



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

División de Ciencias e Ingeniería  
Campus León

PRODUCCIÓN DE BIOBUTANOL BAJO EL ESQUEMA DE  
BIORREFINERÍA UTILIZANDO RESIDUOS DE BRÓCOLI  
PARA UN DESARROLLO SUSTENTABLE

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE MAESTRO EN CIENCIAS  
PRESENTA:

**Luis Gerardo Frausto Torres**

Director:

Dr. Edgar Vázquez Núñez

Codirector:

Dr. Carlos Eduardo Molina Guerrero

Dedico este este trabajo a mi padre, y a todos los demás instructores que a lo largo de mi vida han contribuido con la construcción de la estructura de conocimiento, pensamiento y virtud que ha hecho posible esta investigación, y otras por venir.

Luis Frausto; diciembre de 2022

## Contenido

Índice de figuras.....	3
Índice de tablas.....	3
Abreviaciones y acrónimos .....	4
RESUMEN.....	5
CAPÍTULO 1 .....	6
1.1 INTRODUCCIÓN .....	7
CAPÍTULO 2 .....	10
2.1 ANTECEDENTES.....	11
2.1.1. La Biomasa Lignocelulósica (BLC) como Alternativa Sostenible .....	11
2.1.2. Polifenoles.....	14
2.1.3. Residuos Agrícolas.....	15
2.1.4. El Brócoli en México y Guanajuato.....	15
2.1.5. La Biorrefinería.....	17
2.1.6. Los Biocombustibles .....	20
2.1.7. Biobutanol.....	21
2.1.8. Subproductos de valor.....	24
2.1.9. Vía general para la biorrefinación de BLC a biobutanol.....	25
2.1.10 La evaluación tecnoeconómica de proyectos .....	30
2.1.11. Relevancia de la Simulación .....	32
CAPÍTULO 3 .....	33
3. 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	34
CAPÍTULO 4.....	35
4.1. JUSTIFICACIÓN .....	36
CAPÍTULO 5 .....	37
5.1. OBJETIVO GENERAL .....	38
5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	38
5.3. HIPÓTESIS.....	38
CAPÍTULO 6 .....	39
6.1. METODOLOGÍA .....	40
6.2. Descripción del proceso .....	43

6.3. Enfoques de separación y purificación (SyP).....	44
CAPÍTULO 7 .....	47
7.1. RESULTADOS.....	48
7.2. Comparación con estudios similares .....	52
CAPÍTULO 8 .....	53
8.1. DISCUSIÓN .....	54
CAPÍTULO 9 .....	57
9.1. CONCLUSIÓN .....	58
APÉNDICES.....	59
A. Balance de masa global .....	59
B. Rendimiento global de producción; productos finales (% p/p) .....	60
C. Resumen: Equipos y lista de costo de adquisición (precios al 2021) .....	60
D. Resumen ejecutivo de la evaluación económica (precios al 2021, software SPD) .....	61
REFERENCIAS.....	62
TRABAJO SUPLEMENTARIO.....	76
AMIDIQ 2022.....	76
REBS 2022.....	76

## **Índice de figuras**

Figura 1: Composición bioquímica típica de la BLC.

Figura 2: Componentes estructurales de la BLC: celulosa, hemicelulosa y lignina.

Figura 3: Principales agentes en la economía global del brócoli

Figura 4: Clasificación de biorrefinerías lignocelulósicas.

Figura 5: Modelo general de una biorrefinería lignocelulósicas enfocada en bioenergéticos

Figura 6: Biorrefinerías por localización y por objetivo productivo

Figura 7: Producción global de biocombustibles

Figura 8: Representación de la vía metabólica, conversión de sacáridos a solventes ABE

Figura 9: Diagrama de bloques de la biorrefinería propuesta

Figura 10: Diagramas de proceso de configuraciones BDC y BHE

Figura 11: Costo energético por etapas y comparativa de costo energético

Figura 12: Cosos Operativos (CO); distribución por configuración (%)

Figura 13: Ingresos Totales (IT); distribución porcentual promedio

Figura 14: Desempeño económico de la biorrefinería; configuraciones BDC, BHE y BH

Figura 15: Costo Unitario de Producción (kilogramo de biobutanol producido)

## **Índice de tablas**

Tabla 1: Comparación de características de la gasolina y bioalcoholes

Tabla 2: Líderes de la producción de biobutanol 1G

Tabla 3: Líderes de la investigación y desarrollo de biobutanol de segunda generación

Tabla 4: Matriz de composición bioquímica de la biomasa a procesar

Tabla 5: Supuestos de operación (SO) de proceso por etapas

Tabla 6: Matriz de precios y costos del proceso.:

Tabla 7: Cuadro comparativo de procesos simulados en la biorrefinación a biobutanol

## Abreviaciones y acrónimos

ABE:	Acetona-butanol-etanol
Ac:	Acetona
AVH:	Aceite Vegetal Hidrogenado
BDC:	Biorrefinería con destilación convencional
BEC:	Bioeconomía Circular
BH:	Biorrefinería híbrida sin extracción de polifenoles
BHE:	Biorrefinería híbrida con extracción
BLC:	Biomasa lignocelulósica
Bped:	Barriles de petróleo equivalentes por día
BUT:	Butanol
CA:	Costos de planta
CL:	Cultivos
CO:	Costos operativos
CON:	Costos Operativos Netos
CUP:	Costo Unitario de Producción
DTX:	Detoxificación
EJ:	Exajoules
ENG:	Energía
Et-OH:	Etanol
EXT:	Extracción
IT:	Ingresos Totales
ITC:	Inversión Total de Capital
LAB:	Costos de laboratorio
LIG:	Lignina
MO:	Mano de Obra
MP:	Materia Prima
PF:	Polifenoles
PRT:	Pretratamiento
PS:	Peso seco
RED:	Reducción
ROI:	Retorno de Inversión
SAC:	Sacarificación
SO:	Supuestos Operativos
SPD:	SuperPro Designer
SyP:	Separación y Purificación
TEA:	Technoeconomic análisis (Análisis tecnoeconómico)
TIR:	Tasa Interna de retorno
VPN:	Valor Presente Neto

## RESUMEN

La economía energética global se encuentra impulsada primordialmente por los combustibles fósiles, con un 81% para el año 2019. Mientras tanto, en todos los sectores la participación de los biocombustibles derivados de recursos renovables se mantiene incipiente. El concepto de biorrefinería propone la síntesis de energías renovables como alternativa a los carburantes fósiles. Como biocombustible de segunda generación, el biobutanol tiene características sobresalientes sobre otros combustibles y puede obtenerse a partir de residuos agrícolas y desechos orgánicos; sin embargo, su procesamiento en la biorrefinería no es económicamente factible utilizando las metodologías actuales. En 2021, la producción mundial de brócoli (*Brassica oleracea var. Italica*) fue de 25.5 millones de toneladas; siendo el quinto productor, México generó 687,000 toneladas de esta hortaliza.

Este trabajo propone un diseño de producción para la síntesis de biobutanol y la recuperación de subproductos valiosos, como compuestos polifenólicos de alto valor, a partir de residuos agrícolas de brócoli, abundantes en el estado de Guanajuato, México. Para la transformación del sustrato se propuso una matriz bioquímica para definir su composición, así como una ruta biotecnológica que sigue una vía general con el pretratamiento ácido de la biomasa, hidrólisis enzimática y la fermentación de acetona-biobutanol-etanol (ABE) convencional utilizando bacterias anaerobias.

La biorrefinería descrita integra métodos convencionales con tres vías metodológicas y un modelo híbrido para el proceso posterior de purificación. Con el objetivo de visualizar el desempeño económico global y evaluar una posible reducción en los costos de producción, se realizó un análisis tecnoeconómico de la biorrefinería de segunda generación diseñada. La evaluación económica se realizó utilizando SuperPro Designer® V 12.0.

Los resultados confirman la enorme dependencia que este tipo de biorrefinerías sufre de las demandas energéticas. Y se encontró que, al implementar adaptaciones estratégicas en las etapas finales de separación, los costos operativos pueden reducirse considerablemente. Sin embargo, para lograr la plena eficiencia financiera en la producción de biobutanol a partir de residuos de brócoli, es necesario profundizar en la investigación y el desarrollo de métodos innovadores para purificar eficientemente los productos finales, así como metodologías novedosas para la biotransformación de la biomasa lignocelulósica estudiada a lo largo de toda la ruta de producción. También se encontró que existe una gran oportunidad en la valorización de los abundantes residuos de brócoli generados en la región de Guanajuato, y además de los subproductos y metabolitos generados en el enfoque de biorrefinería diseñada, que además recupera las emisiones de dióxido de carbono para su aprovechamiento como un agente químico en las industrias.

## **CAPÍTULO 1**



## 1.1 INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles dominan el suministro energético mundial. En 2019, 490 exajoules (EJ) de energía provinieron de las fuentes fósiles (carbón, petróleo y gas natural), lo que representó el 81% del suministro energético global (606 EJ). Mientras tanto, la mezcla de las tecnologías renovables (geotérmica, eólica, hidroeléctrica, biomasa, solar, etc.) tuvo tan solo una participación del 14.1% (85 EJ), con un incremento de 0.3% con respecto al año anterior. En el mismo período, mundialmente 121 EJ de energía fueron consumidos solamente por el sector del transporte, de los cuales 110.5 EJ fueron aportados por el petróleo y sus derivados (91,3% del sector) y tan solo 3.99 EJ por biocombustibles líquidos (principalmente bioetanol y biodiesel), para una participación del 3,3% (IEA, 2021; WBA, 2021; IRENA, 2022). Como principal elemento económico para la producción de biocombustibles y una amplia gama de productos renovables, la biorrefinería ha mostrado ser una opción viable para reemplazar los productos derivados del petróleo y los recursos fósiles con alternativas bioderivadas para desarrollar una economía rentable a largo plazo (Reshmy et al. 2022).

La integración de biorrefinerías como una estrategia para reemplazar la figura tradicional de la refinería petrolífera ha sido estudiada intensamente durante las últimas décadas, con el objetivo de configurar modelos productivos eficientes y económicamente viables para la síntesis de materiales y combustibles derivados de fuentes renovables (De Buck et al., 2020). La bioeconomía circular (BEC) propone el sistema económico que utiliza recursos biológicos renovables para la síntesis de productos de base biológica con un alto valor, utilizando las biomasa como una plataforma integral para generar bioproductos, bioquímicos y bioenergía (Ubando et al., 2020). En este contexto, los biocombustibles se visualizan como la alternativa indispensable para el reemplazo de los carburantes fósiles en la visión contemporánea. Por consiguiente, con fundamento en los principios de la sustentabilidad (United Nations, 2015), cada día es más importante examinar los aspectos productivos, tecnológicos y comerciales asociados con los energéticos derivados de la biorrefinación de biomasa, que en el modelo de la BEC desempeñan un papel preponderante para los sectores del transporte, eléctrico y de la generación de calor (Tursi, 2019). Aunque los esfuerzos sostenidos de la investigación han producido una mejor comprensión de las metodologías que subyacen a la biorrefinación, el desarrollo de biorrefinerías requiere mucho más que solo la provisión de las tecnologías viables; además es indispensable abordar los desafíos que surgen a lo largo de las cadenas productivas y de valor, como el cultivo de biomasa, las cosechas, los procesos y las políticas para su fomento y, además, evaluar financieramente el desempeño global de los proyectos industriales de biorrefinación (Wenger & Stern, 2019).

Millones de toneladas de residuos de cultivos están siendo generados cada año en todo el mundo (FAO, 2017), pero en lugar de visualizarles como desecho, el enfoque de la economía circular les considera materias primas para diversas industrias, por lo que adquieren gran relevancia como precursores de valor, especialmente en el contexto de la biorrefinería (Naik et al, 2010). Los residuos como cáscaras, pajas, tallos, hojas o mazorcas pueden ser utilizados

para la producción de biocombustibles y otros productos (Philippini et al., 2020), por lo cual éstos pueden ser considerados sostenibles, ya que utilizan como materias primas desechos de cultivos que no compiten con la producción alimentaria en términos de tierra ni requieren recursos adicionales para su producción (Liguori et al., 2016). Cuando son generados durante la cosecha estos desechos se denominan residuos agrícolas, si provienen de su procesamiento en la industria son llamados residuos agroindustriales. La agricultura es el sector económico más grande y con mayor producción de biomasa. De hoy en adelante, las diversas biomasa representarán un insumo esencial para la economía y una gran oportunidad industrial, no solo porque su uso y aprovechamiento favorece la reducción del uso de los recursos fósiles, sino porque además contribuye al desarrollo de nuevos mercados y empleos verdes al promover la conversión de residuos vegetales en bienes con un nuevo tipo de valor, como la bioenergía, los bioproductos y los biomateriales (Acevedo et al., 2020). Los biocombustibles de primera generación son los sintetizados a partir de cultivos dedicados, mientras que los de segunda generación se producen a partir de biomasa residuales de los cultivos.

Aunque la producción de bioetanol de segunda generación comienza a ser una realidad, los mercados mundiales de biocombustibles están dominados por el bioetanol y el biodiésel de primera generación (producidos principalmente a partir de caña de azúcar y maíz dedicados). No obstante, todos éstos se encuentran aún en etapas incipientes de comercialización, pero otro biocombustible aún en las etapas de laboratorio, el biobutanol, tiene ventajas tangibles y sobresalientes sobre ellos (Mohd et al., 2015). Se ha afirmado que, en el contexto de las industrias de la biorrefinación del presente, es imposible negar que la viabilidad económica de las bioenergías de segunda generación continúa siendo un enorme desafío (Philippini et al., 2020). Por ello, una estrategia de gran relevancia para el logro de la viabilidad económica de las biorrefinerías es la inclusión de una mezcla de subproductos y derivados de proceso como activos comercializables. Esto es, integrar dentro del portafolio de productos aquellos subproductos y metabolitos generados durante las etapas de procesamiento, de manera que su comercialización incremente los niveles de ingreso de los proyectos y resulte auxiliar en la eficiencia financiera de la producción.

Gracias a la variedad de climas y biodiversidad, México produce distintas especies vegetales y es uno de los principales países productores de hortalizas a nivel mundial (Statista, 2021). Uno de los productos más importantes cultivados en la nación es el brócoli, que goza una alta demanda en los mercados doméstico e internacional y es altamente rentable gracias a sus sobresalientes cualidades como vegetal (SAGARPA, 2019). México es el quinto productor de brócoli en el mundo. Con el 67% de la producción nacional (687 000 toneladas), el estado de Guanajuato produce 482 000 toneladas de esta hortaliza y genera alrededor de 1,500,000 toneladas de residuos al año, que no están siendo aprovechadas en un esquema de valoración y representan un asunto de carácter ambiental; no obstante, podrían ser procesadas para la producción de biobutanol (SIAP, 2021; TRIDGE, 2020). Además, el brócoli es un vegetal con un contenido considerable de compuestos polifenólicos, que son altamente reconocidos

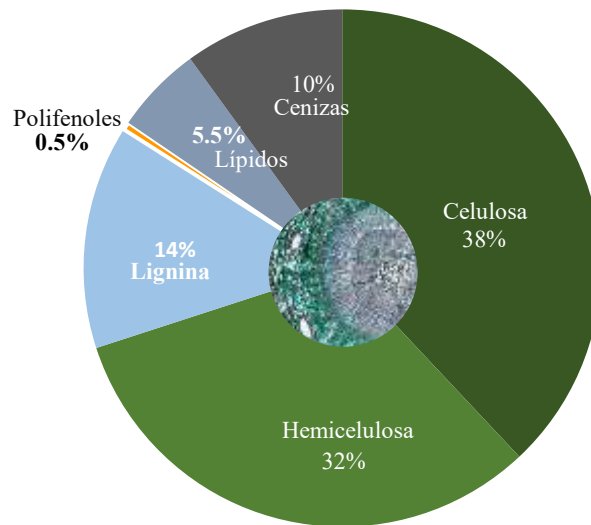
por sus propiedades antioxidantes y auxiliares en la prevención de diversas enfermedades en el ser humano ([Safdar et al., 2016](#)). Por ello, el bioprocesamiento de esta cantidad de residuos podría ser utilizado paralelamente para la síntesis de estas moléculas bioactivas, así como de otros posibles subproductos y biopolímeros generados durante la biorrefinación.

## **CAPÍTULO 2**

## 2.1 ANTECEDENTES

### 2.1.1. La Biomasa Lignocelulósica (BLC) como Alternativa Sostenible

Las fuentes renovables de energía son fundamentalmente la radiación solar, los vientos, la geotermia, la hidroelectricidad y las biomásas. Entre estas fuentes, las biomásas vegetales representan una notable opción para la sustitución de los energéticos fósiles, principalmente en el sector del transporte por el hecho de que pueden ser transformadas en combustibles líquidos para su uso en motores de combustión interna, en hidrógeno para vehículos con células de combustible o en electricidad para vehículos eléctricos. La biomasa es el material estructural que forma a los seres vivos, como microorganismos, plantas y animales. En el dominio económico de los energéticos el término es más asociado con las plantas y productos derivados de la industria forestal y la agricultura. Los materiales naturales derivados de los seres vivos pero disponibles geológicamente fosilizados se excluyen de la clasificación, y se denominan fósiles (Pratima, 2020). La biomasa vegetal contiene una energía de alta calidad originalmente capturada del sol, absorbida mediante fotosíntesis y almacenada en los enlaces carbono-carbono de las estructuras biomoleculares, especialmente en los carbohidratos (Abu Yousuf et al. 2020). La biomasa puede incinerarse directamente para obtener energía, o transformarse en biocombustibles y en un abanico de productos químicos con valor socioeconómico mediante las metodologías adecuadas (IEA, 2020). La biomasa es el recurso renovable que contiene el material orgánico más abundante en el planeta, la lignocelulosa. Las biomásas lignocelulósicas (BLC) son entonces el recurso más abundante y atractivo para la producción de biocombustibles a gran escala (Philippini et al., 2020). La fuente de BLC más valiosas para la producción de energéticos son los cultivos agrícolas y sus residuos, las plantas leñosas, los desechos de las industrias del procesamiento de alimentos y las plantas acuáticas (Olatunde y Munachi, 2019). Una vez asegurada la rentabilidad económica de su cadena de proveeduría, la BLC es visualizada como la principal materia prima para la producción de biocombustibles en vista de su fuente presuntamente sustentable. Pero para garantizar una función sostenible en la economía circular, la BLC debe ser extraída de corrientes secundarias de la producción o de desechos (como los residuos de los cultivos), y de esta manera no representar un elemento de competencia con los recursos cultivables ni comprometer la seguridad alimentaria de la sociedad (Liguori et al, 2016). Las BLC están compuestas por una matriz bioquímica relativamente variable según la especie vegetal, y por un esqueleto químico con alto contenido de carbohidratos fermentables (celulosa y hemicelulosa). Además de celulosa y hemicelulosa la BLC contiene lignina, un polímero fenólico, así como biomoléculas con compuestos polifenólicos, lípidos y en menor medida otras especies químicas (Jönsson & Martin, 2016; Tursi, 2019), (Figura 1).



**Figura 1:** Composición bioquímica típica de la BLC.

La celulosa es el compuesto orgánico más abundante que se puede encontrar en la naturaleza, y tiene una función estructural en las paredes celulares de las plantas (Bonechi et al., 2017). La celulosa es un polisacárido con un alto peso molecular y un máximo de 10.000 unidades monoméricas de D-glucosa unidas por enlaces  $\beta$ -1,4-glucosídicos. La fórmula molecular de la celulosa es  $(C_6H_{12}O_6)_n$  y su base estructural es la celobiosa, cuya definición es:  $\beta$ -D-glucopiranosil(1-4)  $\beta$ -D-glucopiranososa- (Tursi, 2019). La reactividad y morfología de las cadenas celulósicas son fuertemente influenciadas por puentes de hidrógeno intermoleculares entre el grupo hidroxilo en el carbono C-3 y el oxígeno del anillo glucosídico cercano. La formación de estos enlaces hace que las moléculas sean más estables y rígidas. Además, la alternancia de las regiones cristalina y amorfa de la celulosa podría afectar la accesibilidad de sus grupos funcionales, que se encuentran involucrados en el dinamismo de su reactividad (Chen, 2014). Generalmente el porcentaje de la estructura cristalina en la celulosa oscila entre el 30% y el 80% (Bonechi et al., 2017). Debido a sus importantes propiedades y aplicaciones, en los últimos dos siglos, la celulosa se ha convertido en una importante materia prima para variadas industrias, como la pulpa, el papel y las fibras químicas. Además, actualmente juega un papel importante en varios campos relacionados con la protección del medio ambiente, como es la remediación de aguas mediante la eliminación de contaminantes peligrosos, como los hidrocarburos y los metales pesados (Arias et al., 2017; Tursi et al., 2019).

Mientras que la celulosa es un biopolímero complejo con cierta variación en cristalinidad, la hemicelulosa es más heterogénea, estando conformada por un eje estructural de polisacáridos ramificados y unidades de monosacáridos con cinco átomos de carbono (arabinosa y xilosa) y seis átomos de carbono (glucosa, galactosa, manosa y ramanosa), y tiene un peso molecular promedio de  $< 30\ 000$  (Tursi et al., 2019). En la naturaleza la hemicelulosa es amorfa y es uno de los principales constituyentes de la pared celular de las plantas, en donde forma una

red compleja de enlaces que brindan resistencia estructural al unir las fibras de celulosa en microfibrillas y entrecruzarse con la lignina. Su fracción como constituyente estructural de la biomasa varía según el tipo de planta, y cuando se descompone térmicamente produce gas no condensable, carbón y una variedad de cetonas, aldehídos, ácidos y furanos (Carpenter et al., 2014; Isikgor & Becer, 2015; Bala et al., 2016).

La lignina es un biopolímero aromático rígido, amorfo e hidrofóbico con una compleja arquitectura molecular tridimensional de unidades fenilpropano. Sus estructuras fenólicas se derivan de tres principales alcoholes aromáticos (o monolingoles): cumarílico, coniferílico y sinapílico (Ciolacu, 2018). La lignina también está contenida en las paredes celulares de las plantas, y su función es unir, cubrir, cementar y juntar las fibras para mejorar la compacidad y resistencia de la estructura vegetal. Por lo tanto, la degradación de la lignina es esencial para la extracción de las fibras celulósicas del material vegetal. Además, en la estructura de la lignina hay muchos grupos polares e hidroxilo que permiten el establecimiento de puentes de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares, haciendo a la lignina insoluble en casi cualquier solvente. Mediante reacciones de condensación la lignina se divide en lignina soluble e insoluble, formando esta última un precipitado (Tursi et al., 2019). La lignina puede quemarse como combustible de bajo valor; teniendo mayor poder calorífico en comparación con la BLC y, por ello, se le considera un subproducto del proceso de biorrefinación con interés económico e industrial digno de ser incorporado en el portafolio de productos (Xie et al., 2016). Dada la gran abundancia de la lignina en la naturaleza, las tecnologías para su valorización son esenciales en la nueva idea de la bioeconomía (Hodásová et al., 2015). La composición estructural de la BLC se muestra en la Figura 2.

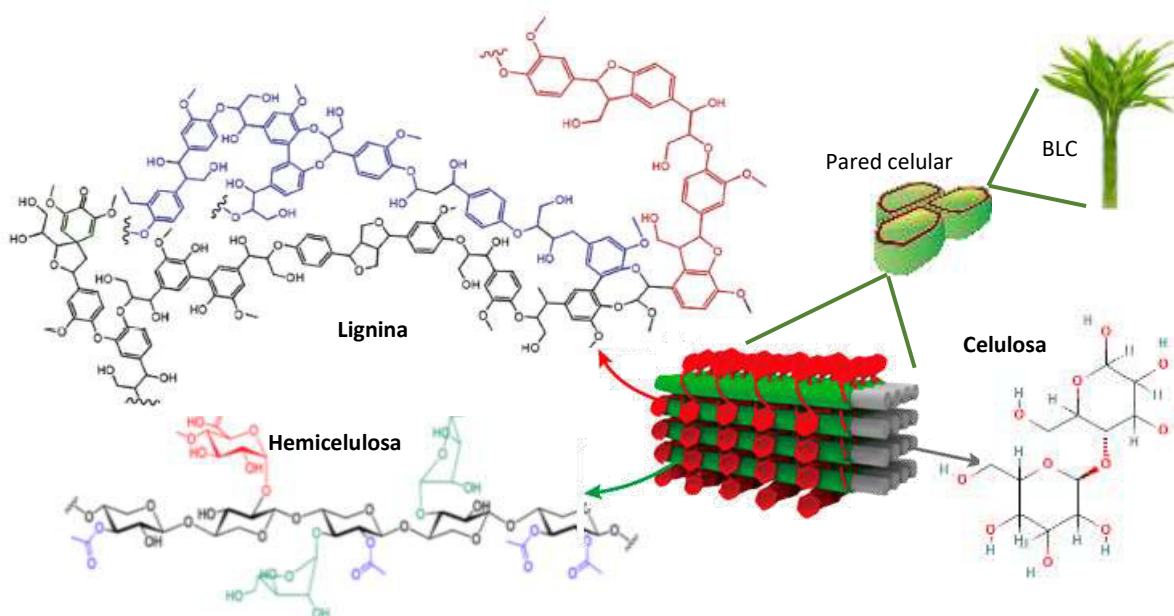


Figura 2: Componentes estructurales de la BLC: celulosa, hemicelulosa y lignina.

### 2.1.2. Polifenoles

Durante el crecimiento de las plantas se genera una gran variedad de metabolitos secundarios como parte de su sistema de defensa. Estos metabolitos (fitoquímicos) tienen una fuerte actividad inhibitoria contra microorganismos, como las bacterias y los hongos, y entre ellos, las plantas sintetizan varios miles de polifenoles (Safdar et al., 2017). Los compuestos polifenólicos engloban una diversidad de familias de metabolitos aromáticos responsables de las funciones estructurales y protectoras en las plantas. Los polifenoles son compuestos antioxidantes naturales ampliamente distribuidos en las BLC con una abundancia en segundo lugar después de la celulosa, hemicelulosa y lignina. Los polifenoles se encuentran presentes en cantidades considerables en muchas verduras y frutas, y se acumulan predominantemente en las hojas, los tejidos vasculares, la corteza, los frutos inmaduros y la cubierta de la semilla (Bhandari & Kwak, 2015; Bowen et al., 2021). Estos compuestos fenólicos son moléculas valiosas para las industrias farmacéutica y alimentaria, pues son reconocidos como fuertes antioxidantes y preventivos de enfermedades en los humanos. Estudios epidemiológicos muestran una correlación positiva entre la ingesta de vegetales y la disminución en la tasa de enfermedades cardiovasculares, envejecimiento, ciertos tipos de cáncer y otras enfermedades degenerativas relacionadas con el estrés oxidativo, lo cual ha sido atribuido a la actividad antioxidante de los compuestos fenólicos de los vegetales. Numerosos estudios también sugieren que estas moléculas bioactivas reducen el riesgo de inflamaciones crónicas y pueden tener un impacto en la diversidad del microbiota intestinal, además de poder ser antimicrobianos o antivirales. Finalmente, muchos polifenoles cuentan con el potencial de prevenir o tratar enfermedades neurodegenerativas y cardiovasculares, y pueden usarse para producir una gama de productos que incluye desde fármacos hasta pesticidas naturales (Safdar et al., 2016; Lars et al., 2018). Debido a la presencia de grupos aromáticos en la lignina, varios complejos fenólicos pueden obtenerse de la transformación de ésta. Los polifenoles lignocelulósicos son clasificados principalmente en flavonoides y taninos (Miazek et al., 2014; Lopes et al., 2016). Las hortalizas de hoja verde suelen contener altos niveles de compuestos polifenólicos. En las verduras *Brassicaceae*, incluido el brócoli, se han identificado muchos compuestos polifenólicos en los tejidos no utilizados en la alimentación, como son las hojas y los tallos. Por lo tanto, los tallos y las hojas del brócoli son una fuente potencial de estos compuestos (Liu et al., 2018; Berndtsson et al., 2020).

Debido a todas estas características de valor, existe un creciente interés por el aislamiento de estos fitoquímicos a partir de fuentes vegetales con el fin de producir alternativas naturales, seguras y económicas a los compuestos sintéticos (Jovanovic et al, 2017; Maroun et al, 2018). Se han reportado diversos métodos para la extracción de estos compuestos a partir de las BLC; que incluyen extracción por microondas, extracción ultrasónica, extracción por reflujo de calor, extracción con solvente (generalmente llamada maceración) y extracción a ultra alta presión (Rajbhar et al., 2014, Safdar et al., 2017).



### 2.1.3. Residuos Agrícolas

La producción anual de BLC como residuo agrícola a nivel mundial es muy considerable, con un estimado de 5,800 millones de toneladas para el año 2020 (Lal, 2005; Liguori et al, 2016; FAO, 2020). Para el aprovechamiento eficiente de estos recursos en una economía más sustentable debe tomarse en cuenta los diversos factores que afectan a la agricultura, como las especies vegetales cultivadas y su rendimiento, las condiciones atmosféricas y del suelo, la resistencia a la sequía, disponibilidad de nutrientes y fertilizantes, entre otros (Nurudeen, 2018). Los residuos agrícolas son las partes del cultivo que a menudo no tienen valor, como tallos, racimo, raíz u hojas (Alchris, 2019). Los residuos agrícolas son heterogéneos y difieren considerablemente en cualidades; suelen ser utilizados como fertilizante o forraje para el ganado, para el control de la erosión o incluso quemados antes del comienzo de la siguiente temporada agrícola (FAO, 2017). La biomasa compuesta por desechos lignocelulósicos agrícolas es abundante, económica, renovable y atractiva como recurso para la producción de energéticos en gran escala (Philippini et al., 2020). En este contexto, el paradigma de la biotecnología presenta un enfoque prometedor para convertir los desechos lignocelulósicos en biocombustibles, haciéndolos un recurso clave y una oportunidad significativa para las economías. Su revaloración propone beneficios relacionados con la seguridad alimentaria, el equilibrio ecológico, el escalamiento tecnológico de las industrias y otros (IEA, 2017). Un óptimo escenario en la producción de biocombustibles a partir de estos abundantes recursos demanda el desarrollo de las cadenas de suministros asociadas y una eficiente evaluación de la disponibilidad e idoneidad de las biomásas. Cada región tiene un conjunto particular de circunstancias, cultivos y residuos que deberán ser inteligentemente evaluadas con el objetivo de integrar las economías de escala que vitalicen su desarrollo a partir de las nuevas industrias de los biocombustibles derivados de residuos agrícolas (Armah et al, 2020; IEA, 2020). La investigación moderna ha estado estudiando el potencial de los diferentes tipos de biomásas para evaluar la sostenibilidad de las cadenas productivas relacionadas, y también ha evaluado métodos para su conversión (termoquímicos, catalíticos, biotecnológicos, físicos y químicos) para producir productos de valor agregado como biocombustibles, aditivos, biocompuestos o biomateriales y posibilitar el diseño de procesos de biorrefinación acordes con la naturaleza de las BLC disponibles en cada región (Ortiz & Cardona, 2022).

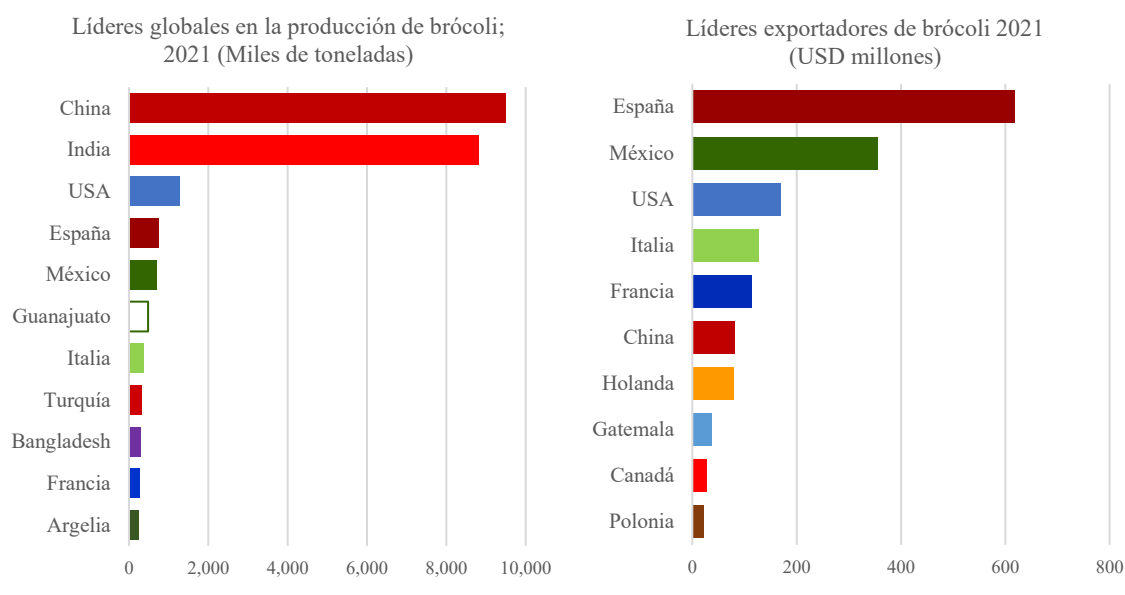
### 2.1.4. El Brócoli en México y Guanajuato

El brócoli es una hortaliza perteneciente a la familia *Cruciferae* con el género *Brassica*; que incluye otros cultivos comercialmente importantes como la coliflor y el repollo. Las partes generalmente comestibles del brócoli son los brotes y los cogollos comestibles, denominados inflorescencias (o floretas). La porción comestible del brócoli tiene un alto contenido de agua (89,30%) y es baja en grasas (0,37%); con otros componentes como las proteínas (2,82%), la fibra dietética total (2,60%) y los carbohidratos (6,64%). El brócoli es una rica fuente de

minerales como potasio, fósforo, calcio y sodio, y además proporciona vitamina C, vitamina A y ácido fólico. Es reconocido como una fuente extraordinaria de antioxidantes naturales (polifenoles) y compuestos quimiopreventivos, como los glucosinolatos y sus productos de degradación, los isotiocianatos (Campas-baypoli et al., 2009). El brócoli es una hortaliza de ciclo anual, cuya planta recta tiene de 60 a 90 cm de altura y termina en una masa de flores color verde que puede alcanzar un diámetro de 35 cm. Tiene raíces ramificadas y profundas, y sus flores son de color amarillo con cuatro pétalos en forma de cruz.

En México se produce una gran diversidad de variedades de brócoli; las variedades tempranas o precoces presentan un ciclo menor a 90 días desde el trasplante hasta la cosecha, mientras que las intermedias tienen un ciclo de entre 90 a 100 días, siendo que las tardías presentan un ciclo mayor a 100 días. El campo mexicano presenta condiciones idóneas para este cultivo, y durante los últimos 10 años su tasa media anual de crecimiento (producción) fue de 5.6% (SIAP, 2021; SADER-SIAP, 2022). El mercado global de brócoli fresco ha venido creciendo a un ritmo acelerado, y se estima que su mercado crecerá significativamente en el período de 2022 a 2030 (Market Research Intellect, 2021). México es hoy el quinto mayor productor y el segundo mayor exportador de brócoli en el mundo. De 2013 a 2020 mostró la tasa de crecimiento productiva más significativa entre los líderes mundiales de este mercado; y es una economía superavitaria en su balanza disponibilidad-consumo; ya que produce cinco y medio kilogramos anuales de brócoli por persona, mientras su consumo anual per cápita es de un kilogramo. El 60.6% del brócoli cosechado en México tiene como destino el mercado exterior (SAGARPA, 2019), siendo su principal comprador los Estados Unidos, con el 98 % de las exportaciones, seguido por Canadá (1.7%) y Japón (0.11%). La producción mexicana de brócoli en 2020 fue de 686,800 toneladas, mientras que las exportaciones de este vegetal en 2021 ascendieron a 386,600 ton, con un valor de 355.22 millones de dólares (MM\$). Con el 70.2% (137,360 ton) de la producción nacional el estado de Guanajuato es líder nacional de este cultivo, seguido por Puebla y Jalisco con el 7.8% y 4.0% respectivamente (SIAP, 2022; Tridge, 2022). En el estado de Guanajuato el brócoli es una de las hortalizas de mayor importancia por la superficie sembrada, los ingresos y por la mano de obra generada, y es el principal producto agrícola que la entidad exporta (FAO, 2020; SIAP, 2020). Por sí mismo, el estado de Guanajuato es actualmente la quinta potencia mundial productora de brócoli (Figura 3).

Ya que la producción del brócoli reportada corresponde solo al peso de la fracción vegetal comercializada, la floreta, y que ésta representa aproximadamente el 15% en peso de la planta mientras que sus residuos (tallos y hojas) forman el 60% (Liu et al., 2018), una estimación conservadora para la cantidad de residuos de la producción del brócoli en el estado asciende al menos a 1,500,000 toneladas cada año. Estos residuos lignocelulósicos del brócoli, que no están siendo aprovechados, cuentan con el potencial de ser revalorados en un esquema de biorrefinación y ser introducidos en la BEC como biocombustibles de segunda generación, potencializando el dinamismo de la economía energética de la nación y del estado.

