



Universidad
Zaragoza

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS AGRARIAS Y DEL MEDIO NATURAL

**BIORREFINERÍAS BASADAS EN EXPLOTACIONES
AGROPECUARIAS Y FORESTALES**

Dr. Pablo Martín Ramos

Dr. Jesús Martín Gil

Huesca, 2017

PABLO MARTÍN-RAMOS

Departamento de Ciencias Agrarias y del Medio Natural
Instituto Universitario de Investigación en Ciencias Ambientales de Aragón (IUCA)
E.P.S. de Huesca
Universidad de Zaragoza
Huesca, España

JESÚS MARTÍN-GIL

Departamento de Ingeniería Agrícola y Forestal
E.T.S. de Ingenierías Agrarias
Universidad de Valladolid
Palencia, España



Documento elaborado bajo licencia Creative Commons
Reconocimiento-NonComercial-CompartirIgual 4.0 International License
(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>)

Materiales elaborados como parte del Proyecto de Innovación Docente de la Universidad de Zaragoza
PIIDUZ_16_276.

■ índice

MÓDULO 1: CONTEXTUALIZACIÓN DE LA BIOMASA COMO FUENTE DE ENERGÍA. COMPOSICIÓN Y TIPOS DE BIOMASA. BIOCOMBUSTIBLES Y BIOPRODUCTOS. CONCEPTO DE BIORREFINERÍA. TIPOS DE BIORREFINERÍAS	3
1.1. Contextualización de la biomasa como fuente de energía	3
1.1.1. La biomasa como alternativa renovable de los combustibles fósiles.....	3
1.1.2. Modelo agrario y política energética de la UE	5
1.2. Composición y tipos de biomasa.....	8
1.2.1. Componentes estructurales de la biomasa	9
1.2.2. Biomasa agrícola y biomasa forestal.....	12
1.3. Biocombustibles y bioproductos.....	19
1.3.1. Biocombustibles y sus tipos	19
1.3.2. Bioproductos y biocombustibles obtenidos por solvólisis.....	36
1.3.3. Propiedades de la biomasa a efectos de combustión	38
1.4. Concepto de biorrefinería.....	40
1.4.1. Definiciones y esquemas.....	40
1.5. Tipos de biorrefinerías	43
1.5.1. Clasificación de las biorrefinerías	43
1.6. Anexos	47
1.6.1. Instalaciones de fraccionamiento y valorización de la biomasa	47
1.6.2. Hidrólisis de la celulosa.....	53
1.6.3. Barreras para el desarrollo de los biocombustibles.....	56
1.6.4. Empleos asociados a la biomasa y otras energías renovables	57
Bibliografía.....	58
MÓDULO 2. PROCESOS DE CONVERSIÓN DE LA BIOMASA: INTRODUCCIÓN Y GENERALIDADES. CONVERSIÓN TERMO-QUÍMICA. PROCESOS DE COMBUSTIÓN. PROCESOS DE LICUEFACCIÓN. SISTEMAS HTA. CONVERSIÓN PIROLÍTICA. CONVERSIÓN BIOQUÍMICA. ANÁLISIS FODA/DAFO DE LOS PROCESOS REALIZADOS EN LAS BIORREFINERÍAS.	63
2.1. Procesos de conversión de la biomasa	63
2.1.1. Introducción	63
2.1.2. Generalidades sobre los procesos que tienen lugar en las biorrefinerías.....	64
2.2. Descriptiva de la conversión termoquímica	71
2.3. Procesos de combustión	73
2.4. Procesos de licuefacción	75
2.4.1. Licuefacción directa.....	76
2.4.2. Procesos de licuefacción indirecta.....	78
2.4.3. Licuefacción supercrítica.....	79

