicación de nanocatalizadores magnéticos y a base de sílice funcionalizados en los procesos pretratamiento biológico, fermentación e hidrólisis a partir de biomasa lignocelulósica generan un rendimiento de producción alto , llegando a porcentajes cercanos al 100% de producción de etanol, lo cual denota la eficacia de los nanocatalizadores en los procesos de conversión.

Palabras claves

- **BIOMASA**
- **BIOETANOL**
- **NANOCATALIZADORES**

Abstract

Bioethanol production encompasses physical, chemical, thermochemical and biochemical processes for the processing of first, second, third and fourth generation biomass. Currently, bioethanol production processes have disadvantages such as: low reaction speed and high biomass processing cost; therefore, nanotechnology is an alternative to improve the productivity of biofuels worldwide. Within the bioethanol production processes, the use of silica-based, metallic and magnetic nanomaterials was classified, which can be synthesized by two techniques: top-down (from top to bottom) or bottom-up (from bottom to top). and characterized by transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible (Uv-Vis), X-ray and scattering of energy (EDX). The nanometric sizes reported in the bibliographic reviews generated an increase in the yield of the production processes; In addition, they increase the percentage of obtaining bioethanol and reduce process times, this was reflected in the comparison made between the use of nanocatalysts in ethanol production processes versus conventional processes; for example, with the application of functionalized magnetic and silica-based nanocatalysts in the biological pretreatment, fermentation and hydrolysis processes from lignocellulosic biomass, they generate a high production yield, reaching percentages close to 100% of ethanol production, which denotes the effectiveness of nanocatalysts in conversion processes.

Keywords

- **BIOMASS**
- **BIOETHANOL**
- **NANOCATALYSTS**

Capítulo I

1.Generalidades

1.1 Antecedentes

A nivel mundial, el bioetanol es un combustible alternativo. El uso de bioetanol inició en Brasil en el año de 1925 seguido por Francia y Alemania en 1984 y a principios del siglo XX fue utilizado en Estados Unidos y Europa. El uso del combustible tuvo una caída debido a los elevados costos de producción en comparación con el etanol producido a partir de petróleo (Mohd Azhar et al,2017).

Durante la crisis del petróleo en 1970, varios países desarrollaron técnicas de producción de combustibles económicos a partir de biomasa. El bioetanol fue denominado una fuente de energía renovable innovadora y prometedora, con mejores características (alto índice de octano y calor de vaporización) en comparación con los combustibles a base de petróleo (Khattab & Watanabe,2019).

Actualmente, el bioetanol es el combustible con mayor producción a nivel mundial, con un incremento de demanda de 108% entre 2015-2050. Bajo este contexto, se produjeron 15.066 y 13.361 millones de litros en Brasil y Estados Unidos, respectivamente. La producción de biocombustibles en América Latina es liderada por Brasil, Colombia y Argentina (Maciel,2016).

En Ecuador, desde el año 2010 se produce biocombustibles denominados “ECOPAÍS” y mezclas de bioetanol con nafta de alto y bajo octano (Sigüencia et al.,2020).

Siguiendo la tendencia mundial a la producción de biocombustibles, estos han crecido exponencialmente, pero debido al alto costo y complejidad del proceso se busca tecnologías sostenibles que mejoren los procesos de producción, una alternativa es la nanotecnología (Morelos,2016). La nanotecnología ha demostrado

ser una tecnología prometedora, al reducir los costos del producto y disminuir el impacto ambiental nocivo (Mahapatra & Pradhan ,2022).

Las nanopartículas pueden mejorar la eficiencia en los procesos de producción de biocombustibles. Su aplicación en la transformación de biomasa de primera, segunda, tercera y cuarta generación en biocombustibles líquidos (biodiesel, bioetanol y biobutanol) favorece la capacidad de reducir los costos de procesamiento y mejorar la calidad y la cantidad del producto final (Kim & Lee,2016).

1.2 Planteamiento del problema

Existe una tendencia ascendente continua de la demanda mundial de energía principalmente debido al aumento de la población mundial y sus métodos de consumo de energía (Luque ,2010). Debido a la disponibilidad cada vez más limitada de combustibles fósiles, los investigadores buscan reemplazarlo por biocombustibles(Mohd Azhar et al,2017), pero esta solución genera una nueva problemática la cual se centra en los procesos de producción, que presentan baja velocidad de reacción, alto costo de procesamiento de biomasa y baja cantidad de producto en comparación a la cantidad de materia prima ocupada (Budarin et al., 2006); por tanto, los biocombustibles obtenidos por estas rutas son rentables a nivel ambiental pero no a nivel económico. El uso de nanocatalizadores es una alternativa interesante para superar los desafíos en la producción de bioetanol, permitiendo mitigar los problemas mencionados y abrir camino a la mejora de la productividad de biocombustibles a nivel mundial (Kushwaha et al., 2018).

1.3 Justificación e importancia

Según Luque (2010), los biocombustibles son considerados como los sustitutos de los combustibles fósiles en el futuro debido a la escasez de petróleo. Estos biocombustibles, entre los que se incluyen el biodiesel, bioetanol y biobutanol actualmente están en desarrollo y pueden contribuir a la demanda de energía.

Actualmente, para convertir materias primas de primera, segunda, tercera y cuarta generación a biocombustibles, varias industrias invierten en el desarrollo de tecnología para la producción de biocombustibles. La complejidad y el costo de los múltiples procesos de producción de biocombustibles se minimizan con la aplicación de nanocatalizadores (Kushwaha et al., 2018).

La aplicación de nanocatalizadores en la producción de biocombustibles permite aumentar la eficacia de los procesos de producción y el porcentaje de obtención de bioetanol; además de reducir los costos de ejecución del proceso de obtención de bioetanol y desarrollar un enfoque rentable y respetuoso con el medio ambiente.

Bajo este contexto, la presente revisión bibliográfica pretende dar una visión de la bioconversión junto a la nanotecnología en la producción de bioetanol, donde se describe de forma general del papel de los nanomateriales en la producción de bioetanol, la caracterización y usos de estas partículas y una comparación del rendimiento de producción de bioetanol obtenido al utilizar nanocatalizadores frente a métodos aplicados en la industria (Da Róz et al, 2015).

1.4 Objetivos

1.4.1 *Objetivo General*

Realizar una investigación bibliográfica de la nanotecnología utilizada en la producción de bioetanol a partir de distintos tipos de biomasa.

1.4.2 *Objetivos específicos*

- Realizar una revisión bibliográfica de la biomasa utilizada en la producción de bioetanol.

- Realizar una investigación bibliográfica de la síntesis y caracterización de los nanocatalizadores empleados en la producción de bioetanol.
- Comparar el rendimiento de producción de bioetanol obtenido por procesos convencionales versus procesos que emplean nanocatalizadores.

1.5 Hipótesis

El uso de nanocatalizadores en los procesos de producción de bioetanol, aumenta el rendimiento de producción de este biocombustible comparado con los rendimientos obtenidos a partir de procesos convencionales.

1.6 Variables dependientes e independientes

1.6.1 Variables dependientes

Nanopartículas

1.6.2 Variables independientes

Proceso de obtención de bioetanol.

Capítulo II

2. Fundamentación teórica

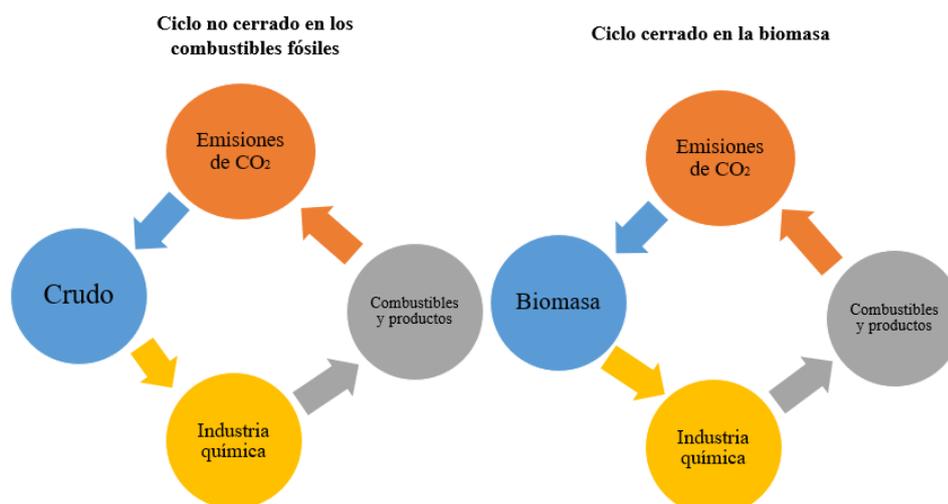
2.1 Biomasa

La biomasa es una fuente rica en compuestos poliméricos con alto contenido de heteroátomos como O₂, N₂ y S, que permiten la formación de compuestos oxigenados y nitrogenados sin alteraciones de entalpía en los sistemas.

En la figura 1, se observa un ciclo cerrado de la biomasa en comparación con los combustibles fósiles, las emisiones generadas en su procesamiento son captadas por las plantas en el proceso de fotosíntesis. La biomasa es transformada en diferentes compuestos químicos de alto valor añadido y energía, seguidos son convertidos y/o comercializados al igual que los productos obtenidos del petróleo. Entre los compuestos químicos obtenidos están los denominados “platform molecules” o “building blocks” (Luque, 2010).

Figura 1

Ciclos de vida de los combustibles fósiles versus biomasa.



Nota. Tomado de *Catalizadores de diseño para la producción de compuestos químicos de alto valor añadido y biocombustibles a partir de biomasa* (p.297), por Luque R., 2010, Real Sociedad Española de Química, 2010.

2.1.1 Tipos de biomasa empleadas para la producción de biocombustibles

- **Biomasa de primera generación**

La biomasa de primera generación se caracteriza por tener glucosa en su estructura. Se obtiene a partir de cultivos agrícolas destinados a la alimentación humana, por ejemplo: caña de azúcar, remolacha, maíz, trigo, papas, entre otros.

Estas materias primas requieren procesos como molienda, fermentación, destilación y desnaturalización. Para su utilización en mezclas con gasolina se debe deshidratar (Alonso-Gómez & Bello-Pérez,2018).

- **Biomasa de segunda generación o biomasa lignocelulósica**

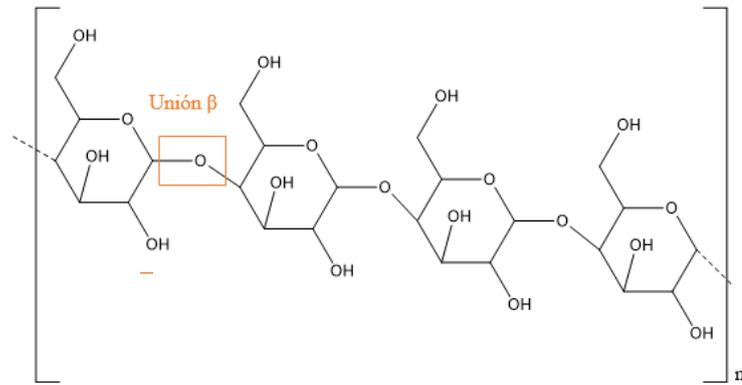
La biomasa de segunda generación (2G) o biomasa lignocelulósica es obtenida a partir de residuos: agrícolas no alimenticios o industriales, y se caracteriza por poseer celulosa, hemicelulosa y lignina en su estructura. (Alonso-Gómez & Bello-Pérez,2018).

Los componentes de la biomasa lignocelulósica son: celulosa, hemicelulosa y lignina, envueltos en una compleja estructura. Estos tipos de materiales son los más abundantes en la naturaleza.

La celulosa con formula $(C_6H_{10}O_5)_n$, es un biopolímero compuesto de varias unidades de moléculas de α -D-glucosa (figura 2). Es la biomolécula orgánica más abundante presente en la biomasa terrestre. Se forma por la unión de moléculas de α -D-glucosa por medio de enlaces β -1,4-glucosídico y al hidrolizarse se produce glucosa (Ruiz, 2018).

Figura 2

Estructura química de la celulosa.

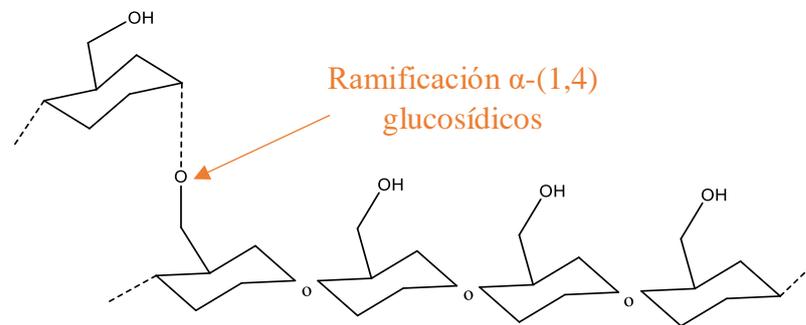


Nota. Las cadenas de celulosa se disponen paralelas unas a otras formando fibrillas, que a su vez se agrupan. Tomado de *Optimización Del Proceso Etanosolv para la obtención de celulosa biomásica Y valoración de diferentes rutas de acetilación del material* por Ruiz K., 2018, Centro de investigación en materiales avanzados.

La hemicelulosa posee una estructura lineal o fibrosa que permite formar puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo pertenecientes a las cadenas adyacentes de glucosa, lo que genera una propiedad de impenetrabilidad del agua. La hemicelulosa es un polisacárido conformado por conjuntos diferentes de polisacáridos formados, cada uno, por un tipo de monosacárido (glucosa, galactosa o manosa) unidos por enlaces α -(1-4)-glucosídicos, como se observa en la figura 3. En las paredes de las células vegetales se encuentra la hemicelulosa (Mulko et al., 2017).

Figura 3

Estructura química de la hemicelulosa.



Nota. Tomado de *Nuevos materiales para el mejoramiento de la producción de bioetanol: Desarrollo y optimización de reacciones con levaduras y enzimas inmovilizadas* por Mulko, Lucinda Emma; Acevedo, Diego Fernando; Rivarola, Claudia Rosana, 2017.

La palabra lignina proviene del latín "lignum", que significa "madera". La lignina es un polímero orgánico complejo, fenólico y reticulado que permite formar materiales en los tejidos de las plantas y algas. La lignina es insoluble en agua lo que ocasiona que la degradación de la lignina sea difícil de llevar a cabo (Budarin et. al, 2006).

- **Biomasa de tercera generación y cuarta generación**

El principal representante de la biomasa de tercera generación son las microalgas o plantas acuáticas (planta de Jacinto). En la conversión de esta biomasa se obtienen almidones para la producción de bioetanol con mayor densidad de energía y mayor compatibilidad con la gasolina.

En los procesos de transformación de biomasa de cuarta generación (4G) emplean organismos genéticamente modificados y entre esta biomasa se encuentra la caña y la levadura genéticamente modificadas, las cuales tienen un alto contenido

de lípidos para la producción simultánea de bioetanol y biodiesel (Alonso-Gómez & Bello-Pérez,2018).

Los biocombustibles 4G son producidos a partir de bacterias genéticamente modificadas, que utilizan dióxido de carbono (CO₂) u otra fuente de carbono para la obtención de los biocombustibles. Actualmente en esta generación de biocombustibles proporciona rutas de síntesis del etanol a partir de anhídrido carbónico y esto depende totalmente de la información genética de la bacteria artificial creada.