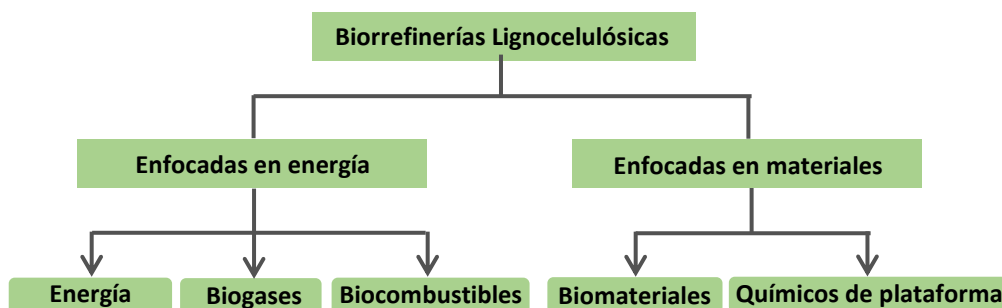


**Figura 3:** Principales agentes en la economía global del brócoli (TRIDGE, SIAP, FAO)

### 2.1.5. La Biorrefinería

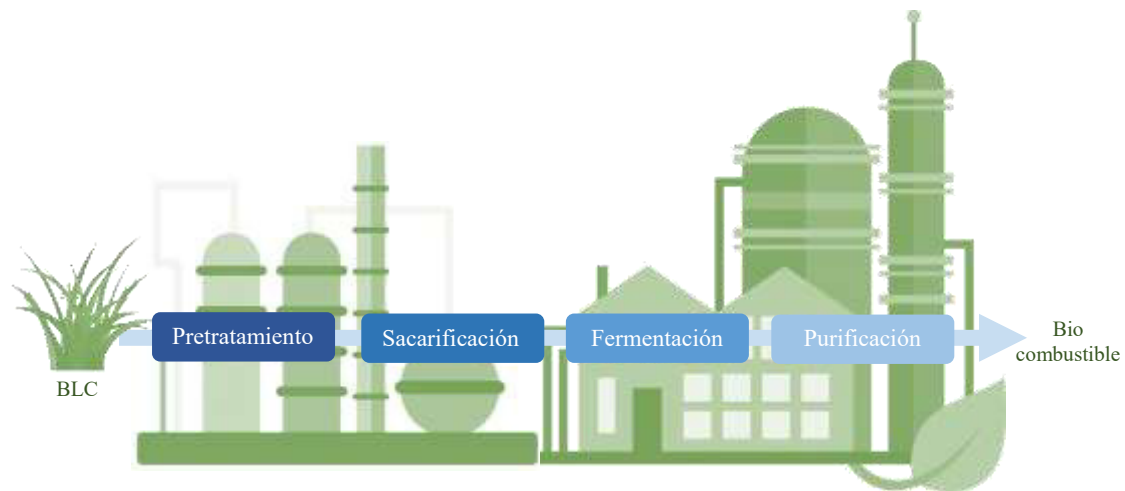
Una biorrefinería es un sistema industrial complejo donde la biomasa se procesa o fracciona integralmente para obtener una variedad de productos, incluidos biocombustibles, productos químicos, bioenergía y compuestos de alto valor agregado que solo se podrían extraer de fuentes de base biológica (Solarte & Cardona, 2021). Se define biorrefinería integrada a una instalación de proceso que convierte la biomasa en productos de valor agregado con una máxima recuperación de energía y material; y tiene la capacidad de proporcionar alternativas sólidas, independientes y sustentables para la síntesis de productos químicos finos a granel (Chemangattuvalappil & Ng, 2013). Una biorrefinería puede emplear varias plataformas, siendo las más importantes la de azúcar y la termoquímica (también conocida como de gas de síntesis, o syngas). Las biorrefinerías de plataforma de azúcar descomponen las biomásas en sacáridos para su fermentación, u otro proceso biológico, para sintetizar combustibles y productos químicos, y las termoquímicas transforman las biomásas en aceite de pirólisis o en syngas (mezcla hidrógeno y monóxido de carbono) (Diaz et al., 2016). Por otro lado, se han identificado tres fases principales de biorrefinerías. Las biorrefinerías de fase I utilizan solo un tipo de materia prima y un proceso de un solo paso para obtener solo un producto principal. Las biorrefinerías de fase II utilizan un solo tipo de materia prima, pero usan múltiples procesos y obtienen varios productos principales. Las biorrefinerías de fase III introducen múltiples materias primas y procesos, obteniendo varios productos finales (Reshmy et al., 2022). El uso de una gran variedad de biomásas y el interés por desarrollar ciertos productos finales ha fomentado diversos enfoques para la conceptualización de muchas tecnologías diferentes de biorrefinerías (Popa, 2018, Reshmy et al., 2022).

De acuerdo con el sistema de producción, las biorrefinerías se categorizan con base en cuatro características clave: materias primas, pretratamiento, plataformas y productos. Estas cuatro características se pueden combinar en una diversidad de procesos para crear una variedad de conceptos de biorrefinería con diferentes arreglos de procesamiento. El pretratamiento es la serie de operaciones para fraccionar la biomasa y reducir la estructura recalcitrante natural de sus polímeros, necesario para acceder a los polisacáridos fermentables y así proceder hacia su biotransformación de manera económica y eficiente (Den et al., 2018). Existen numerosas y complejas combinaciones posibles de cadenas de procesos celulósicos de biorrefinación. Como sea, la biorrefinería lignocelulósica (procesa BLC) se divide en dos tipos de acuerdo con sus productos objetivo: biorrefinerías enfocadas a la energía y enfocadas a los materiales (Figura 4). Una biorrefinería enfocada a energía utiliza la BLC para generar biocombustibles, energía y calor; mientras que la enfocada a materiales produce bioproductos, como productos bioquímicos de plataforma y biomateriales. En ambos sistemas los residuos de los procesos se pueden utilizar para generar electricidad (Takkellapati et al., 2018).



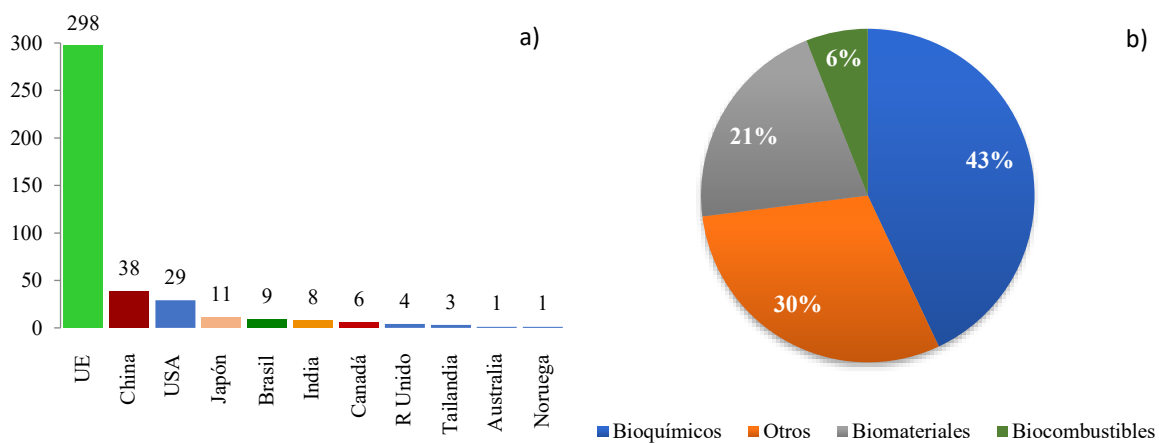
**Figura 4:** Clasificación de biorrefinerías lignocelulósicas.

La principal fuerza impulsora para la biorrefinación de residuos lignocelulósicos está basada en los Principios del Desarrollo Sostenible, que buscan garantizar la seguridad energética en el entorno de una Bioeconomía Circular, reduciendo la dependencia de los recursos fósiles (UN, 2015). Por otro lado, la visión general de la biorrefinación es desarrollar los procesos y las industrias bioquímicas para el procesamiento de las biomásas, reemplazando el modelo económico y productivo de energías derivadas del petróleo que prevalece hoy. No obstante, el valor real depositado en la biorrefinería es la generación de combustibles renovables para el sector transporte (Stichnothe et al., 2020). La biorrefinería de segunda generación es una que utiliza como materia prima biomasa residual (o desechos), a diferencia de la de primera generación, que funciona a partir de cultivos dedicados, que son especialmente producidos para su biotransformación (Philippini et al, 2020). Por ello, se considera que la biorrefinería industrial de segunda generación puede desarrollarse sobre el principio de que cualquier residuo puede ser explotado para lograr un metabolismo industrial sustentable de largo plazo, cumpliendo los lineamientos de las ideas de la biocircularidad (Octave & Thomas, 2009). El modelo estándar de la biorrefinación abarca cuatro etapas básicas: pretratamiento, hidrólisis (sacarificación), fermentación y purificación de productos, como se muestra en la Figura 5.



**Figura 5:** Modelo general de una biorrefinería lignocelulósicas enfocada en bioenergéticos.

El *Joint Research Centre* ha elaborado una base de datos sobre biorrefinerías en los estados de la Unión Europea y otros países para visualizar el estado de este eslabón de la economía. Aunque esta colección de datos no es exhaustiva, se considera la descripción general más completa del sector de base biológica y de biomásas a nivel global. Para principios de 2021 enlistaba 408 plantas en operación, 298 de ellas en la UE y 110 en el resto de los países, De todas estas biorrefinerías solamente 26 operan mediante residuos de BLC, y solo el 6% tiene como objetivo productivo biocombustibles líquidos (BTG et al, 2021; Baldoni et al, 2021). Ninguna de estas biorrefinerías se describe como dedicada a la producción de biobutanol. La Figura 6 expone el objetivo productivo de las biorrefinerías incluidas en este estudio global. Según la Secretaría de Agricultura de México, en el país se han establecido siete plantas de biodiesel y bioetanol, todas a base de cultivos dedicados (de primera generación) con una capacidad de producción de 42.2 millones de litros anuales (SAGARPA, 2022).



**Figura 6:** (a) Biorrefinerías por localización, (b) Biorrefinerías por objetivo productivo.

### 2.1.6. Los Biocombustibles

Los biocombustibles han impulsado la civilización humana desde sus orígenes. De hecho, los biocombustibles impulsan la vida en el planeta, puesto que la biología filtra la energía solar y la deposita en los compuestos de carbono de las estructuras orgánicas de las plantas, que a continuación ponen a disposición sus biomoléculas como fuente de nutrición para todos los demás organismos vivos de la Tierra. Siendo así, las plantas se forman en sí mismas como los biocombustibles para la vida. Por otro lado, la historia de los biocombustibles en las actividades económicas y sociales del ser humano se origina con las biomasas, y la biomasa predilecta para el hombre ha sido tradicionalmente la madera (principalmente como leña). Posteriormente los aceites vegetales y animales fueron usados para la iluminación, así como el queroseno; más tarde el carbón fue introducido para impulsar las industrias, y finalmente el petróleo y sus derivados. Es la preocupación medioambiental y el inminente agotamiento de los recursos fósiles lo que impulsa las industrias de los modernos biocombustibles ([Web & Coates, 2012](#)). Los biocombustibles líquidos tienen el objetivo de auxiliar a las economías a satisfacer la demanda de carburantes, principalmente para el transporte, pero pueden usarse para la calefacción y generación de electricidad. Los biocombustibles líquidos más comunes son el bioetanol y el biodiesel, pero también se usa el aceite vegetal hidrogenado (AVH), que es un combustible líquido parafínico generado por la hidrogenación o hidrocrackeo de aceites vegetales. Los biocombustibles gaseosos producidos a partir de recursos renovables y que pueden ser usados como combustible gaseoso o líquido son el biogás (gas natural renovable) y el hidrógeno ([EERE, 2022](#); [ENERGY.GOV, 2022](#)). En realidad, existe una gran variedad de otros biocombustibles en el mercado, todos generalmente de menor impacto.

La industria de la biorrefinación define a los biocombustibles modernos como de primera, segunda, tercera y cuarta generación. Los biocombustibles de primera generación (1G) son los obtenidos de cultivos basados en azúcar, almidón u oleaginosas cultivados con la visión de ser biotransformados. Los de segunda generación (2G) se producen por la conversión de biomasas lignocelulósicas residuales (desechos). Los de tercera generación (3G) se generan especialmente de microalgas y los de cuarta (4G) mediante microorganismos modificados genéticamente. Aunque los mercados actuales se encuentran dominados por el bioetanol y el biodiésel, alternativos a la gasolina y al diésel respectivamente, un tercer biocombustible aún en la etapa preindustrial es el biobutanol ([Daniel et al., 2013](#); [Mahapatra et al., 2021](#)).

La producción global de los biocombustibles modernos inició con la década de los 90s. Desde entonces, los organismos económicos internacionales contabilizan la producción de los tres principales: bioetanol, biodiesel y AVH. La producción mundial de biocombustibles en 2010 fue de 1,125,000 barriles de petróleo equivalentes por día (bped), aumentando a 1,677,000 bped para 2020. Según los análisis de la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés), para el periodo 2023-2025 se anticipa un aumento del 26% en la producción global promedio, para alcanzar los de 2,120,000 bped, siendo los principales productores para etanol China y Brasil, y para biodiesel y AVH los Estados Unidos y la región sureste de

Asia. Se espera que para fines del mismo periodo los biocombustibles satisfagan alrededor del 5,4 % de la demanda de energía del transporte (IEA, 2020; BP, 2022). Como sea, la producción seguirá siendo casi exclusivamente de biocombustibles 1G. La Figura 7 muestra la tendencia global histórica para la producción de biocombustibles, considerando bioetanol, biodiesel y AVH, según el análisis estadístico global de British Petroleum (BP, 2022).

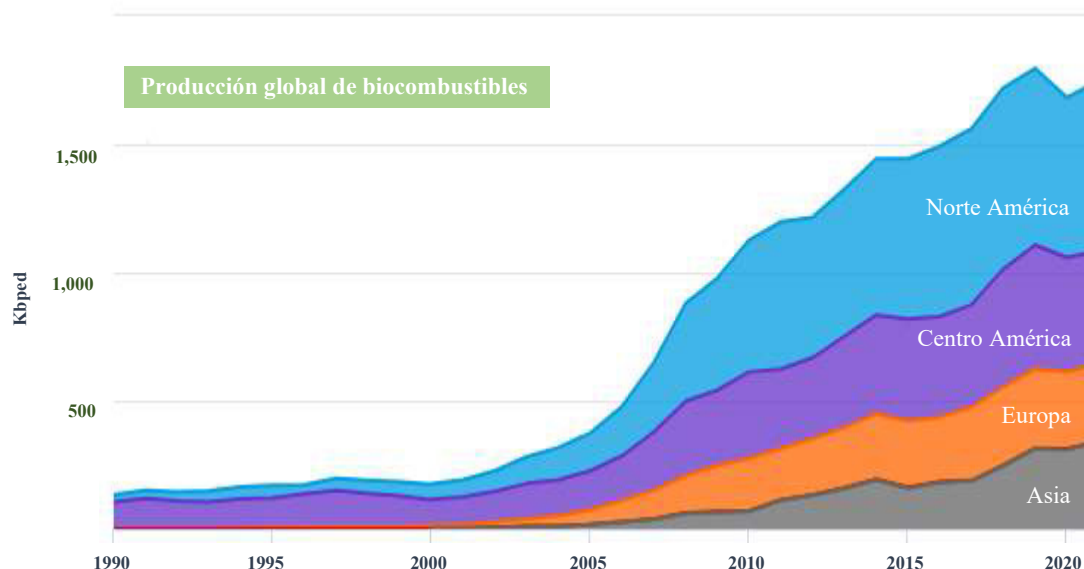


Figura 7: Producción global de biocombustibles (BP 2022)

### 2.1.7. Biobutanol

El butanol, o alcohol butílico (de 4 carbonos), es una importante sustancia química industrial y una materia prima, pero además tiene enorme potencial como combustible. Actualmente prácticamente todo el butanol se produce de forma química mediante el proceso oxo a partir de propileno, o bien por el proceso aldo a partir de acetaldehído. Pero al igual que el etanol, el butanol puede producirse utilizando tanto procesos petroquímicos como metodologías fermentativos, y puede ser generado a partir de las mismas materias primas que el etanol, incluido el maíz y otros cultivos (EERE, 2022). Los procesos de fermentación para producir butanol utilizan microorganismos consumidores de azúcares (hexosas y pentosas), que pueden provenir de biomásas (Alias et al., 2021). El término biobutanol refiere al butanol elaborado a partir de materias primas renovables, como las BLC. En realidad, el biobutanol se encuentra aún en la fase de laboratorio, así como los procesos de biorrefinación para su producción. Aunque la ruta biotecnológica para producirlo es mucho más complicada en comparación con la del bioetanol, el biobutanol tiene marcadas ventajas como combustible.

Además de poder provenir de las mismas fuentes primas, el biobutanol puede ser producido en las mismas plantas químicas en las que producen bioetanol, con algunas modificaciones

tecnológicas (Mohd et al., 2015). Como combustible el butanol es casi tan denso en energía como la gasolina; es decir, tiene un 50% más de densidad energética que el bioetanol, por lo que ofrece menores consumos por kilómetro recorrido (Bankar et al., 2013; Mahapatra & Kumar, 2017). Adicionalmente, su menor volatilidad, menor calor de vaporización y mayor punto de inflamación en relación con el bioetanol lo hacen potencialmente más seguro al considerar el transporte y el uso a altas temperaturas. El biobutanol es menos polar y soluble en agua que el bioetanol, y por ello es más fácil de mezclar con hidrocarburos no polares y tiene una menor afinidad por el agua, teniendo una mejor intersolubilidad que ofrece menos dificultades ante la posible contaminación acuosa en los sistemas de distribución. Pero también es menos corrosivo y tiene una naturaleza menos higroscópica, por lo que puede transportarse más fácilmente por tuberías en comparación con el etanol. Finalmente, su mayor viscosidad y lubricidad pueden potencialmente proteger a los componentes del motor que tienen contacto directo con el combustible contra problemas de desgaste (Trindade & Gonçalves, 2017). Estas propiedades ayudan en el retraso prolongado del encendido, la mezcla adecuada de aire y combustible y las emisiones de NOx y hollín más bajas con el uso de biobutanol en motores de combustión interna (Civelek et al., 2019). El biobutanol es un biocombustible que se puede mezclar con gasolina hasta en un 85 % y se puede usar en vehículos sin ninguna modificación; se permiten mezclas de hasta 16% y 15% en los Estados Unidos y Europa, respectivamente (Tsong-Yu et al., 2020). Por ello, el biobutanol ofrece ser un combustible altamente competitivo cuyas propiedades fisicoquímicas prometen mejorar el rendimiento de los motores de combustión interna, y es razonable considerar que presenta atractivas ventajas como sustituto de las gasolinas y otros combustibles renovables presentes en los mercados energéticos. La Tabla 1 describe diferentes propiedades comparativas de los biocombustibles mencionados y el biobutanol.

**Tabla 1:** Comparación de características de la gasolina y bioalcoholes.

Combustible	Gasolina	Butanol	Etanol	Diesel	Biodiesel
Densidad de Energía (MJ/L)	32	29.2	19.6	39	31–33
Presión de Vapor (kPa) at 20 C	0.7–207	0.53	7.58	< 0.07	< 0.07
Calor de vaporización (MJ/L)	0.36	0.43	0.92	—	—
Flash Point (°C)	-45 a -38	35	8	65 a 88	—
Razón Aire/combustible	14.6	11.2	9.0	6.5	—
Temperatura de congelamiento (°C)	< -60	-89.5	-114.5	-30 a -9.9	-.5 a -16
Higroscopicidad	Baja	Baja	Alta	Muy baja	Muy baja
Compatibilidad con infraestructura actual	Si	Si	No	Si	No
Contenido de oxígeno (% en peso)	—	21.6	34.8	—	—

El biobutanol es sintetizado por el proceso de fermentación utilizando bacterias anaerobias, predominantemente del género *Clostridia* por fermentación de acetona-butanol-etanol, o fermentación ABE (Trindade & Gonçalves, 2017). La cepa *Clostridium acetobutanicum* es



ampliamente utilizada para la síntesis del butanol a partir de azúcares y recursos renovables. La síntesis del biobutanol mediante el proceso ABE en biorrefinerías que utilizan BLC ha ganado una atención considerable en los últimos años, especialmente como respuesta a mejoras de las especies *Clostridium*, al aumento de los rendimientos generales, a una mejor comprensión de la tolerancia de los microorganismos a la inhibición de la producción y al desarrollo de estrategias tecnológicas de fermentación más productivas. También porque la reconversión de biorrefinerías de etanol para la producción de biobutanol es una alternativa que puede ser auxiliar para mejorar la economía de su producción a corto plazo (Sánchez et al., 2017). Un inconveniente importante en la síntesis del biobutanol en la biorrefinación son los altos costos de las materias primas y los bajos rendimientos en el medio de fermentación ABE, debido a la toxicidad del butanol y la inhibición de su producción. Por lo tanto, es necesario sintetizarlo a costo competitivo mediante el uso de fuentes de carbono baratas, así como integrar en el proceso una subetapa para la eliminación de posibles inhibidores (Tsung-Yu et al., 2020, Dong et al., 2018). Además, su producción por la vía ABE presenta retos aún insuperables debido a que la purificación de los productos finales: acetona, butanol y etanol, por destilación convencional es intensiva en energía y costo, lo que restringe la posibilidad del rendimiento económico (Patracu et al., 2017; Li et al., 2021). En la actualidad solamente se produce biobutanol 1G, y el tamaño de su mercado global se estimó en 11,356 millones de litros en 2020. Se prevé un crecimiento en su demanda con una tasa compuesta anual de más del 8,5 % durante el período 2021-2026 (MI, 2022). La Tabla 2 lista los líderes en la producción de biobutanol 1G (AFDC, 2022; ETIP, 2022; MenaFN, 2022; OpenPR, 2022).

**Tabla 2:** Líderes de la producción de biobutanol 1G.

<p><b>Gevo (USA)</b> Produce isobutanol de primera generación a partir de cultivos dedicados (maíz) y sus propios métodos patentados y biotecnología, principalmente para las industrias química y aeronáutica.</p> <p><b>Cathay Industrial Biotech (China)</b> Produce n-butanol de primera generación a partir de cultivos dedicados (almidón de maíz) mediante la fermentación ABE. Su plataforma biotecnológica integra el desarrollo de cepas, el escalado de fermentación y la purificación.</p> <p><b>Abengoa (España)</b> Su método de producción consiste en la condensación catalítica de etanol para producir butanol mediante la reacción de Guerbet. Ha desarrollado y patentado un catalizador que permite fabricar biobutanol de forma competitiva.</p> <p><b>Butamax (USA/UK)</b> Una empresa conjunta entre BP y DuPont para desarrollar biobutanol. Ha desarrollado tecnología para obtener butanol a partir de azúcar y materias primas de biomasa como el maíz y la caña de azúcar (levaduras y bacterias modificadas genéticamente). La compañía está en una disputa de patentes con Gevo.</p>
---

Hasta hoy, ninguna biorrefinería en el mundo produce biobutanol 2G; sin embargo, algunas empresas de alta tecnología están liderando esfuerzos para desarrollar métodos novedosos para producirlo. Se están realizando enormes inversiones y existen algunas plantas piloto y proyectos que producen biobutanol renovable a partir de residuos lignocelulósicos y materias primas no convencionales. Los dos principales actores en la innovación del biobutanol son

Celtic Renewables y Phytonix, que utilizan su propia biotecnología con el objetivo de producir butanol renovable a escala comercial. Celtic Renewables, una empresa escocesa galardonada, ha construido recientemente una biorrefinería en la que utilizará la fermentación ABE y su propia biotecnología para producir biobutanol a partir de residuos de la industria del whisky, con la esperanza de alcanzar pronto el estatus comercial. Phytonix, una empresa con sede en los Estados Unidos ha diseñado nuevas cepas de cianobacterias que utilizan la fotosíntesis para convertir el CO<sub>2</sub> en biobutanol y otros alcoholes superiores. Su proceso patentado a nivel mundial emplea cianobacterias (fotosintéticas) diseñadas mediante biología sintética. Actualmente, la firma está probando y optimizando su proceso de producción a escala piloto. Las empresas líderes en estos esfuerzos se enlistan en la Tabla 3 (AFDC, 2022; ETIP, 2022; MenaFN, 2022; OpenPR, 2022; Celtic Renewable, 2022; Phytonix, 2022).

**Tabla 3:** Líderes de la investigación y desarrollo de biobutanol de segunda generación.

<p><b>Praj industries (India)</b> Productor indio de isobutanol a partir de melazas y algunos residuos agrícolas bajo licencia de Gevo.</p>
<p><b>Celtic Renewables Ltd (Escocia)</b> Produce biobutanol a partir de residuos de la industria del whisky mediante fermentación ABE. Completada a finales de 2021, su planta de producción utilizará la tecnología patentada de Celtic Renewables para convertir 50 000 toneladas métricas de material biológico no deseado y de bajo valor en productos químicos renovables de alto valor, biocombustible sostenible y otros productos básicos comercial y ambientalmente valiosos.</p>
<p><b>Phytonix (USA)</b> Produce 1-butanol y otros alcoholes superiores directamente a partir de emisiones industriales de dióxido de carbono. Su proceso patentado a nivel mundial emplea cianobacterias (bacterias fotosintéticas) diseñadas mediante biología sintética. Su proceso utiliza dióxido de carbono como única materia prima de carbono para sus "fábricas químicas" microbianas junto con la energía del sol. La tecnología patentada de Phytonix producirá biobutanol y biooctanol a partir de bacterias fotosintéticas, dióxido de carbono, luz solar y agua.</p>

### 2.1.8. Subproductos de valor

La generación combinada de productos de proceso junto con combustibles, calor y energía se considera un factor crucial para lograr la competitividad de los costos en la industria de la biorrefinería. La característica global de la biorrefinación es que mediante el procesamiento de la BLC (y otras biomásas) es posible obtener, además de los productos finales deseados, un conjunto de subproductos comercializables. Las plataformas de biorrefinación a partir de la BLC pueden producir una variedad de componentes químicos importantes, como lípidos, hidrocarburos, alcoholes y ácidos orgánicos, pero también productos químicos finos de alto valor como aminoácidos, vitaminas, antibióticos y enzimas. Entre muchas otras sustancias, se han identificado varios componentes químicos básicos que se pueden obtener a partir de la conversión de los azúcares lignocelulósicos. Estos bloques de construcción bioquímica a base de azúcar son: ácido succínico, ácido fumárico, ácido málico, ácido aspártico, ácido 2,5-furano dicarboxílico (FDCA), ácido 3-hidroxi propiónico (3-HP), 3-hidroxi butirolactona (3-HBL), ácido glucurónico, ácido glutámico, ácido itacónico, ácido levulínico, glicerol,

sorbitol y xilitol. La biorrefinación puede también extraer los polifenoles contenidos en la BLC, que debido a sus propiedades bioactivas y antioxidantes han reclamado un alto valor comercial que puede contribuir significativamente al ingreso económico de las biorrefinerías lignocelulósicas (Da Costa et al., 2016; Liguori & Faraco, 2016; Stichnothe et al., 2020). Adicionalmente, además de que los azúcares fermentables de las BLC pueden utilizarse como fuente de carbono para la producción de biopolímeros, biopigmentos y biosurfactantes, la lignina, su tercer polímero de constitución, se puede usar directa o indirectamente para la generación de electricidad y calor. La lignina, al ser abundante en el planeta y obtenida como subproducto en las biorrefinerías, es un material muy atractivo para la generación de energía calorífica, pues al ser incinerado libera más calor (aproximadamente 26.6 kJ/g) que la propia BLC; y por ello se considera un potencial combustible (Xie et al., 2016; Ingle et al., 2020; Zevallos et al., 2020; Sharma et al., 2021)

Los biocombustibles son la columna vertebral de las biorrefinerías, pero su potencial para producir subproductos y agentes de uso para la producción en un amplio abanico de industrias (por ejemplo, papel, solventes, acetato, resinas, adhesivos, alcoholes, saborizantes, aditivos, aviación, alimentos, farmacéutica, etc.) es de alta relevancia para la economía. Por esto, la producción secundaria de biomoléculas de valor agregado es un campo para la investigación y el desarrollo de novedosos métodos y productos para todo tipo de industrias. Además, la generación de subproductos utilizando BLC y algunos otros derivados agroindustriales aún no se explora completamente, lo que implica un gran alcance en el desarrollo de enfoques de biorrefinación sostenibles, prometiendo tecnologías rentables (WBA, 2020; ENERGY.GOV, 2022; Philippini et al., 2020).

### **2.1.9. Vía general para la biorrefinación de BLC a biobutanol**

De manera global, la producción típica de biobutanol a partir de BLC y la fermentación ABE requiere una reducción mecánica de la biomasa a un diámetro reducido de las partículas; la desintegración de la matriz lignocelulósica por un proceso de pretratamiento para acceder a las fibras de polisacáridos; un proceso de detoxificación para la remoción de potenciales inhibidores de microorganismos; la hidrólisis enzimática de los biopolímeros para extraer un concentrado de los azúcares monoméricos; la fermentación de los sacáridos con *Clostridium* para producir butanol, acetona y etanol; y la purificación de la mezcla de los productos. Para la recuperación de los compuestos fenólicos es posible integrar una fase de extracción sólido líquido al inicio del proceso. Cada una de las etapas ha sido estudiada por investigadores, y para cada fase se han reportado resultados en cuanto a rendimientos y eficiencias. El presente trabajo conceptualizará una arquitectura general de biorrefinería a partir de metodologías convencionales, las cuales ofrecen una alternativa de procesamiento acorde con los objetivos de la biorrefinación de los residuos de brócoli.

### ***2.1.9.1. Reducción física***

El tratamiento mecánico de la BLC se centra en la técnica de reducción de tamaño mediante el proceso de molienda, y se realiza siempre antes de cualquier otro proceso. La molienda es una técnica de reducción preliminar empleada en la conversión de biomasa a biocombustibles líquidos, con el objetivo de modificar el área de la superficie específica, la porosidad, el grado de cristalinidad y la polimerización, que son factores que contribuyen a ciertos obstáculos durante la hidrólisis enzimática. El proceso mecánico de la reducción de partícula no produce cambios químicos y no da como resultado la separación de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina en una medida significativa, ya que estos componentes están íntimamente enlazados en la estructura de la biomasa. Sin embargo, se ha demostrado que esta modificación mejora la eficiencia de los tratamientos físicos y químicos posteriores, especialmente al aumentar el área de superficie de contacto de los materiales que reaccionan. Además, facilita el manejo de la biomasa y aumenta la densidad aparente y los fenómenos de transferencia del siguiente paso de pretratamiento. Se ha comprobado que a medida que disminuye el tamaño partícula se reduce la cristalinidad, y con ello aumenta la digestibilidad enzimática. Para mejorar significativamente la hidrólisis, los tratamientos deben reducir el tamaño de las partículas significativamente (Kamarludin et al., 2014; Ewanick & Bura, 2010; Arce & Kratky, 2022).

### ***2.1.9.2. Extracción de polifenoles***

La BLC puede ser una fuente de productos químicos finos y de valor comercial durante su biotransformación a biocombustibles, especialmente de polifenoles, que al ser transferidos a través del proceso de biorrefinación se convierten en fuertes inhibidores para los procesos microbianos. Una fase de extracción de estos compuestos puede ser implementada entonces para su recuperación como subproductos de valor, y al mismo tiempo para su eliminación como potenciales inhibidores de la fermentación a biocombustibles (Barjoveanu et al., 2020). Se han desarrollado diferentes técnicas convencionales (maceración y extracción asistida por calor) y nuevas técnicas alternativas (extracciones asistidas por ultrasonidos y asistidas por microondas) para la extracción de los compuestos polifenólicos bioactivos. La extracción sólido-líquido es un procedimiento tradicional bien establecido y simple para la extracción de polifenoles de las fuentes vegetales. Este proceso se lleva a cabo según el principio de la difusión de polifenoles en un medio de extracción apropiado. Se ha reportado que, con esta metodología, el mayor rendimiento de polifenoles de ciertas BLC se logra tratando partículas de la biomasa de diámetro milimétrico, debido a la mayor área de superficie activa y al mayor contacto de la matriz con el solvente. Este hecho sugiere la gran importancia de un proceso de reducción física de las biomásas al inicio de los procesos de biorrefinación. Dado que los extractos de polifenoles se usan comúnmente para alimentos, medicamentos y cosméticos, la elección del solvente representa un paso crítico para la etapa de extracción. El etanol, el metanol y sus mezclas acuosas a diferentes disoluciones son los disolventes más comúnmente aplicados para la extracción de polifenoles (Martínez et al., 2011; Jovanović et al., 2017; Maroun et al., 2018)

### **2.1.9.3. Pretratamiento**

Dado que la naturaleza recalcitrante de la lignina impide la degradabilidad de las BLC, para su procesamiento la biomasa debe ser alterada con el fin de romper los enlaces entre la lignina y los polisacáridos, permitiendo así la susceptibilidad de las celulosas y hemicelulosas a la acción enzimática (Olatunde y Munachi, 2019). Esto se facilita mediante la operación de pretratamiento. El pretratamiento es uno de los procesos más importantes en la conversión rentable de BLC a biobutanol, y la elección del tipo de pretratamiento puede influir en gran medida en el costo general y la configuración de la biorrefinería diseñada. En las últimas décadas varios métodos de pretratamiento han sido probados a escala de laboratorio, piloto o industrial, por ejemplo: físicos, químicos, fisicoquímicos y biológicos (Kumar et al., 2020). Todos éstos cuentan con ventajas y desventajas, y la elección de uno u otro depende en gran medida de las condiciones particulares de cada proceso. No obstante, el pretratamiento ácido es eficiente en la medida que reduce las hemicelulosas a xilosa, un azúcar de cinco carbonos que puede ser metabolizada por las bacterias del género *Colstridium*. Como una tercera parte de la BLC es rica en contenido de xilano, este tipo de pretratamiento favorece entonces la economía del proceso y también aumenta la disponibilidad de celulosa para la hidrólisis. Este método es preferible con ácido diluido, ya que los ácidos concentrados son altamente tóxicos, corrosivos y dañinos. La severidad del pretratamiento hidrotermal bajo condiciones ácidas se ve afectada por la temperatura, el tiempo de residencia y la acidez (Kushwaha et al., 2018; Ilanidis et al, 2021)

### **2.1.9.4. Detoxificación**

El pretratamiento en condiciones ácidas se dirige principalmente a las hemicelulosas, aunque también hay algunos efectos sobre la celulosa y la lignina. Mientras que las hemicelulosas se degradan principalmente a monosacáridos, su degradación promueve la formación de ciertos subproductos inhibidores de microorganismos y enzimas, que consecuentemente entorpecen en gran medida la eficiencia del proceso de fermentación. Estos inhibidores incluyen ácidos alifáticos (acético, fórmico y levulínico), aldehídos alifáticos (formaldehído y acetaldehído), benzoquinonas, aldehídos furánicos (furfural e 5-hidroximetilfurfural, o HMF) y compuestos fenólicos. Los compuestos fenólicos, en particular, resultan ser los inhibidores más fuertes. El proceso de desintoxicación se utiliza con el fin de eliminar estos compuestos inhibidores y garantizar un mejor desempeño de las operaciones de fermentación (Veza et al, 2021; Guo et al., 2018; Ilanidis et al, 2021). Se han estudiado diferentes métodos que implican la adición de diversos productos químicos, métodos físicos como el calentamiento y la evaporación, así como tratamientos biológicos. Se encontró que la detoxificación alcalina con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  logra mejorar fuertemente la fermentabilidad en la etapa de hidrólisis ácida diluida. El tratamiento del hidrolizado con esta base es un método bien establecido para mejorar la fermentación; siendo uno de los métodos de desintoxicación más eficientes que se conoce y que ha estado en el centro de la atención de varios estudios (Alriksson et al., 2006; Jönsson Leif & Martín, 2015; Kotarska et al. 2021).

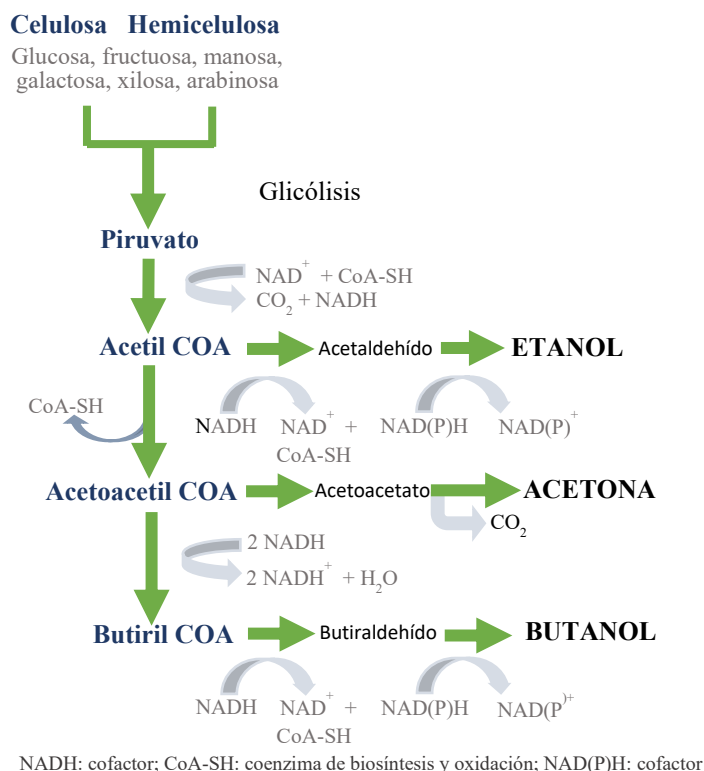
### **2.1.9.5. Hidrólisis enzimática (Sacarificación)**

Para liberar los sacáridos fermentables de la BLC, después del pretratamiento se requiere una operación de hidrólisis. La hidrólisis enzimática es la técnica más utilizada para liberar los azúcares monoméricos de los carbohidratos estructurales, celulosa y hemicelulosa (Stickel et al. 2014). Con el uso de enzimas celulasas es posible aumentar varias veces la liberación de los sacáridos, incrementando significativamente la producción en la posterior fermentación ABE. Entre los factores que afectan la eficiencia de la sacarificación se encuentran: el tamaño de partícula, la cristalinidad y el grado de polimerización de la celulosa, la concentración de lignina, la inactivación térmica de las enzimas, etc. La temperatura es un factor importante que afecta la actividad y la estabilidad de las enzimas; y la selección de éstas debe coincidir con las tecnologías de pretratamiento, la materia prima utilizada y con el tipo de proceso mismo. Para la obtención de altos niveles de azúcares fermentables, se han introducido en la producción cocteles enzimáticos que contienen celulasas, hemicelulasas y otras proteínas accesorias que actúan sinérgicamente (Xiu et al., 2011; Kushwaha et al. 2018; Jiang et al., 2019; Santa Rosa et al., 2021). Para que los procesos de conversión bioquímica sean económicamente viables, la hidrólisis enzimática debe producir azúcares con un alto nivel de rendimientos y tasas de conversión razonables, utilizando un mínimo de energía y productos químicos de entrada (Stickel et al. 2014). El proceso de sacarificación de BLC da como resultado dos monómeros principales, glucosa (una hexosa) y xilosa (una pentosa), cuyos rendimientos se han reportado de 91,5% y 79,7% respectivamente bajo condiciones térmicas cercanas a los 50 °C y 70 horas de reacción (An A et al, 2017).