2.5. Descriptiva de la conversión hidrotérmica (sistemas HTU).....	82
2.6. Procesos de conversión pirolítica.....	85
2.6.1. Descriptiva de la conversión pirolítica.....	85
2.6.2. Instalaciones de pirólisis.....	90
2.6.3. Sobre los aceites de pirolisis.....	91
2.6.4. Recientes desarrollos en pirolisis: pirólisis asistida por microondas (PAM).....	95
2.7. Procesos de conversión bioquímica.....	96
2.7.1. Descriptiva de la conversión bioquímica.....	96
2.7.2. Etapas del proceso de conversión bioquímica de la biomasa a bioetanol.....	98
2.8. Procesos de conversión química.....	101
2.8.1. Hidrólisis ácida y alcalina de los polisacáridos de la biomasa. Hidrólisis ácida en líquidos iónicos.....	101
2.8.2. Hidrólisis de la lignina.....	104
2.8.3. Fabricación de pasta de papel: los métodos Organosolv.....	105
2.8.4. Transesterificación de aceites vegetales.....	105
2.9. Análisis FODA (SWOT) de los procesos realizados en las biorrefinerías.....	110
2.10. Anexo.....	112
2.10.1. Recuperación de productos de conversión bioquímica de la biomasa.....	112
Bibliografía.....	115

MÓDULO 3. BIORREFINERÍAS PARA LA OBTENCIÓN DE BIOPRODUCTOS. BIORREFINERÍAS BASADAS EN LIGNO-CELULOSA, ALGAS, FORRAJES, CEREALES Y ACEITES VEGETALES. BIORREFINERÍAS INTEGRADAS BASADAS EN EXPLOTACIONES AGROPECUARIAS, MARINAS Y FORESTALES..... 119

3.1. Refinerías basadas en bioproductos.....	119
3.1.1. Productos de base biológica:.....	119
3.1.2. Productos energéticos:.....	120
3.2. Refinerías basadas en lignocelulosa: producción de alcoholes y otros productos químicos.....	122
3.2.1. Producción de etanol.....	122
3.2.2. Producción de metanol.....	128
3.2.3. Productos químicos basados en ligninas.....	129
3.2.4. Producción de adhesivos.....	130
3.3. Biorrefinerías basadas en algas. Producción de combustibles.....	130
3.3.1. Rutas que se pueden utilizar para obtener combustibles renovables a partir de algas.....	135
3.3.2. Ventajas de la utilización de algas.....	138
3.3.3. Investigación y aprovechamiento de microalgas.....	138

3.4. Biorrefinerías basadas en forrajes (biorrefinerías verdes) y cereales para la producción de ácido láctico y plásticos biodegradables.....	138
3.5. Biorrefinerías basadas en aceites vegetales hidrotratados.....	142
3.6. Biorrefinerías integradas.....	144
3.6.1. El concepto de biorrefinería integrada.....	144
3.6.2. Comparación de diagramas de flujo de una biorrefinería común y una biorrefinería integrada.....	144
3.6.3. Plataformas de una refinería integrada.....	145
3.6.4. Límites de un sistema de biorrefinería integrada.....	145
3.7. Biorrefinerías integradas basadas en explotaciones agropecuarias (IFBBR, <i>integrated farm-based biorefinery</i>) y marinas.....	146
3.7.1. Balance de masas de un proceso IFBBR.....	147
3.7.2. Balance de energía comparativo IFBBR algas-etanol de rastrojo de maíz.....	148
3.8. Biorrefinerías integradas basadas en explotaciones forestales (IFBRs o BFIs).....	149
3.8.1. El concepto IFBR y su desarrollo en plataformas.....	151
3.9. Anexos.....	158
3.9.1. Biorrefinerías integradas de segunda generación de ciclo cerrado.....	158
3.9.2. Biorrefinerías de pequeña escala, integradas y modulares.....	159
3.9.3. Biorrefinerías integradas de tercera generación.....	159
3.9.4. Tecnologías de química verde para uso en refinerías integradas: extracción supercrítica y procesado por microondas.....	160
Bibliografía.....	166

MÓDULO 4: CASOS PRÁCTICOS DE CONVERSIÓN DE LA BIOMASA DE VARIAS ESPECIES VEGETALES A BIO-PRODUCTOS MEDIANTE PROCESOS DE QUÍMICA VERDE..... 171

4.1. Introducción.....	171
4.1.1. Sobre casos prácticos de conversión de la biomasa de varias especies vegetales.....	171
4.1.2. Uso de líquidos iónicos en procesos de Química verde: ventajas de la utilización de los disolventes eutécticos profundos.....	173
4.1.3. Uso de microondas y ultrasonidos en procesos de Química verde.....	174
4.1.4. Condiciones operativas para la producción de azúcares, furfural y 5-hidroximetilfurfural.....	174
4.2. Procesado de biomasa de arbustados en DES asistido por microondas.....	176
4.2.1. Caracterización de las especies bajo estudio a efectos de su procesado: Distribución de la biomasa, contenidos en C y N, relaciones root-to-shoot y contenidos caloríficos para jara y brezo.....	176
4.2.2. Obtención de furfural, hidroximetilfurfural, azúcares y lignina a partir de la biomasa de jara y brezo.....	179