2.2 Biocombustibles

Estos combustibles son producidos a partir de la biomasa y se clasifican en biocombustibles de primera, segunda y tercera generación.

Los biocombustibles de primera y segunda generación son generados a partir de cultivos denominados biomasa de primera generación y a partir de biomasa lignocelulósica, respectivamente. La producción de biocombustibles de segunda generación procedentes de biomasa no alimentaria ha sido impulsada por los impactos negativos causados por los biocombustibles de primera generación.

Los biocombustibles de tercera generación se producen a partir de algas marinas y microalgas mediante tecnologías de ingeniería genética y nanotecnología. Estos biocombustibles son un recurso energético alternativo que no presentan los inconvenientes asociados con los biocombustibles de primera y segunda generación. Actualmente se han desarrollado técnicas para la producción de biocombustibles de tercera generación ya que el bioetanol y el biodiesel son considerados como los sustitutos directos de la gasolina y el combustible diésel derivados del petróleo (Mulko et al., 2017).

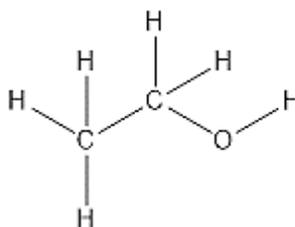
2.3 Bioetanol

2.3.1 Propiedades fisicoquímicas del bioetanol

El bioetanol o alcohol etílico presenta una estructura química que comprende dos átomos de carbono unidos con seis átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno, como se observa en la figura 4 (Babu et al., 2013).

Figura 4

Fórmula química del bioetanol es C_2H_5OH .



Nota. Tomado de *Characterization of Dairy Waste Whey and Its' Utilization for the Production of Ethanol*, por Woldie, W. A., 2021. American Journal of Chemical Engineering.

El bioetanol tiene un mayor número de octano, entalpía de evaporación, y puntos de control inflamables más amplios para la combustión; siendo, ideal para formar mezclas con combustible de hidrocarburos obtenido de petróleo crudo (Waqas et al., 2016). En la Tabla 1 se muestran las propiedades físicas y químicas de este biocombustible en comparación con la gasolina.

Tabla 1

Propiedades físicas y químicas del bioetanol y la gasolina.

Especificaciones	Gasolina	Bioetanol
Fórmula química	C_nH_{2n+2} (n=4-12)	C_2H_5OH
Peso molecular $M/(g/mol)$	100-105	46.07

Especificaciones	Gasolina	Bioetanol
Número de octano	88-100	108
Densidad ρ /(kg/dm ³)	0.69-0.79	0.79
Punto de ebullición/°C	27-225	78
Punto de congelación/°C	-22.2	-96.1
Flash point/°C	-43	13
Temperatura de autoignición/°C	275	440
Valor mínimo de calefacción·10 ³ /(kJ/dm ³)	30-33	21.1
Calor de vaporización latente/(kJ/kg)	289	854
Solubilidad en el agua	insoluble	soluble

2.3.2 Especificaciones del producto final

Para la comercialización del bioetanol como combustible se lo clasifica en etanol anhidro grado carburante y etanol anhidro grado carburante desnaturalizado. El etanol anhidro de grado carburante es utilizado en mezclas con combustibles líquidos. Por otra parte, el etanol anhidro grado carburante desnaturalizado es el etanol anhidro al cual se le agrega una sustancia desnaturalizante como la gasolina. Esta clasificación está descrita en la norma NTE INEN 2478:2009.

Basados en la norma NTE INEN 2478:2009, se establece que el etanol grado carburante debe tener las especificaciones descritas en la tabla 2 y 3.

Tabla 2

Requisitos del etanol anhidro grado carburante.

Requisitos	Unidad	Mínimo	Máximo	Método de ensayo
Contenido de etanol	%	99.6	-	NTE INEN 340
Acidez total (Como ácido acético)	mg/100 ml	-	3,0	NTE INEN 341
Conductividad eléctrica	μ S/m	-	500	ASTM D 1125
Densidad a 20°C	Kg/m ³	-	791,5	ASTM D 4052
Contenido de cloruros	mg/l	-	32	ASTM D 512

Requisitos	Unidad	Mínimo	Máximo	Método de ensayo
Contenido de agua	%	-	0,3	ASTM E 203
Contenido de cobre	mg/kg		0,1	ASTM D 1688
Residuos por evaporación	mg/100 ml		5,0	ASTM D 381

Tabla 3

Requisitos del etanol anhidro grado carburante desnaturalizado.

Requisitos	Unidad	Mínimo	Máximo	Método de ensayo
Contenido de etanol	%	96.3	-	ASTM D 5501
Acidez total (Como ácido acético)	mg/100 ml	-	3,0	NTE INEN 341
Conductividad eléctrica	$\mu\text{S/m}$	-	500	ASTM D 1125
Densidad a 20°C	kg/m^3	-	791,5	ASTM D 4052
Contenido de cloruros	mg/l	-	32	ASTM D 512
Contenido de agua	%	-	0,3	ASTM E 203
Contenido de cobre	mg/kg		0,1	ASTM D 1688
Residuos por evaporación	mg/100 ml		5,0	ASTM D 381
pHe	-	6,5	9,0	ASTM D 6423
Contenido de desnaturalizantes	%	2	3	ASTM D 6729

2.4 Aplicaciones del bioetanol en la industria.

En la industria química el bioetanol se utiliza para producir eteno, fabricar ETBE (un componente de mezcla en la gasolina que ofrece propiedades no higroscópicas), etil t-butil éter, entre otros. Existe una tendencia creciente en convertir el bioetanol en hidrocarburos de la gama de la gasolina. La conversión de etanol a gasolina generalmente se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo utilizando zeolitas como catalizador en el rango de temperatura de 573 a 723 °K (Ganduglia, 2009).

En la industria automotriz el bioetanol es aplicado como una mezcla en múltiples porcentajes, por ejemplo: el biocombustible E10, E85 y E90 es una mezcla de bioetanol y gasolina convencional en un porcentaje de 10, 85 y 90 %, respectivamente, el E10 es utilizado en vehículos modernos, el E85 en motores especiales y el E90 en motores flex (Policarpo et al.,2018).

En la industria energética las emisiones de bioetanol tienen una intensidad de carbono mucho menor comparado con los combustibles fósiles debido al menor intercambio indirecto de uso de la tierra. Las emisiones directas del bioetanol oscilan entre 15 y 65 gramos de CO₂ emisiones por megajulio (g CO₂e / MJ). Además, las tendencias europeas de emisión de bioetanol entre 2009 y 2013 muestran una disminución de las emisiones totales de gases de efecto invernadero de 42,9 g CO₂e / MJ a 33,9 g CO₂ / MJ (Szabo, 2014).

2.5 Bioetanol en Ecuador: proyectos de producción de bioetanol en el país.

Tabla 4

Proyectos de producción de bioetanol en Ecuador.

Nombre del proyecto	Provincia	Valor estimado (USD \$)	Descripción
ECUANOL (Bioetanol Ecuatoriano)	Azuay, Oro	63.3 millones	Ecuanol promueve la siembra de 17.000 ha de las cuales 7000 serían caña de azúcar y sorgo los 10.000 restantes. Su objetivo es producir 250.000 litros diarios en dos plantas de destilación.
Producción de bioetanol a base de caña de azúcar y sorgo dulce	Azuay	7.1 millones	Proyecto para la producción de bioetanol con 3.900 hectáreas de producción agrícola y una producción diaria de 70.000 litros de bioetanol
Proyecto de energía alternativa Valle de Yunguilla	Imbabura	32 millones	En la zona norte de Ecuador, el Ingenio Azucarero Iancén busca producir 100.000 litros de etanol por día y cogenerar 6 MW. Los cultivos de caña de azúcar necesarios serían 3000 ha.
IANCEN, bioetanol	Guayas	70 millones	Propuesta de siembra de 5.000 hectáreas en la zona de El Empalme. El proyecto podría producir de 150.000 a 200.000 litros de bioetanol al día.
Zarate García			

Asociación de Desarrollo Integral Integral BANAENERGY	Imbabura Santa Elena	2.35 millones 14.27 millones	Producción de 12.000 litros de bioetanol por día a partir de 450 ha de caña de azúcar. Producción de sorgo dulce como materia prima para la producción de etanol, 30.000 litros por día en 1.200 ha
--	-----------------------------	-------------------------------------	--

En el Ecuador, el bioetanol ha tenido una gran influencia en el sector automotriz; en el año 2010, en la provincia de Guayas, se puso en marcha el plan piloto denominado “Ecopaís” con el objetivo de analizar el rendimiento de la mezcla de combustible E5, con una vigencia de 4 años. En el 2016, se planeó ampliar el uso de la mezcla E5 en todo el país, pero con un aumento del 15 % en el porcentaje de bioetanol con el fin de sustentar la demanda de gasolina tipo extra para el año 2019. (Ministerio Coordinador de Sectores Estratégicos, 2015). En los últimos años, las provincias de Chimborazo e Imbabura han evaluado la producción de bioetanol a partir de la papa y de desechos de maíz respectivamente, esto es resultado de la sobrepoblación de estos cultivos en las zonas (Sigüencia et al.,2020).

En el Ecuador y a nivel mundial, varios investigadores han considerado diferentes tipos de biomasa para la producción de bioetanol y se han desarrollado múltiples proyectos de producción de este biocombustible (tabla 4).

2.6 Nanotecnología

La nanotecnología se ocupa de varias estructuras de materia que tienen dimensiones del orden de una mil millonésima parte de un metro. Richard Feynman, postuló la posibilidad de direccionar átomo a átomo para la obtención de un nuevo material. La nanotecnología se puede describir como la caracterización, obtención, empleo y diseño de formas, dispositivos y materiales de forma y tamaño nanométricos (Poole & Owens, 2003).

2.6.1 Nanocatalizadores

Según Poole & Owens (2003), los nanocatalizadores o nanopartículas son materiales de tamaño nanométrico que poseen propiedades mejoradas en comparación con las propiedades que presentan los catalizadores. Estas mejoras se producen debido a los cambios estructurales y estructura electrónica a causa de la reducción del tamaño de los materiales. Por tanto, la actividad de los nanomateriales se incrementa debido al aumento producido en la superficie de las partículas al disminuir su tamaño. Dentro de varios estudios de investigación para la producción de biocombustibles, estas partículas han sido utilizados para mejorar el proceso de producción de bioetanol. Por lo cual, el objetivo de incorporar los nanocatalizadores es conseguir procesos con una mayor selectividad, rendimiento y actividad, menor gasto de energía, y una alta durabilidad.

2.6.2 Métodos de síntesis de nanocatalizadores

Los métodos de síntesis de nanopartículas se agrupan en dos tipos: la técnica “top-down” o de arriba hacia abajo y la técnica “bottom-up” o de abajo hacia arriba (Figura 5).

- **Top-down.**

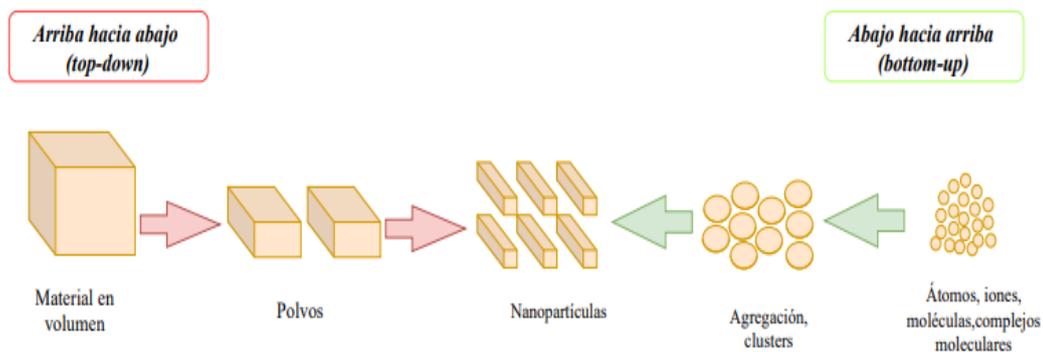
En la producción de nanopartículas, la estrategia top-down hace referencia al rompimiento del material a analizar en partículas más pequeñas, como se ve en la figura 5, mediante métodos como molienda y grabado, mediante ataque químico y litografía. La fragmentación de partículas no permite obtener tamaños homogéneos, lo que genera una variación de tamaños y formas, esta desventaja genera materiales con propiedades difíciles de controlar; incluso, existe la aparición de defectos cristalográficos y el deterioro en la estructura cristalina (Álvarez-Láinez, Martínez-Tejada & Isaza, 2020).

- **Bottom-up.**

Es la segunda estrategia para la obtención de nanopartículas, traducido significa “de abajo hacia arriba”. Los átomos, moléculas e iones se forman para generar nanoestructuras de mayor tamaño. En este proceso existe mayor control en la configuración, la distribución y el tamaño de la partícula. Las técnicas usadas en la solución o dispersión son la precipitación y el método hidrotérmal, las microemulsiones, el método sol-gel, el método del poliol y la descomposición de compuestos organometálicos entre otros (Álvarez-Láinez, Martínez-Tejada & Isaza, 2020).

Figura 5

Técnicas top-down y bottom-up.



Nota. El gráfico representa formas cúbicas y esféricas arbitrarias formadas por métodos top-down y bottom-up. Tomado de *Nanotecnología: Fundamentos y aplicaciones* por Álvarez-Láinez, M. L., Martínez-Tejada, H. V., & Isaza, F. J., 2020. Universidad de Antioquia.

Entre los métodos de síntesis de nanopartículas bajo el enfoque top down son:

- **Descomposición térmica**

En un proceso de reacción de descomposición térmica, los factores controlables son la temperatura, el disolvente y el tensioactivo adscrito al sustrato

único de dicha reacción. Todos estos factores influyen intensamente en la morfología y dimensión de las nanopartículas. Al controlar estos dos factores, los parámetros cinéticos del proceso de reacción se controlan con precisión (Da Róz et al, 2015). Este método es universal para sintetizar la mayoría de nanopartículas de óxidos metálicos mediante la descomposición térmica de oleatos (aceites macerados) metálicos (Fe/Co/ Ni, Mn etc.). Si el ion metálico es muy oxidante como el ion de cobre, el sustrato se descompondrá en nanopartículas de metal puro, como se observa en la figura 6.

Figura 6

Proceso de descomposición térmica para la síntesis de nanopartículas.



Nota. Tomado de *Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications* (p. 28), por Chaudhary, V., & Chaudhary, R., 2018, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology.

Entre los métodos de síntesis de nanopartículas bajo el enfoque bottom-up son:

- **Método hidrotérmal**

La precipitación química e hidrotérmal son dos de los métodos más sencillos. Se basan en la solubilidad de aniones y cationes en agua o en un solvente, a temperatura y presión controladas. Estos precursores reaccionan para formar partículas, cuyo crecimiento se puede manipular mediante el pH, la concentración, el control de la adición de los reactivos, la temperatura, la agitación y la presión (Hou & Sellmyer, 2017).