### **2.1.9.6. Fermentación ABE**

Los monosacáridos como la glucosa son fuentes de alta energía. Los *clostridios* son bacterias que pueden digerir no solo el azúcar sino también el almidón, la celulosa y la lignina. Por lo tanto, pueden utilizarse en los procesos de biorrefinación para la síntesis de biocombustibles de segunda generación a partir de biomasa lignocelulósicas (Veza et al, 2021). La bacteria *Clostridium acetobutylicum* puede metabolizar tanto glucosa como xilosa, usándolas como fuente de carbón para la fermentación a alcoholes, siendo por ello valiosa en la biorrefinación de las BLC. Esta bacteria anaerobia produce butanol a través de la fermentación tradicional de acetona-butanol-etanol, conocida como fermentación ABE (Procentese et al., 2014). El proceso de fermentación ABE se divide en dos fases, la acidogénesis y la solventogénesis. La fase acidogénica típicamente ocurre en la etapa exponencial del crecimiento bacteriano y desempeña un papel vital en el metabolismo energético; durante este periodo se generan los ácidos acético y butírico y el pH del medio de fermentación disminuye, lo que inhibe el crecimiento bacteriano. Se sugiere que estos ácidos actúan como inductores de la biosíntesis de las enzimas solventogénicas durante una segunda fase fermentativa, y reentrando en las células actúan como cosustratos para la producción de disolventes neutros. En este punto cesa la producción de ácidos, así como el crecimiento celular, y el pH del medio aumenta ligeramente debido a la absorción de ácido. Se produce entonces acetona, butanol y etanol

con una relación típica de 3:6:1, respectivamente (Xin et al., 2018; Jiang et al, 2019; Veza et al, 2021). La Fig. 8 muestra las ecuaciones químicas que resumen los balances de masa de la conversión estequiométrica de los azúcares en la fermentación ABE.



**Figura 8.** Representación de la vía metabólica de la conversión de sacáridos a solventes ABE.

Los mayores obstáculos en la fermentación ABE son la inhibición del producto a una mayor concentración de butanol (el producto comienza a intoxicar la bacteria), la incapacidad de los microorganismos para la producción a nivel industrial y la acumulación de ácido durante la fermentación (Kushwaha et al., 2018). En la actualidad, la mejor manera para contrarrestar estos obstáculos es la apropiada selección de los microorganismos que han de intervenir en el proceso. El diseño del cultivo de fermentación juega un papel importante en la producción de biobutanol a través del proceso de fermentación, debiendo considerarse selectivamente el consorcio microorgánico a utilizar de acuerdo con las demandas de la fermentación y de la biomasa involucrada (Morone & Pandey, 2014; Veza et al, 2021). En un proceso típico por lotes, la concentración total de solventes generada mediante la fermentación ABE asciende a 20 g/L, de los cuales, el butanol representa aproximadamente solo 13 g/L (Morone & Pandey, 2014). Sin embargo, ha sido reportado que bajo condiciones especiales, el rendimiento de butanol en el licor ABE puede ser 18.65 g/L y hasta 24.2 g/L (Xin et al., 2018; Darmayanti et al., 2018). Existen varias configuraciones de proceso diferentes para la fermentación ABE a partir de biomas pretratadas e hidrolizadas. La configuración disponible para la producción de biobutanol incluye: hidrólisis y fermentación separadas (SHF, por sus siglas en inglés),

sacarificación y fermentación simultáneas (SSF, por sus siglas en inglés) y bioprocesamiento consolidado (CBP, por sus siglas en inglés). Todas estas alternativas pueden operar en modo discontinuo, alimentado por lotes y continuo, con sus propias ventajas y desventajas (Morone & Pandey, 2014).

#### ***2.1.9.7. Separación y purificación de productos (SyP)***

Un desafío significativo en la producción de biobutanol radica en la etapa de separación. A pesar de los avances logrados de la fermentación ABE, la costosa eliminación del producto del licor de fermentación diluido todavía prohíbe la producción industrial de biobutanol; esto es una consecuencia directa de la baja concentración en el fermentado. Dado a que el butanol presenta un punto de ebullición más alto que el agua, su recuperación convencional por la destilación es un proceso intensivo en energía. Se ha propuesto una variedad de procesos de separación híbridos alternativos basados en la extracción de gas, extracción líquido-líquido, adsorción, la preevaporación y la preextracción. Estos métodos intentan ofrecer demandas de energía más reducidas para la separación del biobutanol y sus coproductos, y aunque suponen un salto en eficiencia energética respecto al proceso de destilación convencional, la demanda energética específica sigue siendo considerablemente alta. Por ello, el desarrollo de procesos rentables de separación de butanol a partir de soluciones acuosas diluidas es muy deseable. La eliminación del butanol mediante la extracción líquido-líquido es una técnica importante (Bankar et al., 2013; Patracu et al., 2017; Gan et al., 2020). Esta técnica de separación posee una alta selectividad del solvente hacia el producto deseado, con el resultado potencial de una recuperación máxima del biobutanol. En esta fase operativa, el agente de extracción entra en contacto con el caldo de fermentación, y los productos inhibidores se disuelven en él con un alto coeficiente de partición. Los solventes pueden recuperarse finalmente por algún otro proceso convencional. La elección del extractivo es el aspecto clave de un proceso integrado de separación líquido-líquido, no debe ser tóxico para los microorganismos y debe tener una alta selectividad para los solventes. Mediante esta alternativa se ha reportado un rendimiento para la recuperación del butanol de 16.9 g/L (Bankar et al., 2013; Xue et al., 2016; Kraemer et al., 2011; Li et al., 2021; Kushwaha et al., 2018; Cai et al., 2022).

#### **2.1.10 La evaluación tecnoeconómica de proyectos**

Como con todo desarrollo tecnológico y su instrumentación como plataforma económica, los aspectos técnicos afrontados en el desarrollo de la biorrefinería representan un reto para la implementación de los proyectos productivos. Aunado a una serie de factores limitantes en el diseño de las metodologías para el procesamiento de las biomásas, la incertidumbre relacionada con el costo operativo de la planta y el desempeño económico general de los procesos demandan análisis escrupulosos y detallados de los pormenores de todo proyecto de inversión (Harrison et al., 2015). Por ello, existe la necesidad de una metodología capaz



de evaluar los procesos de biorrefinación integrados para identificar los productos óptimos posibles a obtener de la biomasa y las mejores rutas de síntesis para producirlos (Walsh et al, 2012). El análisis tecnoeconómico (TEA, por sus siglas en inglés) es un enfoque para realizar el diseño y la simulación de procesos informado por datos empíricos, para estimar los costos de capital, los costos operativos, los balances de masa y los balances de energía aplicable a una biorrefinería a escala comercial. El TEA sirve como un método útil para evaluar posibles prioridades de investigación, identificar cuellos de botella y los costos en las primeras etapas de la investigación y proporcionar los datos de masa y energía necesarios para realizar las evaluaciones ambientales (Scown et al., 2021). El TEA también se ocupa de la selección de las tecnologías óptimas y adecuadas para lograr los objetivos de la producción, e identifica las variables críticas que afectan la rentabilidad de los procesos y de los proyectos que les engloban. El TEA es auxiliar en la identificación del potencial de la demanda, y produce un indicativo en cuanto a si la economía está en condiciones para absorber los productos de un proyecto. Este análisis genera la información necesaria y relevante, que los tomadores de decisiones pueden utilizar para proceder de forma prudente y educada ante la selección de un proyecto. Ya que ningún proyecto está libre de riesgos, el análisis tecnoeconómico resulta ser también la herramienta auxiliar apropiada para identificar el grado de riesgo técnico y la viabilidad financiera involucrados (IEA Bioenergy, 2019; Ashokkumar et al., 2022).

Al priorizar la investigación en las etapas iniciales mediante el uso de datos a escala piloto o laboratorio para diseñar y analizar un proceso teórico, el TEA proporciona una combinación de diseño de procesos y/o productos, simulación y análisis de flujo de efectivo para producir una variedad de métricas económicas útiles para medir la viabilidad de una tecnología antes de lanzarla a la comercialización. Estudios recientes han producido nuevas herramientas y métodos que permiten iteraciones más rápidas en el estudio de diseños potenciales, análisis de incertidumbre más sólidos y una mayor accesibilidad mediante el uso de las plataformas de simulación asistida por computadora (Scown et al., 2021). La metodología típica para la evaluación tecnoeconómica incluye un análisis profundo del desempeño de las tecnologías o procesos, la simulación de la planta y su comparación con otros esquemas alternativos, la optimización de uno o varios objetivos para calcular las condiciones operativas óptimas que maximizan la rentabilidad y controlan las emanaciones, un estudio económico utilizando medidas como el valor presente neto (VPN), la tasa interna de rendimiento, la tasa de retorno de inversión (ROI, por sus siglas en inglés) y un análisis de sensibilidad considerando fluctuaciones en la producción, los precios de materias primas, productos y subproductos. Finalmente, se puede evaluar la rentabilidad de un proyecto de biorrefinería bajo diferentes escenarios económicos (Vlysidis et al, 2011). El TEA y el diseño simulado de procesos son herramientas muy poderosas para prever los desafíos de desarrollar un nuevo proceso de biorrefinería. Su práctica en la planeación de proyectos es clave para diseñar una plataforma de biorrefinería exitosa y sostenible de valorización lignocelulósica; además, su beneficio no es solo para la configuración óptima del proceso, sino también para el aspecto económico de la biorrefinería y los fenómenos sociales y ambientales relacionados.

### 2.1.11. Relevancia de la Simulación

La complejidad de los procesos de biorrefinación, la reducción de los ciclos de vida de los productos y la creciente necesidad de energéticos renovables han creado la necesidad de herramientas para el análisis de la eficiencia y factibilidad de los proyectos que puede ser satisfecha mediante la simulación de procesos (Wirtz et al. 2020). Antes de que se puedan implementar nuevos proyectos para la biorrefinación industrial de biomásas, debe realizarse inicialmente una planificación adecuada del esquema de biorrefinería previsto con la mayor efectividad y al menor costo posible. Las industrias de procesamiento invierten una cantidad significativa de dinero y otros recursos en proyectos de capital con resultados altamente inciertos, construyendo plantas de gran escala donde pueden ocurrir problemas costosos. Es esencial tener en cuenta estos retos durante cada etapa del ciclo de vida de la planta, desde el diseño hasta el desmantelamiento. Para comprender profundamente los factores que afectan la conversión de biomásas lignocelulósicas en azúcares fermentables y su transformación en biocombustibles y subproductos, los resultados experimentales disponibles deben vincularse con la simulación del proceso (Wang et al., 2011; Scown et al., 2021).

El desempeño económico de una biorrefinería está influenciado por una serie de factores de diseño que incluyen la ubicación, las materias primas, las tecnologías de conversión y los productos finales. La simulación proporciona soluciones valiosas al brindar información clara sobre el dinamismo de estos sistemas complejos, e implica la capacidad de predecir el comportamiento realista de cómo opera una planta en la computadora (Resmy et al., 2022). En la industria química la simulación constituye una herramienta indispensable para diseñar, evaluar, analizar y optimizar proyectos y procesos. Los simuladores y las soluciones como SuperPro Designer®, Aspen Plus® o Chemcad® están disponibles comercialmente y se usan ampliamente en todas las etapas del diseño y desarrollo de procesos para diseñar operaciones unitarias, procesos nuevos y para evaluar la viabilidad tecnoeconómica de los proyectos. La simulación nos permite estudiar el efecto de la modificación de variables y parámetros con resultados reproducibles, con el fin de lograr la mejor configuración del proceso con costos mínimos, máxima eficiencia y productividad. Antes de realizar una simulación es importante especificar el objetivo del modelo, definir los flujos de masa y energía y desarrollar el diagrama de flujo del proceso (Arteaga et al., 2021; Meramo et al., 2021).

## **CAPÍTULO 3**

### 3. 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El actual modelo económico dependiente de los recursos energéticos fósiles, como el carbón mineral, el gas fósil y los hidrocarburos petrolíferos es insostenible debido a los retos ambientales asociados y la inminente disminución y eventual agotamiento de tales recursos. La integración de las alternativas renovables en el sistema económico-energético global es un asunto prioritario que no ha avanzado como las condiciones lo demandan, y en la mayoría de los casos, la carencia de tecnologías apropiadas se presenta como el principal impedimento para todo esfuerzo de innovación. La participación de los biocombustibles en el sector energético mexicano tan solo del 5.76% (SE, 2019), mientras que el dinamismo industrial de los metabolitos derivados de la biorrefinación en el país no ha sido estimado. Por otro lado, las agroindustrias del estado de Guanajuato generan una gran cantidad de residuos del cultivo de brócoli (estimada en 1.5 millones de toneladas) que, además de presentar un inconveniente logístico para el sector y un asunto de carácter ambiental, no son aprovechados en un esquema de circularidad ni aportan valor alguno para la economía de la entidad y la nación (SAGARPA/SIAP, 2022). De acuerdo con los reportes de investigación, en México se tendría la primera refinería de segunda generación hasta el año 2025 (Mentado, 2020). Los biocombustibles avanzados de segunda generación, especialmente el biobutanol, aún no pueden ser producidos de manera rentable y no pueden competir con los precios actuales del crudo. Para lograrlo se requiere una reducción significativa en los costos de producción de las industrias de biorrefinación (Stichnothe et al., 2020).

## **CAPÍTULO 4**

#### **4.1. JUSTIFICACIÓN**

La realización de este proyecto de investigación se justifica en virtud de lo siguiente:

Tan pronto como sea posible, la mezcla energética global deberá incluir energías renovables de manera creciente y constante para cumplir con los principios de la economía basada en los recursos renovables. La BLC es el recurso renovable más abundante y económico con que se pueden desarrollar las industrias bioquímicas y energéticas capaces de minimizar la dependencia de los recursos fósiles. El uso de la BLC como materia prima en la síntesis de biocombustibles cuenta con el potencial para producir compuestos secundarios de interés comercial, como los polifenoles, cuyo valor es reconocido gracias a su actividad antioxidante y preventiva de enfermedades, así como otros biomateriales con propiedades relevantes para la bioeconomía.

El uso de bioenergías en México es mínimo, y las tecnologías para el aprovechamiento de la BLC en el país no alcanzan la eficiencia en términos de conversión y viabilidad económica. Por ello, es necesario desarrollar conocimientos específicos y relevantes acerca de las metodologías para su procesamiento y transformación en combustibles, y aplicarlo de manera directa para su integración en las agendas de innovación y desarrollo. El brócoli es un vegetal abundante en el estado cuyos residuos agrícolas pueden ser valorizados como materia prima en la producción de biobutanol, promoviendo al mismo tiempo el desarrollo de una cadena de valor para la matriz de productos generados en su procesamiento. El estado de Guanajuato es, por sí mismo, una potencia productora de brócoli a nivel global, y la mayor parte de la biomasa generada en el cultivo del brócoli es desechada al medio ambiente.

Este proyecto genera conocimiento aplicable para el desarrollo de una metodología industrial para la síntesis de biobutanol a partir de residuos agrícola de brócoli, evaluando su viabilidad técnica y económica. Los resultados pueden ser de alta relevancia para las industrias agrícolas regionales y las cadenas de valor asociadas, así como para las iniciativas para la transición energética en México.

## **CAPÍTULO 5**

## **5.1. OBJETIVO GENERAL**

Proponer el diseño de una biorrefinería que emplee residuos de brócoli (*Brassica oleracea var. Italica*) para la producción de biobutanol y metabolitos de alto valor comercial, así como evaluar su factibilidad técnica y económica.

## **5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Integrar las operaciones en la biorrefinación de residuos de brócoli definiendo los equipos, corrientes, productos y subproductos para cada una.
- Comparar las configuraciones de procesos de biorrefinación para la producción de biobutanol y metabolitos de alto valor comercial a partir de residuos de brócoli.
- Comparar diferentes capacidades de producción y aprovechamiento de la capacidad instalada teórica
- Evaluar tecno-económicamente la operación de la biorrefinería para la obtención de biobutanol y metabolitos de alto valor comercial

## **5.3. HIPÓTESIS**

Es posible investigar la factibilidad técnica y económica de un diseño conceptual para obtener biobutanol y metabolitos de alto valor comercial a partir de residuos agrícolas de brócoli, empleando una plataforma de biorrefinación integrada y haciendo uso de las herramientas de la simulación de procesos.



## **CAPÍTULO 6**

## 6.1. METODOLOGÍA

Este trabajo inició con un estudio de la composición bioquímica del sustrato a procesar. Se usó una mezcla de tallos y hojas de brócoli 50%/50%. Para ello se realizó una búsqueda en la literatura con el objetivo de identificar la concentración de biopolímeros y otros compuestos en los distintos órganos (partes) del brócoli [Houben et al, 2011](#); [Madhu & Kochhar, 2104](#); [Bhandari & Kwak, 2015](#); [Navarro et al., 2016](#); [Thomas et al., 2018](#); [Campas et al., 2019](#); [Shi M et al, 2019](#); [Wadmare et al., 2019](#); [Berndtsson et al, 2020](#)). Con base en este análisis se propuso una matriz bioquímica para esta mezcla de tallos y hojas, con la composición mostrada en la Tabla 4.

**Tabla 4:** Matriz de composición bioquímica de la biomasa a procesar.

Compuesto	Hojas %	Tallos %	Promedio %
Celulosa	39.0	41.0	40.0
Hemicelulosa	32.0	36.0	34.0
Lignina	11.0	9.0	10.0
Polifenoles	0.6	0.4	0.5
Lípidos	5.4	5.6	5.5
Cenizas	12.0	8.0	10.0

Ya que no se encontraron estudios para la biorrefinación del brócoli en la síntesis de butanol, se analizaron trabajos que reportan el procesamiento de biomásas lignocelulósicas residuales para la producción de biobutanol y la recuperación de subproductos, así como procesos para la extracción de compuestos polifenólicos a partir distintas BLC y *brassicas*. Se analizaron las diferentes etapas productivas implicadas en este proceso, y se propuso un esquema general de biorrefinación para la síntesis de biobutanol a partir de residuos de brócoli, integrando las operaciones tecnológicas convencionales reportadas para la biorrefinación de residuos de BLC y la extracción de subproductos ([Dominguez et al, 2010](#); [Meng & Wang, 2013](#); [Rajbhar et al., 2014](#); [Visioli et al., 2014](#); [Safdar et al., 2017](#); [Kushwaha et al., 2018](#); [Mekris, 2018](#); [Andriiash et al., 2019](#); [Barjoveanu et al., 2020](#); [Kumar et al., 2020](#); [Trilokesh & Uppuluri, 2021](#); [Ashokkumar et al., 2022](#)). Se propone una vía tecnológica para la biotransformación del sustrato propuesto a biobutanol con la recuperación de subproductos valiosos, como un licor de polifenoles, lignina y dióxido de carbono (como un producto para la industria de bebidas y alimentos). Se integra a continuación el escenario productivo, se plantea un diagrama de bloques, se seleccionan los reactivos, se definen las corrientes del proceso y se realiza un balance de materia preliminar con el fin de generar un escenario cuantitativo de referencia. El proceso propuesto se compone por siete etapas operativas en el siguiente orden: Reducción Mecánica (RED), Extracción de Polifenoles (EXT), Pretratamiento (PRT), Detoxificación (DTX), Sacarificación (SAC), Fermentación (ABE) y Separación y Purificación (SYP). Para obtener resultados consistentes con una realidad

operativa lógica, un punto clave considerado en este trabajo es la eficiencia de conversión para cada etapa, de acuerdo con lo reportado en la literatura. Para cada fase reactiva se determinó un supuesto de operación (SO) evaluando el rendimiento específico informado después de clasificar los trabajos que mejor se ajustan al presente estudio en términos de materia prima/biomasa, ruta tecnológica, productos objetivo y naturaleza de los experimentos. (Lopez et al., 2010; Kraemer et al., 2011; Kaminski et al., 2011; Visioli et al., 2014; Kujawska et al., 2015; Jovanović et al., 2017; Maroun et al., 2018; Kumar et al., 2020; Birgen et al., 2021; Phillips, 2021; Veza et al., 2021). La Tabla 5 lista los SO utilizados como base de cálculo para el presente trabajo.

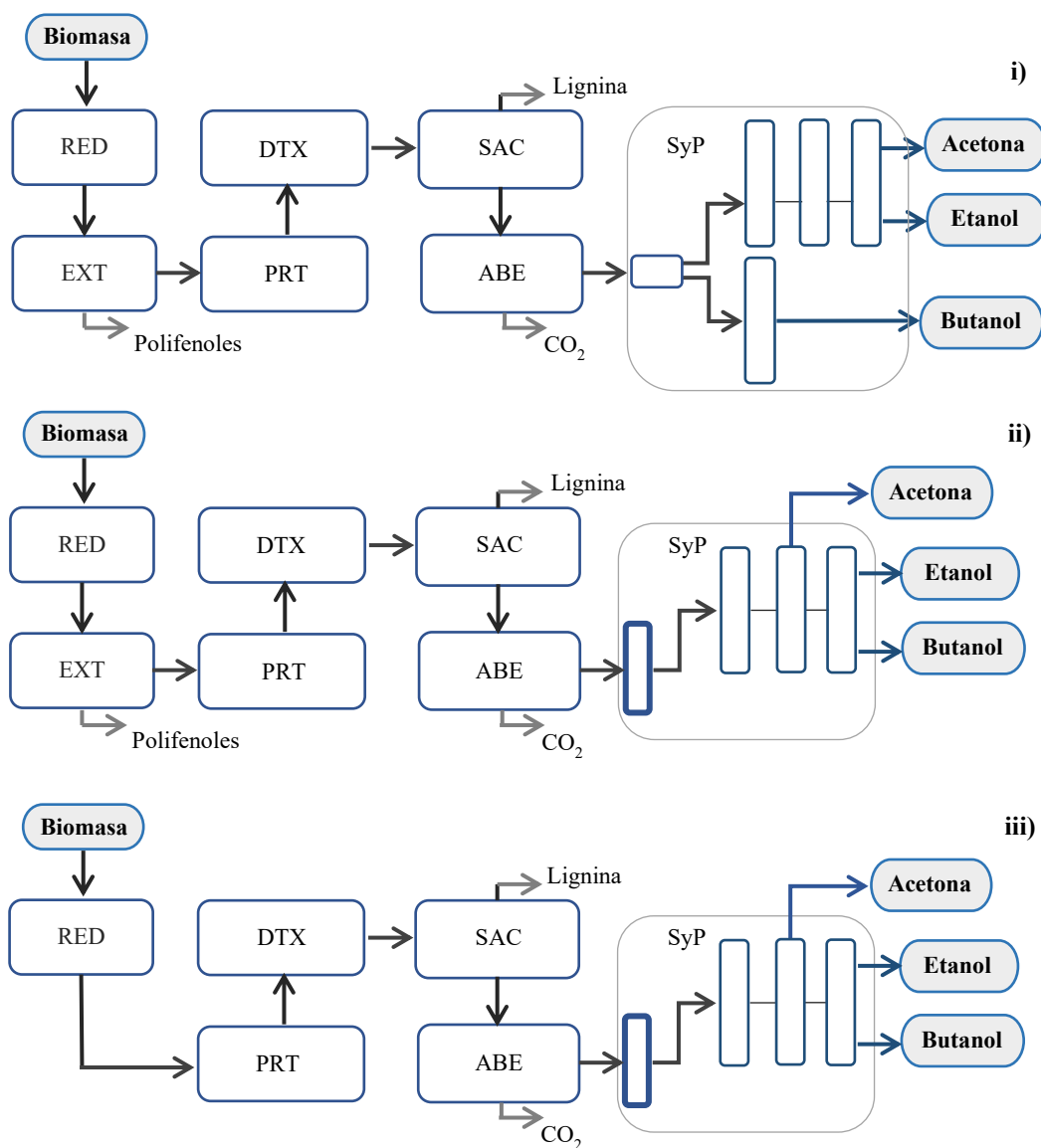
**Tabla 5:** Supuestos de operación (SO) de proceso por etapas.

Etapa	Mecanismo	SOs	Modelo	Referencia
EXT	Polifenoles extraíbles (concentración total determinada en el sustrato)	5 g/kg PS	8.8 – 29 g/Kg PS 8.6 – 32 g/Kg PS 7.5 – 11 g/Kg PS	Sultana et al, 2008 Safdar et al, 2017 Berndtsson et al. 2020
PRT	Extracción de polisacáridos fermentables	83.3 %	86 % 72.5 %	An A et al, 2017 Liu Q et al, 2016
DTX	Conversión de inhibidores (a yesos)	100 %	99.3% 90 % --	Dong Jin-Jun et al, 2018 Jönsson Leif & Martín, 2015
SAC	Conversión a glucosa	99 %	90-100%	Kushwaha et al, 2019
ABE	Fermentación de sacáridos (g solvente/l licor ABE)	30.82 g/L	33 g/L 30 g/L	Kujawska et al, 2015 Morone & Pandey, 2014

\* PS = peso seco

Finalmente, con la asistencia de SuperPro Designer® (SPD) V 12.0, se habilitó el plano operativo de la planta. Para la evaluación de la biorrefinería el escenario base considera tres capacidades: 100, 500 y 1.000 toneladas de sustrato al día con tres configuraciones diferentes: i) Biorrefinería con Destilación Convencional (BDC), equipada con un tren de destilación tradicional para la etapa SyP; ii) Biorrefinación Híbrida con Extracción (BHE), equipada con una columna de extracción líquido-líquido para la fase SyP, operando con mesitileno como solvente, destinada a separar los grandes contenidos de agua del caldo de fermentación antes de la destilación con el objetivo de reducir potencialmente los costos de purificación y iii) Biorrefinación Híbrida eliminando la extracción de polifenoles (BH), que incluye la misma estrategia en la fase SyP (mesitileno), pero elimina la operación de extracción de polifenoles (EXT) en un ejercicio para evaluar el beneficio de reducir el costo de producción a expensas de una corriente prescindible (polifenoles), que por lo tanto es eliminada. Para cada capacidad de procesamiento se realizó una evaluación del proceso iterando pequeños incrementos en la producción. La Figura 9 esquematiza los diagramas de bloques con las etapas productivas y los productos deseados de la biorrefinería en sus tres alternativas. El análisis económico se realizó considerando: Inversión Total de Capital (ITC), Costos Operativos Netos (CON), Ingresos Totales (IT) y consumos de energía mediante la técnica del Valor Presente Neto (VPN). Los costos energéticos y de materias primas se calcularon automáticamente por la

plataforma de SuperPro Designer® de acuerdo con su sistema de actualización económica integrado, mientras que el precio de venta de los productos fue calculado de acuerdo con el índice más actualizado (Chemanalyst, 2022). El costo del cultivo de *Clostridium* se fijó en el 5% del ingreso total por ventas de biobutanol. El costo laboral también fue estimado por el software de simulación y luego fue ajustado al mercado laboral mexicano, considerando un índice de 0.217 según lo propuesto por las mejores estimaciones de institutos industriales y laborales relacionados (IVEMNSA, 2022; Trading Economics, 2022). El TEA se estimó en dólares con los ajustes correspondientes a los costos de los servicios industriales en México. Para la simulación la producción se modeló como un proceso continuo. La Tabla 3 enumera todos los precios actualizados considerados en este trabajo.



**Figura 9.** Diagrama de bloques de la biorrefinería propuesta en sus tres configuraciones tecnológicas: i) BDC, ii) BHE y iii) BH. Basado en: Kraemer et al., 2011; Quintero et al., 2013; Jovanovic et al., 2017; Patracu et al., 2017 y Kushwaha et al., 2018; Cai et al., 2022).

**Tabla 6.** Matriz de precios y costos del proceso.

Compuesto	USD/kg	Compuesto	USD/kg
Biomasa (brócoli)		Polifenoles	
50% tallos/50% hojas	0.05	(mezcla de baja pureza)	0.2
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.11	Lignina	0.74
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.07	CO <sub>2</sub>	0.0079
Enzima	0.04	Butanol	1.48
Metanol	0.03	Acetona	0.72
		Etanol	0.75
Mano de obra promedio (ejecutivos y operarios de planta): 15 USD/h			

## 6.2. Descripción del proceso

El proceso diseñado consideró la siguiente ruta: la biomasa de alimentación, previamente deshidratada, se reduce físicamente a un diámetro de partícula de 0.5 mm utilizando una trituradora de flujo (equipo unitario1), para luego pasar a través de una malla vibratoria (2) que filtra y envía los gránulos no conformes (> 0.5 mm) para ser recirculados mediante un transportador neumático (3) de regreso al triturador, mezclándolos con la corriente fresca de alimentación (4). La biomasa sólida reducida luego se calienta (5) y se conduce mediante un transportador de tornillo (por simplicidad no considerado para los cálculos económicos en este estudio) al siguiente módulo operativo. Para la extracción de polifenoles, el material se diluye en una proporción de 1:5 (p/v) en una solución acuosa de metanol al 50 % (v/v) y se calienta a 90 °C durante una hora en un tanque mezclador (6). Al final de este subproceso la mezcla se filtra y se separa (7). La fracción filtrada se somete a una evaporación flash (8) para recuperar el 90% del agua y enviarla como flujo de vapor a un intercambiador de calor (5). La corriente inferior, una mezcla de polifenoles, lípidos y cenizas, se produce como un caldo de recuperación para los polifenoles deseados (un subproducto comercializable). La fracción retenida, rica en metanol y biopolímeros (celulosas, hemicelulosas y lignina) se seca por rotación (9) con vapor para recuperar el metanol, que se recicla al proceso. Su corriente de fondo, un concentrado sólido de polímeros lignocelulósicos se envía a un reactor agitado (10) para su pretratamiento, siendo sometida a una solución de ácido sulfúrico diluido al 1% (v/v), en una proporción de 1:10 (p/v) y llevada a 135°C durante 3½ horas. Este proceso aumenta tanto la porosidad de la biomasa como la susceptibilidad de las celulosas a la hidrólisis enzimática. También permite la conversión de hemicelulosas en pentosas (xilosas principalmente) dando lugar a un hidrolizado que contiene, además las celulosas y lignina, derivados de hemicelulosas potencialmente inhibidores para las operaciones de fermentación posteriores, como: furfural, hidroximetilfurfural (HMF), ácido acético y otros. Para eliminar estos inhibidores, el hidrolizado se somete a una detoxificación con Ca(OH)<sub>2</sub> a 60°C durante media hora en un reactor agitado (11). Esta reacción produce un yeso sólido (CaSO<sub>4</sub>) que se elimina por filtración (12), para así obtener una mezcla rica de biopolímeros y polisacáridos

(pentosas y hexosas). Esta corriente es concentrada mediante evaporación (13), recuperando como vapor el 80% de su contenido de agua para recircularlo a las fases finales del proceso (intercambiadores de calor en las operaciones de SYP).

Para convertir los polisacáridos en glucosa esta corriente concentrada se somete a la acción de un coctel de enzimas celulasas y hemicelulasas (Cellic® CTec3) en un reactor agitado (14) con una proporción de 1:100 (enzimas-sustrato) a 45°C durante 68 horas. Al final de la sacarificación, la mezcla es filtrada al vacío (15) y separada en un flujo de lignina, como un subproducto para comercialización, y en una corriente concentrada de glucosa. Esta corriente enriquecida de glucosa es dirigida a la etapa de fermentación, siendo expuesta a la acción de los cultivos bacterianos (*Clostridium acetobutylicum*) en un reactor biológico (16) y con una relación de 100:1, en condiciones anaerobias, a 45 °C y 36 h. Las emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) que el proceso de fermentación produce se recuperan para su comercialización en las industrias de alimentos y refresqueras, y se obtiene un producto principal acuoso (a 30.82 g/L) de acetona, butanol y etanol en proporción 3:6:1 (Jiang et al, 2019), así como una fracción residual de proteínas, lípidos, trazas de ácidos orgánicos y células (restos de los microorganismos de fermentación), que es eliminada por filtración al vacío (17). El licor ABE concentrado es entonces enviado a la siguiente fase (SyP) para su disposición en corrientes separadas de acetona, butanol y etanol.

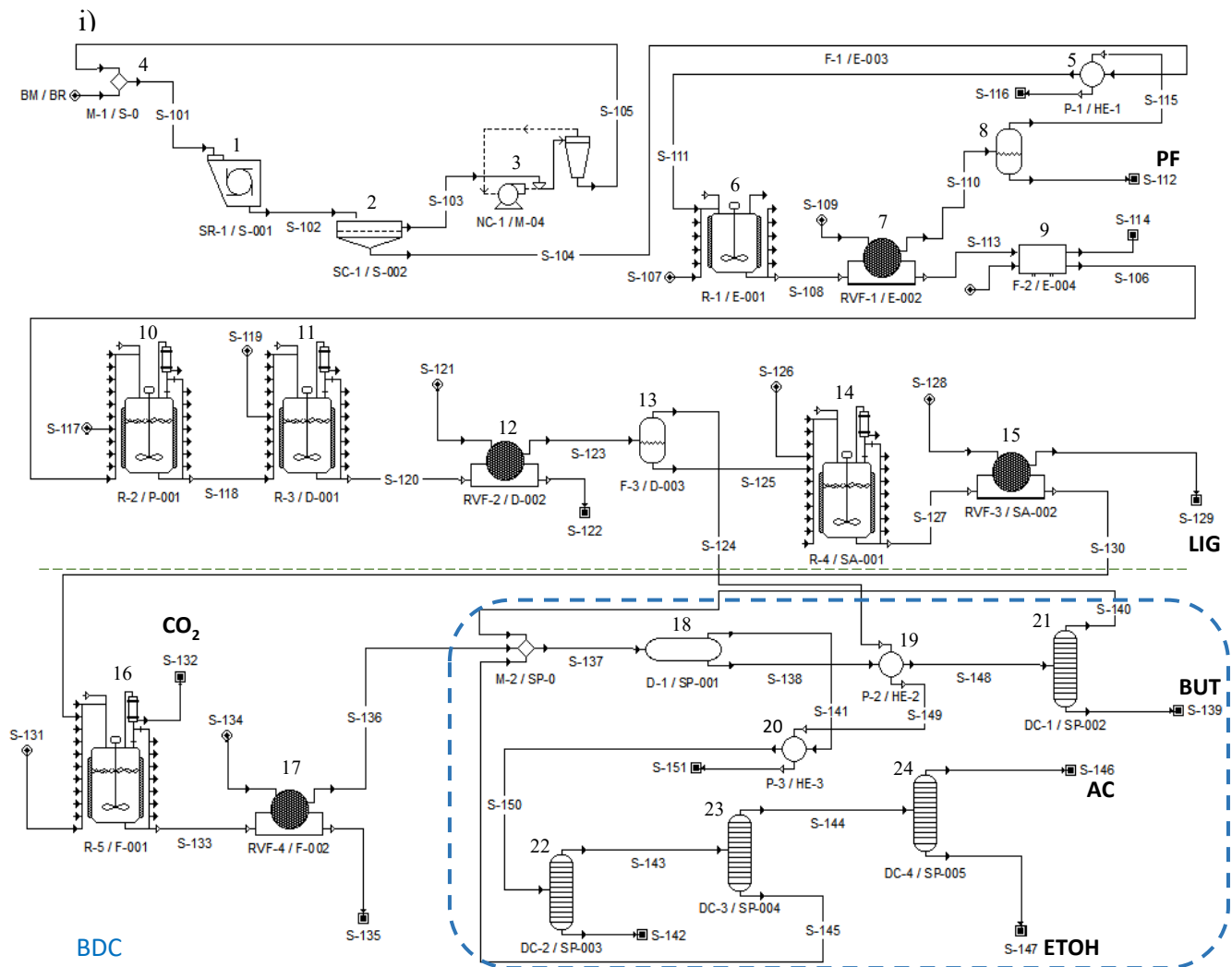
### 6.3. Enfoques de separación y purificación (SyP)

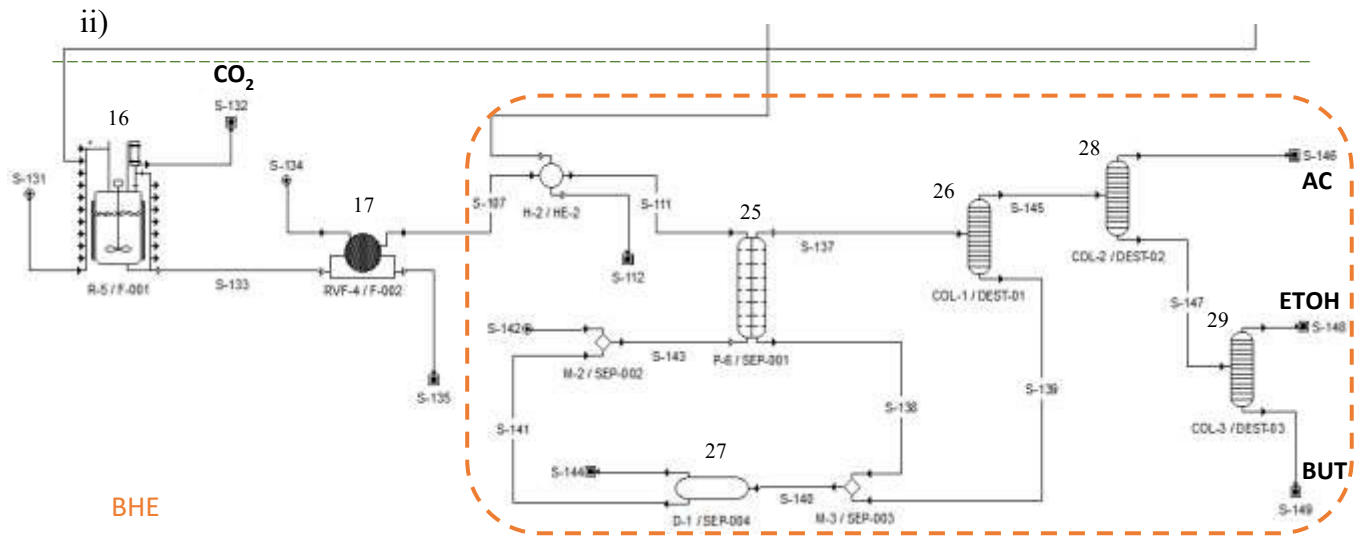
La etapa SyP integrada en la estrategia BDC utiliza un decantador y un tren convencional de columnas de destilación (Patracu et al., 2017). El proceso de separación comienza decantando (18) una fracción de corriente rica en butanol y enviándola a una columna de destilación (21) cuyo objetivo es producir biobutanol de alta pureza (99.97%) como efluente de fondo, y una corriente de agua que se recircula (al decantador). La segunda fase del decantador se dirige a una columna (22) que separa el agua como producto de fondo y la recicla a los procesos, y una corriente superior que es alimentada a un tercer destilador (23), que produce un flujo de acetona-etanol como destilado y una mezcla de fondo de butanol-agua que se recircula al decantador. La corriente de acetona-etanol se envía a una cuarta columna de destilación (24), cuyo objetivo es producir una corriente destilada de acetona de alta pureza (99.94 %) y una solución de etanol (92.3 %) como producto final.

La configuración SyP empleada por las estrategias BHE y BH sigue una vía tecnológica con una variante de hibridación (Kraemer et al., 2011). La primera unidad de la secuencia es una columna de extracción líquido-líquido (25) donde el mesitileno, utilizado como solvente, es alimentado para separar el componente más abundante; agua, seguida de una columna (26) que retira una solución acuosa residual como fondo y la dirige a un decantador (27). Este decantador elimina el agua y recupera el disolvente (mesitileno) para recircularlo hacia la columna de extracción. La corriente superior de la columna (26) se alimenta a una unidad de destilación (28) con la función de separar la corriente rica en solventes ABE en un destilado

de acetona altamente concentrado (99.97%) y una corriente inferior de butanol-etanol. Esta corriente es dirigida a una tercera columna de destilación (29), cuyo objetivo es producir un destilado de etanol altamente purificado (99.93%) y una corriente de biobutanol líquido de alta pureza (99.96%) en el fondo.