4.2.3. Métodos de determinación de azúcares, lignina, furfural 5- hidroximetilfurfural	181
4.2.4. Procesos de Química verde para la cristalinización de la celulosa a partir de la biomasa de jara y brezo	183
4.2.5. Hidrodestilación como procedimiento de extracción de aceites esenciales de jara y brezo.....	185
4.3. Procesos de Química verde para la producción de furfural, HMF y azúcares a partir de hojas de palma de carnaúba y pulpa y cáscara de macaúba.....	186
4.3.1. Caracterización química de las hojas de palma de carnaúba y de la pulpa y cáscara de macaúba	186
4.3.2. Producción de HMF y furfural a partir de hojas de palma de carnaúba y pulpa y cáscara de macaúba	187
4.3.3. Producción de azúcares a partir de hojas de palma de carnaúba y pulpa y cascara de macaúba	188
4.3.4. Extracción de aceites de macaúba con prensa hidráulica.....	188
4.4. Conclusiones.....	189
Bibliografía.....	190

1. 2. 3. 4.

■ **Módulo 1**

MÓDULO 1: CONTEXTUALIZACIÓN DE LA BIOMASA COMO FUENTE DE ENERGÍA. COMPOSICIÓN Y TIPOS DE BIOMASA. BIOCOMBUSTIBLES Y BIOPRODUCTOS. CONCEPTO DE BIORREFINERÍA. TIPOS DE BIORREFINERÍAS

1.1. Contextualización de la biomasa como fuente de energía

La biomasa es la cuarta fuente de energía más importante después del carbón, el petróleo y el gas natural, se estima en 56 exajulios ($56 \cdot 10^{18}$ J) y proporciona el 10% de las necesidades energéticas mundiales (World Energy Council, 2016). La energía de la biomasa (energía de la madera, residuos agrícolas, desechos animales y otros desechos orgánicos) es la fuente más importante de energía en los países en desarrollo, suministrando alrededor del 38% de su energía (WEO, 2016). En 2030, la demanda mundial de biomasa como fuente de energía podría llegar a los 108 exajulios (unos 30 millones de GWh), una cantidad equivalente al 20% del suministro energético primario total y al 60% por ciento del consumo energético renovable.

1.1.1. La biomasa como alternativa renovable de los combustibles fósiles

La necesidad de energía es cada vez mayor debido al aumento de la industrialización y la población y el crecimiento de la demanda energética mundial plantea problemas urgentes. La mayor parte de las reservas de petróleo se encuentran en Oriente Medio (63% de las reservas mundiales). El sistema energético actual es insostenible debido a cuestiones de equidad, así como a preocupaciones ambientales, económicas y geopolíticas que tienen implicaciones de largo alcance y, curiosamente, los recursos energéticos renovables se distribuyen de manera más uniforme que los recursos fósiles o nucleares. Además, los flujos de energía procedentes de recursos renovables son más de tres órdenes de magnitud superiores a la necesidad energética global actual. La bioenergía es uno de los componentes más importantes para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y sustituir a los combustibles fósiles (Goldemberg, 2000; Dincer, 2008). La energía de la biomasa se promueve en los países desarrollados para desplazar a los combustibles fósiles, particularmente en el sector del transporte, mientras que su uso sirve como supervivencia básica para 2700 millones de personas, habitantes de países en desarrollo (WHO, 2016).