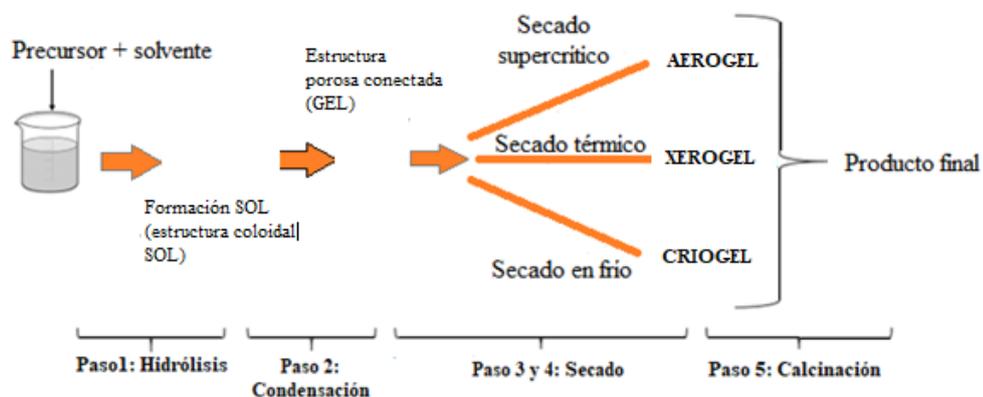
- **Método Sol-gel**

Este método se basa en la reacción de hidrólisis y la condensación de alcóxidos metálicos o de sales metálicas para producir óxidos o dispersiones coloidales de óxidos. Entre los precursores se incluyen los alcóxidos de silicio, titanio, zirconio y aluminio y sales metálicas inorgánicas (acetato, cloruro, nitrato, sulfato). El precursor se disuelve en disolventes acuosos u orgánicos, y se agrega un catalizador para promover las reacciones de hidrólisis y condensación (Da Róz et al., 2015).

En la figura 7, se observa de manera abreviada los pasos aplicados para la formación de nanopartículas a través de este método.

Figura 7

Pasos empleados en el método Sol-gel.



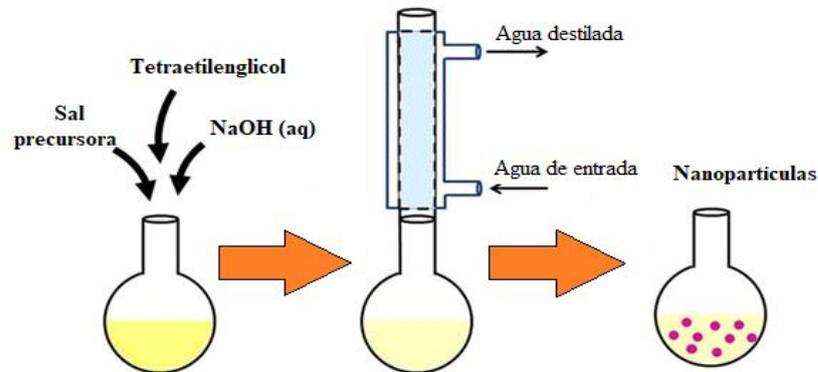
Nota. Tomado de *Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications*, por Parashar, M., Shukla, V.K. & Singh, R. J., 2020, Mater Sci: Mater Electron.

Con la hidrólisis, el alcóxido metálico se transforma en sol (dispersión coloidal de partículas en un líquido) y después de la condensación, en un gel. Secuencialmente, se producen las etapas de hidrólisis y condensación, dando como

resultado la formación de agregados de óxidos o hidróxidos metálicos. La síntesis en medios acuosos presenta la desventaja de diferencia de reactividad de los alcóxidos metálicos, lo cual dificulta el control de la composición y su homogeneidad en la síntesis de óxidos multicomponentes. La síntesis no acuosa se puede dividir en síntesis de control de tensioactivos o síntesis controlada por solventes. En el primer caso, el precursor se inyecta en un disolvente calentado que contiene tensioactivos, previenen la aglomeración, lo que genera una buena estabilidad coloidal en disolventes orgánicos (Hou & Sellmyer, 2017).

- **Método del poliol**

Consiste en reducir un precursor metálico (normalmente una sal) mediante un polialcohol, que generalmente es un glicol (1,2-dioles) o un poliglicol. Debido al alto punto de ebullición del poliol y a su alta constante dieléctrica, los metales se disuelven parcial o totalmente, y las reacciones se llevan a cabo en un amplio rango de temperaturas (100 a 200 °C), como se observa en la figura 8. El poliol es un solvente, agente reductor y un estabilizante de nanopartículas. El método inicialmente se basó en la síntesis de nanopartículas de cobalto, cobre y níquel, en la actualidad se emplea para la producción de nanopartículas metálicas (Isaifan et al, 2017).

Figura 8*Método polirol.*

Nota. Tomado de *Improved self-cleaning properties of an efficient and easy to scale up TiO₂ thin films prepared by adsorptive self-assembly*, por Isaifan, R. J., Samara, A., Suwaileh, W., Johnson, D., Yiming, W., Abdallah, A. A., & Aïssa, B., 2017, Sci. Rep. 7.

- **Microemulsiones**

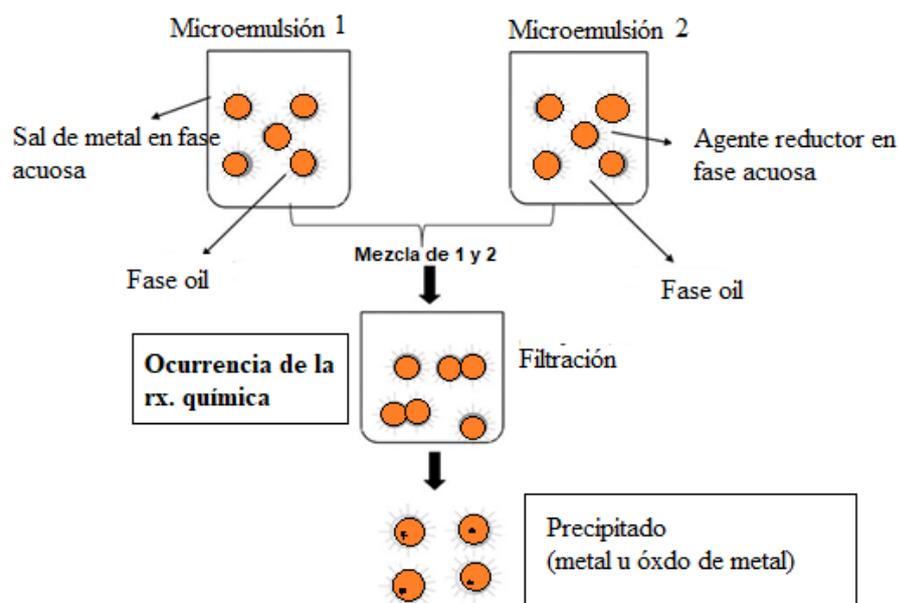
Las microemulsiones son termodinámicamente estables y ópticamente transparentes. Este método permite obtener nanopartículas homogéneas y monodispersas de una variedad de metales y óxidos. La reacción tiene lugar en los núcleos acuosos de las micelas inversas que se dispersan en un disolvente orgánico y se estabilizan con un tensioactivo. La reacción de microemulsión es un método empleado para crear un recipiente de tamaño nanométrico para la formación y el crecimiento de las nanopartículas. Las emulsiones de agua en aceite son empleadas como nanoreactores para sintetizar nanopartículas con un rango de tamaño estrecho y propiedades físicas uniformes. Esta plantilla está formada por nanogotas bien definidas correspondientes a la fase acuosa interna de la emulsión, estabilizada por un tensioactivo en la fase continua aceite/hidrocarburo.

La reacción de microemulsión consta de dos fases: fase acuosa y fase oleosa para formar la plantilla por la interacción de tensioactivos. Luego, la fase sólida se generará a partir de la solución de emulsión. De esta forma sintética se logra la reacción local en el nanorreactor para obtener las nanopartículas. La microemulsión es un método viable para producir nanopartículas monodispersas con un diámetro pequeño y uniforme, como se observa en la figura 9.

Las microemulsiones son gotas esféricas monodispersas (diámetro <100 nm) de agua en aceite (w/o) o aceite en agua (o/w), dependiendo de la naturaleza del tensioactivo (Solanki & Murthy, 2011).

Figura 9

Síntesis de nanopartículas en sistema de microemulsión.



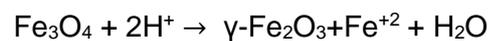
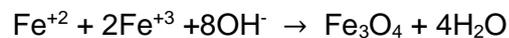
Nota. Tomado de *Carbon nanomaterials: production, 36mpact on plant development, agricultural and environmental applications*, por Zaytseva, O., & Neumann, G., 2016, *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*.

- **Precipitación química**

Este método consiste en el uso de iniciadores metálicos inorgánicos (nitratos, cloruros y sulfatos) disueltos en una solución acuosa, este método es el más aplicado ya que es la ruta química húmeda más directa y eficaz para producir nanopartículas magnéticas. Los óxidos de hierro como oxihidróxido de hierro (III) (FeOOH), óxido de hierro (II, III) (Fe_3O_4 o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), se precipitan de un medio acuoso de sales de Fe^{2+} y Fe^{3+} con álcali durante un tiempo de reducción adecuado.

Con base en este método, los nanocatalizadores se preparan a partir de soluciones salinas acuosas, mediante la adición de una base (NH_4OH o NaOH) en una atmósfera inerte a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas (Noval et al., 2016).

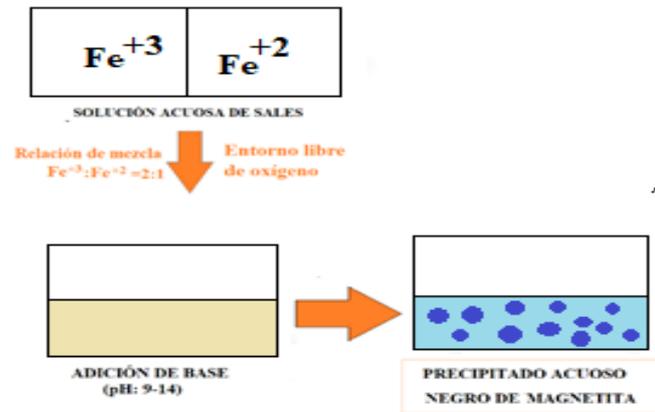
Las reacciones para la formación de los óxidos mediante el método de precipitación respectivamente son:



Este método, también a partir de solución, implica disolver los materiales de partida en un disolvente común y luego añadir un agente de precipitación para formar un sólido inorgánico homogéneo y monofásico, como se observa en la figura 10. A continuación, el precipitado puede descomponerse a alta temperatura para producir el material de óxido mixto objetivo. La precipitación ayuda a mantener juntos los cationes necesarios en el medio de reacción y reduce la temperatura de descomposición, como en el caso del proceso sol-gel. Los materiales de partida pueden ser sales metálicas simples que se pueden disolver fácilmente en agua u otros disolventes apropiados (Babooram, 2008).

Figura 10

Método de precipitación.



Nota. Tomado de *Principles and applications of nanomaterial-based hyperthermia in cancer therapy*, por Kang, J. K., Kim, J. C., Shin, Y., Han, S. M., Won, W. R., Her, J., & Oh, K. T., 2020. Arch. Pharm.

2.6.3 Caracterización de los nanocatalizadores

Los nanocatalizadores se caracterizan por técnicas que determinan su morfología y composición. A continuación, se mencionan las más importantes:

- **Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

Esta técnica permite obtener imágenes en campo claro u oscuro, en barrido, con contraste de número atómico, con contraste de difracción tanto de amplitud como de fase, espectros que permiten caracterizar composición química, estados de oxidación, obtener patrones de difracción y observar la estructura de un material simultáneamente (celdas unitarias, distancias interplanares, ausencias sistemáticas y grupo espacial) (Mendoza et al., 2020).

- **Difracción de rayos X (DRX)**

Esta técnica determina la estructura cristalina de diferentes compuestos a partir de sus patrones de difracción. Además, este método de caracterización permite reconocer la composición de una muestra en función de su estructura cristalina. Esto es común cuando se sintetiza un compuesto que ya se conoce, pero se utiliza métodos nuevos.

El difractograma posee picos que representan las dimensiones o distancias nanométricas entre conjunto de planos de átomos. Las dimensiones es un parámetro importante en las nanociencias especialmente cuando se produce una distinta propiedad en los materiales asociada a esa dimensión (Ceja & Carbajal, 2010).

- **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Esta técnica permite caracterizar del tamaño y la forma de las nanopartículas, ya que la preparación de la muestra y la adquisición de imágenes necesarias son relativamente rápidas y sencillas. Aunque la imagen SEM es una representación bidimensional (2D) de los objetos tridimensionales (3D) desde un cierto ángulo de visión, la imagen SEM contiene cierta cantidad de información 3D que con la medición basada en modelos se puede utilizar para reconstruir la forma con precisión de una estructura simple (Vladár & Hodoroaba, 2020).

- **Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

FTIR permite a los investigadores descubrir la posible aparición de interacciones químicas en una serie de procesos de fabricación de películas. Estas interacciones químicas determinan las propiedades de las películas de nanocompuestos.

FTIR es muy sensible a la superficie química de las nanopartículas. Los espectros medidos por FTIR son utilizados también para identificar grupos funcionales en el material. Una simple comparación de muestras y espectros estándar demuestra que la técnica FTIR es útil para monitorear grupos funcionales en una suspensión mixta (Praseptiangga et al.,2020).

- **Espectroscopia ultravioleta -visible (UV-VIS)**

Esta técnica permite medir la atenuación de la luz que recorre a través de una muestra o posterior de la reflexión de esta. Las aplicaciones del método Uv-Vis son (Abbas, 2019):

- Detección de grupo funcional cromóforo. El método UV - VIS detecta la presencia y ausencia de la cromosfera en la muestra. El cromóforo es un átomo o grupo responsable del color del compuesto.
- Determine el compuesto desconocido. Con la ayuda de la espectroscopia Uv-Vis se puede determinar el compuesto desconocido en la muestra. Para este propósito, el compuesto requerido se compara con el espectro del compuesto de referencia si, ambos espectros coinciden, entonces se puede notar la confirmación del compuesto desconocido.
- Pureza de la muestra. La pureza de la sustancia se puede medir mediante esta técnica única para este propósito, se compara la absorción de la referencia y la muestra bajo observación y, mediante cálculos relativos de la intensidad de absorción, se puede confirmar la pureza de la muestra.
- Cálculos de la banda prohibida. Una aplicación interesante de esta técnica son los cálculos de la banda a través de diferentes métodos, hay diferentes softwares disponibles para este propósito.

- **Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX)**

La espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX) es un método analítico para la caracterización analítica o química de materiales. EDX se basa en la emisión de rayos X característicos de una muestra. Un haz de partículas cargadas de alta energía (electrones o protones) se enfoca en la muestra investigada. El análisis EDX proporciona un espectro que muestra los picos correlacionados con la composición elemental de la muestra investigada. Además, el mapeo elemental de una muestra se puede crear con este método de caracterización (Colpan et al., 2018).

Capítulo III

3. Metodología

La investigación es la actividad sistemática y metódica encaminada a la solución de problemas e interrogantes, que emplea procesos científicos para la adquisición de nuevos conocimientos y el método es un procedimiento de orden y estructuración de información y acontecimientos; por lo cual, la relación entre método e investigación radica en definir, construir y validar técnicas para la obtención de nuevos conocimientos mediante el proceso de investigación (Arias, 2012).

Por lo tanto, el presente proyecto de unidad de integración curricular es una investigación de nivel exploratoria, descriptiva y explicativa bajo un enfoque de diseño documental, centrada en el estudio de la aplicación de nanocatalizadores en los procesos de obtención de bioetanol.