Los diagramas de proceso de las dos primeras estrategias conceptuales para la biorrefinería a simular (SPD) se muestran en la Figura 10: i) Biorrefinación con Destilación Convencional, BDC; y ii) Biorrefinación Híbrida con Extracción, BHE. La tercera secuencia (BH), puede inferirse fácilmente de estos diagramas. Después de una serie de pruebas de compilación y un minucioso proceso de detallado, se simuló el proceso para las tres configuraciones y las tres capacidades de producción en la plataforma de SPD, se obtuvieron los resultados y se realizó el análisis de los escenarios productivo y económico de la biorrefinería diseñada.





**Figura 10:** Diagramas de proceso de configuraciones i) BDC y ii) BHE, en la plataforma SPD.

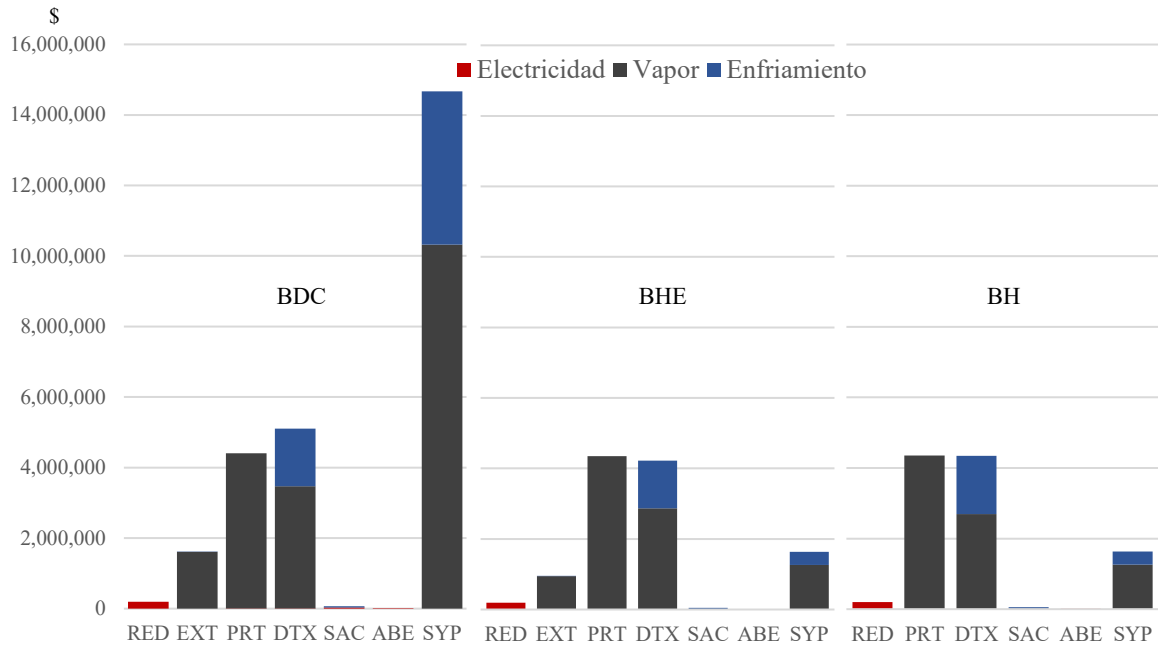


## **CAPÍTULO 7**

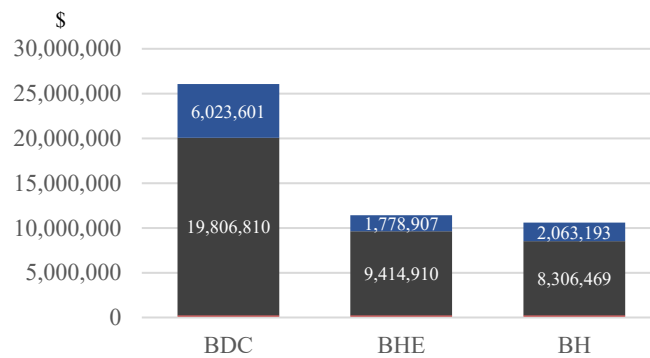
## 7.1. RESULTADOS

Debido a que la diferencia fundamental entre las tres capacidades de procesamiento para la biorrefinería conceptualizada radica justamente en la cantidad de sustrato a procesar, todos los flujos de alimentación y salida mantienen un estado proporcional para cada corriente de producción, secundarios y efluentes; con excepción de ciertas corrientes de flujos residuales de la configuración BH, que resultan con la variación en masa correspondiente a la naturaleza del enfoque productivo particular. También, ya que la concentración para cada uno de los productos fue establecida como un objetivo para la dinámica de la simulación, el rendimiento final de cada producto se mantiene proporcional para cada capacidad de planta, esto es, para la biorrefinación de 100, 500 y 1,000 ton/día de residuos de brócoli. El balance de masa y los rendimientos productivos para las tres configuraciones se muestran en los apéndices A y B.

El porcentaje de rendimiento de los productos finales (ABE), en %/tonelada de materia prima procesada promediado para todos los escenarios es: Ac, 2.0; Et-OH, 0.67; y BUT, 3.91. Los resultados del análisis por simulación confirmaron lo que la literatura sugiere respecto a la síntesis de biobutanol y su purificación por medios convencionales de destilación, donde el consumo de energía es elevado (Morone & Pandey, 2014). En la configuración BDC, la etapa SyP consume más energía que todas las demás etapas combinadas, con un 56% del consumo total. La carga térmica para esta configuración productiva es alta debido a las demandas de vapor en la separación de los productos finales (Figura 11). Se encontró que al implementar una hibridación en esta configuración con un enfoque alternativo para la fase SyP, operando con una columna de pre-extracción antes de la purificación del producto final, el consumo de energía disminuye drásticamente (en 56%) con la correspondiente disminución en la energía demandada por las operaciones de enfriamiento (Figura 12). Esta disminución resulta de la remoción del alto contenido de agua en el caldo ABE, realizada en la columna de extracción asistida por el solvente (mesitileno), que a su vez permite la disminución en la carga térmica de las columnas de purificación posteriores, así como las demandas de flujos de enfriamiento en el proceso. Globalmente, los resultados respaldan la tendencia generalmente reportada en cuanto a que la separación del biobutanol por destilación convencional hace que su síntesis sea comparativamente más costosa que la del bioetanol (Nanda et al., 2014; Bušić et al., 2018). La purificación del licor ABE y de los productos en la producción de biobutanol es un desafío crítico mucho mayor que en la de bioetanol. En la biorrefinación a bioetanol, su concentración típica en la mezcla ABE es de 7-10% (p/p), lo que permite una separación sencilla. Se ha informado que la fase de mayor demanda de energía en la síntesis de bioetanol es la detoxificación (Quintero et al., 2013). Por otro lado, el fermento ABE del biobutanol es más complejo y generalmente produce un rendimiento menor (< 2% (p/p) en este estudio), y por ello la mayor complejidad en las operaciones de purificación. Esta evaluación pone en claro que la implementación de estrategias alternativas para las etapas SyP en la síntesis de biobutanol es crucial para que este biocombustible sea competitivo, como sugieren trabajos previos (Bankar et al., 2013; Kushwaha et al., 2018; Guo et al., 2022).



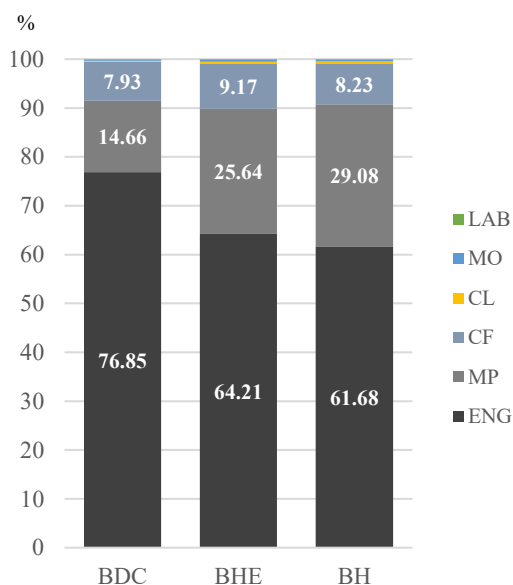
**Figura 11:** costo energético por etapa; tres configuraciones



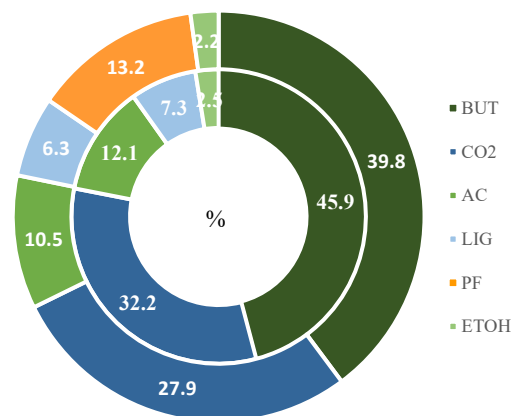
**Figura 12:** comparativa de costo energético; tres configuraciones de proceso

Para las tres vías tecnológicas los Costos Operativos (CO) confirman las demandas de energía (ENG) como el más alto de todos los costos, con 76.85%, 64.21% y 61.68% respectivamente para las rutas BDC, BHE y BH, seguido por las materias primas (MP), costos de planta (CA), cultivos (CL), mano de obra (MO) y gastos de laboratorio (LAB). La Figura 13 despliega este comparativo. Ya que el vapor y las operaciones de enfriamiento representan el 99.95% de la demanda de energía (ENG), los resultados son consistentes con la afirmación realizada por autores en el campo, que han informado que las biorrefinerías son sistemas intensivos en energía con altos requerimientos de vapor y calor, por lo que un punto crítico común para las biorrefinerías es el consumo energético (Bello et al., 2019; Pugazhendhi et al., 2019; Liu et al., 2022).

En términos porcentuales, el Ingreso Total (IT) de la planta se compone de, como promedio de las rutas BDC y BHE: BUT (39.8%), CO<sub>2</sub> (27.9%), polifenoles (13.2%), Ac (10.5 %), lignina (6.3 %) y Et-OH (2.2 %), y para la ruta BH: BUT (45.9 %), CO<sub>2</sub> (32.2 %), Ac (12.1 %), lignina (7.3 %) y Et-OH (2.5%), como se desglosa en la Figura 14.

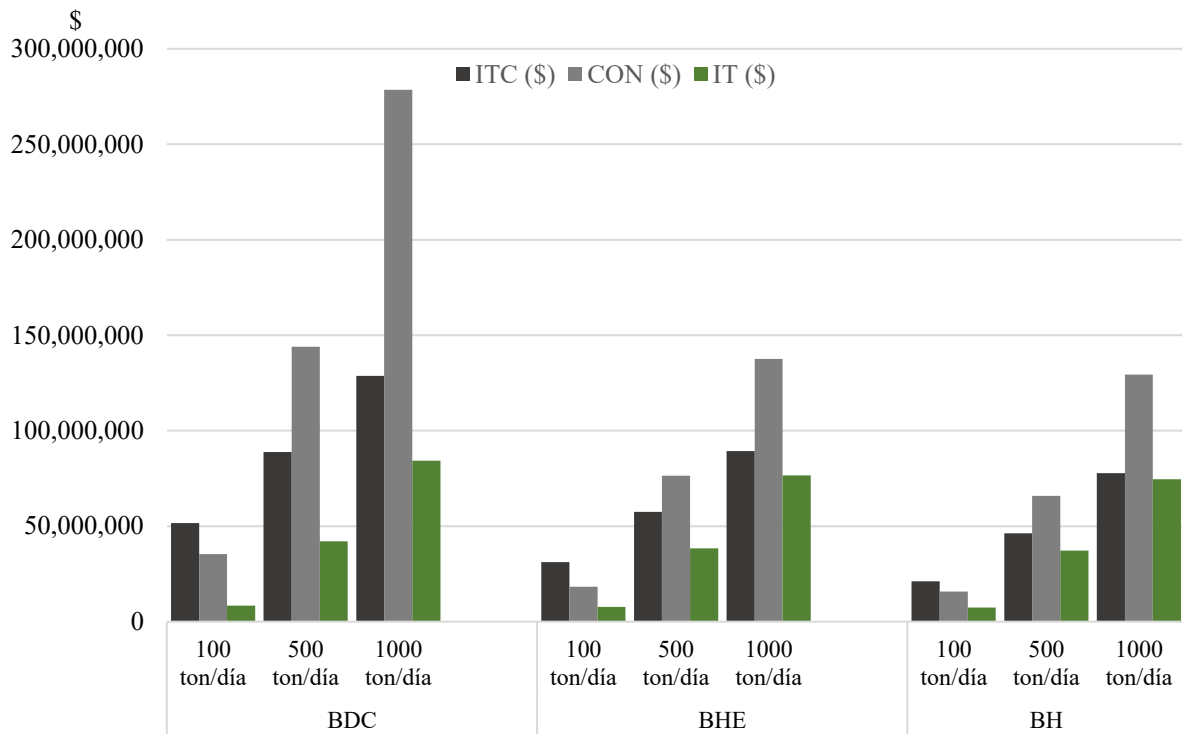


**Figura 13:** Cosos Operativos (CO); distribución por configuración (%)

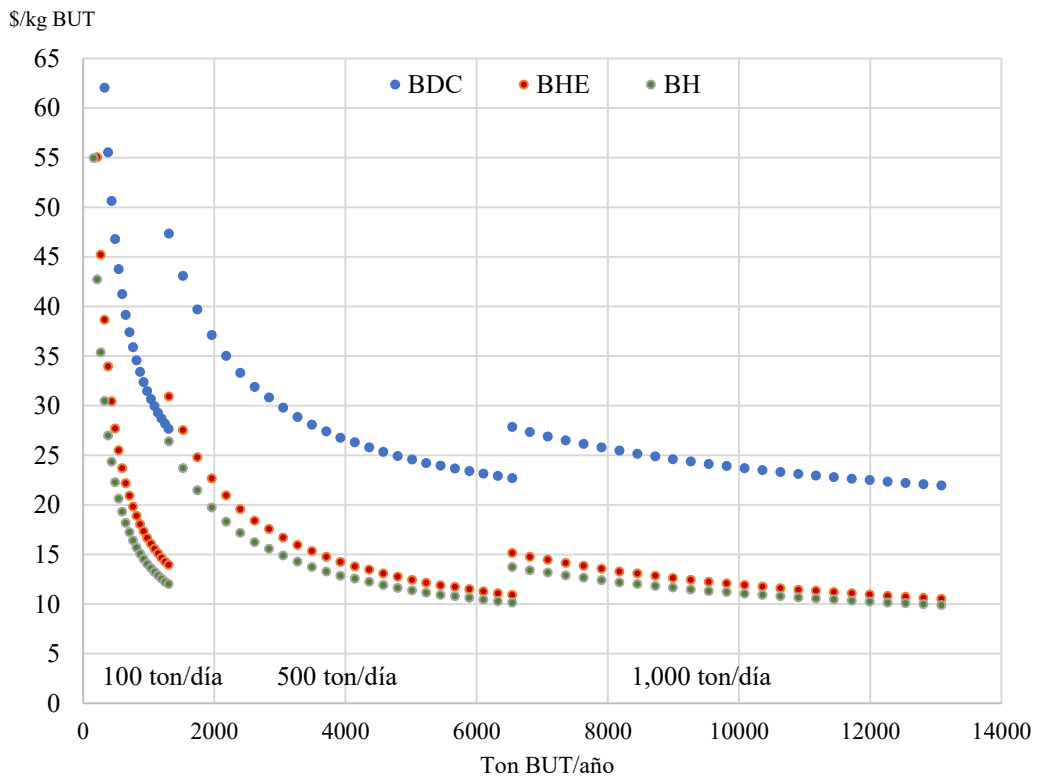


**Figura 14:** Ingresos Totales (IT) distribución porcentual promedio

Se encontró que para la configuración BDC, los Costos Operativos Netos (CON) superan 4.2 veces los Ingresos Totales (IT) para una capacidad de procesamiento de 100 ton/día del sustrato, con una tendencia a la baja correlacionada con los incrementos en la capacidad de la planta, correspondiendo a 3.4 y 3.3 veces para 500 y 1,000 ton/día respectivamente. Asimismo, los resultados muestran una razón CON/IT de 2.4, 1.99 y 1.8; y 2.1, 1.77 y 1.74 para las estrategias BHE y BH respectivamente y capacidad de procesamiento de 100, 500 y 1,000 ton/día. En promedio, la reducción en la Inversión Total de Capital (ITC) de las alternativas BDC a BHE y BH fue de 35.1% y 48.9%, lo que representa una reducción drástica en los requerimientos de capital (Figura 15). Una simulación de aumentos de producción para cada capacidad de planta y las tres rutas de producción mostró una tendencia de reducción en el Costo Unitario de Producción (CUP) de biobutanol para aumentos en el tonelaje producido anualmente (debido a un mayor uso de todos los recursos instalados). Las mayores tasas de productividad para cada caso generaron un CUP de 28.2, 22.96 y 22.21 \$/kg de butanol para la ruta BDC; mientras que la vía BHE produjo 13.94, 11.67 y 10.51 \$/kg y los procesos BH dan 11.99, 10.07 y 9.88 \$/kg de biobutanol producido (Figura 16).



**Figura 15:** Desempeño económico de la biorrefinería, configuraciones BDC, BHE y BH



**Figura 16:** Costo Unitario de Producción por kilogramo de biobutanol producido

Esta evaluación sugiere que el mejor escenario para la síntesis de biobutanol a partir de los residuos de brócoli es la alternativa tecnológica tipo BH, tanto en términos de ITC como de CUP. Sin embargo, para todo esquema y capacidad de planta el margen bruto y el retorno de inversión resultan negativos, mientras que el tiempo de recuperación y la Tasa Interna de Retorno (TIR) son inexistentes debido al desempeño financiero negativo del proyecto. Este estudio determina que el diseño de biorrefinería propuesto es económicamente inviable debido a los altos costos de producción. El mejor resultado, obtenido de la simulación de una biorrefinería con capacidad para procesar 1,000 ton/día de residuos de brócoli y configurada con el enfoque BH, produce el menor CUP entre todas las alternativas analizadas, situándolo en 9.88 \$/kg, o 8 \$/L (densidad del butanol = 0.81 kg/L), lo que implicaría un precio mínimo de venta (PMV) de 10 \$/kg o 8.15 \$/L. Esta configuración arroja una ITC de 129 millones USD (MM\$). Un punto a considerar es que esta configuración de biorrefinería elimina la etapa de extracción de polifenoles, cuyo objetivo parece entonces puesto en duda o, más aún, su eliminación justificada. En los Apéndices C y D se presenta el resumen de la inversión en los equipos, número de unidades, especificación y los costos de adquisición, así como el resumen ejecutivo para el TEA de las tres configuraciones tecnológicas para una capacidad de planta de 100 ton/día.

## 7.2. Comparación con estudios similares

En la literatura se pudo identificar varias publicaciones que tratan el análisis tecnoeconómico de biorrefinerías para la producción de biobutanol basadas en fermentación ABE y diferentes configuraciones tecnológicas. Aun cuando todos los trabajos analizados difieren en términos de rendimiento, diseño, condiciones operativas, disponibilidad y precio de materias primas y contenido de carbohidratos, algunos de ellos podrían proporcionar una base adecuada para la comparación con este trabajo. La Tabla 7 lista los trabajos que mejor se adecúan al objetivo de la comparación y sus resultados, e incluye el presente estudio.

**Tabla 7.** Cuadro comparativo de procesos simulados en la biorrefinación a biobutanol

Biomasa (vegetal)	Capacidad ton/día	ITC MM\$	CUP	PMV	Referencia
Caña de azúcar	12,000	314		1.1 \$/kg	<a href="#">Pereira et al., 2015</a>
Paja de trigo	100 – 2,000	22 - 187	2.59 – 0.89 \$/L		<a href="#">Sanchez et al., 2017</a>
Paja de trigo	3,000	440	1.3 \$/L		<a href="#">Haigh et al., 2018</a>
Rastrojo de maíz	2,211	337	10.73 – 1.22 \$/L		<a href="#">Alavijeh &amp; Karimi, 2019</a>
Yuca	7,700	243		1.4 \$/L	<a href="#">Meramo et al., 2021</a>
Paja de trigo	2,200	431	0.98 \$/kg		<a href="#">Molina-Guerrero et al., 2021</a>
Orujo de manzana	125 – 500	53 – 344	0.71 – 5.38 \$/kg		<a href="#">Molina-Guerrero et al., 2022</a>
Residuo de brócol	1,000	129	8 \$/L	8.15 \$/L	Este estudio

## **CAPÍTULO 8**

## 8.1. DISCUSIÓN

La configuración BH, que otorga el mejor desempeño a la biorrefinería diseñada, elimina la recuperación de los compuestos polifenólicos de la biomasa procesada, cuya importancia en el concepto de la recuperación de subproductos pone en duda el objetivo de todo el diseño. Sin embargo, debe considerarse que la corriente de la cual se recuperan estos biocompuestos es una mezcla acuosa (polifenoles, lípidos y cenizas) de baja calidad con una concentración de compuestos polifenólicos muy baja (< 2% en peso), cuyo precio entonces se propuso bajo (0.25 \$/kg) en concordancia con el hecho y con la presuposición de ser una mezcla para purificar. Este ejercicio parece crear la necesidad de introducir y evaluar la viabilidad de una posible etapa extra para la purificación de esta mezcla y la posterior recuperación de los compuestos fenólicos con alta pureza, cuyo precio en los mercados es muy significativo. Por ejemplo, una variedad de extractos polifenólicos derivados de vegetales, en oferta en la plataforma Amazon al día 11/11/2022, despliega precios que varían entre 99 \$/kg a 525 \$/kg (Amazon, 2022). Este hecho, por sí mismo, parece una justificación suficiente para la implementación de un diseño alternativo a esta biorrefinería, con una etapa adicional para la purificación de la corriente referida. Por otro lado, este trabajo propone un elemento novedoso normalmente no considerado en la actividad de la investigación de los procesos sustentables; pues en lugar de visualizarle como un efluente ambientalmente inconveniente, propone la revaloración del dióxido de carbono emitido durante el proceso de fermentación, recuperándolo como un químico con alto valor para las industrias de alimentos, bebidas, fertilizantes y del petróleo, y cuyo mercado, evaluado en 9,700 MM\$ en 2020 se espera crezca a 12,700 MM\$ para 2030 (Open PR, 2021; MarketWatch, 2022). Por esta razón, valdría la pena considerar también la adición de una subunidad para la recuperación envasada de este gas industrial y evaluar su significancia en el esquema global de la biorrefinería diseñada.

Una economía próspera que incluya una mayor dependencia de los procesos biológicos y los productos de base biológica es fundamental en la transición global hacia la sostenibilidad. El cambio global en los combustibles para el transporte, de carburantes a base de petróleo a combustibles derivados de recursos renovables, y la demanda mundial de energías limpias y respetuosas con el medio ambiente exigen un cambio de paradigma a escala mundial. Los biocombustibles de segunda generación necesitan más tiempo, más investigación, mejores tecnologías y un marco político claro para desarrollarse antes de que puedan llegar a los mercados energéticos y tener un impacto real en la economía. La producción de biobutanol a partir de residuos lignocelulósicos aún no es viable; se requiere una importante reducción de los costos de procesamiento para aumentar su rentabilidad, haciendo comercialmente viable su producción. Para una comercialización exitosa del biobutanol se deben considerar numerosos aspectos, por ejemplo, las cadenas de valor regionales de las biomásas utilizadas como materias primas. Hasta donde sabemos, no existen estudios previos que aborden la biorrefinación de los residuos de brócoli, cuya disponibilidad en el estado de Guanajuato es



abundante. Las importantes cantidades de residuos agrícolas de esta hortaliza generados en este estado mexicano pueden contribuir positivamente con la economía nacional, una vez que se desarrollen plenamente las tecnologías requeridas para su biotransformación a biobutanol y otros biocombustibles y productos.

El modelado por simulación es un avance en la informática y la ingeniería que permite el diseño, la planificación y la prueba de métodos propuestos para procesos industriales a gran escala sin incurrir en grandes costos y los riesgos de la producción piloto sin el conocimiento previo de las técnicas. Este trabajo muestra la relevancia del análisis de posibles escenarios productivos para transformar y revalorar la gran cantidad de residuos de brócoli generados en Guanajuato para la producción de biobutanol e integrar su biorrefinación en el panorama agroindustrial y económico regional. Y también recuerda la importancia de la simulación asistida por computadora en el diseño de metodologías estratégicas en la valorización de las biomásas residuales para el avance de los objetivos energéticos globales, nacionales y regionales. Los hallazgos de este trabajo sugieren que se puede avanzar en el campo de la conversión de residuos de brócoli para la producción de biobutanol, implementando nuevas estrategias, nuevos métodos tecnológicos y mejores rutas bioquímicas a lo largo del proceso, aprovechando los privilegios del análisis tecnoeconómico.

Este estudio muestra que el concepto de biorrefinería propuesto es económicamente inviable debido a los altos costos de operación; especialmente por las altas demandas de energía. La mejor conformación tecnológica es un arreglo productivo de tecnologías convencionales con una etapa final de purificación híbrida, pero que no añade métodos de innovación o en etapas de experimentación y prueba. El presente trabajo, sin embargo, produjo el diseño conceptual de una biorrefinería integrada de segunda generación enfocada a energía que fue modelada y evaluada por medio de la simulación asistida por computadora, y produjo resultados en apego a las expectativas. El ejercicio comparativo de la Tabla 7 pone de manifiesto la operatividad del concepto de biorrefinería diseñado en este trabajo, aun con las divergencias particulares entre los estudios presentados. Si bien los beneficios de las técnicas de simulación permiten que las plantas de alta capacidad de procesamiento puedan, teóricamente alcanzar la escala comercial, en la práctica una alta producción puede resultar poco realista, ya que siempre estará sujeta a los desafíos asociados con la disponibilidad de materias primas y la eficiencia relacionada de sus cadenas de valor. Realizando un esfuerzo conciliador, todos estos trabajos transmiten una visión alineada, pero al mismo tiempo un cierto grado de incertidumbre; la simulación es un ejercicio poderoso para el diseño y el análisis de la producción, pero no produce escenarios definitivos. No resulta complicado sugerir que, aunque la producción simulada otorgue viabilidad a un estudio tecnoeconómico para un proyecto de refinería para la producción de biobutanol 2G, por razón de las incertidumbres, no ha sido materializada la producción industrial de este biocombustible. Con base en esta reflexión, y con la debida prudencia, puede sugerirse que este trabajo parecer estar bien fundamentado y que cumple con la funcionalidad dentro de los límites lógicos.

Este estudio tiene dos limitaciones principales. En primer lugar, aunque la composición bioquímica del brócoli ha sido abordada por diversos estudios e investigadores, se necesita una verdadera conciliación de criterios para lograr una comprensión definitiva o, al menos, mejor de la composición de esta importante hortaliza. Esta investigación propuso una matriz bioquímica basada en varios estudios que concuerdan en gran medida, así como comparando la composición química propuesta por diferentes autores para otras especies similares. En segundo lugar, la falta de estudios previos en el campo de la biorrefinación del brócoli puede dar lugar a cierta inexactitud en nuestros cálculos y parámetros de proceso.

## **CAPÍTULO 9**

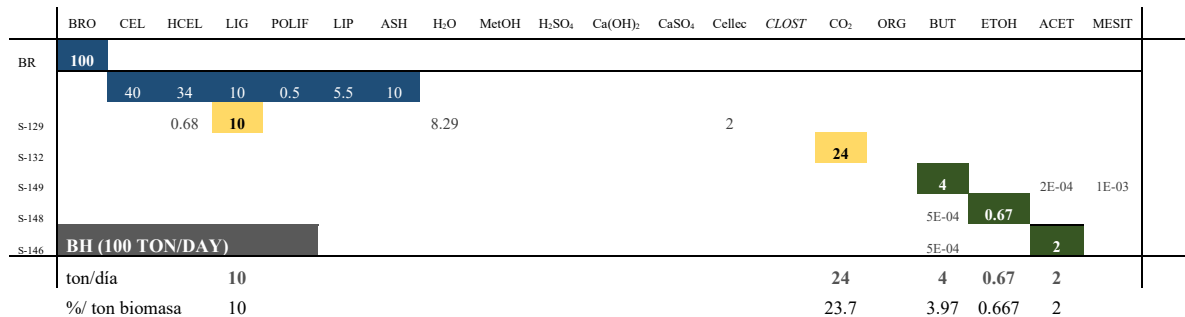
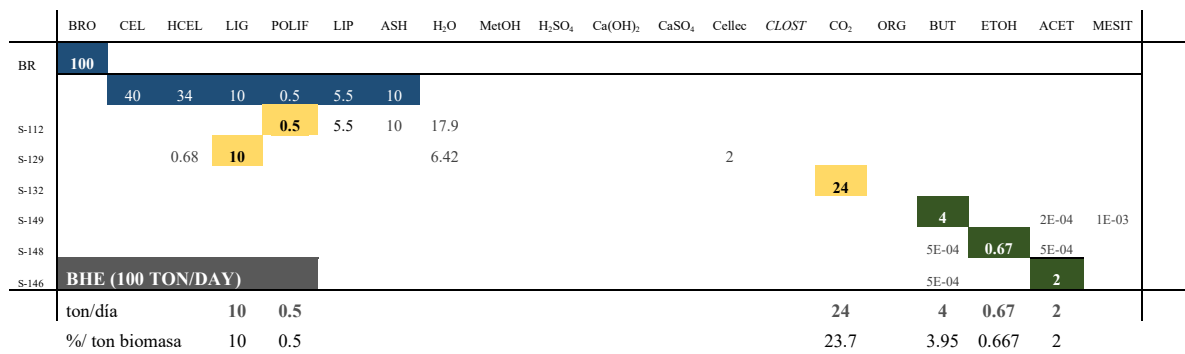
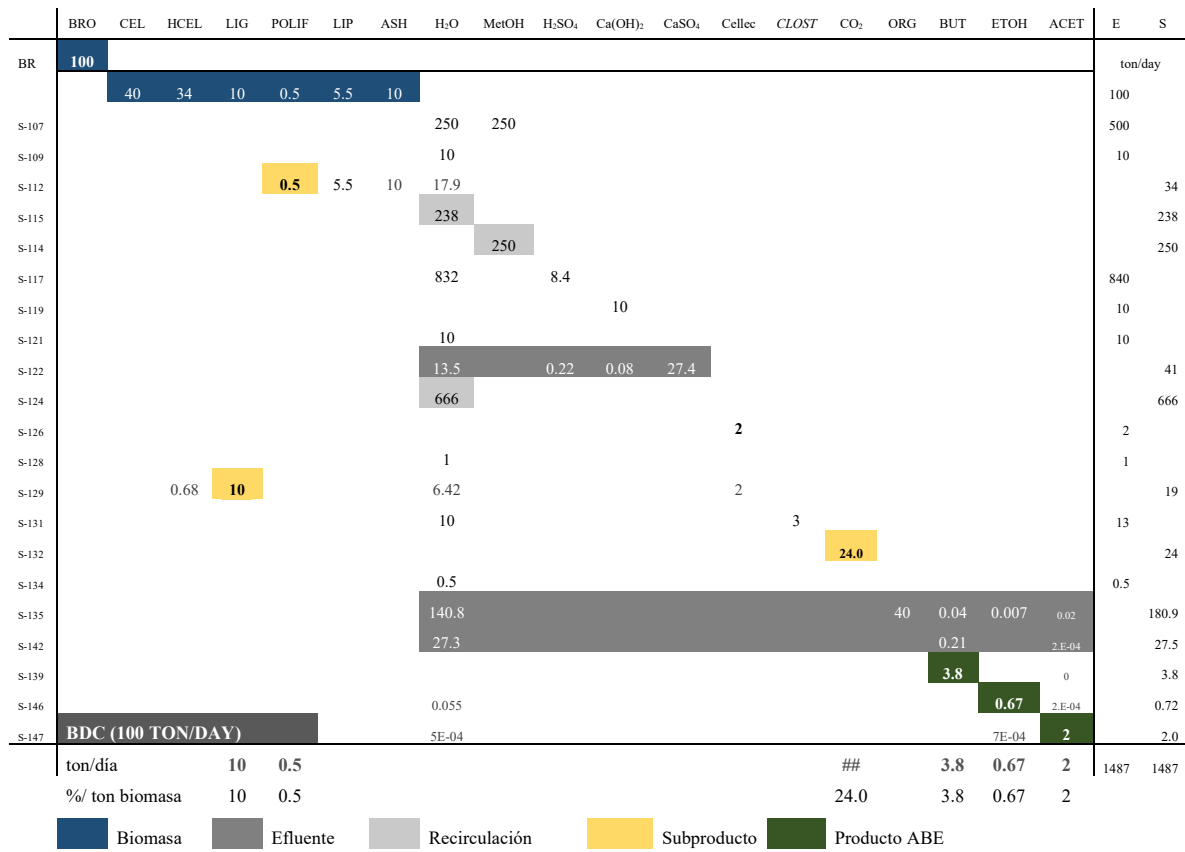
## 9.1. CONCLUSIÓN

El butanol es un químico industrial con un alto valor en la economía industrial, así como un biocombustible superior que puede usarse en motores de combustión interna. Sin embargo, una limitación importante para su producción a través de la fermentación ABE tradicional es la gran demanda de energía que los procesos de biorrefinación sufren durante su biosíntesis. Los resultados de este trabajo confirman que la síntesis de biobutanol 2G ofrece una amplia ventana de oportunidad para el diseño de procesos que simplifiquen la dinámica térmica de la etapa de purificación, ya que el alto costo de operación limita en gran medida la viabilidad económica de la producción. No obstante, también es importante considerar los consumos de calor en las operaciones de pretratamiento (PRT) y detoxificación (DTX), que son extensas por sí solas. La estrategia tecnológica híbrida propuesta para la separación de los productos ofrece un dinamismo abreviado para las operaciones. Esta alternativa, aplicada en las rutas tecnológicas: BHE y BH, mejora el desempeño financiero reduciendo significativamente la Inversión Total de Capital (ITC) y el Costo Unitario de Producción (\$/kg de butanol), además permite una mayor pureza de los productos finales. Sin embargo, pone de manifiesto que este esquema de biorrefinería está lejos de lograr la viabilidad económica aún con la inclusión de subproductos y metabolitos secundarios en la cartera del proyecto.

Esta investigación revela también que el aprovechamiento de la gran cantidad de residuos de brócoli disponibles en el estado de Guanajuato puede convertirse en un elemento importante para el sector energético de la región. Sobre esta base, la investigación futura debe centrarse en el examen riguroso de los residuos de este vegetal y métodos a escala de laboratorio para su transformación a biobutanol, así como para la recuperación de sus polifenoles y los demás subproductos y metabolitos extraíbles considerados en este trabajo.

# APÉNDICES

## A. Balance de masa global



## B. Rendimiento global de producción; productos finales (% p/p)

Esquema	Polifenoles (PF)	Lignina (LIG)	CO <sub>2</sub>	Acetona (AC)	Etanol (ET-OH)	Butanol (BUT)
BDC	1.47	52.6	100	99.94	92.38	99.97
BHE	1.47	52.6	100	99.97	99.93	99.96
BH		52.7	100	99.97	99.93	99.96

## C. Resumen: Equipos y lista de costo de adquisición (precios al 2021)

Equipos	BDC				BHE				BH			
	U	Capacidad	Costo (\$)	C Total (\$)	U	Capacidad	Costo (\$)	C Total (\$)	U	Capacidad	Costo (\$)	C Total (\$)
1 S-001 Triturador	2	2,104 kg/h	34,000	68,000	2	2,102 kg/h	34,000	68,000	2	2,104 kg/h	34,000	68,000
2 S-002 Malla	2	2,104 kg/h	3,000	6,000	2	2,102 kg/h	3,000	6,000	2	2,104 kg/h	3,000	6,000
3 M-04 B neumática	1	150 m	43,000	43,000	1	150 m	43,000	43,000	1	150 m	43,000	43,000
5 HE-1 Intercambiador	1	3.55 m <sup>2</sup>	17,000	17,000	1	3.72 m <sup>2</sup>	18,000	18,000	1	5.01 m <sup>2</sup>	21,000	21,000
6 E-001 T mezclado	5	350 m <sup>3</sup>	257,000	1,285,000	5	348 m <sup>3</sup>	256,000	1,280,000				
7 E-002 Filtro de vacío	1	15.19 m <sup>2</sup>	33,000	33,000	1	15.17 m <sup>2</sup>	33,000	33,000				
8 E-003 Flash	1	205.36 L	1,000	1,000	1	205.12 L	1,000	1,000				
9 E-004 Secado rotación	1	628 .04 L	2,000	2,000	1	62.31 L	2,000	2,000				
10 P-001 Reactor agitado	1	150.82 m <sup>3</sup>	481,000	481,000	1	150.64 m <sup>3</sup>	480,000	480,000	1	151.93 m <sup>3</sup>	482,000	482,000
11 D-001 Reactor agitado	1	23 m <sup>3</sup>	135,000	135,000	1	22 m <sup>3</sup>	135,000	135,000	1	34 m <sup>3</sup>	143,000	143,000
12 D-002 Filtro de vacío	1	3.97 m <sup>2</sup>	19,000	19,000	1	3.99 m <sup>2</sup>	19,000	19,000	1	5.70 m <sup>2</sup>	22,000	22,000
13 D-003 Flash	1	1,724 L	4,000	4,000	1	1,722.4 L	4,000	4,000	1	1,719.4 L	4,000	4,000
14 SA-001 Reactor agitado	3	260 m <sup>3</sup>	406,000	1,218,000	2	260 m <sup>3</sup>	406,000	812,000	2	260 m <sup>3</sup>	406,000	812,000
15 SA-002 Filtro de vacío	1	36.15 m <sup>2</sup>	46,000	46,000	1	36.11 m <sup>2</sup>	46,000	46,000	1	36.04 m <sup>2</sup>	46,000	46,000
16 F-001 Reactor agitado	5	400 m <sup>3</sup>	502,000	2,510,000	2	200 m <sup>3</sup>	368,000	736,000	2	200 m <sup>3</sup>	368,000	736,000
17 F-002 Filtro de vacío	1	30.42 m <sup>2</sup>	29,000	29,000	1	30.38 m <sup>2</sup>	29,000	29,000	1	30.32 m <sup>2</sup>	29,000	29,000
18 SP-001 Decantador	1	36154 L	87,000	87,000								
19 HE-2 Intercambiador	1	9.5 m <sup>2</sup>	31,000	31,000	1	1.3 m <sup>2</sup>	10,000	10,000	1	1.3 m <sup>2</sup>	10,000	10,000
20 HE-3 Intercambiador	1	.52 m <sup>2</sup>	8,000	8,000								
21 SP-002 Columna	8	17,380 L	25,000	200,000								
22 SP-003 Columna	1	1,466,36	15,000	15,000								
23 SP-004 Columna	1	241,21 L	11,000	11,000								
24 SP-005 Columna	1	201.82 L	21,000	21,000								
25 SEP-001 Extractor L-L					1	4,390 L	44,000	44,000	1	4,380 L	44,000	44,000
26 SEP-004 Decantador					1	1.78 L	7,000	7,000	1	1.78 L	7,000	7,000
27 Dest-01 Destilador					1	487.89 L	14,000	14,000	1	488.45 L	14,000	14,000
28 Dest-02 Destilador					1	98.14 L	9,000	9,000	1	98.25 L	9,000	9,000
29 Dest-03 Destilador					1	61.8 L	13,000	13,000	1	61.88 L	13,000	13,000
Otros				1,567,000				952,000				627,000
				7,837,000				4,761,000				3,136,000

## D. Resumen ejecutivo de la evaluación económica (precios al 2021, software SPD)

Plant Capacity: 100 ton/day	BDC	BHE	BH	
Total Capital Investment	51,629,000	31,250,000	21,052,000	\$
Capital Investment Charged to This Project	51,629,000	31,250,000	21,052,000	\$
Operating Cost	40,449,000	22,380,000	19,655,000	\$/yr
Credits	5,082,122	4,162,665	3,955,343	\$/yr
Net Operating Cost	35,367,062	18,217,260	15,699,261	\$/yr
Revenues	3,360,000	3,501,000	3,505,000	\$/yr
Total Revenues	8,442,122	7,663,665	7,460,343	\$/yr
Cost Basis Annual Rate	1,254	1,307	1,309	MT MP/yr
Unit Production Cost	32,253.23	17,121.35	15,018.98	\$/MT MP
Net Unit Production Cost	28,200.87	13,936.78	11,996.52	\$/MT MP
Unit Production Revenue	2,679.57	2,678.36	2,678.36	\$/MT MP
Gross Margin	-	-	-	
Return On Investment	-	-	-	
Payback Time N/A	N/A	N/A	N/A	
IRR (After Taxes) N/A	N/A	N/A	N/A	
NPV (at 7.0% Interest)	-	-	-	

## REFERENCIAS

Acevedo Mónica, Belmonte Luis, Cortés-García Francisco & Camacho-Ferre Francisco. (2020). Agricultural waste: Review of the evolution, approaches and perspectives on alternative uses. *Global Ecology and Conservation*. 22. e00902. 10.1016/j.gecco.2020.e00902.