En enero de 2017, la OECD/IEA, en su informe conjunto con la FAO, conocido como How2forGuide (H2G) y en su escenario de referencia para el año 2040, prevé que la demanda total de energía supere la actual en un 50% y que la participación de los combustibles fósiles prácticamente se mantenga en los mismos niveles de hoy. En lo que respecta al petróleo, su papel como pilar estable de la economía sobre el que se sustentaban industrias como la química, la de fertilizantes o la textil, ha cambiado drásticamente. La inestabilidad en su precio y suministro, el aumento de su demanda desde economías emergentes, junto con el aumento de las emisiones de gases contaminantes, han hecho cada vez más necesaria la búsqueda de

alternativas, tanto para el desarrollo de combustibles y energía, como para la elaboración de productos que sirvan como materia prima para otras industrias. En el contexto actual, los países industrializados han aceptado considerar la biomasa, dado su carácter renovable y su amplia distribución, como materia prima idónea para la producción de energía y productos químicos. Actualmente, en EE.UU., de los 100 millones de toneladas de productos químicos producidos, entre productos químicos de base, compuestos intermedios, especialidades y productos de química fina, sólo el 10% están basados en la biomasa. El objetivo de las biorrefinerías es, precisamente, maximizar el valor de los productos obtenidos de la biomasa.

Las principales barreras en las biorrefinerías se encuentran relacionadas con la implementación y comercialización. El uso de cultivos energéticos es función del costo de producción, de las dificultades para cosechar y almacenar el material cultivado en silos, de los costos de transporte, la provisión de nutrientes y el control de plagas y enfermedades. Por ejemplo, los aceites vegetales son una fuente renovable y potencialmente inagotable de energía con un contenido de energía cercano al del combustible diésel. Por otro lado, el uso extensivo de aceites vegetales puede causar otros problemas importantes, como el hambre en los países en desarrollo.

La biomasa, al igual que el petróleo, consiste en muchas fracciones diferentes que se separan y se convierten en productos útiles en las biorrefinerías. Sin embargo, los procesos implicados en el fraccionamiento de la biomasa son más complejos que los utilizados en las refinerías de petróleo y es probable que las biorrefinerías tengan un tamaño limitado, ya que la biomasa debe producirse y transportarse económicamente desde una zona de captación limitada. En contraste, el petróleo es perforado y transportado por todo el mundo para su procesamiento.

Las biorrefinerías varían desde pequeñas plantas de un solo proceso a sitios de múltiples procesos. Las biorrefinerías más grandes podrán integrar diferentes tecnologías para obtener el valor máximo de las materias primas de biomasa. Este enfoque innovador responde a los mercados cambiantes de los productos forestales tradicionales, así como a los nuevos productos como la energía, los productos químicos y los materiales. La gama de materias primas, procesos y productos potenciales es grande y cada combinación de materia prima, proceso y producto se caracteriza por su propia combinación única de oportunidades técnicas y económicas, tecnologías emergentes y barreras. La Figura 1 muestra una visión general de las rutas de conversión de las materias primas de biomasa vegetal a los biocombustibles. La biomasa se puede procesar en plásticos, productos químicos, combustibles, calor y energía en la biorrefinería y los aceites esenciales, fármacos o fibras pueden ser recuperados en una etapa de preprocesamiento.

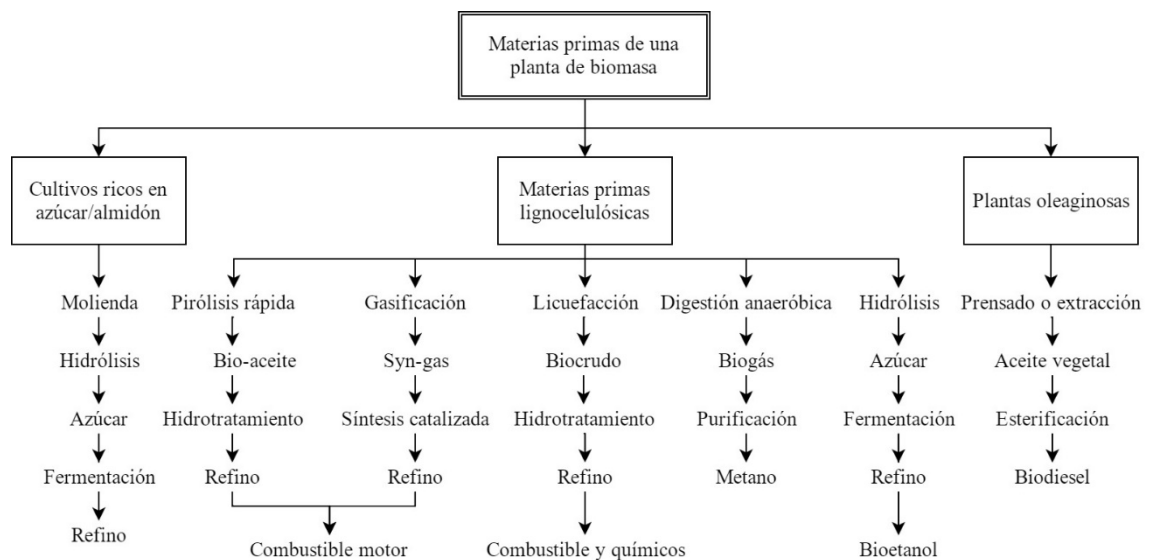


Figura 1. Materias primas de una planta de biomasa.