3.1 Nivel de investigación

El nivel de investigación comprende la escala de profundidad con el que se aborda el tema de estudio.

3.1.1 *Investigación exploratoria*

Se aplica cuando el tema de estudio no ha sido investigado o poco estudiado. Los resultados que se obtendrán en esta investigación forman una visión aproximada del objetivo de estudio. En el presente proyecto, se empleó este nivel de investigación, porque existen pocos estudios sobre la aplicación de nanotecnología en los procesos de producción de etanol a partir de biomasa. Por lo tanto, en esta investigación se recopiló información sobre la biomasa utilizada para la producción de bioetanol y también los nanocatalizadores usados en el proceso de síntesis del

biocombustible; con el fin de conocer el nivel de eficiencia y rendimiento que se puede alcanzar con la aplicación de estos.

3.1.2 Investigación descriptiva

Consiste en caracterizar las propiedades principales de un hecho o proceso que puede ser sometido a un análisis, con el propósito de estimar y evaluar su estructura investigativa. Basados en este concepto se detallaron y describieron los procesos de bioconversión a etanol para los diferentes tipos de biomasa.

3.2 Diseño de investigación

3.2.1 Diseño documental

La investigación documental se basa en la búsqueda, análisis e interpretación de datos científicos que se obtienen de fuentes documentales y electrónicas. Este diseño se caracteriza por ser una serie de métodos, técnicas de búsqueda y almacenamiento de información, la cual se encuentra contenida en fuentes o documentos realizados por otros autores, de modo que, dicha información permite sustentar y argumentar el contenido en un documento científico. El diseño documental fue empleado para cumplir con los objetivos propuestos en este proyecto; por lo cual, como parte inicial para la investigación, se recolectó información mediante revisión bibliografía sobre tipos de biomasa y sus procesos de transformación a bioetanol (Arias, 2012)

Consecutivamente, se utilizaron publicaciones de varios autores como libros, revistas y artículos científicos los cuales fueron obtenidos de plataformas electrónicas académicas y de investigación, sobre la influencia de la nanotecnología verde en los procesos de conversión de biomasa a biocombustibles; finalmente, se realizó un análisis preliminar para la selección de documentos bibliográficos para la elaboración del caso de estudio planteado.

El análisis empleado para clasificar y seleccionar los documentos bibliográficos se hizo mediante posterior lectura de resúmenes y conclusiones de cada uno de los documentos encontrados, dentro del proceso de selección, se escogieron aquellos estudios que describen los tipos de biomasa aplicados en la industria de producción de etanol. Luego se examinó la influencia y el alcance que ha tenido la nanotecnología en los procesos de bioconversión; finalmente, se propuso como resultado del presente proyecto de unidad de integración curricular, una comparación de eficacia entre procesos convencionales de producción de bioetanol versus procesos que aplican nanocatalizadores en la bioconversión a etanol.

Capítulo IV

4. Resultados

4.1 Producción de bioetanol a partir de diferentes tipos de biomásas

La producción de biocombustibles a partir de materias primas renovables ha captado la atención científica, para generar energía y combustibles alternativos. Actualmente, el bioetanol es obtenido de diferentes tipos de biomasa como residuos agrícolas, residuos forestales y cultivos herbáceos por medio de diferentes bioprocesos, incluidos procesos de separación y purificación de bioetanol (Bušić, 2018).

Actualmente, la mayor parte del bioetanol del mundo se produce a partir de cultivos comestibles como maíz, avena, trigo, cebada, caña de azúcar, paja y arroz. Durante el proceso de fermentación, estas materias primas se utilizan junto con el inóculo (levadura o bacteria) para generar el biocombustible. Por lo tanto, el etanol que se produce procedente de cultivos alimentarios se denomina bioetanol de primera generación, y países como Brasil, China y EE. UU. son líderes mundiales en la industria del bioetanol. Sin embargo, el uso de cultivos comestibles representa una amenaza para seguridad alimentaria por esa razón se busca nuevas alternativas como el uso de materias primas no comestibles como paja de arroz, paja de maíz, gramíneas, aserrín, melaza, entre otros y bioetanol de tercera generación que son a partir de algas, con el fin de acelerar el desarrollo del bioetanol a partir de materiales no comestibles. La biomasa de segunda generación se considera como la materia prima prometedora para la producción de bioetanol a gran escala debido a su abundancia, naturaleza renovable y asequibilidad (Bušić, 2018).

- **Materias primas que contienen almidón**

Los cultivos de cereales (maíz, cebada, trigo o sorgo) y los cultivos de raíces/tubulares (mandioca, patata, batata, alcachofa de Jerusalén, cactus)

contienen grandes cantidades de almidón (Jobling, 2004). El almidón de diferentes fuentes se puede utilizar para una mayor conversión en productos de base biológica y/o la producción de bioetanol. En EE. UU., el maíz es una fuente de más del 95 % de la producción de bioetanol y el resto se produce a partir de residuos de cebada, trigo, suero y bebidas (Solomon, 2007). Los tubérculos de yuca contienen casi el 80% en masa de almidón y menos del 1,5% en masa de proteínas. El pretratamiento de los tubérculos de yuca para la producción de bioetanol incluye las siguientes operaciones: limpieza, pelado, astillado y secado y posterior producción de bioetanol (Khanal, 2008)

El almidón es una mezcla de poliglucanos lineales (amilosa) y ramificados (amilopectina). La enzima crucial para la hidrólisis del almidón es la α -amilasa, activa en los enlaces α -1,4, en la amilopectina (Mousdale, 2008). Para la producción de bioetanol a partir de materias primas que contienen almidón, es necesario realizar la hidrólisis del almidón (principalmente por α -amilasa y glucoamilasa) en jarabe de glucosa, que puede convertirse en etanol por la levadura *Saccharomyces cerevisiae*. Este paso es un costo adicional en comparación con la producción de bioetanol a partir de materias primas que contienen azúcar (Ricardo, 2011). La bacteria *Bacillus licheniformis* y las cepas genéticamente modificadas de la bacteria *Escherichia coli* y *Bacillus subtilis* producen α -amilasa (Pandey, 2000).

En condiciones anaeróbicas, la levadura *S. cerevisiae* metaboliza la glucosa en etanol. La máxima eficiencia de conversión de glucosa en etanol es del 51% en masa, por lo cual, múltiples investigaciones han obtenido un 40 al 48 % en masa de la glucosa la cual se convierte en etanol (Lee, 2007). En comparación con la producción de etanol a partir de materias primas que contienen azúcar, el etanol obtenido a partir de almidón mejora la aplicación de enzimas y las cepas de levadura con alta tolerancia al etanol (Schubert, 2006).

Las microalgas son una fuente renovable potencial de biomasa para la producción de biocombustibles porque son capaces de convertir el dióxido de carbono en lípidos y polisacáridos. Por lo tanto, el dióxido de carbono industrial podría recolectarse y usarse para el cultivo de microalgas como parte de la estrategia para la reducción de las emisiones de dióxido de carbono en la atmósfera. Las microalgas pueden acumular almidón como polisacárido de reserva, que puede utilizarse para la producción de bioetanol (tercera generación) después del proceso de pretratamiento. Además, la biomasa residual (que contiene materia orgánica y minerales) después de la producción de bioetanol puede servir como biofertilizante. Por lo tanto, es obvio que el uso del concepto de biorrefinería puede mejorar considerablemente la producción de bioetanol a partir de microalgas (Li, 2014; Festel, 2014).

- **Materias primas que contienen lignocelulosa**

La producción de bioetanol a partir de materias primas que contienen lignocelulosa es atractiva y sostenible al ser renovable y no competitiva con los cultivos alimentarios. Además, el uso de bioetanol obtenido a partir de biomasa lignocelulósica está relacionado con la reducción considerable de la emisión de gases de efecto invernadero (Binod, 2010). La biomasa lignocelulósica se distribuye casi por igual en la Tierra, en comparación con los recursos fósiles, lo que brinda seguridad de suministro mediante el uso de fuentes de energía domésticas (Soccol, 2019). Puede obtenerse a partir de diferentes residuos o cosecharse directamente del bosque y su precio suele ser más bajo que el de las materias primas que contienen azúcar o almidón (Pandey, 2011). Las materias primas que contienen lignocelulosa para la producción de bioetanol se dividen en seis grupos principales: residuos de cultivos (bagazo de caña y sorgo dulce, rastrojo de maíz, diferentes tipos de paja, cascarilla de arroz, huesos y pulpa de aceituna), maderas duras (álamo temblón, álamo), maderas blandas (pino, abeto), residuos de celulosa (por

ejemplo, papel usado y lodos de papel reciclado), biomasa herbácea (heno de alfalfa, pasto varilla y otros tipos de gramíneas) y residuos sólidos municipales (Pandey,2011).

La biomasa lignocelulósica promedio contiene 43% de celulosa, 27% de lignina, 20% de hemicelulosa y 10% de otros componentes (Pandey, 2011). La variedad de composición de la biomasa lignocelulósica podría ser una ventaja (disponibilidad de más productos que los obtenidos en las refinerías de petróleo y una gama más amplia de materias primas), pero también una desventaja (necesidad de una amplia gama de tecnologías) (Dale, 2010).

En la tabla 5, se hace un resumen de la producción de bioetanol a partir de diferentes biomásas. De acuerdo con el tipo de biomasa se clasifico en biocombustibles en primera, segunda, tercera y cuarta generación. El bioetanol de primera generación implica el uso de materias primas ricas en azúcares simples y almidón de los cuales permitieron obtener un rango de porcentaje de producción de 5,93 hasta el 24% de etanol. En la producción de bioetanol de segunda generación con compuestos ricos en lignocelulósicos permite producir entre de 12 a 84% de etanol. Los biocombustibles de tercera generación son transformados por procesos de fermentación e hidrólisis lo que genera porcentajes de producción de 40 a 80 % de etanol, finalmente, en la producción de etanol de cuarta generación se emplean cultivos modificados genéticamente lo cual resulta en una mayor eficiencia de la conversión de sustrato al producto llegando a presentar porcentajes de producción cercanos a 100%.

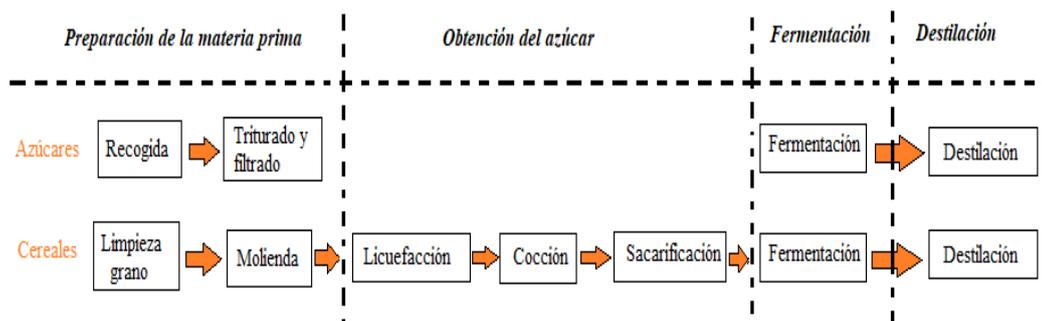
De acuerdo a la revisión bibliográficas descritas en la Tabla 6, de los cuatro tipos de biomasa: la de primera generación en especial los jugos dulces presentan los porcentajes más bajos de producción de etanol y estos es debido a la presencia de compuestos como acetato de etilo, acetaldehído y carbamato de etilo en la materia prima produciendo un efecto negativo en el proceso de fermentación lo que

ocasiona rendimientos bajos (Alonso-Gómez & Bello-Pérez,2018). La biomasa de segunda generación es la más utilizada en la producción de bioetanol, pero su transformación bioquímica presenta una limitación técnica como lo es los múltiples procesos de pretratamiento que se llevan a cabo por la naturaleza química de los residuos lignocelulósicos, por lo cual disminuye el porcentaje de producción de bioetanol (Alonso-Gómez & Bello-Pérez,2018). La biomasa de tercera generación especialmente la planta de jacinto es la materia prima más utilizada para la producción de biocombustibles y esto es debido a su gran capacidad de crecimiento en las fuentes acuíferas, así lo demuestra Sayago et al. (2018). Según Huang et al. (2016) y Alonso-Gómez et al. (2018), la biomasa de cuarta generación presenta los porcentajes más altos de rendimiento ya que esta materia prima al ser modificada genera una mayor captación de dióxido de carbono y por ende una mayor eficiencia de transformación de la materia prima.

En los procesos de producción de bioetanol de primera generación, los materiales de entrada son cultivos agrícolas destinados a la alimentación humana como granos de maíz, paja de trigo, jugo de uva, jugo de piña, jugo de manzana, almidón de camote, almidón de papa, entre otros. La Figura 11 se muestra un diagrama de flujo convencional del proceso.

Figura 11

Diagrama de procesos para la obtención de bioetanol a partir de la biomasa de primera generación.

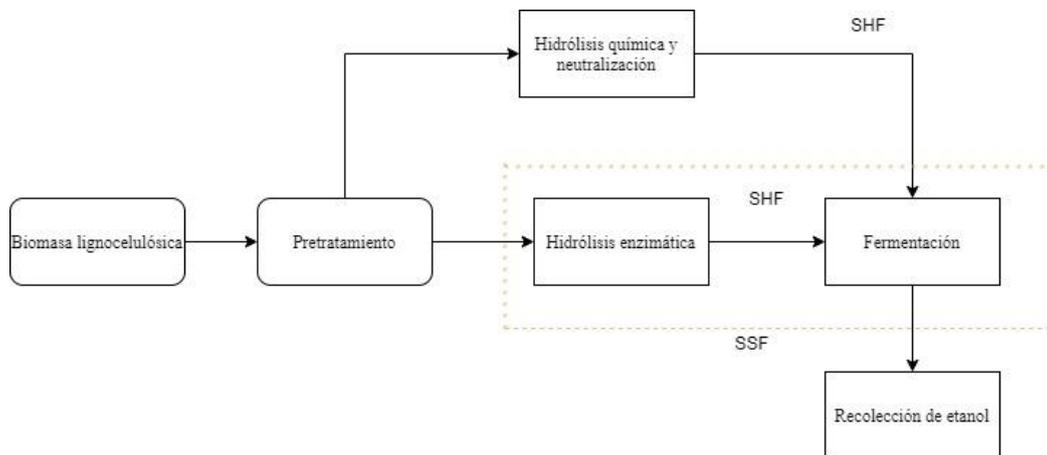


Nota. Tomado de *Etanol lignocelulósico: Energético obtenido de procesos fermentativos de la biomasa presente en el Jacinto de Agua*, por Vargas, F. E. S., Fajardo, C. A. G., & Andrade, I. C., 2013, Editorial Académica Española.

En los procesos de producción de bioetanol de segunda generación, los materiales de entrada pueden ser residuos lignocelulósicos como paja, maderas, pastos, entre otros. La Figura 12 presenta un diagrama de flujo convencional del proceso.

Figura 12

Proceso convencional de conversión de lignocelulosa en bioetanol.