Abu Yousuf, Domenico Pirozzi, Filomena Sannino, Chapter 1 - Fundamentals of lignocellulosic biomass, Editor(s): Abu Yousuf, Domenico Pirozzi, Filomena Sannino, *Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels*, Academic Press, 2020, Pages 1-15.

AFDC (Alternative Fuels Data Center/U.S. Department of Energy). 2022. Emergin Fuels/Biobutanol. <https://afdc.energy.gov/>

Alavijeh Masih K & Karimi Keikhosro. (2019). Biobutanol production from corn stover in the US. *Industrial Crops and Products*. 129. 641-653. 10.1016/j.indcrop.2018.12.054.

Alchris Woo Go, Angelique T. Conag, Rose May B. Igdon, Arjay S. Toledo, Jayhiel S. Malila. 2019. Potentials of agricultural and agro-industrial crop residues for the displacement of fossil fuels: A Philippine context. *Energy Strategy Reviews* 23, 100–113. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2018.12.010>.

Alias, N.H., Ibrahim, M.F., Salleh, M.S.M., Jenol, M.A., Abd-Aziz, S., Phang, L.Y. (2021). Biobutanol Production from Agricultural Biomass. In: Venkatramanan, V., Shah, S., Prasad, R. (eds) *Sustainable Bioeconomy*. Springer, Singapore. [https://doi.org/10.1007/978-981-15-7321-7\\_4](https://doi.org/10.1007/978-981-15-7321-7_4)

Alriksson Björn, Sjöde Anders & Jönsson Leif. (2006). Optimal Conditions for Alkaline Detoxification of Dilute-Acid Lignocellulose Hydrolysates. *Applied biochemistry and biotechnology*. 129-132. 599-611. 10.1007/978-1-59745-268-7\_48.

Amazon, 2022. Webpage: <https://www.amazon.com/polyphenol-extract/s?k=polyphenol+extract>

An A, Li W, Liu Q. (2017). A two-stage pretreatment using acidic dioxane followed by dilute hydrochloric acid on sugar production from corn stover, *RSC Adv*. 7. 32452–32460, DOI: 10.1039/C7RA05280D.

Andriiash Ganna, Shulga Sergiy, Tigonova Olena, Beyko N, O Zaharova & S Priyomov. (2019). Rape biomass (Brássica nápus) as raw materials to obtain biobutanol.

Arce Carlos & Kratky Lukas. 2022. Mechanical pretreatment of lignocellulosic biomass toward enzymatic/fermentative valorization, *iScience*, Volume 25, Issue 7, 104610, ISSN 2589-0042, <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104610>.

Arias, F.E.A., Beneduci, A., Chidichimo, F., Furia, E., Straface, S., 2017. Study of the adsorption of mercury (II) on lignocellulosic materials under static and dynamic conditions. *Chemosphere*. 180, 11-23.

Armah E K, Chetty M, Adedeji J A, & Kukwa D T. (2020). Valorization of Lignocellulosic and Microalgae Biomass. In T. P. Basso, T. O. Basso, & L. C. Basso (Eds.), *Biotechnological Applications of Biomass*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.93654>



Arteaga-Díaz S, Meramo S & González-Delgado A. (2021). Computer-Aided Modeling, Simulation, and Exergy Analysis of Large-Scale Production of Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles via Coprecipitation. ACS Omega. XXXX. 10.1021/acsomega.1c04497.

Ashokkumar V, Venkatkarthick R, Jayashree S, Chueter S, Dharmaraj S, Kumar G, Chen W-H & Ngamcharussrivichai C. 2022. Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts - A critical review, Bioresource Technology, Volume 344, Part B, 126195, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126195>.

Bala, J.D., Lalung, J., Al-Gheethi, A.A.S., Norli, I., 2016. A Review on Biofuel and Bioresources for Environmental Applications, in: Ahmad, M., Ismail, M., Riffat, S. (Eds.), Renewable Energy and Sustainable Technologies for Building and Environmental Applications. Springer, Cham, pp. 205-225

Baldoni, Edoardo; Reumerman, Patrick; Parisi, Claudia; Platt, Richard; González Hermoso, Hugo; Vikla, Kaisa; Vos, John; M'barek, Robert (2021): Chemical and material biorefineries in the EU. European Commission, Joint Research Centre (JRC). [Dataset] PID: <http://data.europa.eu/89h/24e98d11-ef06-4233-8f69-1e123938e891>

Bankar S B, Survase S A, Ojamo H, Granström T. 2013. Biobutanol: the outlook of an academic and industrialist. RSC Adv;3: 24734–24757. DOI: 10.1039/c3ra43011a

Barjoveanu George, Patrautanu Oana Alexandra, Teodosiu Carmen & Volf, Irina. (2020). Life cycle assessment of polyphenols extraction processes from waste biomass. Scientific Reports. 10. 10.1038/s41598-020-70587-w.

Bello Sara, Feijoo Gumersindo & Moreira Maria. (2019). Energy Footprint of Biorefinery Schemes. 1-45. doi: 10.1007/978-981-13-2466-6\_1

Berndtsson E. et al. 2020. Side Streams of Broccoli Leaves: A Climate Smart and Healthy Food Ingredient. Int. J. Environ. Res. Public Health, 17, 2406; doi:10.3390/ijerph17072406

Bhandari Shiva & Kwak Jung-Ho. (2015). Seasonal Variation in Contents of Sugars in Different Parts of Broccoli. Wonye kwahak kisolchi = Korean journal of horticultural science and technology /. 33. 276-282. 10.7235/hort.2015.14158.

Bhandari Shiva & Kwak Jung-Ho. (B). (2015). Chemical Composition and Antioxidant Activity in Different Tissues of Brassica Vegetables. Molecules (Basel, Switzerland). 20. 1228-43. 10.3390/molecules20011228.

Birgen C, Degnes K F, Markussen S, Wentzel A and Sletta H. (2021). Butanol production from lignocellulosic sugars by *Clostridium beijerinckii* in microbioreactors. Biotechnology for Biofuels 14:34. <https://doi.org/10.1186/s13068-021-01886-1>.

Bonechi, C., Consumi, M., Donati, A., Leone, G., Magnani, A., Tamasi, G., Rossi, C., 2017. Biomass: An overview, in: Dalena, F., Basile, A., Rossi, C. (Eds.), Bioenergy Systems for the Future: Prospects for Biofuels and Biohydrogen. Elsevier Publishing, London, pp. 3-42.

Bowen Yan, Zhefan Stephen Chen, Yingying Hu and Qiang Yong. (2021). Insight in the Recent Application of Polyphenols From Biomass. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 9:753898. doi: 10.3389/fbioe.2021.753898

BP. 2022. *Energy Economics - Statistical Review of World Energy*. 71st edition. Disponible en: [www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html](http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html)

BTG, European Commission, E4tech, FNR, ICONS, WUR. 2021. *EU Biorefinery Outlook to 2030*. European Union. ISBN: 978-92-76-32156-9 doi:10.2777/103465. Disponible en: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/7223cd2e-bf5b-11eb-a925-01aa75ed71a1>

Bušić A, Marđetko N, Kundas S, Morzak G, Belskaya H, Ivančić Šantek M, Komes D, Novak S, Šantek B. 2018. Bioethanol Production from Renewable Raw Materials and Its Separation and Purification: A Review. *Food Technol Biotechnol.* Sep;56(3):289-311. doi: 10.17113/ftb.56.03.18.5546. PMID: 30510474; PMCID: PMC6233010.

Cai Di, Wen Jieyi, Zhuang Yan, Huang Tianhao, Si Zhihao, Qin Peiyong & Chen Huidong. 2022. Review of alternative technologies for acetone-butanol-ethanol separation: Principles, state-of-the-art, and development trends, *Separation and Purification Technology*. Volume 298, 121244, ISSN 1383-5866, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121244>.

Campas-baypoli; Dalia I. Sánchez-machado, et al. 2009. Biochemical composition and physicochemical properties of broccoli flours. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 111, iFirst article. DOI: 10.1080/09637480802702015.

Carpenter, D., Westover, T.L., Czernik, S., Jablonski, W., 2014. Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. *Green Chem.* 16(2), 384-406.

Celtic Renewables (June 17, 2022). Celtic Renewables win Chemical Industry Association's Sustainability Award. <https://www.celtic-renewables.com/celtic-renewables-win-chemical-industry-associations-sustainability-award/>

Chemanalyst. (2022). Web site: <https://www.chemanalyst.com>

Chemangattuvalappil Nishanth G., Ng Denny K.S, 2013. A systematic methodology for optimal product design in an integrated biorefinery, Editor(s): Andrzej Kraslawski, Ilkka Turunen, *Computer Aided Chemical Engineering*, Elsevier, Volume 32, Pages 91-96, ISSN 1570-7946, ISBN 9780444632340, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63234-0.50016-6>.

Chen, H., 2014. Chemical composition and structure of natural lignocellulose, in: Chen, H. (Ed.), *Biotechnology of Lignocellulose*. Springer, Dordrecht, pp. 25-71.

Ciolacu, Diana. (2018). *Biochemical Modification of Lignocellulosic Biomass*. 10.1016/B978-0-444-63774-1.00009-0.

Civelek Yoruklu H, Koroglu Emre O, Demir Ahmet and Ozkaya Bestami. 2019. Chapter 5.2 - The Electromotive-Induced Regulation of Anaerobic Fermentation: Electrofermentation, Editor(s): S.

enkata Mohan, Sunita Varjani, Ashok Pandey, In Biomass, Biofuels and Biochemicals, Microbial Electrochemical Technology, Elsevier, Pages 739-756, ISBN 9780444640529, DOI:/10.1016/B978-0-444-64052-9.00030-3.

Da Costa Lopes A., Brenner M., Falé P., Roseiro L. & Bogel-Lukasik R. 2016. Extraction and Purification of Phenolic Compounds from Lignocellulosic Biomass Assisted by Ionic Liquid, Polymeric Resins, and Supercritical CO<sub>2</sub>. ACS Sustainable Chemistry & Eng. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00429

Daniel J.M. Hayes, Chapter 2 - Biomass Composition and Its Relevance to Biorefining, Editor(s): Kostas S. Triantafyllidis, Angelos A. Lappas, Michael Stöcker, The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Biofuels and Bio-chemicals, Elsevier, 2013, Pages 27-65, ISBN 9780444563309. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56330-9.00002-4>

Darmayanti R F, Tashiro Y, Noguchi T, Gao M, Sakai K & Sonomoto K, 2018. Novel biobutanol fermentation at a large extractant volume ratio using immobilized Clostridium Saccharoperbutyl-aceticum N1-4, J. Biosci. Bioeng. 126 (6) 750–757

De Buck V, Polanska M and Van Impe J (2020) Modeling Biowaste Biorefineries: A Review. Front. Sustain. Food Syst. 4:11. doi: 10.3389/fsufs.2020.00011

Den Walter, Sharma V K, Lee M, Nadadur G and Varma RS (2018) Lignocellulosic Biomass Transformations via Greener Oxidative Pretreatment Processes: Access to Energy and Value-Added Chemicals. Front. Chem. 6:141 doi: 10.3389/fchem.2018.00141

Diaz Chavez R, Stichnothe H, Johnson K. 2016. Chapter 4 - Sustainability Considerations for the Future Bioeconomy, Editor(s): Patrick Lamers, Erin Searcy, J. Richard Hess, Heinz Stichnothe, Developing the Global Bioeconomy, Academic Press, Pages 69-90, ISBN 9780128051658, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805165-8.00004-5>.

Dominguez Perales et al. 2010. Broccoli-Derived By-Products—A Promising Source of Bioactive Ingredients JOURNAL OF FOOD SCIENCE Vol. 75, Nr. 4. doi: 10.1111/j.1750-3841.2010.01606.x

Dong Jin-J, Han R-Z, Xu G-C, Gong L, Xing W-R, Ni Ye. (2018). Detoxification of furfural residues hydrolysate for butanol fermentation by Clostridium saccharobutylicum DSM 13864, Bioresource Technology, Volume 259, Pages 40-45, ISSN 0960-8524, doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.098.

Dzah, Courage & Duan, Yuqing & Zhang, Haihui & Boateng, Nana & Ma, Haile. (2020). Latest developments in polyphenol recovery and purification from plant by-products: A review. Trends in Food Science & Technology. 99. 10.1016/j.tifs.2020.03.003.

EERE (Office of Energy Efficiency & Renewable Energy). 2022. US Department of Energy. Fuels & vehicles. Emergin fuels – Biobutanol. <https://afdc.energy.gov/>

ENERGY.GOV. 2022. Integrated Biorefineries. US Department of Energy. Disponible en: <https://www.energy.gov/eere/bioenergy/integrated-biorefineries>

ETIP-Bioenergy (European Technology and Innovation Platform). 2022. Commercial Development of biobutanol. <https://www.etipbioenergy.eu/>

Ewanick S, Bura R. 2010. 1 - Hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass, Editor(s): Keith Waldron, In Woodhead Publishing Series in Energy, Bioalcohol Production, Woodhead Publishing, P 3-23, ISBN 9781845695101, DOI: 10.1533/9781845699611.1.3.

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) 2017. Global Initiative on Food Loss and Waste Reduction. Italy. Disponible en <http://www.fao.org/3/i7657e/i7657e.pdf>

FAO STAT (Food and Agriculture Organization of the United Nations) 2020. Agricultural production statistics 2000–2020. ISSN 2709-0078. <https://www.fao.org/food-agriculture-statistics/data-release/data-release-detail/en/c/1491961/>

Gan Lei, Chidambaram Arunraj, Fonquernie Pol, Light Mark, Choquesillo-Lazarte Duane, Huang Hongliang, Solano Eduardo, Sainz Julio, Viñas Clara, Teixidor Francesc, Navarro Jorge, & Stylianou Kyriakos & Planas José. (2020). A Highly Water-Stable meta -Carborane-Based Copper Metal–Organic Framework for Efficient High-Temperature Butanol Separation. *Journal of the American Chemical Society*. 142. 10.1021/jacs.0c01008.

Guo Hongliang, Chang Yingju & Lee Duu-Jong Lee. 2018. Enzymatic saccharification of lignocellulosic biorefinery: Research focuses. *Bioresource Technology*, Volume 252, Pages 198-215, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.062>.

Guo Y, Liu Y, Guan M, Tang H, Wang Z, Lin L, Pang H. 2022. Production of butanol from lignocellulosic biomass: recent advances, challenges, and prospects. *RSC Adv*. Jun 29;12(29):18848-18863. doi: 10.1039/d1ra09396g. PMID: 35873330; PMCID: PMC9240921.

Haigh, K.F., Petersen, A.M., Gottumukkala, L., Mandegari, M., Naleli, K. and Görgens, J.F. (2018), Simulation and comparison of processes for biobutanol production from lignocellulose via ABE fermentation. *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 12: 1023-1036. <https://doi.org/10.1002/bbb.1917>

Harrison, Roger & Todd, Paul & Rudge, Scott & Petrides, Demetri. (2015). *Bioprocess Design and Economics*. 10.1093/oso/9780195391817.003.0015.

Hodásová, L., Jablonský, M., Škulcová, A., Ház, A., 2015. Lignin, potential products and their market value. *Wood Res.* 60(6), 973-986.

Houben K, Jolie R P, Fraeye I, Van Loey A M, Hendrickx M E (2011). Comparative study of the cell wall composition of broccoli, carrot, and tomato: Structural characterization of the extractable pectins and hemicelluloses. *Carbohydrate Research* 346 1105–1111. doi:10.1016/j.carres.2011.04.014

IEA (International Energy Agency). 2017. Perspectives for the Energy Transition; Investment Needs for a Low-Carbon Energy System. IEA Publications, [www.iea.org](http://www.iea.org)

IEA Bioenergy: Task 42:2019:01 (2019). Technical, Economic and Environmental Assessment of Biorefinery Concepts. IEA Publications. ISBN: 978-1-910154-64-9

- IEA (2020), Renewables 2020, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/renewables-2020>
- Ilanidis D, Wu G, Stagge S, Martín C & Jönsson L J. 2021. Effects of redox environment on hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass under acidic conditions, *Bioresource Technology*, Volume 319, 124211, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124211>.
- Ingle Avinash P, Chandel Anuj Kumar, da Silva Silvio Silvério. 2020. Biorefining of Lignocellulose into Valuable Products. Chapter 1 in *Lignocellulosic Biorefining Technologies*. John Wiley & Sons Ltd. ISBN: 9781119568858. <https://doi.org/10.1002/9781119568858.ch1>
- IRENA (2022). Bioenergy for the energy transition: Ensuring sustainability and overcoming barriers, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. ISBN: 978-92-9260-451-6
- Isikgor, Furkan & Becer, Remzi. (2015). Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Platform for Production of Bio-Based Chemicals and Polymers. *Polym. Chem.* 6. 10.1039/C5PY00263J.
- IVEMNSA, (2022). Manufacturing in Mexico, Web site: <https://www.ivemsa.com/>
- Jiang Yujia, Lv Yang, Wu Ruofan, Sui Yuan, Chen Chong, Xin Fengxue, Zhou Jay, Weiliang Dong & Jiang Min. (2019). Current status and perspectives on biobutanol production using lignocellulosic feedstocks. *Bioresource Technology Reports*. 7. 100245. 10.1016/j.biteb.2019.100245.
- Jönsson L J & Martín Carlos. 2016. Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects, *Bioresource Technology*, Volume 199, Pages 103-112, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.009>.
- Jovanović Aleksandra, Petrović Predrag, Đordjević Verica, Zdunić Gordana, Savikin Katarina & Branko Bugarski. (2017). Polyphenols extraction from plant sources. *Lekovite sirovine*. 45-49. 10.5937/leksi1737045J.
- Kamarludin Siti, Jainal Muhammad, Azizan Amizon, Mohd Safaai Nor Sharliza & Mohamad Daud Ahmad Rafizan. (2014). Mechanical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production. *Applied Mechanics and Materials*. 625. 838-841. 10.4028/www.scientific.net/AMM.625.838.
- Kaminski W, Tomczak Elwira & Górak Andrzej. (2011). Biobutanol - Production and purification methods. *Ecological Chemistry and Engineering S*. 18. 31-37
- Kraemer K, Harwardt A, Bronneberg R & Marquardt W. (2011). Separation of butanol from acetone-butanol-ethanol fermentation by a hybrid extraction-distillation process. 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE20. S. Pierucci and G. Buzzi Ferraris (Editors)
- Kotarska Katarzyna, Dziemianowicz Wojciech & Świerczyńska, Anna. (2021). The Effect of Detoxification of Lignocellulosic Biomass for Enhanced Methane Production. *Energies*. 14. 5650. 10.3390/en14185650.
- Kujawska A, Kujawski J, Bryjak M, Kujawski W. (2015). ABE fermentation products recovery methods—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 48, Pages 648-661, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.028>.

Kumar Bikash, Bhardwaj N, Agrawal K, Chaturvedi V & Verma Pradeep. 2020. Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept, *Fuel Processing Technology*, Volume 199, 106244, ISSN 0378-3820, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106244>.

Kushwaha Deepika, Srivastava Neha, Mishra Ishita, Upadhyay Siddh & Mishra, Pradeep. (2018). Recent trends in biobutanol production. *Reviews in Chemical Engineering*. 35. 10.1515/revce-2017-0041.

Lal R. (2005) World crop residues production and implications of its use as a biofuel. *Environment International*. V 31, Issue 4. Pages 575-584, ISSN 0160-4120, Doi: 10.1016/j.envint.2004.09.005

Lars Mike, Jennifer A, Jan M, & Nicolai K. 2018. Production of plant-derived polyphenols in microorganisms: current state and perspectives. *Appl Microbiol Biotechnol*. Feb;102(4):1575-1585. doi: 10.1007/s00253-018-8747-5. Epub 2018 Jan 16.

Li Hao, Wang Haoyang, Darwesh Osama M, Du Jingjing, Liu Shan, Chunli Fang Li Jing. 2021. Separation of biobutanol from ABE fermentation broth using lignin as adsorbent: A totally sustainable approach with effective utilization of lignocellulose, *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 174, Pages 11-21, ISSN 0141-8130, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.01.095.

Liguori R, Faraco V. 2016. Biological processes for advancing lignocellulosic waste biorefinery by advocating circular economy. *Bioresource Technology* 215, 13–20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.054>

Liu Q, Li Q, Ma Q, An S, Li A, Jameel H, Chang H. (2016). Pretreatment of corn stover for sugar production using a two-stage dilute acid followed by wet-milling pretreatment process, *Bioresour. Technol*. 211 435–442, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.131>.

Liu M, Zhang L, Ser S L, Cumming J R and Ku Kang- M. 2018. Comparative Phytonutrient Analysis of Broccoli By-Products: The Potentials for Broccoli By-Product Utilization. *Molecules*, 23, 0; doi:10.3390/molecules23040000.

Liu Yuchen, Yuan Yan, Ramya Ganesan, Singh Shiv Mohan, Chi Nguyen Thuy Lan, Pugazhendhi Arivalagan, Xia Changlei & Mathimani Thangavel. 2022. A review on the promising fuel of the future – Biobutanol; the hindrances and future perspectives. *Fuel*, Volume 327, 125166, ISSN 0016-2361, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125166>.

Lopes André, Brenner Miriam, Falé Pedro, Roseiro Luisa & Lukasik Rafal. (2016). Extraction and Purification of Phenolic Compounds from Lignocellulosic Biomass Assisted by Ionic Liquid, Polymeric Resins, and Supercritical CO<sub>2</sub>. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 4. 10.1021/acssuschemeng.6b00429. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00429

Lopez-Arenas T., Rathi P., Ramirez-Menez E. and Sales-Cruz M. (2010), Acid pretreatment of lignocellulosic biomass: Steady state and dynamic analysis, *Chemical Engineering Transactions*, 21, 445-450 DOI:10.3303/CET1021075

Madhu and Kochhar Anita. (2104). Proximate composition, available carbohydrates, dietary fibre and anti-nutritional factors of Broccoli (*Brassica oleracea* L. Var. *Italica* Plenck) leaf and floret powder. *Bioscience Discovery*, 5(1):45-49, Jan. ISSN: 2231-024X Online

Mahapatra Manoi & Kumar Arvind. (2017). A Short Review on Biobutanol, a Second Generation Biofuel Production from Lignocellulosic Biomass. *Journal of Clean Energy Technologies*. 5. 27-30. 10.18178/JOCET.2017.5.1.338.

Mahapatra, Sangita & Kumar, Dilip & Singh, Brajesh & Sachan, Pravin. (2021). Biofuels and their sources of production: A review on cleaner sustainable alternative against conventional fuel, in the framework of the food and energy nexus. *Energy Nexus*. 4. 100036. 10.1016/j.nexus.2021.100036.

Makris Dimitris P. 2018. Green extraction processes for the efficient recovery of bioactive polyphenols from wine industry solid wastes – Recent progress. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 13:50–55. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.03.013>

MarketWatch, 2022. Press release; Published: Sept. 16, 2022. <https://www.marketwatch.com/press-release/carbon-dioxide-co2-market-size-2022-trends-growth-insight-share-competitive-regional-and-global-industry-forecast-to-2026-2022-09-16>.

Market Research Intellect. 2021. Global Fresh Broccoli Market Size and Forecast. Report ID 150384. <https://www.marketresearchintellect.com/product/global-fresh-broccoli-market-size-and-forecast/>

Maroun R G, Rajha H N, El Darra N, El Kantar S, Chacar S, Debs E, Vorobiev E, Louka N. 2018. Emerging technologies for the extraction of polyphenols from natural sources. Chapter 8 in *Polyphenols: Properties, Recovery, and Applications*, Ed Charis M. Galanakis, Woodhead Pub, Pages 265-293, ISBN 9780128135723, doi.org/10.1016/B978-0-12-813572-3.00008-7.

Martínez Hernández G B, Gómez P A, Pradas I, Artés F & Artés Hernández F. 2011. Moderate UV-C pretreatment as a quality enhancement tool in fresh-cut Bimi ® broccoli. *Postharvest Biology and Technology*, 62, 327–337.

MenaFN-ExpressWire. 2022. Biobutanol Fuel Market-Restraining Factors 2022. Key Manufacturers. <https://menafn.com/>

Meng L & Wang F. (2013). Extraction technology and antioxidant activity of polyphenols from Broccoli. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*. 13. 62-68.

Mentado Pedro. Junio 10 2020. *Energía Hoy; Innovación*. “México tendría su primera biorrefinería en el 2025: Investigadora”. <https://energiahoy.com/2020/06/10/mexico-tendria-su-primera-biorefineria-en-el-2025-investigadora/>

Meramo Samir, González Delgado Angel, Rehmann Lars, Quiñones Bolaños Edgar & Mehvar Mehrab. (2021). Comparative analysis of biorefinery designs based on acetone-butanol-ethanol fermentation under exergetic, techno-economic, and sensitivity analyses towards a sustainability perspective. *Journal of Cleaner Production*. 298. 126761. 10.1016/j.jclepro.2021.126761.

Molina Guerrero C E, Valdez Vazquez I, Sanchez A, Vázquez Castillo J A & Vazquez Nuñez Edgar. 2021. A biorefinery based on the biomechanical configuration of the digestive system of a ruminant for ABE production: a consolidated bioprocessing approach. *Biomass Conv. Bioref.* 11, 2079–2088. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00620-5>

Molina Guerrero CE, Valdez Vazquez I, Macías Mora M J, León Pérez K, Ibarra Sánchez J J & Alcántara Avila R. 2022. Development of a bidimensional analysis approach for n-butanol and electricity production in apple pomace biorefineries in a Mexican context. *Biomass Conv. Bioref.* 12, 843–856. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01472-3>

Morone A, Pandey R A. 2014. Lignocellulosic biobutanol production: Gridlocks and potential remedies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 37, Pages 21-35, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.009>.

Miazek, K., Remacle, C., Richel, A., Goffin, D., 2014. Effect of lignocellulose related compounds on microalgae growth and product biosynthesis: a review. *Energies* 7 (7), 4446–4481.

Mohd Yusoff, Mohd Nur Ashraf & Mohd Zulkifli, Nurin Wahidah & Masum, B.M. & Masjuki, H.H. (2015). Feasibility of Bioethanol and Biobutanol as transportation fuel in Spark-Ignition Engine: A Review. *RSC Adv.* 10.1039/C5RA12735A.

MI (Mordor Intelligence) 2022. Mercado de biobutanol: crecimiento, tendencias, impacto de COVID-19 y pronósticos (2022 – 2027). <https://www.mordorintelligence.com/>

Naik S N, Goud Vaibhav V, Rout P K, Dalai Ajay K. 2010. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 578–597. doi: 10.1016/j.rser.2009.10.003

Nanda Sonil, Dalai Ajay & Kozinski Janusz. (2014). Butanol and Ethanol Production from Lignocellulosic Feedstock: Biomass Pretreatment and Bioconversion. *Energy Science & Engineering*. 2. 10.1002/ese3.41

Navarro-Rico et al. (2016). Vitamina C y perfil fenólico de brócoli convencional e híbrido mínimamente procesado, tratado con agua electrolizada y mínimamente procesado y recubrimientos comestibles. *Rev. Iber. Tecnología Postcosecha* Vol 17(1):106-111

Nurudeen I, Nassereldeen K and Abass A. 2018. Significance of Agricultural Residues in Sustainable Biofuel Development. Chapter 5 in *Agricultural Waste and Residues*. Doi: 10.5772/intechopen.78374

Octave S, Thomas D, 2009. Biorefinery: Toward an industrial metabolism, *Biochimie*, Volume 91, Issue 6, Pages 659-664, ISSN 0300-9084, <https://doi.org/10.1016/j.biochi.2009.03.015>.

Olatunde S Dahunsi and Munachi Enyinnaya. 2019. The Bioenergy Potentials of Lignocelluloses. chapter 6 in *Energy Conversion - Current Technologies and Future Trends*. IntechOpen. DOI: 10.5772/intechopen.79109



OpenPR. 2021. Carbon Dioxide Market Size and CAGR Forecasts Up to 2030. Press release: 06-01. <https://www.openpr.com/news/2295258/2021-carbon-dioxide-market-size-and-cagr-forecasts-up-to-2030>

OpenPR. 2022. Second Generation Biofuels Market Segmented by Top Manufacturers. 03-11-2019. <https://www.openpr.com/>

Ortiz-Sánchez Mariana & Cardona A C A. (2022). Analysis of the routes for biomass processing towards sustainable development in the conceptual design step: Strategy based on the compendium of bioprocesses portfolio. *Bioresource Technology*. 350. 126852. 10.1016/j.biortech.2022.126852.

Patracu I, Bildea C S & Kiss A A. (2017). Eco-efficient butanol separation in the ABE fermentation process. *Separation and Purification Technology*, 177, 49-61. Doi: 10.1016/j.seppur.2016.12.008

Pereira Lucas, Dias Marina, Mariano Adriano, Filho Rubens & Bonomi Antonio. (2015). Economic and environmental assessment of n-butanol production in an integrated first and second generation sugarcane biorefinery: Fermentative versus catalytic routes. *Applied Energy*. 160. 120. 10.1016/j.apenergy.2015.09.063.

Philippini RR, Martiniano SE, Ingle AP, Franco Marcelino PR, Silva GM, Barbosa FG, dos Santos JC and da Silva SS (2020) Agroindustrial Byproducts for the Generation of Biobased Products: Alternatives for Sustainable Biorefineries. *Front. Energy Res*. 8:152. doi: 10.3389/fenrg.2020.00152

Phillips Enosh. (2021). Biobutanol Production and Advancement. Chapter 13 in book: *Bioenergy Research*. 10.1002/9781119772125.ch13.

Pythonix (2022). Sustainable Chemistry Powered by the Sun™. <https://pythonix.com/>

Popa W J. 2018. Biomass as Renewable Raw Material to Obtain Bioproducts of High-Tech Value, Elsevier, pp. 1-37, 10.1016/B978-0-444-63774-1.00001-6

Pratima Bajpai, Chapter 3 - Renewable energy versus fossil resources, Editor(s): Pratima Bajpai, *Biotechnology in the Chemical Industry*, Elsevier, 2020, Pages 23-30, ISBN 9780128184028, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818402-8.00003-3>.

Procentese A, Raganati F, Olivieri G, Russo M E, Salatino P & Marzocchella A. 2014. Continuous xylose fermentation by *Clostridium acetobutylicum* – Kinetics and energetics issues under acidogenesis conditions. *Bioresource Technology*, Volume 164, Pages 155-161, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.054>.

Pugazhendhi Arivalagan, Mathimani Thangavel, Varjani Sunita, Rene Eldon R, Kumar Gopalakrishnan, Kim Sang-Hyoun, Ponnusamy Vinoth Kumar & Yoon Jeong-Jun. 2019. Biobutanol as a promising liquid fuel for the future - recent updates and perspectives. *Fuel*, Volume 253, Pages 637-646, ISSN 0016-2361, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.139>.

Quintero J A., Moncada J. & Cardona C A. 2013. Techno-economic analysis of bioethanol production from lignocellulosic residues in Colombia: A process simulation approach. *Bioresource Technology*, Volume 139, Pages 300-307. ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.048>.

Rajbhar Karishma, Dawda Himanshu & Mukundan Usha. 2014. Polyphenols: methods of extraction. *Scientific Reviews & Chemical Communications*. 51. 1-6. ISSN 2277-2669

Reshmy R, Philip E, Madhavan A, Sirohi R, Pugazhendhi A, Binod P, Kumar Awasthi M, Vivek N, Kumar V, Sindhu R. 2022. Lignocellulose in future biorefineries: Strategies for cost-effective production of biomaterials and bioenergy, *Bioresource Technology*, Volume 344, Part B, 126241, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126241>.

SADER-SIAP. Servicio de Información Agroalimentaria. 2022. Datos abiertos de la producción agrícola: brócoli. [http://infosiap.siap.gob.mx/gobmx/datosAbiertos\\_a.php](http://infosiap.siap.gob.mx/gobmx/datosAbiertos_a.php)

Safdar M N, Kausar T, Jabbar S, Mumtaz A, Ahad K & Saddozai A A. 2016. Extraction and quantification of polyphenols from kinnow (*Citrus reticulata* L.) peel using ultrasound and maceration techniques. *Journal of food and drug analysis*. 25; 488–500. DOI: 10.1016/j.jfda.2016.07.010

SAGARPA; Atlas Agroalimentario 2019. Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. [https://nube.siap.gob.mx/gobmx\\_publicaciones\\_siap/pag/2019/Atlas-Agroalimentario-2019](https://nube.siap.gob.mx/gobmx_publicaciones_siap/pag/2019/Atlas-Agroalimentario-2019).

SAGARPA (Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación). 2022. Prensa. NÚM. 062 / Ciudad de México. <https://www.gob.mx/agricultura/prensa/impulsa-sagarpa-produccion-de-biocombustibles-en-mexico>

Sánchez A, Valdez-Vazquez I, Soto A, Sánchez S, Tavarez D. 2017. Lignocellulosic n-butanol co-production in an advanced biorefinery using mixed cultures, *Biomass and Bioenergy*, Volume 102, Pages 1-12, ISSN 0961-9534, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.03.023>.

Santa Rosa Pamella, Oliveira Jessica, Filho Spartaco & Pereira Nei. (2021). Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass Using an Optimized Enzymatic Cocktail Prepared From Secretomes of Filamentous Fungi Isolated From Amazonian Biodiversity. 10.21203/rs.3.rs-460730/v1.

Scown Corinne D, Baral Nawa Raj, Yang Minliang, Vora Nemi and Huntington Tyler. 2021. Technoeconomic analysis for biofuels and bioproducts. *Current Opinion in Biotechnology*, 67:58–64. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2021.01.002>

Sharma A, Kaur P, Singh G, Kumar A S. 2021. Economical concerns of lignin in the energy sector, *Cleaner Engineering and Technology*, Volume 4, 100258, ISSN 2666-7908, DOI: 10.1016/j.clet.2021.100258.

Shi M, Hlaing M Myintzu, Ying D, Ye J, Sanguansri L & Augustin M Ann. (2019). New food ingredients from broccoli by-products: physical, chemical and technological properties. *International journal of food science & technology*, 54, 1423-1432. doi: 10.1111/ijfs.14111

SE (Secretaría de Energía), 2019. Balance Nacional de Energía 2018. <https://www.gob.mx/>

SIAP (Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera). 2021. Panorama Agroalimentario 2021. Gobierno de México. <file:///C:/Users/Sabha/Downloads/Panorama-Agroalimentario-2021.pdf>

SIAP. 2022. Anuario Estadístico de la Producción Agrícola. <https://nube.siap.gob.mx/cierreagricola/>

Solarte Toro Juan C, Cardona Alzate Carlos A. 2021. Biorefineries as the base for accomplishing the sustainable development goals (SDGs) and the transition to bioeconomy: Technical aspects, challenges and perspectives, *Bioresource Technology*, Volume 340, 125626, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125626>.

Statista. Leading producers of fresh vegetables worldwide in 2019. Published by M. Shahbandeh, Jan 12, 2021. <https://www.statista.com/statistics/264662/top-producers-of-fresh-vegetables-worldwide/>

Stichnothe, Heinz & Bell, Geoff & Jørgensen, Henning & De Bari, I. & Haveren, Jacco & Lindorfer, Johannes & Kepler, Johannes & de Jong, Ed. (2020). *Bio-Based Chemicals A 2020 Update Bio-Based Chemicals A 2020 Update With input from: (pdf version)* Published by IEA Bioenergy

Stickel, J.J., Elander, R.T., Mcmillan, J.D. and Brunecky, R. (2014). Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass. In *Bioprocessing of Renewable Resources to Commodity Bioproducts* (eds V.S. Bisaria and A. Kondo). <https://doi.org/10.1002/9781118845394.ch4>

Sultana, B., Anwar, F., Asi, M.R., & Chatha, S.A. (2008). Antioxidant potential of extracts from different agro wastes: Stabilization of corn oil. *Grasas Y Aceites*, 59, 205-217.

Trading Economics; Mexico Labor Costs. (2022). Web site: <https://tradingeconomics.com/>

TRIDGE. Broccoli Market Report. November 12, (2020). Tridge Market Intelligence. Website: <https://www.tridge.com/intelligences/broccoli/production>

Trilokesh C & Uppuluri Kiran Babu, 2021. 7 - Biobutanol from lignocellulosic biomass and microalgae: scope, technology, and economics, Editor(s): Ramesh C. Ray, In *Applied Biotechnology Reviews, Sustainable Biofuels*, Academic Press, Pages 163-223, ISBN 9780128202975, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820297-5.00008-6>.

Trindade Wagner & Gonçalves dos Santos Rogério. (2017). Review on the characteristics of butanol, its production and use as fuel in internal combustion engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 69. 642-651. 10.1016/j.rser.2016.11.213.

Tsung-Yu T, Yung-Chung L, Cheng-Di D, Dillirani N, Jo-Shu C, Duu-Jong Lee. (2020). Biobutanol production from lignocellulosic biomass using immobilized *Clostridium acetobutylicum*, *Applied Energy*, Volume 277, 115531, ISSN 0306-2619, doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115531.

Takkellapati S, Li T, Gonzalez M.A. 2018. An overview of biorefinery derived platform chemicals from a cellulose and hemicellulose biorefinery. *Clean Technol. Environ. Policy*, 20 (7), pp. 1615-1630, 10.1007/s10098-018-1568-5.

Thomas M, Badr A, Desjardins Y, Gosselin A, Angers P. (2018). Characterization of industrial broccoli discards (*Brassica oleracea* var. *italica*) for their glucosinolate, polyphenol and flavonoid contents using UPLC MS/MS and spectrophotometric methods, *Food Chemistry*, Volume 245, Pages 1204-1211, ISSN 0308-8146, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.021>.

TRIDGE INTELLIGENCE. 2022. Broccoli. <https://www.tridge.com/intelligences/broccoli/>

Trindade, Wagner & Gonçalves dos Santos, Rogério. 2017. Review on the characteristics of butanol, its production and use as fuel in internal combustion engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 69. 642-651. 10.1016/j.rser.2016.11.213.

Tsung-Yu Tsai, Lo Yung-Chung, Dong Cheng-Di, Nagarajan Dillirani, Chang Jo-Shu & Lee Duu-Jong. (2020). Biobutanol production from lignocellulosic biomass using immobilized *Clostridium acetobutylicum*. *Applied Energy*. 277. 115531. 10.1016/j.apenergy.2020.115531.

Tursi, A., De Vietro, N., Beneduci, A., Milella, A., Chidichimo, F., Fracassi, F., Chidichimo, G., 2019. Low pressure plasma functionalized cellulose fiber for the remediation of petroleum hydrocarbons polluted water. *J. Hazard. Mater.* 373, 773-782.

Tursi A. 2019. A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Research Journal* 22, 962-979. DOI: 10.18331/BRJ2019.6.2.3

Ubando, Aristotle & Felix, Charles & Chen, Wei-Hsin. (2020). Biorefineries in circular bioeconomy: A comprehensive review. *Bioresource Technology*. 122585. 10.1016/j.biortech.2019.122585.

United Nations, 2015. *Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development*. New York: UN Publishing.

United Nations, 2012. *The Future We Want –Declaration of the UN Conference on Sustainable Development, Rio (2012)*. <https://sustainabledevelopment.un.org/rio20/index.php?menu=1298>

Veza I, M F M Said, Z A Latiff, 2021. Recent advances in butanol production by acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation, *Biomass and Bioenergy*, Volume 144, 105919, ISSN 0961-9534, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105919>.

Visioli, L. J., Enzweiler, H., Kuhn, R. C., Schwaab, M., & Mazutti, M. A. (2014). Recent advances on biobutanol production. *Sustainable Chemical Processes*, 2(1). <https://doi.org/10.1186/2043-7129-2-15>

Vlysidis A, Binns M, Webb C & Theodoropoulos C. 2011. A techno-economic analysis of biodiesel biorefineries: Assessment of integrated designs for the co-production of fuels and chemicals, *Energy*, Volume 36, Issue 8, Pages 4671-4683, ISSN 0360-5442, DOI: 10.1016/j.energy.2011.04.046.

Wadmare VB, Gadhe KS and Joshi MM. Studies on physical and chemical composition of Broccoli (*Brassica oleracea* L.) *International Journal of Chemical Studies* 2019; 7(2): 825-828

Walsh Patrick, de Jong Ed, Higson Adrian & Wellisch, Maria. (2012). *Bio-Based Chemicals: Value Added Products from Biorefineries*. <http://www.iea-bioenergy.task42-biorefineries.com>

Wang Ziyu, Xu Jiele & Cheng Jay. (2011). Modeling biochemical conversion of lignocellulosic materials for sugar production: A review. *Bioresources*. 6. 10.15376/biores.6.4.5282-5306.

WBA. (2021). *Global Bioenergy Statistics 2021*. World Bioenergy Association. Sweden. Available at: <https://www.worldbioenergy.org/global-bioenergy-statistics/>

Webb A. & Coates D. (2012). *Biofuels and Biodiversity*. Secretariat of the Convention on Biological Diversity. UNEP. Montreal, Technical Series No. 65, 69 pages

Wenger J & Stern T. 2019. Reflection on the research on and implementation of biorefinery systems – a systematic literature review with a focus on feedstock. *Biofuels, Bioproducts & Biorefineries (Biofpr)*. 13:1347–1364. DOI: 10.1002/bbb.2021.

Wirtz A, Biermann D & Wiederkehr P. 2020. Design and optimization of energy-efficient milling processes using a geometric physically-based process simulation system. *Procedia CIRP*, Volume 88, Pages 270-275, ISSN 2212-8271, <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.05.047>.

World Bioenergy Association (2020). *Global Bioenergy Statistics, Report*. Disponible en <https://www.worldbioenergy.org/>

Xie, S., Ragauskas, A.J., Yaun, J., 2016. Lignin conversion: opportunities and challenges for the integrated biorefinery. *Ind. Biotechnol.* 12(3), 161-167.

Xin Fengxue, Yan Wei, Zhou Jay, Wu Hao, Weiliang Dong, Jiangfeng ma, Zhang Wenming & Jiang Min. (2018). Exploitation of novel wild type solventogenic strains for butanol production. *Biotechnology for Biofuels*. 11. 10.1186/s13068-018-1252-3.

Xin F (b), Liu J, He M, Wu B, Ni Y, Dong W, Zhang W, Hu G, Jiang M. 2018. High biobutanol production integrated with in situ extraction in the presence of Tween biobutanol production integrated with in situ extraction in the presence of Tween 80 by *Clostridium acetobutylicum*, *Process Biochem.* 67 (2018) 113–117.

Xiu Shuangning, Zhang Bo, & Shahbazi Ghasem. (2011). *Biorefinery Processes for Biomass Conversion to Liquid Fuel*. IntechOpen. 10.5772/16417.

Xue Chuang, Zhao Jing-Bo, Chen Li-Jie, Bai Feng-Wu, Yang Shang-Tian & Sun Jian-Xin. (2014). Integrated butanol recovery for an advanced biofuel: Current state and prospects. *Applied microbiology and biotechnology*. 98. 10.1007/s00253-014-5561-6.

Zevallos T L A, Woiciechowski A L, de Andrade T V O, Karp S G, Guimarães L L CH, Faulds C & Soccol C R. 2020. Lignin as a potential source of high-added value compounds: A review, *Journal of Cleaner Production*, Volume 263, 121499, ISSN 0959-6526, doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121499.

## TRABAJO SUPLEMENTARIO

Los siguientes documentos fueron generados durante el proceso de trabajo conducente a esta tesis, y ambos fueron de especial valor para la culminación y debida conclusión de la misma.

### **AMIDIQ 2022**

“DISEÑO Y ANÁLISIS TECNOECONÓMICO DE LA PRODUCCIÓN DE BIOBUTANOL BAJO EL ESQUEMA DE BIORREFINERÍA UTILIZANDO RESIDUOS DE BRÓCOLI”.

Documento en extenso, sometido para la ponencia en el XLIII Encuentro Nacional AMIDIQ 2022; “La Ingeniería Química, la Sostenibilidad y la Economía Circular”. Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ). Puerto Vallarta Jal. Agosto, 2022

Frausto Torres Luis Gerardo, Molina Guerrero Caros Eduardo, Vázquez Núñez Édgar.

Memoria disponible en:

[https://amidiq.com/openconf/modules/request.php?module=oc\\_proceedings&action=summary.php&id=290](https://amidiq.com/openconf/modules/request.php?module=oc_proceedings&action=summary.php&id=290)

### **REBS 2022.**

“Technoeconomic analysis of broccoli biorefineries for polyphenol extraction and biobutanol production”

Documento de investigación. Publicado por la revista Renewable Energy, Biomass & Sustainability (REBS), de la Asociación Latinoamericana de Desarrollo Sustentable y Energías Renovables AC

Frausto Torres L G, Vázquez Núñez E, Molina Guerrero C E. 2022. Technoeconomic analysis of broccoli biorefineries for polyphenol extraction and biobutanol production. Renewable Energy, Biomass & Sustainability (REB&S), Vol. 4, No. 1,23-37. DOI: <https://doi.org/10.56845/rebs.v4i1.70>

Disponible en: <https://aldeser.org/ojs/index.php/REBS/article/view/70>

# DISEÑO Y ANÁLISIS TECNOECONÓMICO DE LA PRODUCCIÓN DE BIOBUTANOL BAJO EL ESQUEMA DE BIORREFINERÍA UTILIZANDO RESIDUOS DE BRÓCOLI

Luis Gerardo Frausto Torres<sup>a</sup>, Carlos Eduardo Molina Guerrero<sup>a</sup>, Édgar Vázquez Núñez<sup>a</sup>,

<sup>a</sup> Departamento de Ingenierías Química, Electrónica y Biomédica, Universidad de Guanajuato, División de Ciencias e Ingenierías. Loma del Bosque 103, Lomas del Campestre CP 37150. León, Gto., México.  
lfrausto@innocent.com

## Resumen

Los recursos fósiles dominan el suministro de energía. La biorrefinería propone la síntesis de energéticos renovables como alternativa a los carburante fósiles. Como biocombustible el butanol cuenta con características sobresalientes y puede ser obtenido a partir de residuos agrícolas; no obstante, su bioprocesamiento no resulta económicamente viable mediante las metodologías actuales. Este trabajo presenta el análisis tecnoeconómico de un diseño para la biorrefinación de residuos del brócoli, abundante en el estado de Guanajuato, integrando métodos convencionales para la obtención de biobutanol y otros productos. La evaluación económica se realizó mediante SuperPro Designer®, y los resultados confirman la enorme dependencia que la biorrefinería sufre de la demanda energética para el procesamiento.

## Introducción

En 2019 el 81% del suministro global de energía provino de fuentes fósiles, y la demanda del sector del transporte tuvo una aportación del 92% del crudo y sus derivados; pero tan solo del 3.3% de los biocombustibles líquidos [1]. La biorrefinación es estudiada con el objetivo de configurar métodos productivos eficientes y económicamente viables para la síntesis de biocombustibles derivados de fuentes renovables [2]. Millones de toneladas de residuos agrícolas generados cada año pueden ser utilizadas para producir biocombustibles [3], y las biomásas agrícolas lignocelulósicas son abundantes, renovables y atractivas como recurso para su producción en gran escala [4]. El mercado de biocombustibles es dominado por el bioetanol y el biodiésel, pero el biobutanol tiene marcadas ventajas sobre ellos [5]. En términos netos tiene un valor calorífico superior y un 50% más de densidad energética en volumen que el bioetanol, ofreciendo un menor consumo por kilometraje. Además, su menor volatilidad y mayor punto de inflamación (respecto al etanol) le hace potencialmente más seguro cuando se considera su transporte y su uso a altas temperaturas [6]. Por ello, es razonable considerar que el butanol ofrece ventajas interesantes como sustituto de gasolinas y otros combustibles renovables presentes en el mercado energético. La producción de biobutanol aún presenta retos insuperables debido a que su purificación, tradicionalmente por destilación, es intensiva en energía y costo [7], hecho que sugiere una oportunidad para la investigación, el desarrollo y la innovación en el dominio de los procesos y las energías renovables. México es el quinto mayor productor de brócoli en el mundo; con el 67% del cultivo nacional Guanajuato genera aproximadamente 1,500,000 toneladas de residuos de este vegetal al año, que pueden ser procesadas para la síntesis de biobutanol [8,9]. Este trabajo informa los resultados de un estudio que tiene como objetivo investigar la viabilidad tecnoeconómica del diseño de una biorrefinería que emplea residuos de brócoli (*Brassica oleracea var. Italica*) para la producción de biobutanol y metabolitos de valor comercial, comparando dos vías productivas de purificación. La producción y el análisis económico se evaluaron según los métodos de estimación y costos integrados en SuperPro Designer®.

## Metodología

Luego de una revisión exhaustiva de la composición y una vez propuesto un modelo para la matriz bioquímica del sustrato a procesar (tallos y hojas de brócoli) [10,11,12,13,14], se propuso una vía tecnológica para su biotransformación a biobutanol y otros subproductos con valor (polifenoles, lignina y dióxido de carbono). A continuación se determinó la ruta productiva integrando las diferentes etapas, operaciones, corrientes, etc. El proceso para la biorrefinación consiste en siete etapas: Reducción (RED), Extracción de polifenoles (EXT), Pretratamiento (PRT), Detoxificación (DTX), Sacarificación (SAC), Fermentación ABE (ABE) y Separación y Purificación (SYP). Con el fin de obtener resultados acordes con una realidad operativa lógica, un punto clave considerado en este trabajo fue la eficiencia en la conversión para cada una de las etapas, según lo reportado en la literatura [15,16,17,18,19, 20,21,22,23,24,25]. Mediante el uso de SuperPro Designer® (SPD) se creó la plantilla operacional para la representación de la producción y su simulación. Para la evaluación de la biorrefinería el escenario base considera una capacidad de procesamiento de 100, 500 y 1,000 toneladas/día de biomasa y dos configuraciones tecnológicas, a saber: Biorrefinación con Destilación Convencional; BDC, y Biorrefinación Híbrida con Extracción; BHE. Para cada capacidad de planta se realizó un estudio calculando pequeños incrementos en la producción. La Figura 1 esquematiza el diagrama de bloques con las etapas productivas y productos de la biorrefinería en sus dos alternativas. El análisis económico se realizó evaluando la Inversión Total de Capital (ITC), los Costos Operativos (CO), los Ingresos Totales (IT) y los consumos energéticos mediante la técnica del Valor Presente Neto, considerando métricas clave como los precios de materias primas y productos al día del estudio. Este análisis se estimó en dólares estadounidenses con los ajustes correspondientes a los costos laborales y de servicios en México.

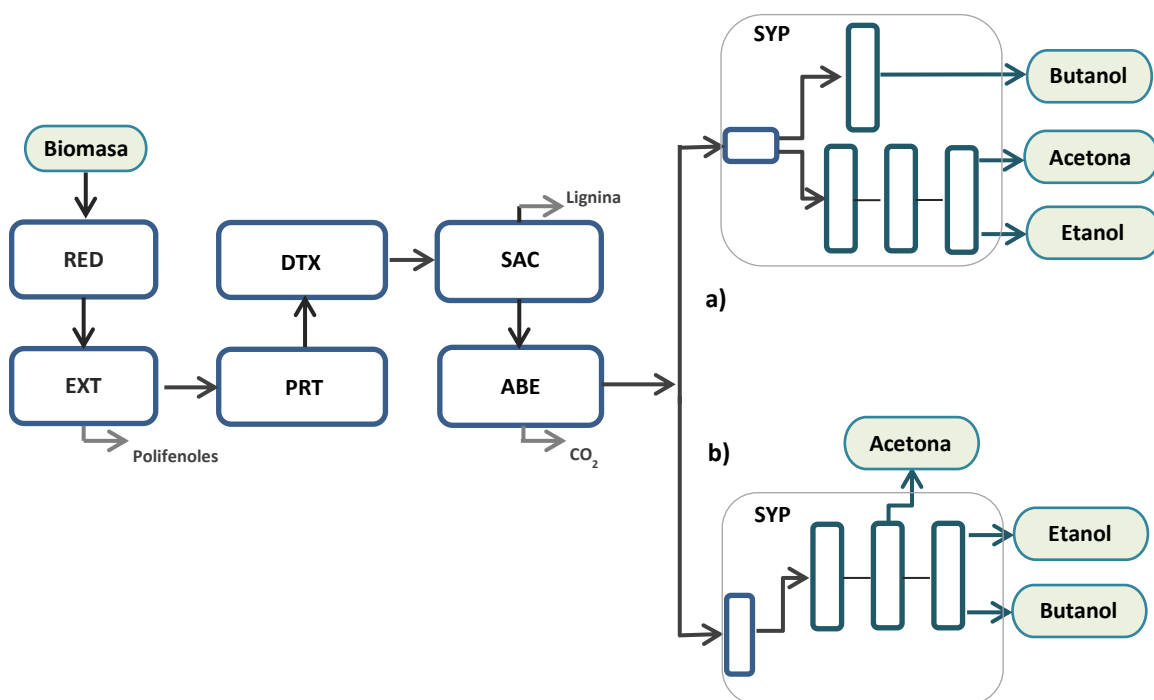


Figura 1. Diagrama de bloques de la biorrefinería propuesta. a) Biorrefinación con Destilación Convencional (BDC), y b) Biorrefinación Híbrida con Extracción (BHE)



## Resultados

El análisis asistido por la simulación produjo resultados que confirman lo estipulado en la literatura en cuanto a la síntesis de biobutanol y su purificación por medios convencionales de destilación, en donde el consumo energético es cuantioso. En la configuración BDC, por sí misma la Separación y Purificación (SYP) consume más que todas las demás etapas combinadas, con un 56% del total (Figura 2, a)). La carga térmica para esta configuración productiva es muy alta, especialmente por las demandas de vapor para las operaciones de destilación (Figura 2, b) y c)). Se encontró que implementando una hibridación de esta ruta con una configuración alternativa para la etapa SYP, operando con una pre-extracción (deshidratación) antes de la purificación de los productos finales, la demanda energética disminuyen un 56%, con una correspondiente menor carga para enfriamiento (Figura 2).

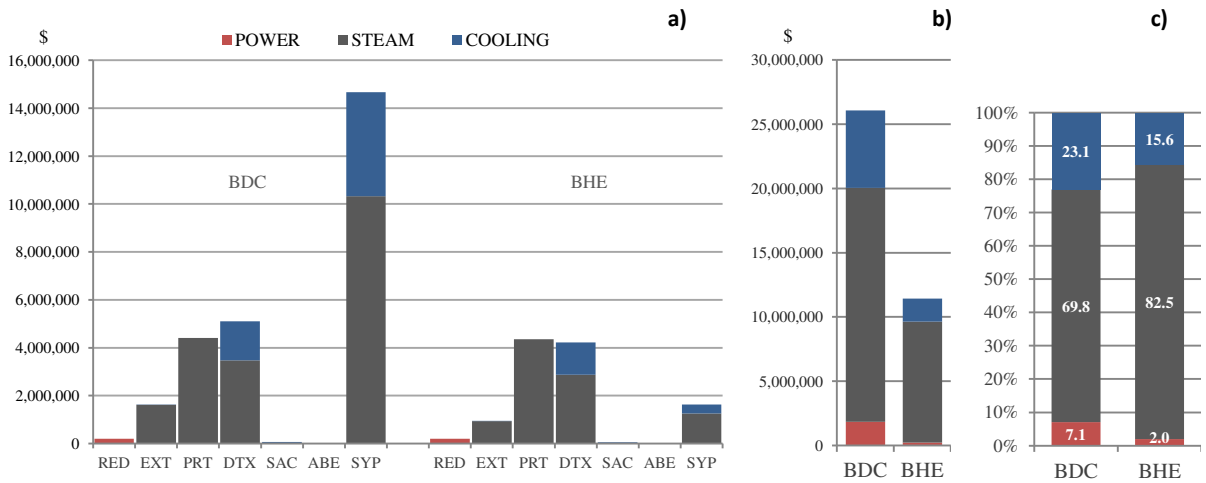


Figura 2. a) Costo energético por etapas para ambas configuraciones (BDC Y BHE), b) comparativo de costo energético (\$), y c) distribución porcentual del consumo energético para ambos casos.

Los Costos de Operación (CO) confirman la demanda energética (ENG) como el mayor de los costos (73.6% y 61.8%), seguida por: materia prima (MP), costos de planta (PTA), regalías (REG), mano de obra (MO) y gastos de laboratorio (LAB) (Figura 3). El Ingreso Total (IT) se compone por: butanol (45.7%), CO<sub>2</sub> (30.5%), acetona (AC), lignina (LIG), polifenoles (PF) y etanol (ET-OH) como promedio para ambas rutas (Figura 4):

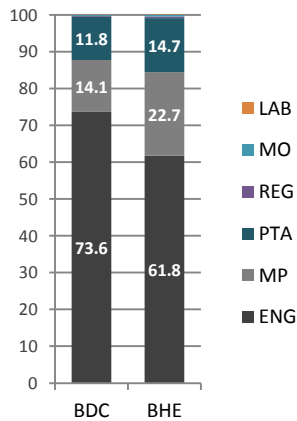


Figura 3. Distribución porcentual de Costos de Operación (CO, %)

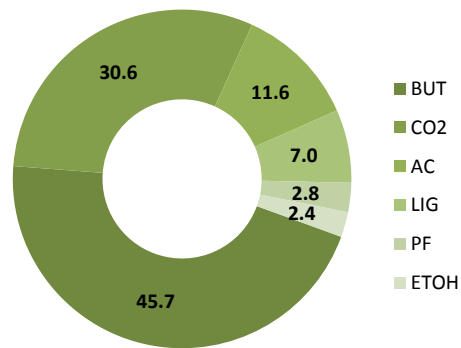


Figura 4. Distribución porcentual del Ingreso Total (IT), promedio (%)

Se encontró que para la producción BDC los Costos Operativos (CO) superan 4.2 veces el Ingreso por productos (IT) para una capacidad de procesamiento de 100 ton/día del sustrato primo, con una tendencia a la disminución con un aumento en la capacidad de planta; siendo de 3.4 y 3.3 para el procesamiento de 500 y 1,000 ton/día, correspondientemente (Figura 5). De la misma manera se obtuvo un escenario para la razón de CO/IT de 2.4, 2 y 1.8 para la configuración BHE, correspondiente a la capacidad de 100, 500 y 1,000 ton/día de procesamiento de los residuos agrícolas. En promedio, la disminución en la Inversión Total de Capital (ITC) entre la alternativa BDC y la configuración BHE es del 65%, lo cual significa una reducción drástica en el rubro de la inversión (Figura 5). Una simulación de incrementos productivos para cada capacidad de planta, y cada una de las dos estrategias productivas, arroja una tendencia de disminución en el costo unitario de producción del biobutanol para un aumento en el tonelaje producido (por un mayor aprovechamiento de los recursos instalados). La mayor productividad para cada caso resulta en un costo unitario de producción de 28.2, 22.95 y 22.21 \$/kg de butanol para la producción BDC; mientras que la ruta BHE da 13.93, 11.67 y 10.51 \$/kg de butanol producido (Figura 6).

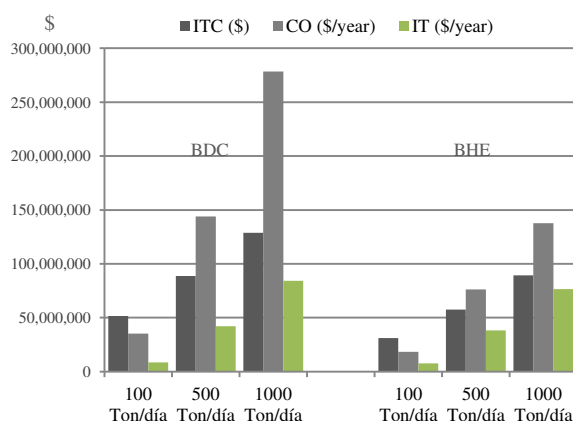


Figura 5. Desempeño económico de la biorrefinería propuesta; esquemas BDC y BHE

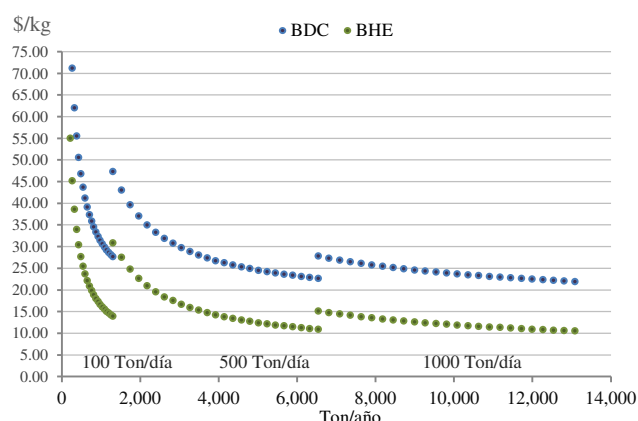


Figura 6. Costo unitario de producción del biobutanol (\$/kg Butanol)

## Conclusión

En biorrefinación es crítico desarrollar modelos innovadores para la purificación eficiente y económica de los productos. Este estudio comprueba que la producción de biobutanol enfrenta retos aún insuperables abordando vías de purificación convencionales por medio de la destilación; los requerimientos energéticos de dicho modelo resultan cuantiosos y limitan en gran medida la eficiencia económica. La naturaleza de la mezcla de productos de la fermentación ABE demanda alternativas tecnológicas que aminoren la carga térmica para su separación. Este estudio presenta una alternativa a la purificación tradicional que integra una operación de extracción como medida paliativa para la demanda térmica, ofreciendo una destilación final abreviada y más directa. Esta alternativa (BHE) ofrece un mayor desempeño financiero, pero queda aún lejos de otorgar un rendimiento positivo a la biorrefinería estudiada. La incorporación de subproductos y metabolitos como productos de comercialización contribuye de manera significativa al ingreso total de la biorrefinación, acercando la operación a la viabilidad tecnoeconómica. Este trabajo remarca la oportunidad para la investigación en el área de procesos de purificación en la biorrefinación de biomásas lignocelulósicas para la síntesis de biobutanol.

## Referencias

1. WBA (2021). Global Bioenergy Statistics 2021. World Bioenergy Association. Sweden. Available at: <https://www.worldbioenergy.org/global-bioenergy-statistics/>
2. De Buck V, Polanska M and Van Impe J (2020) Modeling Biowaste Biorefineries: A Review. *Front. Sustain. Food Syst.* 4:11. doi: 10.3389/fsufs.2020.00011
3. FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) 2017. Global Initiative on Food Loss and Waste Reduction. Italy. Disponible en <http://www.fao.org/3/i7657e/i7657e.pdf>
4. Philippini R R et al. (2020) Agroindustrial Byproducts for the Generation of Biobased Products: Alternatives for Sustainable Biorefineries. *Front. Energy Res.* 8:152. doi: 10.3389/fenrg.2020.00152
5. Mohd Y M N A, Mohd Z N W, Masum B M, Masjuki H H. (2015). Feasibility of Bioethanol and Biobutanol as transportation fuel in Spark-Ignition Engine: A Review. *RSC Adv.* 10.1039/C5RA12735A.
6. Trindade, Wagner & Gonçalves dos Santos, Rogério. (2017). Review on the characteristics of butanol, its production and use as fuel in internal combustion engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 69. 642-651. 10.1016/j.rser.2016.11.213.
7. Patraşcu I, Bildea C & Kiss A (2016). Eco-efficient butanol separation in the ABE fermentation process, *Separation and Purification Tech*, V 177, P 49-61, ISSN 1383-5866. Doi.org/10.1016/j.seppur.2016.12.008.
8. SIAP (Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera). Anuario Estadístico de la Producción Agrícola. <https://nube.siap.gob.mx/cierreagricola/>
9. TRIDGE REPORT Broccoli Market Report. November 12, 2020 Tridge Market Intelligence Team. <https://www.tridge.com/intelligences/broccoli/production>
10. Campas-baypoli, Sánchez-Machado et al. 2009. Biochemical composition and physicochemical properties of broccoli flours. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 111, iFirst article. DOI: 10.1080/09637480802702015.
11. Madhu and Anita Kochhar. 2104. Proximate composition, available carbohydrates, dietary fibre and anti-nutritional factors of Broccoli (*Brassica oleracea L. Var. Italica Plenck*) leaf and floret powder. *Bioscience Discovery*, 5(1):45-49, Jan. ISSN: 2231-024X Online
12. Navarro-Rico et al. 2016. Vitamina C y perfil fenólico de brócoli convencional e híbrido mínimamente procesado, tratado con agua electrolizada y mínimamente procesado y recubrimientos comestibles. *Rev. Iber. Tecnología Postcosecha Vol 17(1):106-111*
13. Thomas M, Badr A, Desjardins Y, Gosselin A, Angers P. 2018. Characterization of industrial broccoli discards (*Brassica oleracea var. italica*) for their glucosinolate, polyphenol and flavonoid contents using UPLC MS/MS and spectrophotometric methods, *Food Chemistry*, Volume 245, Pages 1204-1211, ISSN 0308-8146, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.021>.
14. Wadmare VB, Gadhe KS and Joshi MM. Studies on physical and chemical composition of Broccoli (*Brassica oleracea L.*) *International Journal of Chemical Studies* 2019; 7(2): 825-828
15. Lopez-Arenas T., Rathi P., Ramirez-Menez E. and Sales-Cruz M., (2010), Acid pretreatment of lignocellulosic biomass: Steady state and dynamic analysis, *Chemical Engineering Transactions*, 21, 445-450 DOI:10.3303/CET1021075
16. Kraemer K, Harwardt A, Bronneberg R & Marquardt W. 2011. Separation of butanol from acetone-butanol-ethanol fermentation by a hybrid extraction-distillation process. 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE20. S. Pierucci and G. Buzzi Ferraris (Editors)
17. Kaminski W, Tomczak Elwira & Górak Andrzej. (2011). Biobutanol - Production and purification methods. *Ecological Chemistry and Engineering S.* 18. 31-37
18. Visioli L J, Enzweiler H, Kuhn R C, Schwaab M and Mazutti M A. 2014. Recent advances on biobutanol production. *Sustainable Chemical Processes*, 2:15. /[www.sustainablechemicalprocesses.com/content/2/1/15](http://www.sustainablechemicalprocesses.com/content/2/1/15)
19. Kujawska A, Kujawski J, Bryjak M, Kujawski W, ABE fermentation products recovery methods—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 48, 2015, Pages 648-661, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.028>.
20. Jovanović A, Petrović P, Đordjević V, Zdunić G, Savikin K & Branko B. 2017. Polyphenols extraction from plant sources. *Lekovite sirovine.* 45-49. 10.5937/leksi1737045J
21. Maroun R G, Rajha H N, El Darra N, El Kantar S, Chacar S, Debs E, Vorobiev E, Louka N, 8 - Emerging technologies for the extraction of polyphenols from natural sources, Editor(s): Charis M. Galanakis, *Polyphenols: Properties, Recovery, and Applications*, Woodhead Publishing, 2018, Pages 265-293, ISBN 9780128135723, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813572-3.00008-7>.

22. Kumar B, Bhardwaj N, Agrawal K, Chaturvedi V & Verma P. 2020. Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept, *Fuel Processing Tech*, Volume 199, 106244, ISSN 0378-3820, doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106244
23. Birgen C, Degnes K F, Markussen S, Wentzel A and Sletta H (2021). Butanol production from lignocellulosic sugars by *Clostridium beijerinckii* in microbioreactors. *Biotechnology for Biofuels* 14:34. <https://doi.org/10.1186/s13068-021-01886-1>.
24. Phillips Enosh. (2021). Biobutanol Production and Advancement. Chapter 13 in book: *Bioenergy Research*. 10.1002/9781119772125.ch13.
25. Veza I, M F M Said, Z A Latiff, 2021. Recent advances in butanol production by acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation, *Biomass and Bioenergy*, Volume 144, 105919, ISSN 0961-9534, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105919>.

# Technoeconomic analysis of broccoli biorefineries for polyphenol extraction and biobutanol production

Luis Gerardo Frausto Torres <sup>1,2,\*</sup>, Édgar Vázquez Núñez <sup>1</sup>, Carlos Eduardo Molina Guerrero <sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ingenierías Química, Electrónica y Biomédica, Universidad de Guanajuato, División de Ciencias e Ingenierías. Loma del Bosque 103, Lomas del Campestre CP 37150. León, Gto., México.

<sup>2</sup> Bioprocess & Bioeconomy Group. Universidad de Guanajuato, División de Ciencias e Ingenierías. Loma del Bosque 103, Lomas del Campestre CP 37150. León, Gto., México.

\* Corresponding author: lg.fraustotorres@ugto.mx, lfrausto@innocent.com, ce.molina@ugto.mx

Received: June 12, 2022

Accepted: September 15, 2022

Published: September 25, 2022

DOI: <https://doi.org/10.56845/rebs.v4i1.70>

**Abstract:** Fossil resources dominate the energy supply. In 2019, the total energy supply worldwide accounted for 606 exajoules (EJ), of which fossil fuels (oil, coal, and gas) had a share of 81% (490 EJ). The biorefinery concept proposes the synthesis of renewable energies as an alternative to fossil carburants. As a second-generation biofuel, biobutanol has outstanding characteristics and can be obtained from agricultural residues and organic wastes; however, its bioprocessing is not economically feasible using current methodologies. In 2021, the global production of broccoli (*Brassica oleracea var. Italica*) was 25.5 million tons; being the fifth top producer, Mexico generated 687,000 tons of this vegetable. In this work we propose a production design for the synthesis of biobutanol and the recovery of valuable byproducts, like high-value polyphenolic compounds, from broccoli residues, abundant in the state of Guanajuato, Mexico. For the transformation of the substrate a biochemical matrix was proposed for its composition, as well as a biotechnological route that follows a general path with the acid pretreatment of biomass, enzymatic hydrolysis, and acetone-biobutanol-ethanol (ABE) fermentation using anaerobic bacteria. The outlined biorefinery integrates conventional methods in three methodological pathways and a hybrid model for the downstream process. With the aim of visualizing the global economic performance and evaluating a possible reduction in production costs, we performed a technoeconomic analysis of the designed second generation biorefinery plant. The economic evaluation was carried out using SuperPro Designer® V 12.0. The results confirm the enormous dependence that this type of biorefinery suffers from energy demands. We found that by implementing strategic adaptations to the downstream process operating costs can be considerably reduced. However, to achieve full financial efficiency in the production of biobutanol from broccoli residues, it is necessary to deepen the research and development of innovative methods to efficiently separate and purify the final products, as well as novel methodologies for the biotransformation of the described lignocellulosic biomass along the entire technological route. We also found that there is a large opportunity in the valorization of the plentiful broccoli residues generated in the Guanajuato region.

**Keywords:** biofuels; biobutanol; bioprocesses; biocircularity, sustainability

## Introduction

In 2019, 490 EJ of energy came from fossil sources worldwide, which accounted for 81% of the global energy supply (606 EJ). In the same period, 121 EJ of energy was consumed in the transport sector, with crude oil and its derivatives contributing 91.3% of its demand (110.5 EJ), while liquid biofuels (mainly bioethanol and biodiesel) provided only 3.99 EJ to the sector, for a share of 3.3% (IEA, 2021; WBA, 2021; IRENA, 2022). Biorefining is being studied with the aim of configuring efficient and economically viable production methods for the synthesis of fuels derived from renewable sources (De Buck *et al.*, 2020). A biorefinery could be seen as a facility destined to upgrade biomass in different products such as chemicals, energy vectors, and high-value-added compounds (Solarte & Cardona, 2021). Biorefineries have been classified based on the type of feedstocks used, the type of intermediates generated (syngas or sugar), conversion processes (thermochemical, biochemical, two platforms), and the status of technology execution, i.e., conventional or advanced (Takkellapati *et al.*, 2018). However, the production system of biorefineries is categorized based on four key characteristics: raw materials, pretreatments, platforms, and products, and so these four characteristics can be combined in a diversity of processes to create a variety of biorefinery concepts with various processing arrangements. Nevertheless, biorefineries can be further divided into two types based on the products they produce: energy-driven and material-driven biorefinery systems. In an energy-driven biorefinery system, biomass is primarily used to produce biofuels, energy, and heat. A material-driven biorefinery, on the other hand, produces bio-based products like platform chemicals and other biomaterials. In both systems process residues can be used to generate electricity, reducing waste generation. A biorefinery's economic performance is influenced by a diversity of design factors, including location, raw material, conversion technology, and end products (Reshmy *et al.*, 2022). In 2021, 408 biorefineries were in operation worldwide, 298 of them in the EU and 110 in the rest of the world. Only 26 of these plants operate with lignocellulosic waste and only 18 have liquid biofuels as their productive objective (Baldoni *et al.*, 2021; European Commission, 2021).

Millions of tons of agricultural residues generated globally each year can be used to produce biofuels (FAO, 2017), and lignocellulosic agricultural biomasses are abundant, renewable, and very attractive resources for their production in large scale (Philippini *et al.*, 2020). Global biofuel markets are dominated by first-generation bioethanol and biodiesel (mainly produced from dedicated sugar cane and corn), which are in the nascent stages of commercialization, but biobutanol has outstanding advantages over them (Yusoff *et al.*, 2015). While biobutanol is still in the laboratory/pilot production phase, it is almost as energy dense ( $29.2 \text{ MJ/dm}^3$ ) as gasoline; that is, it has 50% more energy density than bioethanol ( $19.6 \text{ MJ/dm}^3$ ), consequently offering lower consumptions per mileage (Bankar *et al.*, 2013; Mahapatra & Kumar, 2017). In addition, its lower volatility, lower heat of vaporization ( $0.43 \text{ MJ/kg}$  vs  $0.92 \text{ MJ/kg}$ ) and higher flash point (relative to bioethanol) make it potentially safer when considering transportation and use at high temperatures. Also, its higher viscosity and lubricity may potentially protect components of the engine that have direct contact with fuel against wear problems (Trindade & Gonçalves, 2017). Biobutanol is also less corrosive and has a less hygroscopic nature, and therefore can be easily transported in pipelines as compared to ethanol. These properties assist in the long ignition delay, proper fuel-air mixing, and lower NO<sub>x</sub> and soot emissions with biobutanol use in internal combustion engines (Civelek *et al.*, 2019). Biobutanol is a “drop in” biofuel which can be blended with gasoline up to 85% and can be used in vehicles without any modifications; blends up to 16% and 15% are allowed in the United States and Europe, respectively (Tsung-Yu *et al.*, 2020). Due to these remarkable characteristics, it is reasonable to consider that biobutanol presents alluring advantages as a substitute for gasoline and other renewable fuels present in the energy markets.