Nota. Tomado de *Selección de alternativas de proceso en la producción de biocombustibles oxigenados a partir de material lignocelulósico*, por Balbás de la Fuente, P., 2017

En los procesos de producción de bioetanol de tercera generación, los materiales de entrada pueden ser plantas acuáticas como planta de Jacinto y microalgas y finalmente para los procesos de producción de bioetanol de cuarta generación los materiales de entrada son biomásas lignocelulósicas genéticamente modificadas para mejor adaptación de la materia prima,

Para transformar la biomasa de primera y segunda generación en bioetanol debe pasar por los siguientes pasos: preparación de la materia prima (triturado y filtrado, limpieza del grano, molienda), obtención del azúcar (licuefacción, sacarificación, hidrólisis ácida), fermentación y destilación (Figura 13). Mientras que la biomasa de tercera generación necesita pasos adicionales como: selección de microalgas o plantas acuáticas, secado, procesamiento, extracción de aceites y separación, pretratamiento biológico (hidrólisis), fermentación y destilación (Del Río,2019). Finalmente, la biomasa de cuarta generación consta de los siguientes procesos: modificación de la biomasa, proceso de hidrólisis y fermentación simultáneamente (SSF) y obtención del bioetanol (Acharya et al.2014).

Según Babu et al. (2013), en la industria se ha aplicado varios tipos de procesos de tratamiento de biomasa aplicados en la producción de etanol, los cuales son descritos a continuación:

4.1.1 Procesos físicos

Estos métodos tienen como objetivo la reducción del tamaño de las partículas y la cristalinidad de estas; además, permiten aumentar el área de superficie y el volumen. Entre estos se encuentra la molienda y la irradiación (Sayago et al., 2018).

4.1.2 Procesos químicos

En este proceso se utiliza un agente químico capaz de romper los enlaces de hidrógeno de la celulosa. Las soluciones acuosas de ácido y álcali pertenecen a este grupo de agentes químicos (Gabhane et al., 2014). }

- **Hidrólisis.**

El objetivo de este proceso es generar azúcares fermentables a partir de la hemicelulosa. Esto se puede lograr mediante dos procesos diferentes, hidrólisis

ácida e hidrólisis enzimática. La hidrólisis ácida es uno de los métodos más antiguos utilizados en el tratamiento de la biomasa en el que ácidos minerales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico y ácido nítrico son empleados en el proceso. El proceso de hidrólisis a base de ácido sulfúrico se realiza en dos condiciones diferentes; (1) un proceso que usa ácido concentrado y opera a una temperatura más baja y (2) un proceso que usa ácido diluido y opera a una temperatura más alta. En la hidrólisis enzimática los polímeros como la celulosa, la hemicelulosa y la lignina se fragmentan en sus monómeros mediante hidrólisis, donde se agregan moléculas de agua y se usan para romper los enlaces entre las unidades monoméricas. La hidrólisis por enzimas es un método eficaz. Las enzimas tienen la ventaja de ser compuestos de origen natural biodegradables. La tecnología basada en enzimas para la producción de bioetanol se ha utilizado a gran escala, lo que reduce el costo de producción (Reddy et al. ,2011).

- **Desintoxicación.**

El pretratamiento y la hidrólisis crean una variedad de compuestos tóxicos. La desintoxicación química incluye: la precipitación de compuestos tóxicos, la modificación del grado de toxicidad del compuesto o la adsorción por carbón activado y por resinas de intercambio iónico (Gabhane et al., 2014).

4.1.3 Procesos termoquímicos

En esta categoría se encuentran procesos como:

- **Gasificación.**

Consiste en transformar la biomasa en gas de síntesis (syngas). La gasificación se realiza entre 700°C y 900°C y a elevadas presiones. El mecanismo de este proceso se basa en la degradación del carbón a moléculas más pequeñas, produciendo el gas de síntesis (Acharya et al.,2014).

- **Pirólisis.**

Permite la conversión térmica de celulosa y hemicelulosas en azúcar fermentable y se da en ausencia de oxígeno. Las condiciones de operación están entre 400 a 700°C para la temperatura y presión atmosférica. La pirólisis se subdivide en pirólisis rápida y lenta de las cuales el proceso rápido es aplicado para la producción de biocombustibles a altas temperaturas permitiendo la descomposición radical, generando compuestos muy reactivos con grandes cantidades de oxígeno (Luque et al.,2016).

- **Licuefacción.**

Permite convertir la biomasa en productos líquidos, que son intermediarios potenciales para la producción de combustibles. Según el propósito y el proceso, la licuefacción se puede clasificar en licuefacción hidrotermal y licuefacción solvolítica. Para el caso de producción de bioetanol generalmente se utiliza la licuefacción hidrotermal para transformar la biomasa lignocelulósica en tres fracciones principales: gas, líquido (bio-oil) y sólido (bio-char) (Reddy et al., 2011).

4.1.4 *Procesos bioquímicos*

En esta categoría se encuentran los procesos como:

- ***Pretratamiento biológico***

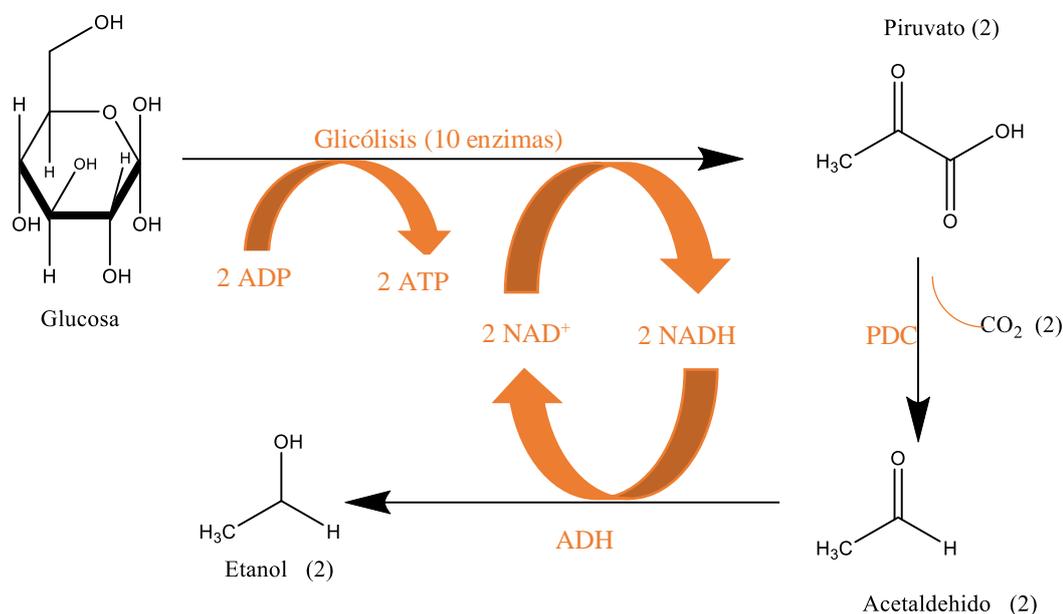
Los métodos biológicos que se basan en enzimas son particularmente atractivos. La degradación y utilización de la lignocelulosa natural se lleva a cabo mediante enzimas específicas de organismos como hongos y bacterias que degradan la madera. En el proceso de pretratamiento biológico, las enzimas convertidoras de biomasa degradan las hemicelulosas y lignina, aumentando la accesibilidad de la celulosa (Ingale et al.,2014).

- **Ruptura de la glucosa**

A continuación, se muestra la ruta de transformación de la glucosa en donde el bioetanol se produce bioquímicamente por las levaduras y se considera como el producto final de los procesos de glucólisis y regeneración anaerobia de NAD^+ , (figura 12). Mediante una ruta bioquímica denominada glicólisis, la glucosa pasa por un proceso de oxidación para generar un par de moléculas de piruvato ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ Ácidos 2-oxopropanoico). Adicional, se forman un par de moléculas de adenosin Trifosfato (ATP) por la presencia de un par de moléculas de adenosin difosfato (ADP) y por la presencia de un par de moléculas de NAD oxidado (NAD^+) se forman un par de moléculas de dinucleótido de adenina y nicotinamida reducido (NADH). El ATP formado es un compuesto de energía muy alta, que al estar en la célula permite transportar la energía obtenida de la glucosa; por otra parte, el NADH es considerado un portador de electrones. Para la continuación del proceso de glicólisis, el NAD^+ es recuperado a partir de NADH mediante la fermentación. En el proceso de fermentación se transforma el piruvato en bioetanol por medio de catálisis de enzimas piruvato descarboxilasa (PDC) y del alcohol deshidrogenasa (ADH). De esta manera se obtiene etanol mediante el tratamiento de la glucosa (Zamora-Hernández, 2014).

Figura 13

Proceso de glicólisis y fermentación de la glucosa.



Nota. Proceso de glicólisis y fermentación como rutas metabólicas para la síntesis de etanol. Tomado de *Demostraciones prácticas de los retos y oportunidades de la producción de bioetanol de primera y segunda generación a partir de cultivos tropicales* por Zamora-Hernández, T., Prado-Fuentes, A., Capataz-Tafur, J., Barrera-Figueroa, B. E., & Peña-Castro, J. M., 2014. Educación Química.

- **Fermentación**

Es un método biológico para producir etanol generalmente a partir de biomasa lignocelulósica. La reacción de fermentación tiene lugar por bacterias que se alimentan de azúcares simples (Zamora-Hernández et al.,2014). En el proceso de fermentación existen subprocesos que se utilizan en la producción de bioetanol que son:

- ***Hidrólisis y fermentación separadas (SHF)***

Este es un proceso convencional de dos pasos, en el primer paso, la lignocelulosa se hidroliza usando enzimas y en el segundo paso, se fermentan los azúcares transformándose en etanol. En el proceso SHF, la hidrólisis se realiza por separado de la fermentación, lo que significa que se pueden aplicar las temperaturas óptimas tanto para la hidrólisis enzimática como para la fermentación (Alonso-Gómez et al. 2018).

- ***Sacarificación y fermentación simultáneas (SSF)***

En procesos simultáneos de sacarificación y fermentación (SSF), tanto la hidrólisis de la celulosa como la fermentación de la glucosa se llevan a cabo en presencia de microorganismos fermentativos en una sola etapa. Esta técnica reduce el número de pasos en el proceso y es una forma prometedora de convertir la celulosa en etanol. Las principales ventajas de utilizar SSF para la bioconversión de etanol son las tasas mejoradas de bioconversión de biomasa lignocelulósica (celulosa y hemicelulosa) (Mutreja et al., 2011).

- ***Sacarificación y co-fermentación simultáneas (SSCF)***

Los procesos simultáneos de sacarificación y co-fermentación combinan la hidrólisis enzimática de la celulosa con la fermentación simultánea de glucosa en etanol. En este proceso, las etapas son prácticamente las mismas que en el sistema de hidrólisis y fermentación por separado, excepto que ambas se realizan en el mismo biorreactor. La ventaja de este enfoque es que se utiliza un solo biorreactor para todo el proceso, reduciendo así los costes de inversión (Akin-osanaiye et al., 2005).

Tabla 5

Producción de etanol a partir de diferentes tipos de biomasa.

Tipo de Biomasa	Materia prima	Procesos aplicados	Tiempo de reacción	Rendimiento porcentual de etanol	Referencia bibliográfica
Biomasa de primera generación	Granos de maíz	Pretratamiento, pirólisis, fermentación y destilación.	27 h	27%	Luque et al. (2016)
	Jugo de uva	Fermentación y destilación.	29 h	6.54%	Zamora -Hernández et al. (2014)
	Jugo de piña	Fermentación y destilación.	29 h	3.1%	Zamora-Hernández et al. (2014)
	Jugo de manzana	Fermentación y destilación.	29 h	5.93%	Zamora-Hernández et al. (2014)
	Almidón de camote	Pretatamiento químico, ruptura de la glucosa, fermentación y destilación.	29 h	7.91 %	Zamora-Hernández et al. (2014)
	Almidón de papa	Pretratamiento químico, ruptura de la glucosa, fermentación y destilación.	24 h	8.0%	Zamora-Hernández et al. (2014).
Biomasa de segunda generación	Tallo del plátano	Pretratamiento biológico, fermentación, hidrólisis enzimática y destilado	52 h	84%	Ingale et al. (2014)
	Bagazo de caña de azúcar	Trituración, fermentación y destilación.	-	75%	Matsuoka et al. (2009)
	Residuos agrícolas (hojas de mango, eucalipto y hierba silvestre.	Pretratamiento físico, hidrólisis, SSF y destilación.	25 h	79%	Mutreja, et al. (2011)
	Cáscara de mango	Hidrólisis y fermentación, licuefacción hidrotermal, obtención.	28 h	8.13%	Reddy et al. (2011)
	Residuos agrícolas del plátano	Pretratamiento ácido y alcalino, hidrólisis enzimática, fermentación, destilación, desintoxicación, obtención	-	47.33%	Gabhane et al. (2014)
	Gas de síntesis	Gasificación, fermentación y separación.	32 h	65%	Acharya et al. (2014)

Tipo de Biomasa	Materia prima	Procesos aplicados	Tiempo de reacción	Rendimiento porcentual de etanol	Referencia bibliográfica
	Suero de queso	Fermentación en reactores por lotes y destilación.	170 h	87.4%	Christensen et al. (2011)
	Cáscara de papa	Pretratamiento físico, fermentación y destilación	-	46%	Kulkarni et al. (2015).
	Fruta de papaya madura rechazada	Pretratamiento físico, sacarificación y destilación.	24 h	51.9%	Akin-osanaiye et al. (2005)
	Cáscara de cacao	Pretratamiento físico, fermentación y separación.		51.45%	Hernández-Mendoza et al. (2021)
	Hojas de caña	Trituración, co-fermentación y sacarificación y destilación	27 h	10.88%	Zamora-Hernández et al. (2014)
	Papel reciclado	Pretratamiento alcalino, hidrólisis enzimática y SSF.	12 h	47.6%	Zamora-Hernández et al. (2014)
	Paja de arroz	Pretratamiento alcalino, hidrólisis enzimática y SSF.	76 h	12.1 %	Ko et al. (2009)
Biomasa de tercera generación	Planta de Jacinto	Molienda, hidrólisis ácida, fermentación y destilación.	25 h	40%	Sayago et al. (2018)
Biomasa de cuarta generación	Caña genéticamente modificada	Fermentación de azúcares y destilación.	10 h	90%	Huang et al. (2016)
	Almidón aplicado con levadura genéticamente modificado	Hidrólisis, fermentación y obtención de bioetanol	-	92%	Tanimura et al. (2018)

4.2 Nanopartículas utilizadas en los procesos de producción de bioetanol.

El bioetanol posee propiedades químicas favorables, como una alta entalpía de disipación, alto rango de inflamabilidad y un alto número de octano. Estas características permiten que el bioetanol se mezcle con combustibles de hidrocarburos derivados del petróleo. Actualmente, este biocombustible se obtiene a partir de cultivos, desechos, algas y microorganismos, en donde, los microorganismos modificados genéticamente producen una mayor cantidad de bioetanol que los microorganismos normales (Tabla 5). Diferentes tipos de nanopartículas se usan en los procesos de producción de este biocombustible.