The conventional production of biobutanol by the ABE fermentation process (with the bacteria strain *Clostridium acetobutylicum*) still presents insuperable challenges because the mechanics of its purification, carried out by distillation units, is energy and cost intensive (Li *et al.*, 2021). To this day, no biorefinery in the world produces second generation biobutanol from cellulosic residues. However, some high-tech companies are leading efforts to develop novel methods to produce it. Huge investments are being done and there are some pilot plants and projects producing renewable biobutanol from lignocellulosic residues and nonconventional feedstock. Two major players in biobutanol innovation are Celtic Renewables and Phytonix, which use their own biotech with the objective to produce renewable butanol at a commercial scale. Celtic Renewables, an awarded biotech company based in Scotland, has recently built a biorefinery where it will use ABE fermentation and its own biotechnology to produce biobutanol from residues of the whisky industry, with the hope to achieve commercial status soon (Celtic Renewable, 2022). Phytonix, a firm based in the United States, has engineered new strains of cyanobacteria which use photosynthesis to convert CO<sub>2</sub> into biobutanol and other higher alcohols. Its globally patented process employs (photosynthetic) cyanobacteria engineered via synthetic biology. The firm is currently testing and optimizing its production process at pilot scale (Phytonix, 2022).

Numerous studies have addressed the production of biobutanol from lignocellulosic biomass and a variety of crops. Generally, the common conclusion they all tend to share is that the high production costs and low biobutanol titers make its production expensive for large-scale practical applications. Therefore, biobutanol produced by *Clostridium*, the traditional technology for its synthesis, cannot compete with petrochemical butanol. Also, a common conclusion suggests that production technologies along the entire process, as well as highly efficient microbial consortiums need to be improved to make biobutanol production economically feasible (Mahapatra & Kumar, 2017; Jiang *et al.*, 2019; Tsung-Yu *et al.*, 2020; Birgen *et al.*, 2021; Tiginova *et al.*, 2021; Veza *et al.*, 2021; Guo *et al.*, 2022). To the best of our knowledge, there is no previous work dealing with the production of biobutanol from broccoli as feedstock. However, there are studies that report research on the synthesis of second generation biofuels (like biobutanol) and recovery of byproducts from different lignocellulosic crops with the approach of process simulation, commonly using chemical engineering software packages such as SuperPro Designer® and Aspen Plus®, and technoeconomic analysis (Quintero *et al.*, 2013; Procentese *et al.*, 2014; Sanchez *et al.*, 2017; Haigh *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2020; Scown *et al.*, 2021).

Polyphenols are a large group of antioxidant compounds present in considerable amounts in many vegetables and fruits (Bhandari & Kwak, 2015). Polyphenols are valuable molecules for the pharmaceutical and food industries as they are known to be strong antioxidants and disease preventives. Epidemiological studies have reported a positive correlation between vegetable intake and a decrease in the rate of cardiovascular disease, aging, certain cancers, and other degenerative diseases related to oxidative stress, which is attributed to the antioxidant activity of phenolic compounds in vegetables (Safdar *et al.*, 2016). Numerous studies also suggest that these bioactive molecules lower the risk of chronic inflammations and may also have an impact on the diversity of the gut microbiota. Leafy green vegetables usually contain high levels of phenolic compounds. In Brassica vegetables, including broccoli, many phenolic

compounds have been identified in the tissues not used as food, such as the leaves and stems (Berndtsson *et al.*, 2020). Therefore, broccoli leaf and stem tissues can be a good source of these high-value biomolecules (Liu *et al.*, 2018).

Mexico is the fifth largest producer of broccoli in the world. With 67% of the national production (687,000 tons), the central state of Guanajuato produces 482,000 tons of broccoli and generates some 1,500,000 tons of residues per year, which could be processed for the synthesis of biobutanol (SIAP, 2021; TRIDGE, 2020). This work reports the results of a study that examines the technoeconomic feasibility of a theoretical design for an energy-driven second-generation biorefinery that processes broccoli agricultural wastes to produce biobutanol and high-value compounds, especially polyphenols. Three process configurations that implement some operative variations and two purification approaches were studied. The technoeconomic and production analysis were evaluated using the cost and estimation methods built into the platform of SuperPro Designer® V 12.0.

## Materials and Methods

This study considered a dried mixture of broccoli leaves and stems as the raw material considering the following composition: 40% cellulose, 34% hemicellulose, 10% lignin, 5.5% lipids, 10% ashes and 0.5% polyphenols (Campas *et al.*, 2009; Madhu & Kochhar, 2014; Navarro *et al.*, 2016; Thomas *et al.*, 2018; Wadmare *et al.*, 2019). A technological pathway was proposed for its transformation to biobutanol, obtaining valuable byproducts such as a polyphenol broth, lignin, and carbon dioxide (for beverage and food industries). Next, a technological pathway was defined by integrating the stages, unit operations, streams, etc. The process is composed of seven operating stages as follows: Mechanical Reduction (RED), Polyphenol Extraction (EXT), Pretreatment (PRT), Fermentation Inhibitor Detoxification (DTX), Saccharification (SAC), Fermentation (ABE) and Separation and Purification (S&P). With the purpose of obtaining results that are consistent with a logical operational reality, a key point considered in this work was the conversion efficiency for each of the stages, as reported in the available literature (Lopez *et al.*, 2010; Kaminski *et al.*, 2011; Kraemer *et al.*, 2011; Visioli *et al.*, 2014; Kujawska *et al.*, 2015; Jovanović *et al.*, 2017; Maroun *et al.*, 2018; Kumar *et al.*, 2020; Birgen *et al.*, 2021; Phillips, 2021; Veza *et al.*, 2021). Finally, assisted by SuperPro Designer® (SPD), the operational template for the plant and its process was integrated. For the evaluation of the biorefinery/production the base scenario considers several process capacities i.e., 100, 500 and 1,000 tons/day with three different configurations: i) Biorefining with Conventional Distillation (BCD), fitted out with a traditional distillation train for the S&P stage; ii) Hybrid Biorefining with Extraction (HBE), which integrates an extraction unit that operates with mesitylene as a solvent, intended to separate the large water contents from the fermentation broth before distillation with the aim of potentially reducing purification costs and iii) Hybrid Biorefining eliminating Polyphenol Extraction (HBEB), which implements the latter extraction strategy for the S&P stage but eliminates the step of polyphenol recovery (EXT), in an exercise to review the benefits of cutting production costs at the expense of a dispensable stream (polyphenol broth), which was thus phased out. For each plant capacity, a process evaluation was performed by iterating small increments in production. Figure 1 outlines the block diagrams with the production stages and desired products of the biorefinery in its three alternatives. The economic analysis was performed considering: Total Capital Investment (TCI), Net Operating Costs (NOC), Total Revenue (TR) and energy consumptions by Net Present Value techniques. The cost of energy and raw materials was automatically calculated by the SuperPro Designer® platform according to the integrated economic update system, while the sale price of the products was taken according to the most up-to-date index (Chemanalyst, 2022). The cost of *Clostridium* was set at 5% of the total income from biobutanol sales. The labor cost was also estimated by the simulation software and was then adjusted to the Mexican labor market, considering an index of 0.217 as proposed by the best estimates from related industrial and labor institutes (IVEMNSA, 2022; Trading Economics, 2022). The technoeconomic analyses were estimated in USD with proper adjustments for service costs in Mexico. For the simulation, the production was modeled as a continuous process. Table 1 lists all the prices considered in this work.

### Process description

The designed process considered this path: the feed biomass, previously dehydrated, is physically reduced to a particle diameter of 0.5 mm using a bulk flow shredder (unit process 1), then flown through a vibrating screen (2) that recirculates the noncompliant granules (> 0.5 mm) through a pneumatic conveyor (3) and back to the mill, mixing them with the feed stream (4). The reduced solid feedstock is then heated (5) and conducted by a screw conveyor (for simplicity not considered for calculations in this study) to the next operating module. For the extraction of polyphenols, the material is diluted to a 1:5 ratio (w/v) in a 50% (v/v) aqueous solution of methanol and heated at 90°C for one hour

in a mixing tank (6); at the end of this process the mixture is filtered and separated (7). The filtered fraction is subjected to flash evaporation (8) to recover 90% of the water and send it as a vapor flow to a heat exchanger (5). In the bottom stream, a mixture of polyphenols, lipids, and ash is produced as a recovery broth for the desired polyphenols (a marketable byproduct). The retained fraction, rich in methanol and biopolymers (celluloses, hemicelluloses, and lignin) is rotary dried (9) with steam to recover the methanol, which is recycled into the process. Its bottom stream, a solid concentrate of lignocellulosic polymers is sent to a stirred reactor (10) for pretreatment, being subjected to a sulfuric acid solution diluted to 1% (v/v), in a ratio of 1:10 (w/v) and brought to 135°C for 3½ hours. This process increases both the biomass porosity and the susceptibility of the celluloses to enzymatic hydrolysis. It also allows the conversion of hemicelluloses to pentoses (xyloses), yielding a hydrolysate that contains, in addition to the celluloses and lignin, potentially inhibitory hemicellulose derivatives (for consequent fermentation operations), i.e.: acetic acid, furfural, hydroxymethylfurfural (HMF) and others. To eliminate these inhibitors, the hydrolysate is subjected to detoxification with Ca(OH)<sub>2</sub> at 60°C for half an hour in a stirred reactor (11). This reaction produces a solid gypsum (CaSO<sub>4</sub>), which is eliminated by filtration (12) to obtain a mixture containing biopolymers and polysaccharides (pentoses and hexoses). This stream is concentrated by evaporation (13), removing 80% of its water content as steam and then recirculating it to the downstream process (heat exchangers in S&P operations). To convert polysaccharides into glucose the stream is brought under the action of cellulase enzymes (Cellic® CTec3) in a stirred reactor (14) with a proportion of 1:100 (enzymes-substrate) at 45°C for 68 hours. At the end of saccharification, the mixture is now vacuum filtered (15) and separated into a flux of lignin as a byproduct to be marketed, and a concentrated stream of glucose. This current is directed to the fermentation stage and exposed to the action of bacteria (*Clostridium*) in a biological reactor (16) with a ratio of 100:1, under anaerobic conditions at 45 °C and 36 h. The fermentation (ABE) produces CO<sub>2</sub> emissions, which are recovered to be marketed, and yields an aqueous mixture (at 30.82 g/L) of acetone, butanol, and ethanol in a 3:6:1 ratio, as well as a residual fraction of proteins, lipids, traces of organic acids and cells (fermentation microorganisms), which is removed by vacuum filtration (17). The concentrated ABE liquor is sent to the next phase for disposal in separate streams of acetone, butanol, and ethanol.

Table 1. Price Economics.

Raw material	Costs (\$/kg)
Broccoli residues (50%, leaf/stem)	0.05
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.11
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.07
Enzyme	0.04
Methanol	0.03
Products	Costs (\$/kg)
Polyphenols (low purity mixture)	0.2
Lignin	0.74
CO <sub>2</sub>	0.0079
Butanol	1.48
Acetone	0.72
Ethanol	0.75

Avg Labor Cost (operatives and management): 15 USD/h

Chemanalyst, 2022; IVEMNSA, 2022; Trading Economics, 2022, & SPD®

### Separation and Purification Approaches

The S&P stage integrated in the BCD strategy uses a decanter and a sequence of distillation columns (Patracu *et al.*, 2017). The separation process begins by decanting (18) a stream fraction rich in butanol and sending it to a column (21) that produces highly pure biobutanol (99.97%) as the bottom effluent, and a stream of water that is recycled (to the decanter). The second phase of the decanter is directed to a column (22) that separates water as the bottom product and recycles it to the processes, and an upper stream that is fed to a third distiller (23), which produces a flow of



acetone-ethanol as the distillate and a bottom mix of butanol-water to be recycled to the decanter. The acetone-ethanol stream is sent to a fourth column (24), which renders a highly pure acetone distillate (99.94%) and an ethanol solution (92.3%) as bottom product. The S&P configuration employed by the HBE and HBEB routes follows a different path (Kraemer *et al.*, 2011). The first unit of the sequence is a liquid-liquid extraction column (25) where mesitylene, used as a solvent, separates the most plentiful component; water, followed by a column (26) that removes this aqueous solution as the bottom product and directs it to a decanter (27). The decanter works by eliminating the water and recovering the solvent (mesitylene) to recycle it to the extraction column. The top stream of the column (26) is fed to a distillation unit (28) that separates the ABE rich current into a highly concentrated acetone solution (99.97%) as top distillate and a butanol-ethanol bottom stream. The butanol-ethanol current is sent to a third distillation column (29) that produces a highly purified ethanol (99.93%) distillate and high-purity biobutanol (99.96%) at the bottom.

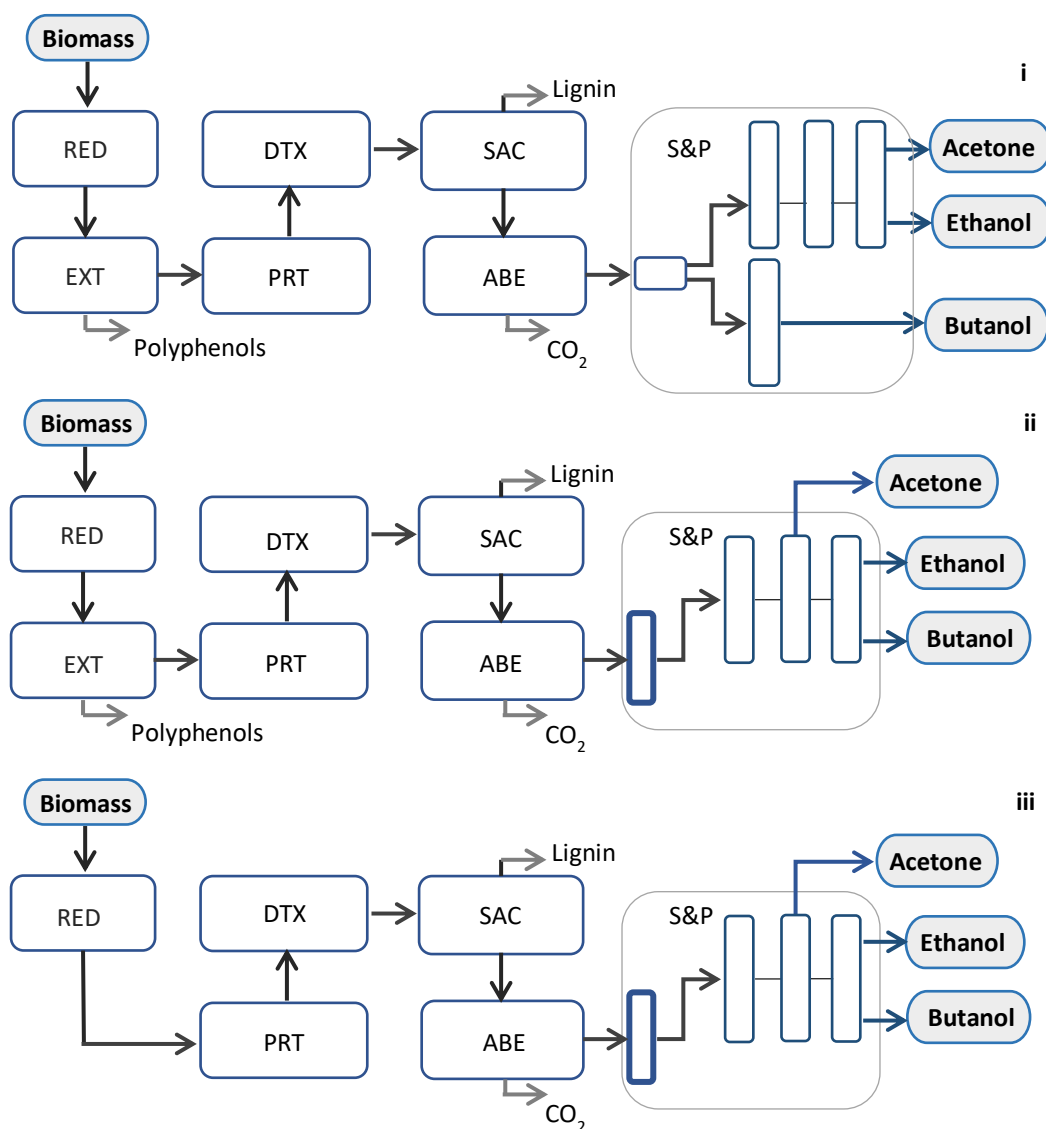


Figure 1. Block diagram for the proposed biorefinery. (i) Biorefining with Conventional Distillation (BCD), (ii) Hybrid Biorefining with Extraction (HBE) and (iii) Hybrid Biorefining without Polyphenol Extraction (HBEB). Based on: Kraemer *et al.*, 2011; Quintero *et al.*, 2013; Jovanović *et al.*, 2017; Patracu *et al.*, 2017 and Kushwaha *et al.*, 2018.

## Operating Assumptions

A conversion rate for each operational reaction was selected as Operating Assumption (OpA). For the best selection of OpAs, we considered the specific performances reported in the literature after sorting out previous works that best fit the present study in terms of biomass feedstocks, technological route, target products, objective, and nature of the experimentations. Table 2 lists all OpAs considered in this study. The process diagrams of the first two conceptual strategies for the biorefinery are shown in Appendix A: i) Biorefining with Conventional Distillation, BCD; and ii) Hybrid Biorefining with Extraction, HBE. The third technological sequence can be figured out from these diagrams.

Table 2. Operating Assumptions considered in process calculations.

Stage	Mechanism	OpA	Model	Reference
EXT	Extractable polyphenols (total concentration as determined in substrate)	5 g/kg DW*	8.8 – 29 g/kg DW 8.6 – 32 g/kg DW 7.5 – 11 g/Kg DW	Sultana <i>et al.</i> , 2008 Safdar <i>et al.</i> , 2016 Berndtsson <i>et al.</i> , 2020
PRT	Fermentable polysaccharide extraction	83.3 %	86 % 72.5 %	An <i>et al.</i> , 2017 Liu <i>et al.</i> , 2016
DTX	Conversion of inhibitors (to gypsum)	100 %	99.3 % 90 % --	Dong <i>et al.</i> , 2018 Jönsson & Martín, 2015
SAC	Conversion to glucose	99 %	90-100 %	Kushwaha <i>et al.</i> , 2018
ABE	Saccharides fermentation	30.82 g/L	33 g/L 30 g/L	Kujawska <i>et al.</i> , 2015 Morone & Pandey, 2014

\* DW=dry weight

## Results and Discussion

The mass balance for all three configurations is shown in Appendix B. The percentage yield of the final (ABE) products (%/ton feedstock) is Ac, 2; Et-OH, 0.7; and BUT, 3.9. The simulation-assisted analysis results confirmed what the literature has suggested regarding the synthesis of biobutanol and its purification by conventional means of distillation, where energy consumption is extensive (Morone & Pandey, 2014). In the BCD configuration, the S&P stage consumes more energy than all other stages combined, at 56% of total consumption. The thermal load for this productive configuration is high due to the steam demands in the separation of the final products. (Figure 2a). It was found that by implementing a hybridization of this method with an alternative configuration for the S&P stage, operating with a pre-extraction column before the final product purification, the energy consumption dramatically decreases (by 56%) with a corresponding decline in demand for cooling operations (Figure 2b). This decrease results from the removal of the high-water content in the ABE broth, carried out in the extraction column assisted by the solvent (mesitylene), which in turn brings forth a decrease in the operational thermal load of the distillation columns further ahead in the process. Our results support the reported trend that traditional biobutanol separation by conventional distillation makes biobutanol production more expensive than bioethanol. Product separation and purification of the ABE broth in biobutanol synthesis is a greater critical challenge than it is in bioethanol production. In bioethanol production, the typical concentration of ethanol in the fermentation broth is 7-10% (w/w), which allows for a simpler separation. It has been reported that the most energy-demanding stage in bioethanol synthesis is detoxification (Quintero *et al.*, 2013). On the other hand, biobutanol ABE fermentation liquors are more complex and generally yield smaller titers (< 2% (w/w) in our simulation), therefore the greater complexity in purification. Our results stress the fact that implementing alternative strategies for the S&P stage in biobutanol production is key to making this biofuel competitive, as suggested in previous works (Bankar *et al.*, 2013; Nanda *et al.*, 2014; Bušić *et al.*, 2018; Kushwaha *et al.*, 2018; Guo *et al.*, 2022).

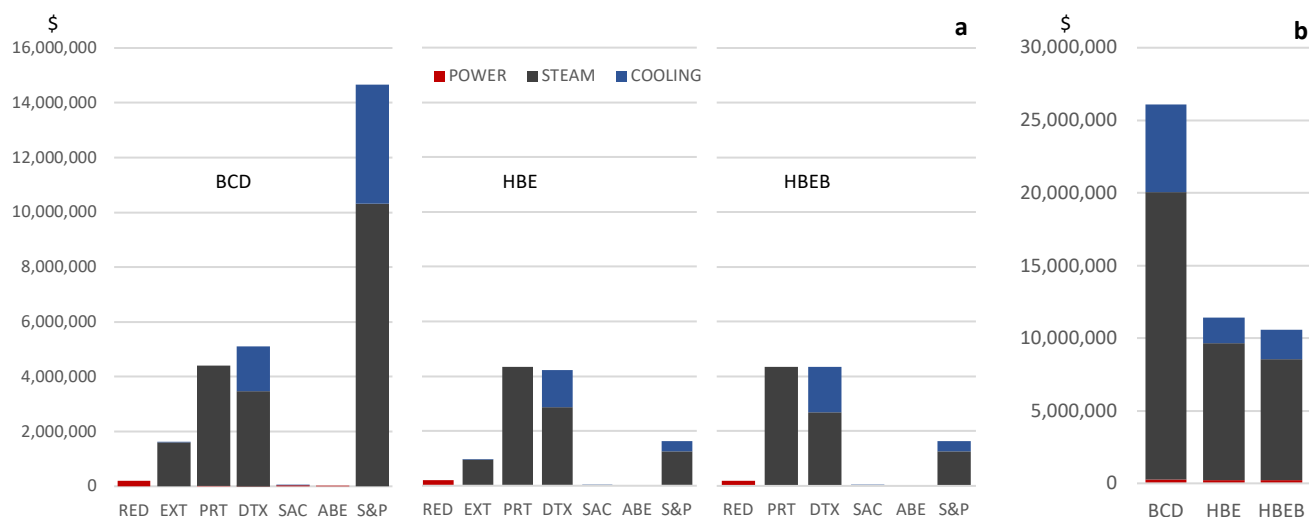


Figure 2. (a) Energy cost by stage, three configurations (BCD, HBE & HBEB), (b) comparative energy cost.

For all three technological routes, Operating Costs (OC) confirm energy demands (UTL) as the highest of all costs (at 76.85%, 64.21% and 61.68% respectively to BCD, HBE, HBEB), followed by raw materials (RM), facility dependent costs (FD), cultures (CL), labor costs (LR) and laboratory expenses (LAB) (Figure 3). Since steam and cooling make up to 99.95% of energy demands (UTL), our results are consistent with the assertion made by authors in the field, who have reported that biorefineries are energy-intensive systems with high steam and heat requirements, so a common hotspot for biorefining processes is energy consumption (Bello *et al.*, 2019; Pugazhendhi *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2022). In percentage terms, the total revenue (TR) of the biorefinery is composed of a), averaged for the BCD and HBE configurations: BUT (39.8%), CO<sub>2</sub> (27.9%), polyphenols (13.2%), Ac (10.5%), lignin (6.3%), and Et-OH (2.2%), while b), for the HBEB route: BUT (45.9%), CO<sub>2</sub> (32.2%), Ac (12.1%), lignin (7.3%), and Et-OH (2.5%) (Figure 4).

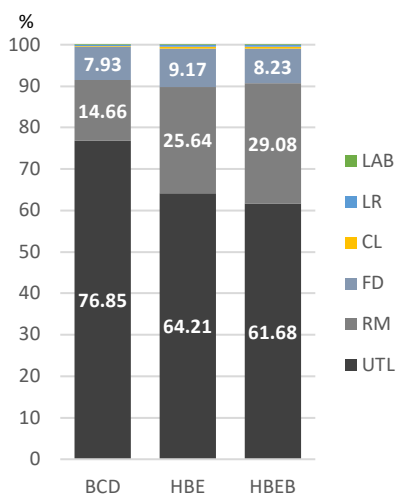


Figure 3. Operation Costs, percent distribution (OC %)

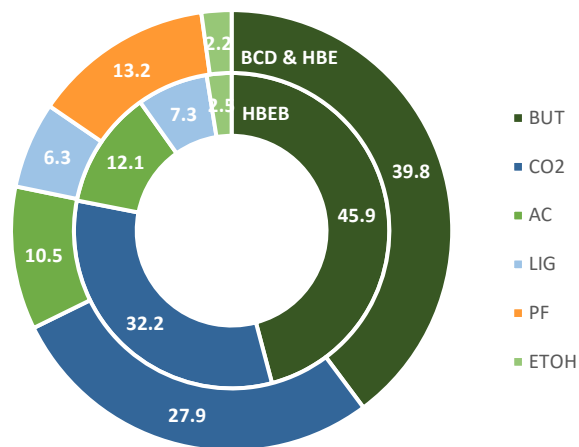


Figure 4. Total Revenue, average percent distribution (TR,%)

It was found that for the BCD configuration, Net Operating Costs (NOC) exceed 4.2 times the Total Revenues (TR) for a processing capacity of 100 ton/day of the substrate, with a downward trend correlation to increases in plant capacity, resulting in 3.4 and 3.3 for 500 and 1,000 ton/day respectively. Likewise, the results showed an NOC/TR ratio of 2.4, 1.99 and 1.8; and 2.1, 1.77, and 1.74 corresponding to the HBE and HBEB strategies and biomass processing capacities of 100, 500 and 1,000 tons per day. On average, the reduction in Total Capital Investment (TCI) from BCD to HBE and HBEB alternatives was 35.1% and 48.9%, which represents a drastic abatement in capital requirements (Figure 5). A simulation of production increases for each plant capacity and all three production routes showed a reduction trend in the Unit Production Cost (UPC) of biobutanol for increases in the tonnage produced annually (due to greater use of all

installed resources). The highest rates of productivity for each case generated a UPC of 28.2, 22.96 and 22.21 \$/kg of butanol for the BCD route; while the HBE path performs at 13.94, 11.67 and 10.51 \$/kg and HBEB processes result in 11.99, 10.07 and 9.88 \$/kg of biobutanol produced (Figure 6).

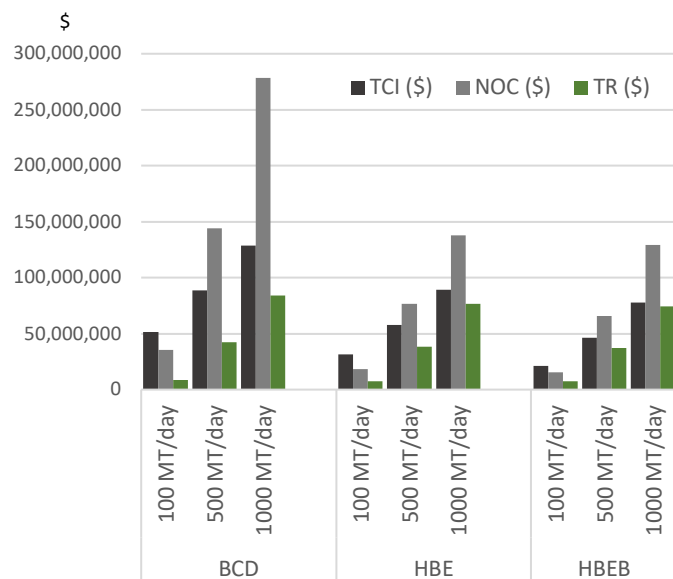


Figure 5. Economic performance of biorefinery BCD, HBE & HBEB configurations

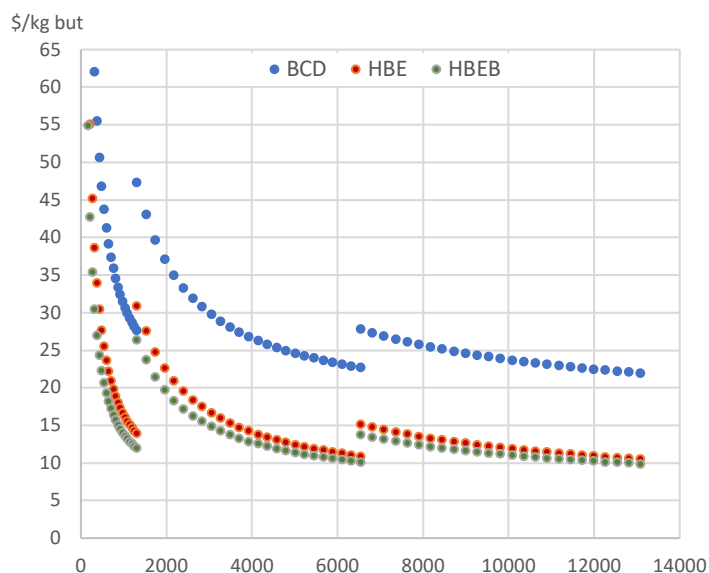


Figure 6. Unit Production Cost per kg of biobutanol produced (UPC)

The results of this evaluation suggest that the best scenario for the synthesis of biobutanol from broccoli residues comes with a technological alternative “HBEB” type, in terms of both, TCI and UPC of butanol. However, for all scenarios and plant capacities, Gross Margin and Return of Investment (ROI) have a negative value, while payback time and the Internal Rate of Return (IRR) are non-existent due to the negative financial and economic performance of the project. Appendix C lists a summary of equipment units, specifications, and purchase costs, as well as the executive summary for the economic evaluation of all technological configurations for a production plant capacity of 100 ton/day.

Our study shows that the concept of biorefinery we proposed is economically unfeasible due to the high NOC. Our best results give a TCI of 129 million USD (MM\$) for 1000 ton of broccoli residues processed per day and place the biofuel cost at 9.88 \$/kg, which would call for a minimum selling price (MSP) of 10 \$. Several publications can be found in the literature dealing with the techno-economic analysis of biorefineries for butanol production based on ABE fermentation and different configurations. Although all studies differ in terms of design, operating conditions, feedstock prices, yield, assumptions, feedstock and carbohydrate availability, a few of them could provide an appropriate basis for comparison with this work. A virtual plant that processes 12,000 ton of sugar cane a day in Brazil gives a TCI of 314 MM\$ and MSP of 1.1 \$/kg of biobutanol (Pereira *et al.*, 2015). A design (without pretreatment stage) processing from 100 to 2000 ton/day of wheat straw in Mexico offers a TCI from 22 to 187 MM\$ and UPC from 2.59 to 1.37 \$/L (Sanchez *et al.*, 2017). A plant processing wheat straw at 3000 ton/day results in TCI of 440 MM\$ and, despite achieving a MSP of 1.3 \$/L, it was deemed minimally viable (Haigh *et al.*, 2018). A simulation of large-scale manufacturing of biobutanol from corn stover in the US concludes that the production of this biofuel can be economically feasible depending on certain circumstances. This study was based on feedstock value chains making numerous assumptions. With a plant capacity of 2,211 ton/day and TCI of 337 MM\$, the results produce a gross disparity in MSP, ranging from 1.22 \$/L to 10.73 \$/L (Alavijeh & Karimi, 2019). A simulated biorefinery processing 7,700 ton/day of cassava in Colombia resulted in TCI of 243 MM\$ and MSP of 1.4 \$/L, with a reported financial breakeven point at 7,500 ton/day of feed flow (Meramo *et al.*, 2021). A biorefinery processing 2,200 ton/day of wheat straw results in a UPC of 0.98 \$/kg and a TCI of 431 MM\$ (Molina-Guerrero *et al.*, 2021), and a conceptual biorefinery to produce biobutanol from apple pomace with a capacity of 125-500 ton/day gives a TCI of 53-343.6 MM\$ and UPC of 0.71-5.38 \$/kg (Molina-Guerrero *et al.*, 2022). Although the benefits of simulation techniques could enable high-capacity plants to achieve commercial-scale, in practicality large production may prove unrealistic, since it is subject to the challenges associated with raw materials availability

and the related efficiency of their value chains. Making a conciliatory effort and broad considerations, all these works seem to convey a level of uncertainty, and our work would appear to be well-grounded and within logical limits.

A thriving economy that includes increasing reliance on biological processes and bio-based products is a key element in the overall global sustainability transition. The global shift of transportation fuels from oil-based carburants to fuels derived from renewable resources and worldwide demand for clean and environmentally friendly energies demand a world-scale paradigm shift. Second generation biofuels need more time, research, better technologies, and a clear policy framework to develop before they can reach the energy markets and have a real impact on the economy. Biobutanol production from lignocellulosic residues is not yet viable; the reduction in processing costs is required to increase its profitability, making its production commercially viable. For successful biobutanol commercialization, numerous aspects should be considered, for example, the regional value chains of the biomasses used as primary feedstocks. As far as we know, there are no previous studies dealing with the biorefining of broccoli residues, whose availability in the state of Guanajuato is abundant. The significant amounts of agricultural residues of this vegetable generated in this Mexican province can positively contribute to the national economy once the technologies required for its biotransformation to biobutanol and other fuels and products are fully developed.

Simulation modeling is a breakthrough in computer science and engineering that enables the design, planning, and testing of proposed methodologies for large-scale industrial processes without incurring the huge and risky costs of pilot production without prior knowledge of the technicalities. Our results show the relevance of the analysis of possible productive scenarios to transform and revalue the large amounts of broccoli residues generated in Guanajuato for biobutanol synthesis and integrating its biorefining in the regional agro-industrial and economic panorama. Our work outlines the significance of computer-aided simulation in the design of strategic methodologies in the valorization of residual biomass for the advancement of global, national and regional energy objectives. The findings of this work suggest that progress can be made in the arena of broccoli residue conversion for biobutanol production, by implementing new production strategies in addition to new technological methods and biochemical routes along the process path and performing technoeconomic analysis assisted by simulation.

This study has two main limitations. First, although the biochemical composition of broccoli has been addressed by various studies and researchers, a true conciliation of criteria is needed to achieve a definite or, at least, a better understanding of the compositional matrix of this important vegetable. We have proposed a biochemical matrix based on different studies that agree to a considerable degree, as well as by comparing the chemical composition proposed by different authors for other similar species. Second, the lack of previous studies in the field of broccoli biorefining may lead to some inaccuracy in our calculations and process parameters.

## Conclusions

In the current biorefining industries, it has become critical to develop innovative models for the efficient and economic purification of the final products. The nature of the mixture obtained as the fermentation broth requires technological strategies that can considerably reduce the energy demands for its separation. The obtained results confirmed that the synthesis of biobutanol offers a wide opportunity window for the design and innovation in purification processes, which may integrate strategies that potentially simplify the thermal dynamics of distillation units and operations, since their combined energy requirements are large and thus, greatly limit the economic efficiency. However, it is also important to consider the heat demands in the operations of pretreatment (PRT) and detoxification (DTX), which are extensive by their own. The operative strategy proposed for the final separation and purification of ABE products, which integrates an extraction unit as a palliative step for the extensive thermal demands, offers an abbreviated dynamism for the final distillation operations, bringing forth lower operating costs. This option, introduced in the two technological routes: HBE and HBEB, enables superlative financial performances and is conducive to important reductions in terms of Total Capital Investment (TCI); among these, the HBEB strategy yields the best results regarding biobutanol production, UPC (\$/kg of biobutanol produced) and purity of all ABE products. In biorefining, the integration of commercially profitable side-stream byproducts and metabolites into the organization portfolio significantly contributes to the total revenue (TR) of the plant, bringing it closer to economic viability. This being the case for the present development, yet the global process to produce biobutanol from the mentioned agricultural substrate falls short of rendering a positive financial outcome to the designed biorefinery. This work highlighted the immense opportunity implicit for R&D&I in the arena of separation and purification methods in the biorefining of lignocellulosic biomass to produce renewable second-

generation liquid biobutanol, and for the recovery of valuable byproducts like CO<sub>2</sub>, a bioindustrial feedstock with much relevance in sustainability, lignin, a promising chemical intermediate, and potential fuel, and the highly appreciated polyphenolic compounds, which are widely used in health and nutrition, helping to envisage a bright future for the biorefining industries in light of the incoming biocircular economy. Finally, our research revealed that the use of specific renewable resources generated as waste in the state of Guanajuato can become important energy resources for transportation once the appropriate technologies and value chains have been properly implemented. On this basis, future research should focus on the rigorous examination of broccoli residues and laboratory-scale processes for their transformation to biobutanol, as well as for the recovery of their polyphenols and other extractable metabolites.

**Acknowledgments and Funding:** We acknowledge financial support from Universidad de Guanajuato DIQEB Department -Science and Engineering Division and Dirección de Apoyo a la Investigación y al Posgrado (Convocatoria Institucional de Investigación Científica 2021) project (054/2021).

**Author contributions:** L.G.F.-T.: investigation, writing—original draft, design, analysis and interpretation of data; E.V.-N.: editing; C.E.M.-G.: conceptualization, supervision, review and editing, funding, project administration.