La eficiencia del proceso generalmente se ve afectado por el método de síntesis de los nanocompuestos. En este contexto, se observa que un gran número de nanomateriales se sintetizan por métodos de precipitación química (Ingle et al., 2019; Sanusi et al, 2020; Kim et al., 2014; Kim and Lee, 2016; Gupta et al., 2020; Zada, Mahmood, Malik, and Zaheer-uddin, 2014), sol gel (Zada et al.,2013; Cherian et al., 2015), descomposición térmica (Cherian et al.,2015; Kim and Lee, 2016), hidrotermal (Rekha & Saravanathamizhan, 2021; Cherian et al. 2015), poliol (Razack et al.,2016; Kim et al., 2014) y microemulsiones (Beniwal et al., 2018). Se han utilizado varias metodologías para sintetizar nanomateriales, que se pueden categorizar como enfoques de arriba hacia abajo (métodos físicos) y de abajo hacia arriba (métodos químicos). Las estrategias ascendentes tienen un control efectivo sobre el tamaño y la geometría, pero solo producen materiales en pequeñas cantidades. Los enfoques de arriba hacia abajo son más adecuados para materiales con una conexión macroscópica y un orden de largo alcance, mientras que los enfoques de abajo hacia arriba se utilizan efectivamente en un orden de corto alcance a nanoescala. El tamaño a nanoescala de las partículas aumenta el área superficial por unidad de volumen, lo que resulta en un aumento de la energía

superficial y el número de átomos superficiales de baja coordinación (Kumar et al., 2021).

Para la caracterización de nanopartículas se utilizan diferentes técnicas que incluyen: espectroscopía infrarroja (IR), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de dispersión de luz (EDX). La aplicación de estas técnicas permite la:

- Caracterización morfológica de nanopartículas.
- Caracterización estructural de nanopartículas.
- Caracterización del tamaño de partícula/área superficial.
- Caracterización óptica.

El volumen de poro del catalizador y las características de ensuciamiento se analizan utilizando isothermas de absorción BET., STEM y XRD son herramientas útiles para analizar la composición de cristalitas metálicas y la segregación de la superficie del catalizador (Kumar et al., 2021).

Como se observa en la Tabla 6, las nanopartículas de fusionadas permiten obtener porcentajes altos de producción de etanol como los nanocatalizadores de óxido de silicio ($\text{SiO}_2\text{-CH}_3$) y óxido de cobalto- hierro con óxido de silicio ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-CH}_3$) con un rendimiento de bioetanol del 166.1% y 126.9%, respectivamente; fueron sintetizados por el método de precipitación química, la cual es considerada como una ruta química blanda y eficiente para la síntesis de materiales de óxidos mixtos, lo cual permite obtener sólidos inorgánicos homogéneos y monofásicos con mayor pureza (Babooram, 2008).

Los nanocatalizadores tienen la capacidad de desempeñar un papel importante en la producción de bioetanol a escala industrial a través de los procesos de pretratamiento, hidrólisis, sacarificación y fermentación. Los nanocatalizadores

magnéticos han sido utilizados en los procesos de conversión de biomasa de primera y segunda generación, estos materiales permiten que las partículas inmovilizadas se eliminen fácilmente mediante la aplicación de campos magnéticos, sin ejercer ningún efecto tóxico y también son utilizados como soportes para la inmovilización de enzimas como celulasas y hemicelulasas (Rekha & Saravanathamizhan, 2021; Ivanovich et al. 2011; Cherian et al., 2015; Ingle et al. 2019; Ingle et al., 2019; Sanusi et al., 2020; Gupta, K., & Chundawat, T. S., 2020); por otra parte, las nanopartículas de sílice han sido utilizadas en los procesos de conversión de biomasa de segunda generación para inmovilizar las celulasas por medio de la sorción fisiológica y una mejor interacción sustrato-enzima (Beniwal et al., 2018; Kim and Lee, 2017; Kim et al, 2014y Kim and Lee, 2016). Esto se prefiere ya que la inmovilización de enzimas puede protegerlas de la degradación, agregación y otras condiciones de reacción tales como temperatura, composición de disolvente y pH (Razack et al., 2016; Varaprasad et al., 2021; Zada, Mahmood and Malik, 2013). Los nanocatalizadores metálicos han sido utilizados en los procesos de conversión de biomasa de tercera generación ya que influyen en el proceso de conversión bioquímica al afectar la actividad enzimática o la tasa de transferencia de masa gas-líquido (Razack et al., 2016; Varaprasad et al., 2021; Zada, Mahmood and Malik, 2013).

En los nanocatalizadores, sílice (SiO_2) es un compuesto muy poco reactivo, no tóxico y disponible en abundancia (componente principal del suelo). Estas propiedades hacen que el uso de nanocatalizadores de sílice (NPS) sea ventajoso como plataforma y soporte inmovilizador. En la mayoría de las investigaciones se sintetiza sílice porosa para aumentar el área de superficie disponible, que es crucial para la producción de bioetanol (Kim and Lee, 2016). Los nanocatalizadores metálicos (NPM) están conformados por óxidos de hierro, cobalto, cobre, manganeso, entre otros, que actúan como materiales catalíticos eficaz en el área de

producción de energía renovable, además, estas nanopartículas presentan la desventaja de ser pirofóricas y muy reactivas en contacto con agentes oxidantes y es por ello que su uso no es común (Razack et. al, 2016; Varaprasad et al., 2021). Según Rekha & Saravanathamizhan (2021), las nanopartículas magnéticas (NPM) poseen un gran potencial en la aplicación en el campo de biocombustibles y están conformados por elementos magnéticos como el cobalto, el níquel, las aleaciones de hierro y platino y óxidos, los cuales le atribuyen las características al nanocatalizador. Estas nanopartículas son manipuladas mediante un campo magnético (Cherian et al., 2015).

En general, la inmovilización sobre los materiales de nanosoporte bifuncionalizados proporciona la mejor exposición a los sitios activos de la enzima y aumentan la actividad y la estabilidad, los cuales obtuvieron rendimientos en un rango de 62.7 hasta 166%, siendo estos los porcentajes más altos reportados en esta tabla para nanocatalizadores bifuncionalizados (Rekha & Saravanathamizhan, R., 2021; Ingle et al., 2019; Kim and Lee, 2016; Varaprasad et al., 2021).

En función a las investigaciones realizadas para la elaboración de la tabla 8, no se encontró procesos de producción de bioetanol utilizando nanomateriales a partir de biomasa de cuarta generación y esto se debe a los cercanos al 100% (Huang et al., 2016; Tanimura et al., 2018).

Tabla 6*Nanocatalizadores utilizados en la producción de etanol.*

Materia prima	Nanocatalizador	Síntesis del nanocatalizador	Método de caracterización del nanocatalizador	Características del nanocatalizador.	Proceso en el cual se aplica el nanocatalizador	Rendimiento de producción	Tiempo de reacción	Referencia
Biomasa de primera generación								
Granos de maíz	Fe ₃ O ₄ -@C-SO ₃ H (NPM).	Método hidrotermal.	SEM, XRD y EDX.	Área de superficie: 466.905 m ² . g ⁻¹ . Volumen del poro: 0.191 cm ³ .g ⁻¹ . Acidez: 0.85 mmol. g ⁻¹ .	Proceso de hidrólisis.	62.7%	60 min (1 h).	Rekha et al., (2021)
Almidón de maíz	Nanopartículas de Fe II y Fe III recubiertas de celulosa (NPM).	-----	No especificado.	No especificado.	Proceso de fermentación.	74,8%	24 h	Ivanovich et al. (2011)
Biomasa de segunda generación								
Corteza de palmira	Nanopartículas de óxido de hierro Fe ₃ O ₄ -@C-SO ₃ H (NPM).	Método hidrotermal.	SEM, XRD y EDX.	Área de superficie: 466.905 m ² . g ⁻¹ . Volumen del poro: 0.191 cm ³ .g ⁻¹ . Acidez: 0.85 mmol. g ⁻¹ .	Proceso de hidrólisis	78,3%	60 min (1 h)	Rekha et al., (2021)
Desperdicios agrícolas	Nanopartículas de óxido de manganeso (MnO ₂) (NPM).	Método de descomposición térmica y método sol -gel	SEM y FTIR	El tamaño de las nanopartículas: 76 nm	Proceso de sacarificación y fermentación simultánea (SSF)	75%	38 h	Cherian et al. (2015)
Bagazo de caña de azúcar	Nanopartícula funcionalizada con alquilsulfónico Fe ₃ O ₄ @Si@As (NPM).	Método de precipitación química.	FTIR, XRD y TEM, EDX.	Tamaño de la esfera: 20-80 nm.	Pretratamiento biológico.	95.90 %	2 h	Ingle et al. (2019)

Materia prima	Nanocatalizador	Síntesis del nanocatalizador	Método de caracterización del nanocatalizador	Características del nanocatalizador.	Proceso en el cual se aplica el nanocatalizador	Rendimiento de producción	Tiempo de reacción	Referencia
Biomasa de segunda generación								
Bagazo de caña de azúcar	Nanopartícula funcionalizada con ácido butilcarboxílico Fe ₃ O ₄ @Si@BCOOH (NPM).	Método de precipitación química.	FTIR, TEM y EDX.	Tamaño de la esfera: 20-80 nm.	Pretratamiento biológico.	95.87 %	2 h	Ingle et al. (2019)
Cáscara de papa	Nanocatalizador de óxido de níquel (NiO) (NPM).	Método de precipitación química.	SEM y TEM.	Tamaño de la esfera: 23-37 nm.	Proceso de sacarificación y fermentación simultáneas (SSF).	65%	17 h	Sanusi et al. (2020)
Cáscara de papa	Nanopartículas de óxido de níquel (II) (NiO) (NPM).	Métodos de precipitación.	SEM, TEM, Uv-Vis.	Tamaño del catalizador: 29 nm.	Proceso de sacarificación y fermentación simultáneas (SSF).	99.95%	16 h	Sanusi (2021)
Residuos de papa	Nanopartículas de óxido de hierro (Fe ₃ O ₄) (NPM) con 0.01 wt%	Método de precipitación química.	SEM, TEM y FTIR.	Tamaño esférico de la partícula: 18-39 nm.	Proceso de sacarificación y fermentación simultáneas (SSF).	79%	15 h	Sanusi et al. (2019)
Suero de queso	Nanopartículas a base de dióxido de silicio (SiO ₂) (NPS).	Método de microemulsión.	TEM.	Tamaño de la partícula: 10-20 nm.	Proceso de fermentación.	91.32%	-	Beniwal et al. (2018)
Suero de queso	Nanopartículas a base de dióxido de silicio (SiO ₂) (NPS).	Método de microemulsión.	TEM.	Tamaño de la partícula: 10-20 nm.	Proceso de fermentación.	63.9%	-	Beniwal et al. (2018).
Gas de síntesis	Nanocatalizadores de óxido de silicio (SiO ₂ -CH ₃) (NPS).	Método poliol y precipitación química.	SEM.	Tamaño de la nanopartícula: 250 a 300 nm.	Proceso de fermentación.	166.1%	24 h	Kim et. Al (2014)
Gas de síntesis	Nanocatalizador funcionalizado de (CoFe ₂ O ₄ @SiO ₂ -CH ₃) (NPM).	Método de precipitación y descomposición química.	Uv-Vis, TEM, XRD, FTIR	Tamaño del nanocatalizador: 300 nm. Áreas superficiales específicas: 368.743 m ² /g.	Proceso de fermentación.	126.9%	20 h	Kim and Lee (2016)
Paja de arroz	Nanopartícula de óxido de zinc (ZnO) (NPM).	Método de precipitación.	UV-Vis, FTIR, XRD, SEM.	Tamaño de la nanopartícula: 18-25 nm.	Proceso de fermentación.	65%	36 h	Gupta, K., & Chundawat, T. S. (2020)

Materia prima	Nanocatalizador	Síntesis del nanocatalizador	Método de caracterización del nanocatalizador	Características del nanocatalizador.	Proceso en el cual se aplica el nanocatalizador	Rendimiento de producción	Tiempo de reacción	Referencia
Biomasa de tercera generación								
Microalga verde (Chlorella Chlorella vulgaris)	Nanopartículas de plata (Ag) (NPm).	Método poliol.	UV-Spec, FTIR, TEM and XRD.	Tamaño del cristal: 21 nm.	Proceso de pretratamiento.	82%	-	Razack et. al (2016)
Microalga verde Chlorococcum minutum	Nanopartículas de platino-rutenio (Pt-Ru/RGO) soportadas con óxido de grafeno (NPm)	Método de reducción química.	TEM.	Tamaño de partícula: 4,75 nm.	Proceso de fermentación	97.59%	72 h	Varaprasad et al. (2021).
Microalga (planta Jacinto acuático)	Nanopartícula de óxido de zinc (ZnO) (NPM).	Método de precipitación.	SEM.	No especificado.	Proceso de fermentación.	75.68%		Zada Mahmood, Malik, and Zaheer-uddin (2014)
Microalga (planta Jacinto acuático)	Nanopartículas de hierro (NPm).	Método sol-gel.	TEM, SEM y XRD.	No especificado.	Proceso de fermentación.	90.98%	48 h	Zada, Mahmood and Malik (2013)

4.3 Comparación de rendimiento del producto creado a base de nanocatalizadores versus métodos convencionales.

Cabe destacar que las comparaciones que se realizaron en este apartado se hizo en función del porcentaje de producción de etanol que cada autor obtuvo en sus investigaciones; por tanto, no se consideró las condiciones de operación como temperatura, presión y tiempo de operación que fueron llevados a cabo; esto se hizo debido a que no existen investigaciones que ejecuten una comparación como tal, sino más bien tienen un enfoque de producción independiente del método que otros autores realicen.

Para los tres tipos de biomásas se presentaron comparaciones porcentuales del rendimiento de etanol, por ejemplo; para el tratamiento de la biomasa de primera generación como los de granos de maíz (almidón) los cuales mediante pretratamiento, pirólisis, fermentación y destilación generan un rendimiento máximo de etanol de 27% (Luque et al., 2016), pero este rendimiento fue mejorado con la aplicación de un nanocatalizador, en donde, al aplicar nanopartículas recubiertas de celulosa en procesos de fermentación enzimática generó un rendimiento del 74,8 % de etanol (Ivanovich et al., 2011); para la biomasa de segunda generación se realizó comparaciones para seis residuos lignocelulósicos, en los resultados de Acharya et al. (2014) demostró que mediante gasificación, fermentación y separación de gas de síntesis obtuvo un rendimiento del 65 %, pero al aplicar nanopartículas, como lo demuestra Kim et. al (2014) y Kim and Lee (2016) en sus investigaciones, en donde, obtuvieron un rendimiento del 166.1% y 126.9% de etanol al aplicar nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-CH}_3$ y nanocatalizadores de óxido de silicio ($\text{SiO}_2\text{-CH}_3$), respectivamente en procesos de fermentación simultánea, por otra parte, en las investigaciones de Christensen et al. (2011) el resultado obtenido referente al rendimiento de producción de etanol por proceso de fermentación en reactores por lotes y destilación de suero de queso fue de 87.4% de eficiencia, pero este

rendimiento fue mejorado con la aplicación de nanopartículas a base de dióxido de silicio (SiO_2) en procesos de fermentación enzimática, como lo demuestra Beniwal (2018) en su investigación, en donde, obtuvo un rendimiento del 91%. Según Kulkarni et al. (2015) obtuvo un 46% de rendimiento de producción de etanol a partir de cáscara de papa mediante pretratamiento físico, fermentación y destilación, pero al aplicar nanopartículas de óxido de níquel (II) (NiO) en el procesos de sacarificación y fermentación simultánea (SSF) se obtuvo un rendimiento del 99.95% etanol, como lo demuestra Sanusi (2021) en su investigación, por otra parte, Matsuoka, et al. (2009) a partir del bagazo de caña de azúcar mediante trituración, fermentación y destilación, obtuvo un rendimiento máximo de producción de etanol del 75%, pero este rendimiento fue mejorado con la aplicación de dos nanocatalizadores, como lo demuestra Ingle et al. (2019) en su investigación, en donde, al aplicar nanopartículas funcionalizadas con alquilsulfónico ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Si} @ \text{AS}$) y nanopartículas funcionalizadas con ácido butilcarboxílico ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Si} @ \text{BCOOH}$) en los procesos de pretratamiento biológico, obtuvieron un rendimiento del 95.90% y 95.87%, respectivamente. Finalmente, en la investigación de Ko et al. (2009) el resultado que obtuvo referente al rendimiento de producción de etanol a partir de paja de arroz por procesos de pretratamiento alcalino, hidrólisis enzimática y SSF fue de 12.1%, pero este incremento al 65% con la aplicación de nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) en el proceso de fermentación, como lo demuestra Gupta & Chundawat (2020) en su investigación. En la biomasa de tercera generación, dos investigaciones fueron predominantes para la comparación, según Del Río et al. (2019) a partir de la microalga verde mediante procesos de hidrólisis y fermentación, obtuvo un rendimiento máximo de producción de etanol del 80%, pero este rendimiento fue mejorado con la aplicación de nanocatalizadores, como lo demuestra Razack et. al (2016) y Varaprasad et al. (2021) en sus investigaciones, en donde, al aplicar el nanocatalizador de plata (Ag) en el pretratamiento biológico y nanopartículas de platino-rutenio (Pt-Ru/RGO) soportadas con óxido de grafeno

aplicada en el en el procesos de fermentación obtuvieron un rendimiento del 82% y 97.59 % de etanol por medio de procesos de hidrólisis, fermentación y fermentación y sacarificación simultánea (SHF) , mientras que en la investigación de Sayago et al. (2018) la producción de bioetanol a partir de la planta de Jacinto, mediante varios procesos de tratamiento (tabla 6), obtuvo un índice de producción del 40%, pero este rendimiento fue mejorado con la aplicación de dos tipos de nanocatalizadores como se demuestra en las investigaciones de Zada et. al (2014) y Zada, Mahmood and Malik (2013), los cuales al aplicar el nanocatalizador de óxido de zinc (ZnO) y nanopartículas de iridio en procesos de fermentación microbiana y fermentación enzimática obtuvieron un rendimiento de 75.68% y 90.98% respectivamente.

Capítulo V

5. Conclusión y recomendaciones

5.1 Conclusiones

Entre los cuatros tipos de biomasa para la producción de bioetanol, mencionados en este trabajo de investigación, la biomasa de segunda generación o lignocelulósica tiene mayor aplicación en la industria de biocombustibles, al ser materia prima más abundante, disponible a nivel mundial, no comestible, que presentan tres importantes polímeros como lignina, celulosa y hemicelulosa, importantes para el proceso de fermentación el cual es un proceso crucial para la producción de etanol.

Para la síntesis de nanomateriales se han utilizado dos metodologías categorizadas como enfoques de arriba hacia abajo (métodos físicos) y de abajo hacia arriba (métodos químicos). Las estrategias ascendentes son utilizadas en mayor proporción ya que poseen un mayor control efectivo sobre el tamaño y la geometría. Mientras que los enfoques de arriba hacia abajo son más adecuados para materiales con una conexión macroscópica y un orden de largo alcance. En la síntesis de los nanocatalizadores, el tamaño a nanoescala de las partículas aumenta el área superficial por unidad de volumen, lo que resulta en un aumento de la energía superficial.

Los nanomateriales se pueden caracterizan por microscopía electrónica de: transmisión (TEM) y barrido (SEM) que determinar la forma y el tamaño de las nanopartículas; el análisis de difracción de rayos X (XRD) permite reconocer la composición de una muestra en función de su estructura cristalina a partir de patrones de difracción; en la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) permite conocer los diferentes grupos funcionales presentes en la superficie del nanocatalizador; la espectroscopía ultravioleta-visible (Uv-Vis) para sólidos

permite determinar la presencia o ausencia del grupo funcional en el material por medio del cromóforo y es utilizada para medir la absorbancia de la luz en los rangos ultravioleta y visible del espectro electromagnético; finalmente, la espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX) determina la composición elemental de las nanopartículas.

En la comparación realizada entre la obtención de bioetanol aplicando nanocatalizadores versus procesos convencionales, se concluye que la aplicación del nanomateriales de óxido de silicio ($\text{SiO}_2\text{-CH}_3$) y óxido de níquel (II) (NiO) en el proceso de fermentación de gas de síntesis, proceso de fermentación y sacarificación de la levadura obtenida de la cáscara de papa , respectivamente , permiten obtener un 166.1 % y 99.95 % de producción de etanol lo cual resulta en un aumento del 101.1% y 53.95 % en comparación con la producción del etanol por un procesos sin nanomateriales .Estos fueron los dos estudios con mayor porcentaje de producción del biocombustible en esta investigación bibliográfica.

Aunque la aplicación de nanomateriales en el campo de la producción de biocombustibles a partir de materias primas renovables y sostenibles ha atraído la atención recientemente, los resultados a escala de laboratorio han demostrado que la nanotecnología tiene potencial de dar nuevas direcciones al sector energético al superar los problemas de los procesos bioconversión el cual , uno de ellos es el empleo de mayor tiempo de reacción; por lo cual, en las múltiples investigaciones citados en la tabla 6 se demuestra como los nanocatalizadores son capaces de reducir el tiempo de reacción de entre un rango de 1h hasta 72 h.

5.2 Recomendaciones

Realizar investigaciones comparativas de procesos con y sin nanocatalizador se lleven a cabo a las mismas condiciones de operación con el fin de conocer el impacto de los nanomateriales en los procesos de producción de biocombustibles.

En la investigación realizada se observa un progreso notable en el campo de la nanotecnología en los últimos años y los nanomateriales han presentado inmensas perspectivas para la producción de biocombustibles a través de un procesamiento de biomasa con el fin de lograr una mayor selectividad de producto y rendimiento. Aun así, se asocian una serie de desafíos que deben superarse. En particular, los siguientes temas merecen la atención en el área de investigación: síntesis de nanocatalizadores más versátiles que se pueden utilizar para una variedad de biomasa procesada, desarrollo de nanocatalizadores más selectivos para convertir azúcares bioderivados en biocombustibles y comercialización de estas nanopartículas.

Bibliografía

- Abbas, Q. (2019). Understanding the UV-Vis spectroscopy for nanoparticles. *Journal of Nanomaterials & Molecular Nanotechnology*, 8(3), 1-3.
<https://doi.org/10.4172/2324-8777.1000268>
- Acharya, B., Roy, P., & Dutta, A. (2014). Review of syngas fermentation processes for bioethanol. *Biofuels*, 5(5), 551–564.
<https://doi.org/10.1080/17597269.2014.1002996>
- Alonso-Gómez, L. Alexis, & Bello-Pérez, L. Arturo. (2018). Materias primas usadas para la producción de etanol de cuatro generaciones: retos y oportunidades. *Agrociencia*, 52(7), 967-990.
[http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-31952018000700967&lng=es&tlng=es.](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-31952018000700967&lng=es&tlng=es)
- Álvarez-Láinez, M. L., Martínez-Tejada, H. V., & Isaza, F. J. (2020). *Nanotecnología: Fundamentos y aplicaciones*. Universidad de Antioquia. <https://n9.cl/nx0tt>
- Arias, F. G. (2012). *El proyecto de investigación. Introducción a la metodología científica*. 6ta. Fidas G. Arias Odón. <https://bit.ly/3l3bjBf>
- Akin-Osanaiye, B. C., Nzelibe, H. C., & Agbaji, A. S. (2005). Production of ethanol from *Carica papaya* (pawpaw) agro waste: effect of saccharification and different treatments on ethanol yield. *African Journal of Biotechnology*, 4(7), 657–659. <https://doi.org/10.5897/ajb2005.000-3118>
- Azhar, S. H. M., Abdulla, R., Jambo, S. A., Marbawi, H., Gansau, J. A., Faik, A. A. M., & Rodrigues, K. F. (2017). Yeasts in sustainable bioethanol production: A review. *Biochemistry and Biophysics Reports*, 10, 52-61.
<https://doi.org/10.1016/j.bbrep.2017.03.003>

- Babooram, K. (2008). Novel solution routes to ferroelectrics and relaxors. In *Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials*. pg. 852-883. Woodhead Publishing.
- Babu, V., Thapliyal, A., & Patel, G. K. (2013). Biofuels Production. In *Biofuels Production*. John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9781118835913>
- Balbás de la Fuente, P. (2017). *Selección de alternativas de proceso en la producción de biocombustibles oxigenados a partir de material lignocelulósico* [Tesis doctoral, Universidad de Valladolid]. <https://uvadoc.uva.es/bitstream/handle/10324/24305/TFM-P-572.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Beniwal, A., Saini, P., Kokkiligadda, A., & Vij, S. (2018). Use of silicon dioxide nanoparticles for β -galactosidase immobilization and modulated ethanol production by co-immobilized *K. marxianus* and *S. cerevisiae* in deproteinized cheese whey. *LWT - Food Science and Technology*, 87(1), 553-561. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.09.028>
- Binod, P., Sindhu, R., Singhania, R. R., Vikram, S., Devi, L., Nagalakshmi, S., ... & Pandey, A. (2010). Bioethanol production from rice straw: an overview. *Bioresource technology*, 101(13), 4767-4774. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.079>
- Budarin, V., Deswarte, F. E., Hardy, J. J., Kerton, F. M., Hunt, A. J. & Wilson, A. J. (2006). Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future. *Green chemistry*, 8(10), 853-860. <https://doi.org/10.1039/B604483M>
- Bušić, A., Marđetko, N., Kundas, S., Morzak, G., Belskaya, H., Ivančić Šantek, M., ... & Šantek, B. (2018). Bioethanol production from renewable raw materials and

its separation and purification: a review. *Food technology and biotechnology*, 56(3), 289-311. <https://doi.org/10.17113/ftb.56.03.18.5546>

Ceja, Martha Eloísa, & Carbajal Arizaga, Gregorio Guadalupe. (2010). Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 3(2), 62-72. Epub 06 de septiembre de 2021.

http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2448-56912010000200062&lng=es&tlng=es.

Colpan, C. O., Nalbant, Y., & Ercelik, M. (2018). 4.28 Fundamentals of Fuel Cell Technologies. *Comprehensive Energy Systems*, 1107–1130.

<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809597-3.00446-6>

Chaudhary, V., & Chaudhary, R. (2018). Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 28(1), 153-183. <https://doi.org/10.1039/B815548H>

Cherian, E., Dharmendirakumar, M., & Baskar, G. (2015). Immobilization of cellulase onto MnO₂ nanoparticles for bioethanol production by enhanced hydrolysis of agricultural waste. *Chinese Journal of Catalysis*, 36(8), 1223–1229.

[https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(15\)60906-8](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(15)60906-8)

Christensen, A. D., Kádár, Z., Oleskowicz-Popiel, P., & Thomsen, M. H. (2011).

Production of bioethanol from organic whey using *Kluyveromyces marxianus*. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 38(2), 283-289. <https://doi.org/10.1007/s10295-010-0771-0>

Da Róz A., Lima Leite F., Ferreira M., Novais de Oliveira O. (2015). *Nanociência e Nanotecnologia_ Princípios e Aplicações volume 1*. Editoração Eletrônica: Estúdio Castellan. <https://bit.ly/36dWbTB>

- Dale, B. E., & Kim, S. (2010). Biomass Refining Global Impact–The Biobased Economy of the 21st Century. Biorefineries-Industrial Processes and Products, 41–66. <https://doi.org/10.1002/9783527619849.ch2>
- Del Río, P. G., Domínguez, E., Domínguez, V. D., Romaní, A., Domingues, L., & Garrote, G. (2019). Third generation bioethanol from invasive microalgae *Sargassum muticum* using autohydrolysis pretreatment as first step of a biorefinery. *Renewable Energy*.728-735
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.083>
- Festel, G., Würmseher, M., Rammer, C., Boles, E., & Bellof, M. (2014). Modelling production cost scenarios for biofuels and fossil fuels in Europe. *Journal of Cleaner Production*, 66, 242-253.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.10.038>
- Gabhane, J., Prince William, S. P. M., Gadhe, A., Rath, R., Vaidya, A. N., & Wate, S. (2014). Pretreatment of banana agricultural waste for bio-ethanol production: Individual and interactive effects of acid and alkali pretreatments with autoclaving, microwave heating and ultrasonication. *Waste Management*, 34(2), 498–503. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.013>
- Ganduglia, J., Gasparini, R., Rodríguez, M. E., Huarte, G. J., Estrada, J., Filgueiras, E., ... & el Caribe, M. U. (2009). Manual de biocombustibles. [Archivo PDF]. <https://repositorio.iica.int/bitstream/handle/11324/14167/BVE21011330e.pdf?sequence=1>
- Gupta, K., & Chundawat, T. S. (2020). Zinc oxide nanoparticles synthesized using *Fusarium oxysporum* to enhance bioethanol production from rice-straw.

Biomass and Bioenergy, 143, 105840.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105840>

Hernández-Mendoza, A. G., Saldaña-Trinidad, S., Martínez-Hernández, S., Pérez-Sariñana, B. Y., & Láinez, M. (2021). Optimization of alkaline pretreatment and enzymatic hydrolysis of cocoa pod husk (*Theobroma cacao* L.) for ethanol production. *Biomass and Bioenergy*, 154, 106268.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106268>

Hou, Y., & Sellmyer, D. J. (Eds.). (2017). *Magnetic nanomaterials: Fundamentals, synthesis and applications*. John Wiley & Sons. <https://bit.ly/3I3PJNb>

Huang, H., Long, S., & Singh, V. (2016). Techno-economic analysis of biodiesel and ethanol co-production from lipid-producing sugarcane. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 10(3), 299–315. <https://doi.org/10.1002/bbb.1640>

Instituto ecuatoriano de normalización. (2009) Etanol anhidro. Requisitos (INEN 2478). <https://www.normalizacion.gob.ec/buzon/normas/2478.pdf>

Ingle, S., Joshi, S. J., & Gupte, A. (2014). Production of bioethanol using agricultural waste: banana pseudo stem. *Brazilian Journal of Microbiology*, 45(3), 885-892. [Archivo PDF].