## References

- Alavijeh Masih K & Karimi Keikhosro. (2019). Biobutanol production from corn stover in the US. *Industrial Crops and Products*. 129. 641-653. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.12.054>.
- An A, Li W, Liu Q (2017). A two-stage pretreatment using acidic dioxane followed by dilute hydrochloric acid on sugar production from corn stover, *RSC Adv.* 7. 32452–32460, <https://doi.org/10.1039/C7RA05280D>.
- Baldoni, Edoardo; Reuerman, Patrick; Parisi, Claudia; Platt, Richard; González Hermoso, Hugo; Vikla, Kaisa; Vos, John; M'barek, Robert (2021): Chemical and material biorefineries in the EU. European Commission, Joint Research Centre (JRC) [Dataset] PID: <http://data.europa.eu/89h/24e98d11-ef06-4233-8f69-1e123938e891>
- Bankar Sandip, Survase Shrikant, Ojamo Heikki & Granström Tom. (2013). Biobutanol: The outlook of an academic and industrialist. *RSC Advances*. 3. 24734. <https://doi.org/10.1039/c3ra43011a>.
- Bello Sara, Feijoo Gumersindo & Moreira Maria. (2019). Energy Footprint of Biorefinery Schemes. 1-45. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-2466-6\\_1](https://doi.org/10.1007/978-981-13-2466-6_1)
- Berndtsson E, Andersson R, Johansson E, Olsson ME. 2020. Side Streams of Broccoli Leaves: A Climate Smart and Healthy Food Ingredient. *Int J Environ Res Public Health*. 2020 Apr 1;17(7):2406. doi: <https://doi.org/10.3390/ijerph17072406>. PMID: 32244813; PMCID: PMC7178181.
- Bhandari Shiva & Kwak Jung-Ho. (2015). Chemical Composition and Antioxidant Activity in Different Tissues of Brassica Vegetables. *Molecules* (Basel, Switzerland). 20. 1228-43. <https://doi.org/10.3390/molecules20011228>.
- Birgen C, Degnes K F, Markussen S, Wentzel A and Sletta H. (2021). Butanol production from lignocellulosic sugars by *Clostridium beijerinckii* in microbioreactors. *Biotechnology for Biofuels* 14-34. <https://doi.org/10.1186/s13068-021-01886-1>.
- Bušić A, Marđetko N, Kundas S, Morzak G, Belskaya H, Ivančić Šantek M, Komes D, Novak S, Šantek B. 2018. Bioethanol Production from Renewable Raw Materials and Its Separation and Purification: A Review. *Food Technol Biotechnol. Sep*; 56(3). 289-311. <https://doi.org/10.17113/ftb.56.03.18.5546>. PMID: 30510474; PMCID: PMC6233010.
- Campas Baypoli ON, Sánchez Machado DI, Bueno Solano C, Núñez Gastélum JA, Reyes Moreno C, López C J. 2009. Biochemical composition and physicochemical properties of broccoli flours. *Int J Food Sci Nutr.* 60 Suppl 4:163-73. <https://doi.org/10.1080/09637480802702015>. PMID: 19259885.
- Chemanalyst. (2022). Web site: <https://www.chemanalyst.com/>
- Civelek Yoruklu Hulya, Koroglu Emre Oguz, Demir Ahmet, and Ozkaya Bestami. 2019. Chapter 5.2 - The Electromotive-Induced Regulation of Anaerobic Fermentation: Electrofermentation, Editor(s): S. Venkata Mohan, Sunita Varjani, Ashok Pandey, In *Biomass, Biofuels and Biochemicals, Microbial Electrochemical Technology*, Elsevier, 739-756, ISBN 9780444640529, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64052-9.00030-3>.
- Celtic Renewables (June 17, 2022). Celtic Renewables win Chemical Industry Association's Sustainability Award. <https://www.celtic-renewables.com/celtic-renewables-win-chemical-industry-associations-sustainability-award/>
- De Buck V, Polanska Monika and Van Impe Jan. (2020). Modeling Biowaste Biorefineries: A Review. *Frontiers in Sustainable Food Systems*. 4(11). <https://doi.org/10.3389/fsufs.2020.00011>.
- Dong Jin-J, Han R-Z, Xu G-C, Gong L, Xing W-R, Ni Ye. (2018). Detoxification of furfural residues hydrolysate for butanol fermentation by *Clostridium saccharobutylicum* DSM 13864, *Bioresource Technology*, 259, Pages 40-45, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.098>.
- European Commission, Directorate-General for Research and Innovation, Platt, R., Bauen, A., Reuerman, P. (2021). EU biorefinery outlook to 2030: studies on support to research and innovation policy in the area of bio-based products and services, Publications Office. <https://data.europa.eu/doi/10.2777/103465>.
- FAO; Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2017). Global Initiative on Food Loss and Waste Reduction. Italy. Available in <http://www.fao.org/3/i7657e/i7657e.pdf>.
- Guo Yuan, Liu Yi, Guan Mingdong, Tang Hongchi, Wang Zilong, Lin Lihua & Pang Hao. 2022. Production of butanol from lignocellulosic biomass: recent advances, challenges, and prospects. *RSC Adv.*, 12, 18848–18863. <http://dx.doi.org/10.1039/D1RA09396G>.

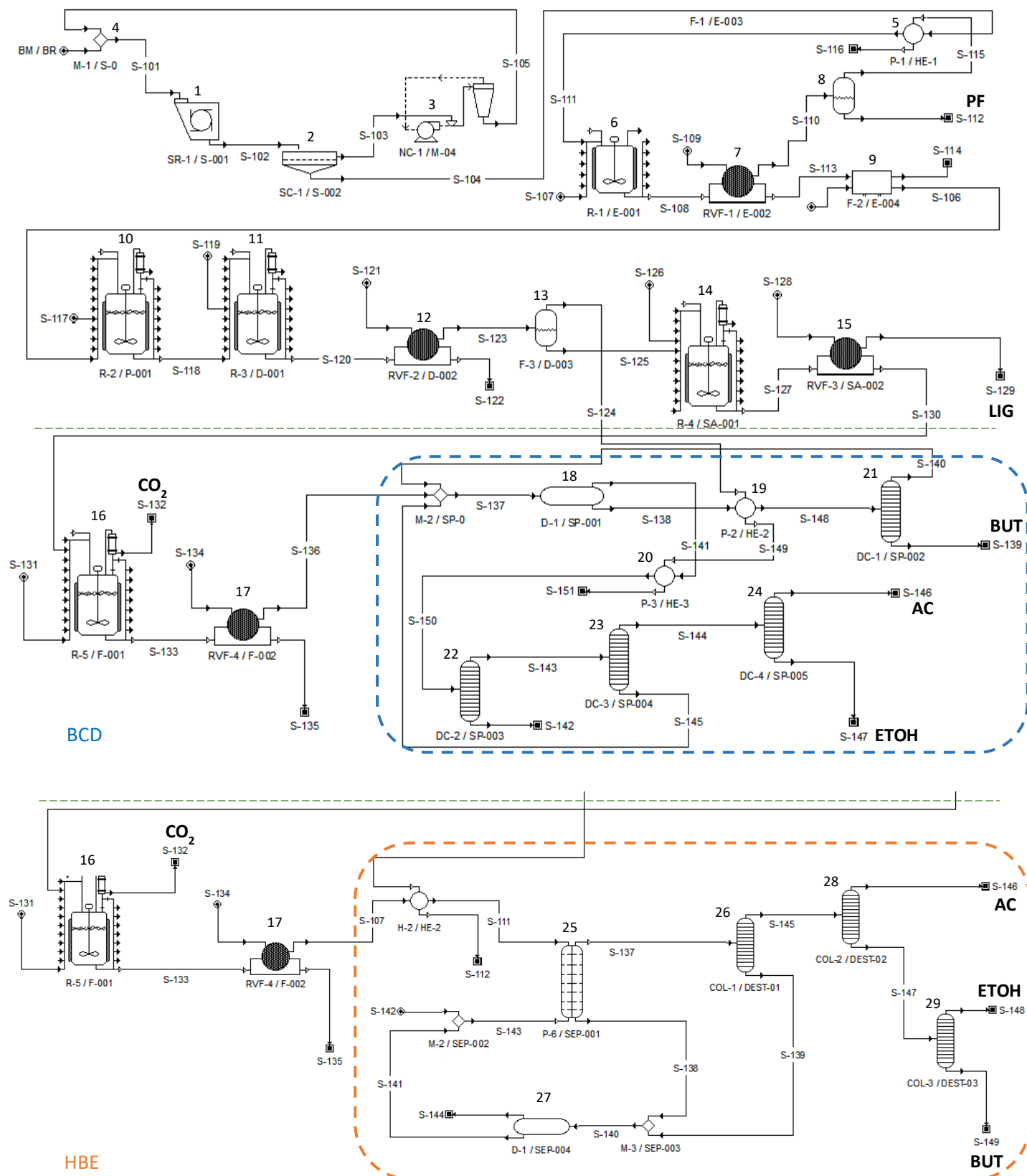
- Haigh, K.F., Petersen, A.M., Gottumukkala, L., Mandegari, M., Naleli, K. and Görgens, J.F. (2018), Simulation and comparison of processes for biobutanol production from lignocellulose via ABE fermentation. *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 12: 1023-1036. <https://doi.org/10.1002/bbb.1917>.
- IEA (2021). Transport Biofuels, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/transport-biofuels>.
- IRENA (2022). Bioenergy for the energy transition: Ensuring sustainability and overcoming barriers, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. ISBN: 978-92-9260-451-6
- IVEMNSA, (2022). Manufacturing in Mexico, Web site: <https://www.ivemsa.com/>
- Jiang Yujia, Lv Yang, Wu Ruofan, Sui Yuan, Chen Chong, Xin Fengxue, Zhou Jay, Weiliang Dong & Jiang Min. (2019). Current status and perspectives on biobutanol production using lignocellulosic feedstocks. *Bioresource Technology Reports*. 7. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100245>.
- Jönsson Leif & Martín M C. (2015). Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. *Bioresource technology*. 199. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.009>.
- Jovanović A, Petrović P, Đordjević V, Zdunić G, Savikin K & Branko B. (2017). Polyphenols extraction from plant sources. *Lekovite sirovine*. 45-49. <https://doi.org/10.5937/leksir1737045j>.
- Kaminski W, Tomczak Elwira & Górak Andrzej. (2011). Biobutanol - Production and purification methods. *Ecological Chemistry and Engineering S*. 18. 31-37
- Kraemer K, Harwardt A, Bronneberg R & Marquardt W. (2011). Separation of butanol from acetone-butanol-ethanol fermentation by a hybrid extraction distillation process. 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE20. S. Pierucci and G. Buzzi Ferraris (Editors)
- Kujawska A, Kujawski J, Bryjak M, Kujawski W. (2015). ABE fermentation products recovery methods—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, Pages 648-661, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.028>.
- Kumar B, Bhardwaj N, Agrawal K, Chaturvedi V & Verma P. (2020). Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept, *Fuel Processing Tech*, 199, 106244, ISSN 0378-3820, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106244>.
- Kushwaha, Deepika, Srivastava Neha, Mishra Ishita, Upadhyay Siddh & Mishra, Pradeep. (2018). Recent trends in biobutanol production. *Reviews in Chemical Engineering*. 35. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0041>.
- Li Guang, Chang Yuxue, Chen Lei, Lis Fan, Ma Shuqi, Wang Feng & Zhang Yulong. 2020. Process design and economic assessment of butanol production from lignocellulosic biomass via chemical looping gasification, *Bioresource Technology*, 316, 123906, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123906>.
- Li Hao, Wang Haoyang, Darwesh Osama M, Du Jingjing, Liu Shan, Li Chunli & Jing Fang. 2021. Separation of biobutanol from ABE fermentation broth using lignin as adsorbent: A totally sustainable approach with effective utilization of lignocellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 174, Pages 11-21, ISSN 0141-8130, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.095>.
- Liu Mengpei, Zhang Lihua, Ser Suk, Cumming Jonathan & Ku Kang-Mo. (2018). Comparative Phytonutrient Analysis of Broccoli By-Products: The Potentials for Broccoli By-Product Utilization. *Molecules*. 23. 900. <https://doi.org/10.3390/molecules23040900>.
- Liu Q, Li Q, Ma Q, An S, Li A, Jameel H, Chang H. (2016). Pretreatment of corn stover for sugar production using a two-stage dilute acid followed by wet-milling pretreatment process, *Bioresour. Technol*. 211 435–442, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.131>.
- Liu Yuchen, Yuan Yan, Ramya Ganesan, Singh Shiv Mohan, Chi Nguyen Thuy Lan, Pugazhendhi Arivalagan, Xia Changlei & Mathimani Thangavel. 2022. A review on the promising fuel of the future – Biobutanol; the hindrances and future perspectives. *Fuel*, 327, 125166, ISSN 0016-2361, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125166>.
- Lopez Arenas T., Rathi P., Ramirez Menez E. and Sales Cruz M. (2010), Acid pretreatment of lignocellulosic biomass: Steady state and dynamic analysis, *Chemical Engineering Transactions*, 21, 445-450. <https://doi.org/10.3303/CET1021075>.
- Madhu and Kochhar Anita. (2104). Proximate composition, available carbohydrates, dietary fiber and anti-nutritional factors of Broccoli (*Brassica oleracea* L. Var. *Italica* Plenck) leaf and floret powder. *Bioscience Discovery*, 5(1):45-49, Jan. ISSN: 2231-024X Online
- Mahapatra Manoj & Kumar Arvind. (2017). A Short Review on Biobutanol, a Second Generation Biofuel Production from Lignocellulosic Biomass. *Journal of Clean Energy Technologies*. 5. 27-30. <https://doi.org/10.18178/JOCET.2017.5.1.338>.
- Maroun R G, Rajha H N, El Darra N, El Kantar S, Chacar S, Debs E, Vorobiev E, Louka N, (2018). 8 - Emerging technologies for the extraction of polyphenols from natural sources, Editor(s): Charis M. Galanakis, Polyphenols: Properties, Recovery, and Applications, Woodhead Publishing, 265-293, ISBN 9780128135723, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813572-3.00008-7>.
- Meramo Samir, González Delgado Angel, Rehmann Lars, Quiñones Bolaños Edgar & Mehvar Mehrab. (2021). Comparative analysis of biorefinery designs based on acetone-butanol-ethanol fermentation under exergetic, techno-economic, and sensitivity analyses towards a sustainability perspective. *Journal of Cleaner Production*. 298. 126761. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126761>.
- Molina-Guerrero C E, Valdez Vazquez I, Sanchez A, Vázquez Castillo J A & Vazquez Nuñez Edgar. 2021. A biorefinery based on the biomechanical configuration of the digestive system of a ruminant for ABE production: a consolidated bioprocessing approach. *Biomass Conv. Bioref*. 11, 2079–2088. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00620-5>.
- Molina-Guerrero CE, Valdez Vazquez I, Macías Mora M J, León Pérez K, Ibarra Sánchez J J & Alcántara Avila R. 2022. Development of a bidimensional analysis approach for n-butanol and electricity production in apple pomace biorefineries in a Mexican context. *Biomass Conv. Bioref*. 12, 843–856. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01472-3>.
- Morone A & Pandey R. (2014). Lignocellulosic biobutanol production: Gridlocks and potential remedies. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 37, 21-35.
- Nanda Sonil, Dalai Ajay & Kozinski Janusz. (2014). Butanol and Ethanol Production from Lignocellulosic Feedstock: Biomass Pretreatment and Bioconversion. *Energy Science & Engineering*. 2. <https://doi.org/10.1002/ese3.41>.
- Navarro Rico J; Martínez Hernández G B; Gómez Perla; Otón Mariano; Bernabéu Javier; Artés Hernández F; Artés Francisco. (2016). Vitamina C y perfil fenólico de brócoli convencional e híbrido mínimamente procesado, tratado con agua electrolizada y recubrimientos comestibles. *Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha*. 17(1), 106-111. ISSN: 1665-0204.
- Patracu, I., Bildea, C. S., & Kiss, A. A. (2017). Eco-efficient butanol separation in the ABE fermentation process. *Separation and Purification Technology*, 177, 49-61. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.12.008>.

- Pereira Lucas, Dias Marina, Mariano Adriano, Filho Rubens & Bonomi Antonio. (2015). Economic and environmental assessment of n-butanol production in an integrated first and second generation sugarcane biorefinery: Fermentative versus catalytic routes. *Applied Energy*, 160. 120. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.09.063>.
- Philippini RR, Martiniano SE, Ingle AP, Franco Marcelino PR, Silva GM, Barbosa FG, dos Santos JC and da Silva SS (2020) Agroindustrial Byproducts for the Generation of Biobased Products: Alternatives for Sustainable Biorefineries. *Front. Energy Res.* 8:152. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00152>.
- Phillips Enosh. (2021). Biobutanol Production and Advancement. Chapter 13 in book: *Bioenergy Research*. <https://doi.org/10.1002/9781119772125.ch13>.
- Procentese A, Raganati F, Olivieri G, Russo M E, Salatino P & Marzocchella A. 2014. Continuous xylose fermentation by *Clostridium acetobutylicum* – Kinetics and energetics issues under acidogenesis conditions. *Bioresource Technology*, 164, 155-161, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.054>.
- Pugazhendhi Arivalagan, Mathimani Thangavel, Varjani Sunita, Rene Eldon R, Kumar Gopalakrishnan, Kim Sang-Hyoun, Ponnusamy Vinoth Kumar & Yoon Jeong-Jun. 2019. Biobutanol as a promising liquid fuel for the future - recent updates and perspectives. *Fuel*, 253, 637-646, ISSN 0016-2361, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.139>.
- Pythonix (2022). Sustainable Chemistry Powered by the Sun™. <https://pythonix.com/>
- Quintero J A, Moncada J, Cardona C A. 2013. Techno-economic analysis of bioethanol production from lignocellulosic residues in Colombia: A process simulation approach. *Bioresource Technology*, 139, 300-307. ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.048>.
- Reshmy R, Philip E, Madhavan A, Sirohi R, Pugazhendhi A, Binod P, Kumar Awasthi M, Vivek N, Kumar V, Sindhu R. 2022. Lignocellulose in future biorefineries: Strategies for cost-effective production of biomaterials and bioenergy, *Bioresource Technology*, 344, Part B, 126241, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126241>.
- Safdar Muhammad, Kausar Tusneem, Jabbar Dr. Saqib, Mumtaz Amer, Ahad Karam & Saddozai Ambreen. (2016). Extraction and quantification of polyphenols from kinnow (*Citrus reticulata* L.) peel using ultrasound and maceration techniques. *Journal of Food and Drug Analysis*. 25. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2016.07.010>.
- Sanchez A, Valdez-Vazquez I, Soto A, Sánchez S & Tavarez D. 2017. Lignocellulosic n-butanol co-production in an advanced biorefinery using mixed cultures, *Biomass and Bioenergy*, 102, 1-12, ISSN 0961-9534, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.03.023>.
- Scown Corinne D, Baral Nawa Raj, Yang Minliang, Vora Nemi and Huntington Tyler. 2021. Technoeconomic analysis for biofuels and bioproducts. *Current Opinion in Biotechnology*, 67:58–64. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2021.01.002>.
- SIAP (2021). Servicio de Información Agroalimentaria y Pesq. Anuario Estadístico Producción Agrícola. <https://nube.siap.gob.mx/cierreagricola/>.
- Solarte Toro Juan & Cardona Carlos Ariel. (2021). Biorefineries as the base for accomplishing the sustainable development goals (SDGs) and the transition to bioeconomy: Technical aspects, challenges and perspectives. *Bioresource Technology*. 340. 125626. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125626>.
- Sultana, B., Anwar, F., Asi, M.R., & Chatha, S.A. (2008). Antioxidant potential of extracts from different agro wastes: Stabilization of corn oil. *Grasas Y Aceites*, 59, 205-217.
- Takkellapati S, Li T & Gonzalez MA. (2018). An Overview of Biorefinery Derived Platform Chemicals from a Cellulose and Hemicellulose Biorefinery. *Clean Technol Environ Policy*. Sep; 20(7), 1615-1630. <https://doi.org/10.1007/s10098-018-1568-5>. PMID: 30319323; PMCID: PMC6178844.
- Thomas M, Badr A, Desjardins Y, Gosselin A, Angers P. (2018). Characterization of industrial broccoli discards (*Brassica oleracea* var. *italica*) for their glucosinolate, polyphenol and flavonoid contents using UPLC MS/MS and spectrophotometric methods, *Food Chemistry*, 245, 1204-1211, ISSN 0308-8146, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.021>.
- Tigunova Olena, Kamenskyh Dmytro, Yevdokymenko Vitalii, Kashkovskiy Volodymyr, Rakhmetov Dzhamal, Blume Yaroslav, Shulga Sergiy & Tkachenko Tatiana. (2021). Biobutanol Production from Plant Biomass. *The Open Agriculture Journal*. 14. 187-197. <https://doi.org/10.2174/1874331502014010187>.
- Trading Economics; Mexico Labor Costs. (2022). Available at (company web site) <https://tradingeconomics.com/mexico/labor-costs?msclkid=f2de6258a97a11eca2624677d6f74b9e>.
- TRIDGE. Broccoli Market Report. November 12, (2020). Tridge Market Intelligence. <https://www.tridge.com/intelligences/broccoli/production>
- Trindade Wagner & Gonçalves dos Santos Rogério. (2017). Review on the characteristics of butanol, its production and use as fuel in internal combustion engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 69. 642-651. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.213>.
- Tsung-Yu Tsai, Lo Yung-Chung, Dong Cheng-Di, Nagarajan Dillirani, Chang Jo-Shu & Lee Duu-Jong. (2020). Biobutanol production from lignocellulosic biomass using immobilized *Clostridium acetobutylicum*. *Applied Energy*. 277. 115531. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115531>.
- Veza I, M Said, Z Latiff, (2021). Recent advances in butanol production by acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation, *Biomass and Bioenergy*, 144, 105919, ISSN 0961-9534, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105919>.
- Visioli, L. J., Enzweiler, H., Kuhn, R. C., Schwaab, M., & Mazutti, M. A. (2014). Recent advances on biobutanol production. *Sustainable Chemical Processes*, 2(1). <https://doi.org/10.1186/2043-7129-2-15>.
- Wadmare VB, Gadhe KS and Joshi MM. 2019. Studies on physical and chemical composition of Broccoli (*Brassica oleracea* L.) *International Journal of Chemical Studies*; 7(2): 825-828. P-ISSN: 2349–8528.
- WBA (2021). Global Bioenergy Statistics 2021. World Bioenergy Association. Sweden. Available at: <https://www.worldbioenergy.org/global-bioenergy-statistics/>.
- Yusoff M N A M, Zulkifli N W M, Masum B M & Masjuk H H. (2015). Feasibility of bioethanol and biobutanol as transportation fuel in spark-ignition engine: a review. *RSC advances*, 5, 100184-100211. <https://doi.org/10.1039/c5ra12735a>

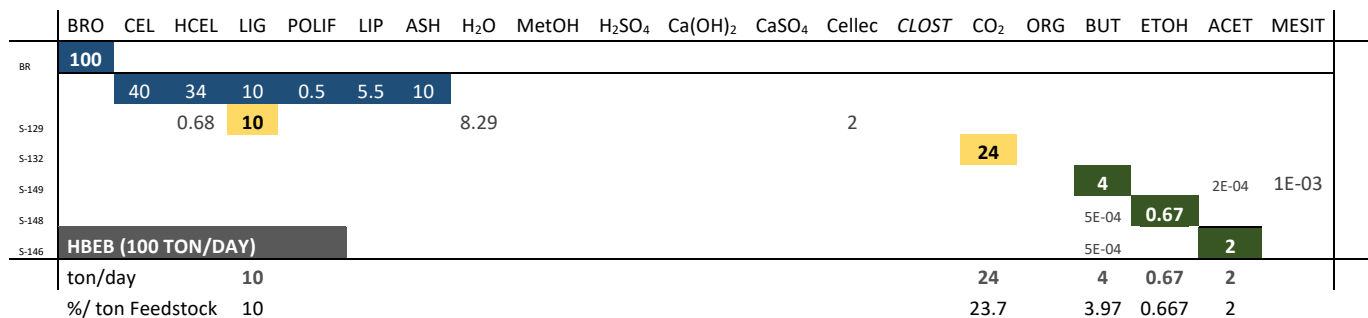
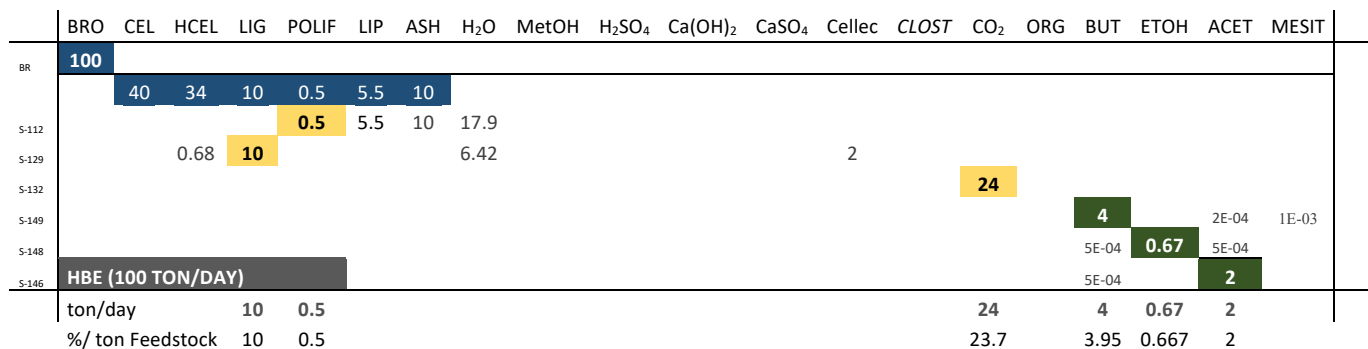
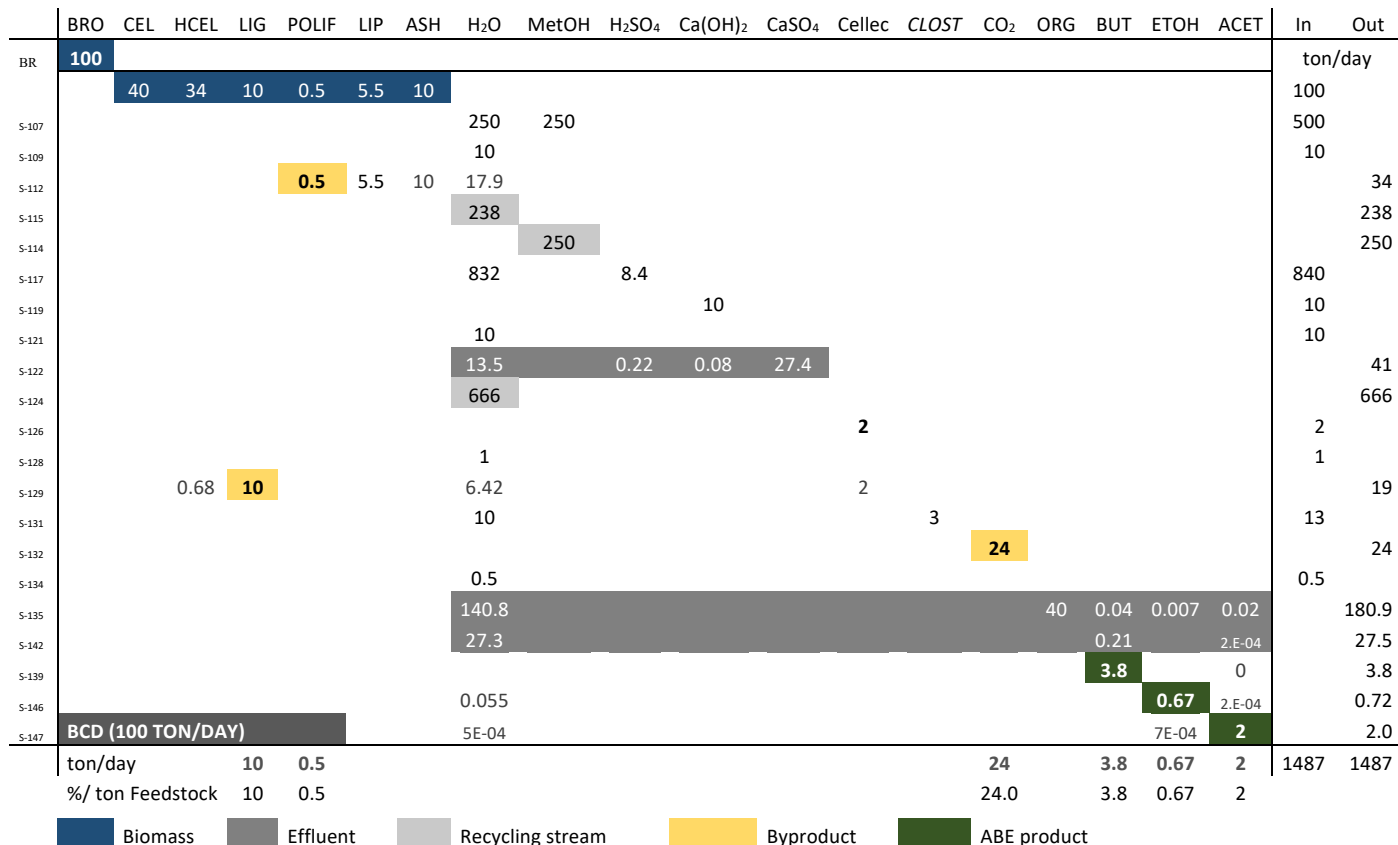


Supplementary Material

Appendix A. Process diagram, configurations BCD and HBE and, the two S&P operating approaches.



Appendix B. Global mass balance.



## Appendix C. Summary: equipment list and purchase costs; Economic evaluation executive summary

Stage	Equipment	U	Capacity	U Cost (\$)	Cost (\$)	U	Capacity	U Cost (\$)	Cost (\$)	U	Capacity	U Cost (\$)	Cost (\$)
RED	S-001 Shredder	2	2,104 kg/h	34,000	68,000	2	2,102 kg/h	34,000	68,000	2	2,104 kg/h	34,000	68,000
	S-002 V. Screen	2	2,104 kg/h	3,000	6,000	2	2,102 kg/h	3,000	6,000	2	2,104 kg/h	3,000	6,000
	M-04 Pneumatic C	1	150 m	43,000	43,000	1	150 m	43,000	43,000	1	150 m	43,000	43,000
	HE-1 Heat Exch	1	3.55 m2	17,000	17,000	1	3.72 m2	18,000	18,000	1	5.01 m2	21,000	21,000
EXT	E-001 Blending tank	5	350 m3	257,000	1,285,000	5	348 m3	256,000	1,280,000				
	E-002 R Vac Filter	1	15.19 m2	33,000	33,000	1	15.17 m2	33,000	33,000				
	E-003 Flash Drum	1	205.36 L	1,000	1,000	1	205.12 L	1,000	1,000				
	E-004 Rotary Dryer	1	628.04 L	2,000	2,000	1	62.31 L	2,000	2,000				
PRT	P-001 Stirred Reactor	1	150.82 m3	481,000	481,000	1	150.64 m3	480,000	480,000	1	151.93 m3	482,000	482,000
DTX	D-001 Stirred Reactor	1	23 m3	135,000	135,000	1	22 m3	135,000	135,000	1	34 m3	143,000	143,000
	D-002 R Vac Filter	1	3.97 m2	19,000	19,000	1	3.99 m2	19,000	19,000	1	5.70 m2	22,000	22,000
	D-003 Flash Drum	1	1,724 L	4,000	4,000	1	1,722.4 L	4,000	4,000	1	1,719.4 L	4,000	4,000
SAC	SA-001 Stirred Reactor	3	260 m3	406,000	1,218,000	2	260 m3	406,000	812,000	2	260 m3	406,000	812,000
	SA-002 R Vac Filter	1	36.15 m2	46,000	46,000	1	36.11 m2	46,000	46,000	1	36.04 m2	46,000	46,000
ABE	F-001 Stirred Reactor	5	400 m3	502,000	2,510,000	2	200 m3	368,000	736,000	2	200 m3	368,000	736,000
	F-002 R Vac Filter	1	30.42 m2	29,000	29,000	1	30.38 m2	29,000	29,000	1	30.32 m2	29,000	29,000
S&P	SP-001 Decanter	1	36154 L	87,000	87,000								
	HE-2 Heat Exch	1	9.5 m2	31,000	31,000	1	1.3 m2	10,000	10,000	1	1.3 m2	10,000	10,000
	HE-3 Heat Exch	1	.52 m2	8,000	8,000								
	SP-002 Distillation	8	17,380 L	25,000	200,000								
	SP-003 Distillation	1	1,466,36	15,000	15,000								
	SP-004 Distillation	1	241,21 L	11,000	11,000								
	SP-005 Distillation	1	201.82 L	21,000	21,000								
	SEP-001 Diff. extractor					1	4,390 L	44,000	44,000	1	4,380 L	44,000	44,000
	SEP-004 Decanter					1	1.78 L	7,000	7,000	1	1.78 L	7,000	7,000
	Dest-01 Distillation					1	487.89 L	14,000	14,000	1	488.45 L	14,000	14,000
	Dest-02 Distillation					1	98.14 L	9,000	9,000	1	98.25 L	9,000	9,000
	Dest-03 Distillation					1	61.8 L	13,000	13,000	1	61.88 L	13,000	13,000
	Other				1,567,000				952,000				627,000
					7,837,000				4,761,000				3,136,000

Plant capacity: 100 ton/day	BCD	HBE	HBEB	
Total Capital Investment	51,629,000	31,250,000	21,052,000	\$
Capital Investment Charged to This Project	51,629,000	31,250,000	21,052,000	\$
Operating Cost	40,449,000	22,380,000	19,655,000	\$/yr
Credits	5,082,122	4,162,665	3,955,343	\$/yr
Net Operating Cost	35,367,062	18,217,260	15,699,261	\$/yr
Revenues	3,360,000	3,501,000	3,505,000	\$/yr
Total Revenues	8,442,122	7,663,665	7,460,343	\$/yr
Cost Basis Annual Rate	1,254	1,307	1,309	MT MP/yr
Unit Production Cost	32,253.23	17,121.35	15,018.98	\$/MT MP
Net Unit Production Cost	28,200.87	13,936.78	11,996.52	\$/MT MP
Unit Production Revenue	2,679.57	2,678.36	2,678.36	\$/MT MP
Gross Margin	-	-	-	
Return On Investment	-	-	-	
Payback Time N/A	N/A	N/A	N/A	
IRR (After Taxes) N/A	N/A	N/A	N/A	
NPV (at 7.0% Interest)	-	-	-	

León, Guanajuato, a 8 de diciembre de 2022

**Dr. David Yves Ghislain Delepine**

Director

División de Ciencias e Ingenierías

Universidad de Guanajuato

Campus León

P R E S E N T E

Por este conducto, me permito comunicar que, en mi calidad de Co-Director, he leído y revisado el trabajo de tesis desarrollado por el I.Q. Luis Gerardo Frausto Torres, para la obtención de grado de Maestría en Ciencias Aplicadas, titulado **“PRODUCCIÓN DE BIOBUTANOL BAJO EL ESQUEMA DE BIORREFINERÍA UTILIZANDO RESIDUOS DE BRÓCOLI PARA UN DESARROLLO SUSTENTABLE”**

Considero que el trabajo cumple con las características de nivel y calidad necesarias para una tesis de Maestría, por lo tanto, el estudiante puede continuar con los trámites para solicitar la asignación de sinodales y la fecha de examen de grado.

Sin otro particular, agradezco la atención y me despido enviándole un cordial saludo.

ATENTAMENTE



Dr. Carlos Eduardo Molina Guerrero

León, Guanajuato, a 12 de diciembre de 2022

**Dr. David Yves Ghislain Delepine**

Director

División de Ciencias e Ingenierías

Universidad de Guanajuato

Campus León

P R E S E N T E

Por este conducto, me permito comunicar que, en mi calidad de director de tesis, he leído y revisado el trabajo de tesis desarrollado por el **Ing. Luis Gerardo Frausto Torres**, para la obtención de grado de Maestra en Ciencias Aplicadas, titulado **“PRODUCCIÓN DE BIOBUTANOL BAJO EL ESQUEMA DE BIORREFINERÍA UTILIZANDO RESIDUOS DE BRÓCOLI PARA UN DESARROLLO SUSTENTABLE”**

Considero que el trabajo reúne las características de nivel y calidad necesarias para una tesis de Maestría, por lo tanto, la estudiante puede continuar con los trámites para solicitar la fecha de examen de grado.

Sin otro particular que tratar por el momento, agradezco su atención a la presente y me despido enviándoles un cordial saludo.

**ATENTAMENTE**



**Dr. Edgar Vázquez Núñez**



**Asunto:** Carta conformidad  
Tesis Licenciatura

León, Gto., 2 de marzo de 2023.

Dr. David Yves Ghislain Delepine  
Director de la División de Ciencias e Ingenierías  
Universidad de Guanajuato, Campus León  
P R E S E N T E

Estimado Dr. Delepine,

Por este conducto me permito comunicarle que, en relación con la tesis: **“Producción de biobutanol bajo el esquema de biorrefinería utilizando residuos de brócoli para un desarrollo sustentable”**, que presenta Luis Gerardo Frausto Torres, para obtener el grado de Maestro en Ciencias Aplicadas, he leído detenidamente el documento, retroalimentándolo con sugerencias, correcciones, y discutido su contenido con el estudiante.

Después de lo anterior expreso mi conformidad con su contenido considerando el documento del nivel requerido para un trabajo de licenciatura, no teniendo inconveniente en que el mencionado trabajo sea defendido por el interesado cuando a él le convenga.

Sin otro particular, aprovecho la presente para enviarle cordiales saludos.

---

Dra. Susana Figueroa Gerstenmaier  
Profesora Titular



León, Gto. a 23 de marzo de 2023

**Dr. David Yves Ghislain Delepine**  
**Director de la División de Ciencias e Ingenierías**  
**Campus León-UG**  
**Presente**

Por este conducto me permito informar que he revisado y discutido el documento escrito de la tesis de Maestría del IQ **Luis Gerardo Frausto Torres**, del programa de la Maestría en Ciencias Aplicadas de la División de Ciencias e Ingenierías, Campus León, cuyo título es **“Producción de biobutanol bajo el esquema de biorrefinería utilizando residuos de brócoli para un desarrollo sustentable”**. Manifiesto que estoy de acuerdo con el documento y que la defensa de la tesis se pueda programar.

Agradezco de antemano sus atenciones a la presente y me despido cordinalmente.

**Atentamente**

*“La Verdad Os Hará Libres”*

*Laura E. Castellano*

**Dra. Laura Edith Castellano Torres**  
Profesor Investigador



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

Dr. David Yves Ghislain Delephe

Director de la DCI

Universidad de Guanajuato

PRESENTE

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de tesis, titulada "Producción de biobutano bajo el esquema de biorrefinería utilizando residuos de brócoli para un desarrollo sustentable", que presenta el Ing. Luis Gerardo Fraustro Torres, como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias Aplicadas.

Por lo anterior, me permito confirmar a Usted que el documento CUENTA con la calidad y el nivel científico, adecuado para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea APROBADO.

Sin más por el momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE

"ALERE FLAMMAM VERITATIS"

Cd. Universitaria a 17 de marzo 2023

Dr. Arquimedes Cruz López

Profesor Titular A – Miembro del SIN I



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Av. Pedro de Alba S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66455

81 8329 4000 ext. 4080+ www.fic.uanl.mx





**Dr. David Yves Ghislain Delepine**  
**Director de la DCI-CL**  
**Universidad de Guanajuato**  
**P R E S E N T E**

**Estimado Dr. Delepine,**

Por medio de la presente manifiesto el consentimiento para que el estudiante de Maestría en Ciencias Aplicadas, Luis Gerardo Frausto Torres proceda a la defensa de su trabajo de tesis para la obtención de grado “Producción de Biobutanol bajo el esquema de biorrefinería utilizando residuos de brócoli para un desarrollo sustentable”, bajo la asesoría del Dr. Edgar Vázquez Núñez y codirector Dr. Carlos Molina Guerrero.

Hago constar que he leído la tesis y he hecho las correcciones pertinentes, mismas que el estudiante ha atendido.

Sin más por el momento me despido de Ud., aprovechando la ocasión para enviarle un cordial saludo.

**ATENTAMENTE,**  
**“LA VERDAD OS HARÁ LIBRES”**

Una firma manuscrita en tinta azul, que parece ser la del Dr. Leonardo Álvarez Valtierra, sobre una línea horizontal.

**Dr. Leonardo Álvarez Valtierra**  
**Profesor Investigador de la DCI, campus León.**

c. c. p. Archivo.