<https://www.scielo.br/bjm/a/qhgHvb93BFhjgHJstbCf6sR/?format=pdf&lang=en>

Ingle, A. P., Philippini, R. R., & Silvério da Silva, S. (2019). Pretreatment of sugarcane bagasse using two different acid-functionalized magnetic nanoparticles: A novel approach for high sugar recovery. *Renewable Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.11.146>

- Isaifan, R. J., Samara, A., Suwaileh, W., Johnson, D., Yiming, W., Abdallah, A. A., & Aïssa, B. (2017). Improved self-cleaning properties of an efficient and easy to scale up TiO₂ thin films prepared by adsorptive self-assembly. *Scientific Report*, 7(1), 9466. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-07826-0>
- Ivanovich, V., Petrova, P., & Hristov, J. (2011). *Application in the ethanol fermentation of immobilized yeast cells in matrix of alginate/magnetic nanoparticles, on chitosan-magnetite microparticles and cellulose-coated magnetic nanoparticles* [Archivo PDF].
<https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1105/1105.0619.pdf>
- Jobling, S. (2004). Improving starch for food and industrial applications. *Curr Opin Plant Biol.* ;7(2):210–8. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2003.12.001>
- Kang, J. K., Kim, J. C., Shin, Y., Han, S. M., Won, W. R., Her, J., & Oh, K. T. (2020). Principles and applications of nanomaterial-based hyperthermia in cancer therapy. *Archives of pharmacal research*, 43(1), 46-57.
<https://doi.org/10.1007/s12272-020-01206-5>.
- Khanal, S. K. (Ed.). (2008). *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production.: Principles and applications. Ames, IA, USA: Wiley-Blackwell.*
<https://doi.org/10.1002/9780813804545>
- Khatab, S. M. R., & Watanabe, T. (2019). Bioethanol From Sugarcane Bagasse: Status and Perspectives. *Bioethanol Production from Food Crops*, Ch(10),187–212. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813766-6.00010-2>
- Kim, Y.K., Park, S. E., Lee, H., & Yun, J. Y. (2014). Enhancement of bioethanol production in syngas fermentation with *Clostridium ljungdahlii* using nanoparticles. *Bioresource Technology*, 159(1), 446–450.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.046>

- Kim Y.K, Lee H (2016) Use of magnetic nanoparticles to enhance bioethanol production in syngas fermentation. *Bioresource Technology*, 204(1),139–144. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.001>
- Ko, J. K., Bak, J. S., Jung, M. W., Lee, H. J., Choi, I.-G., Kim, T. H., & Kim, K. H. (2009). Ethanol production from rice straw using optimized aqueous-ammonia soaking pretreatment and simultaneous saccharification and fermentation processes. *Bioresource Technology*, 100(19), 4374–4380. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.04.026>
- Kulkarni, S. J., Shinde, N. L., & Goswami, A. K. (2015). A review on ethanol production from agricultural waste raw material. *Int J Sci Res Sci Eng Technol*, (Vol.1, Issue 4), 231-233. [Archivo PDF]. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1045.8765&rep=rep1&type=pdf>
- Kumar, Y., Yogeshwar, P., Bajpai, S., Jaiswal, P., Yadav, S., Pathak, D. P., ... Tiwary, S. K. (2021). Nanomaterials: stimulants for biofuels and renewables, yield and energy optimization. *Materials Advances*, 2(16), 5318–5343. doi:10.1039/d1ma00538c
- Kushwaha, D., Upadhyay, S. N., & Mishra, P. K. (2018). Nanotechnology in bioethanol/biobutanol production. *Green nanotechnology for biofuel production*, 115-127. Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-75052-1_8
- Lee, S., Speight, J. G., & Loyalka, S. K. (Eds.). (2014). Handbook of alternative fuel technologies. (Vol. 2). CRC Press. <https://bit.ly/3sbisdz>

- Li, K., Liu, S., & Liu, X. (2014). An overview of algae bioethanol production. *International Journal of Energy Research*, 38(8), 965-977.
<https://doi.org/10.1002/er.3164>
- Luque, R. (2010). Catalizadores de diseño para la producción de compuestos químicos de alto valor añadido y biocombustibles a partir de biomasa. *Anales de La Real Sociedad Española de Química*, 106(4), 296–303.
<http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3347192>
- Luque, L., Oudenhoven, S., Westerhof, R. (2016). Comparison of ethanol production from corn cobs and switchgrass following a pyrolysis-based biorefinery approach. *Biotechnol Biofuels* 9, 242. <https://doi.org/10.1186/s13068-016-0661-4>
- Maciel, C. Á. (2016). *Biocombustibles: desarrollo histórico-tecnológico: mercados actuales y comercio internacional. (Vol. 1).63-87. [Archivo PDF].*
<http://herzog.economia.unam.mx/publicaciones/econinforma/pdfs/359/04carlo salvarez.pdf>
- Mahapatra, M., Pradhan A.K. (2022) *Bioethanol Production from Agricultural Wastes with the Aid of Nanotechnology*. In *Bio-Nano Interface*. Springer, Singapore (Ch. 9,329-337). <https://bit.ly/3JHQQIR>
- Matsuoka, S., Ferro, J. & Arruda, P. (2009). The Brazilian experience of sugarcane ethanol industry. *In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant*, 45(3), 372–381. <https://doi.org/10.1007/s11627-009-9220-z>
- Mendoza Ramírez, Miriam-Carolina, & Avalos Borja, Miguel. (2020). Nanoestructuras y su caracterización por medio de microscopía electrónica de transmisión; ciencia y arte. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y*

nanotecnología, 13(25), 61-78.

<https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2020.25.69630>

Ministerio Coordinador de Sectores Estratégicos. (2015). *Balance Energético Nacional 2015*. <https://www.recursosyenergia.gob.ec/5900-2/>

Mohd Azhar, S. H., Abdulla, R., Jambo, S. A., Marbawi, H., Gansau, J. A., Mohd Faik, A. A., & Rodrigues, K. F. (2017). Yeasts in sustainable bioethanol production: A review. *Biochemistry and Biophysics Reports*, 10(February), 52–61. <https://doi.org/10.1016/j.bbrep.2017.03.003>

Morelos, Gómez, J. (2016). Análisis de la variación de la eficiencia en la producción de biocombustibles en América Latina. *Estudios Gerenciales*, 32(139), 120–126. <https://doi.org/10.1016/j.estger.2016.01.001>

Mousdale, D. M. (2008). *Biofuels: biotechnology, chemistry, and sustainable development*. CRC press.

Mulko, Lucinda Emma; Acevedo, Diego Fernando; Rivarola, Claudia Rosana (2017) *Nuevos materiales para el mejoramiento de la producción de bioetanol: Desarrollo y optimización de reacciones con levaduras y enzimas inmovilizadas* [Tesis Doctoral, Tecnológico.CONICET - Cordoba]. https://ri.conicet.gov.ar/bitstream/handle/11336/103512/CONICET_Digital_Nro.6cb37a97-1a12-445a-bf97-74a6d9819ef7_A.pdf?sequence=2&isAllowed=y

Mutreja, R., Das, D., Goyal, D., & Goyal, A. (2011). Bioconversion of agricultural waste to ethanol by SSF using recombinant cellulase from *Clostridium thermocellum*. *Enzyme research*, 2011. <https://doi.org/10.4061/2011/340279>

Noval, E.; Ochoa, C.; Carriazo, J. (2016). Magnetita (Fe₃O₄): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea. *Revista*

Colombiana de Química, 46 (1), 42-59, 2016.

<https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v46n1.62831>

Pandey, A., Nigam, P., Soccol, C. R., Soccol, V. T., Singh, D., & Mohan, R (2000).

Advances in microbial amylases. *Biotechnology and applied biochemistry*, 31(2), 135-152. <https://doi.org/10.1042/ba19990073>

Pandey, A., Larroche, C., & Ricke, S. C. (Eds.). (2011). *Biofuels: alternative feedstocks and conversion processes*. Academic Press.

<https://bit.ly/34MYnkT>

Parashar, M., Shukla, V. K., & Singh, R. (2020). Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02994-8>

Policarpo, N. A., Frutuoso, F. D. S., Cassiano, D. R., Cavalcante, F. S. A., Araújo, R. D. S., Bertoncini, B. V., & Oliveira, M. L. M. D. (2018). Emission estimates for an on-road flex-fuel vehicles operated by ethanol-gasoline blends in an urban region, Brazil. *Urban climate*, 24, 111-120.

<https://doi.org/10.1016/j.uclim.2018.01.005>

Poole Jr, C. P., & Owens, F. J. (2003). *Introduction to nanotechnology*. John Wiley & Sons. <https://bit.ly/3v24mNp>

Praseptiangga, D., Zahara, H. L., Widjanarko, P. I., Joni, I. M., & Panatarani, C. (2020). Preparation and FTIR spectroscopic studies of SiO₂-ZnO nanoparticles suspension for the development of carrageenan-based bio-nanocomposite film. *3RD International conference on condensed matter and applied physics (ICC-2019)*. <https://doi.org/10.1063/5.0003434>

- Razack A., S., Duraiarasan, S., & Mani, V. (2016). Biosynthesis of silver nanoparticle and its application in cell wall disruption to release carbohydrate and lipid from *C. vulgaris* for biofuel production. *Biotechnology Reports*, 11(1), 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2016.07.001>
- Reddy, L. V., Reddy, O. V. S., & Wee, Y. J. (2011). Production of ethanol from mango (*Mangifera indica* L.) peel by *Saccharomyces cerevisiae* CFTR1101. *African Journal of Biotechnology*, 10(20), 4183-4189. <https://doi.org/10.5897/AJB10.2286>
- Rekha, B., & Saravanathamizhan, R. (2021). Preparation and characterization of biomass-based nanocatalyst for hydrolysis and fermentation of catalytic hydrolysate to bioethanol. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 1-12 <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01207-w>
- Ruiz, K. (2018). *Optimización del proceso etanosolv para la obtención de celulosa biomásica y valoración de diferentes rutas de acetilación del material* [Tesis doctoral, Centro de investigación en materiales avanzados]. <https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/2243/1/Tesis%20K%20Ruiz%20Culity.pdf>
- Sanusi, I. A., Faloye, F. D., & Gueguim Kana, E. B. (2019). Impact of Various Metallic Oxide Nanoparticles on Ethanol Production by *Saccharomyces cerevisiae* BY4743: Screening, Kinetic Study and Validation on Potato Waste. *Catalysis Letters*. 149(1). 1-17. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02796-6>
- Sanusi, I. A., Suinyuy, T. N., Lateef, A., & Kana, G. E. B. (2020). Effect of nickel oxide nanoparticles on bioethanol production: Process optimization, kinetic and metabolic studies. *Process Biochemistry*, 92(1), 386–400. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2020.01.029>

- Sanusi, I. A., Suinyuy, T. N., & Kana, G. E. B. (2021). Impact of nanoparticle inclusion on bioethanol production process kinetic and inhibitor profile. *Biotechnology Reports*, 29, (Issue 85), 1-12.
<https://doi.org/10.1016/j.btre.2021.e00585>
- Sayago, U. F. C., & Rodríguez, C. (2018). Design and Construction of a Biohydrogen and Bioethanol Production System from the Biomass of the *Eichhornia Crassipes*. *Preprints 2018*.
<https://www.preprints.org/manuscript/201805.0393/v1>
- Schubert, C. (2006). Can biofuels finally take center stage. *Nature Biotechnology*, 24(7), 777–784. <https://doi.org/10.1038/nbt0706-777>
- Sigüencia, A., Jorge Marcelo; Delgado Noboa, Jorge Washington; Posso Rivera, Fausto René & Sánchez Quezada, Johanna Patricia (2020). Estimación del potencial de producción de bioetanol a partir de los residuos de la corteza del cacao en Ecuador. *Ciencia y Tecnología Agropecuaria*, 21(3).
https://doi.org/10.21930/rcta.vol21_num3_art:1429
- Socol, C. R., Faraco, V., Karp, S. G., Vandenberghe, L. P., Thomaz-Socol, V., Woiciechowski, A. L., & Pandey, A. (2019). Lignocellulosic bioethanol: current status and future perspectives. *Biofuels*. Academic Press. (Ch. 5), 101-122.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385099-7.00005-X>
- Solanki, J. N., & Murthy, Z. V. P. (2011). Controlled size silver nanoparticles synthesis with water-in-oil microemulsion method: a topical review. *Industrial & engineering chemistry research*, 50(22), 12311-12323.
<https://doi.org/10.1021/ie201649x>

- Solomon, B. D., Barnes, J. R., & Halvorsen, K. E. (2007). Grain and cellulosic ethanol: History, economics, and energy policy. *Biomass and Bioenergy*, 31(6), 416–425. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.01.02>
- Szabo, Zoltan (2014). Reviewing the GHG savings of Ethanol, *Ethanol Europe* [Archivo PDF]. www.eerl.com/Uploads/Reviewing-the-GHG-savings-of-Ethanol-Nov-2014.pdf.
- Tanimura, A., Kikukawa, M., Yamaguchi, S., Kishino, S., Ogawa, J., & Shima, J. (2015). Direct ethanol production from starch using a natural isolate, *Scheffersomyces shehatae*: toward consolidated bioprocessing. *Scientific reports*, 5(1), 1-7. <https://doi.org/10.1038/srep09593>
- Varaprasad, D., Raghavendra, P., Sudha, N. R., Sarma, L. S., Parveen, S. N., Chandana, P. S., Chandrasekhar, T. (2021). Bioethanol Production from Green Alga *Chlorococcum minutum* through Reduced Graphene Oxide-Supported Platinum-Ruthenium (Pt-Ru/RGO) Nanoparticles. *BioEnergy Research*. <https://doi.org/10.1007/s12155-021-10282-4>
- Vargas, F. E. S., Fajardo, C. A. G., & Andrade, I. C. (2013). *Etanol lignocelulósico: Energético obtenido de procesos fermentativos de la biomasa presente en el Jacinto de Agua*, Editorial Académica Española. https://www.researchgate.net/profile/Guerrero-Fajardo/publication/264457964_Etanol_lignocelulosico_Energetico_obtenido_de_Procesos_Fermentativos_de_la_Biomasa_presente_en_el_Jacinto_de_Agua/links/53e01c7c0cf27a7b830a33c3/Etanol-lignocelulosico-Energetico-obtenido-de-Procesos-Fermentativos-de-la-Biomasa-presente-en-el-Jacinto-de-Agua.pdf

- Vladár, A. E., & Hodoroaba, V.-D. (2020). Characterization of nanoparticles by scanning electron microscopy. *Characterization of Nanoparticles, (Ch.2.1.1)*, 7-27. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814182-3.00002-x>
- Waqas, M., Naser, N., Sarathy, M., Morganti, K., Al-Qurashi, K., & Johansson, B. (2016). Blending octane number of ethanol in HCCI, SI and CI combustion modes. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 9(3), 659-682. <https://doi.org/10.40712015-01-298>
- Woldie, W. A. (2021). Characterization of Dairy Waste Whey and Its' Utilization for the Production of Ethanol. *American Journal of Chemical Engineering*, 9(5), 112-118. <http://article.amjce.org/pdf/10.11648.j.ajche.20210905.11.pdf>
- Zada, B., Mahmood, T., & Malik, S. A. (2013). Effect of iron nanoparticles on hyacinth's fermentation. *International Journal of Science*, (Vol.2), 106-121. <https://www.ijsciences.com/pub/pdf/V220131017.pdf>
- Zada, B., Mahmood, T., Malik, S. A., & Uddin, Z. (2014). Effect of zinc oxide nanoparticles on hyacinth's fermentation. *Int. J. Enhanc. Res. Sci. Technol. Eng.*, 3(11), 78-92. <https://www.semanticscholar.org/paper/Effect-of-Zinc-oxide-Nanoparticles-on-Hyacinth%27s-Zada-Mahmood/dddd921f4256280c1079a48f439613b0eb5ba538>
- Zamora-Hernández, T., Prado-Fuentes, A., Capataz-Tafur, J., Barrera-Figueroa, B. E., & Peña-Castro, J. M. (2014). Demostraciones prácticas de los retos y oportunidades de la producción de bioetanol de primera y segunda generación a partir de cultivos tropicales. *Educación Química*, 25(2), 122–127. [https://doi.org/10.1016/s0187-893x\(14\)70534-8](https://doi.org/10.1016/s0187-893x(14)70534-8)
- Zaytseva, O., & Neumann, G. (2016). Carbon nanomaterials: production, impact on plant development, agricultural and environmental applications. *Chemical and*

Biological Technologies in Agriculture, 3(1), 1-26.

<https://doi.org/10.1186/s40538-016-0070-8>

6. Anexos