El problema de las biorrefinerías no es nuevo: la caña de azúcar se ha utilizado en la producción de bioetanol desde el año 6000 a.C., una vez descubierto por los egipcios el arte de la destilación de sus soluciones fermentadas. El etanol se utilizó en Alemania y Francia en 1894 por la entonces incipiente industria de los motores de combustión interna y Brasil ha utilizado el etanol como combustible desde 1925. Otro producto de la fermentación de la glucosa, el ácido láctico, fue descubierto por primera vez por C.W. Scheele en 1780. La producción a nivel industrial de ácido láctico por fermentación, iniciada por A. Boehringer en Alemania en 1895, dio lugar a su aplicación en las industrias de alimentos, cuero y textiles. Incluso hasta el día de hoy, el ácido láctico se utiliza como conservante, potenciador del sabor y acidulante en la industria alimentaria.

1.1.2. Modelo agrario y política energética de la UE

El modelo agrario europeo, de carácter eminentemente familiar, es incompatible con la liberalización comercial y con la expansión productiva que requiere atender a la doble demanda de materias primas para alimentación y para biocarburantes. Aunque la Agroenergética puede llegar a constituir en el futuro una gran oportunidad para las zonas rurales en numerosos países, la súbita aparición de una nueva demanda de biocarburantes de primera generación en los países desarrollados tiene consecuencias sobre los mercados de materias primas agrícolas (principalmente cereales y oleaginosas), sobre los costes de producción de la ganadería, y sobre la seguridad alimentaria mundial, aparte de los correspondientes impactos medioambientales negativos.

Según recientes informes de la OCDE-FAO sobre perspectivas agrícolas a nivel mundial, en las dos primeras décadas del siglo XXI la tendencia a la producción de cereales ha sido al alza, con reducciones significativas en 2002, 2009 y 2012. Sin embargo, la tendencia del IPC de los cereales en el mismo período se caracteriza por una reducción importante en 2009 y un

descenso sostenido a partir de 2013 hasta 2016. Esta situación de aumento de la producción y descenso de las variaciones de los precios de los cereales se explica por la reducción del crecimiento de su demanda a nivel internacional debido a la desaceleración económica y se ha traducido en un incremento de los inventarios, lo cual apuntala el alza de la oferta ante una demanda menos dinámica. De ahí el descenso del índice de precios al consumidor. Esta situación que se da en los cereales es similar a la que se da en el comportamiento de los índices de precios de los alimentos en su conjunto, que en el intervalo 2012 a 2015 han pasado a ser de 225 a 150.

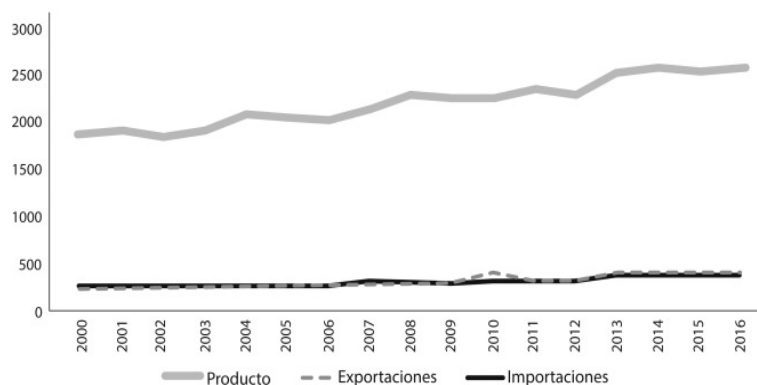


Figura 2. Producto, importaciones y exportaciones en miles de millones de toneladas. Fuente: FAO.

En el caso de los biocombustibles, su consumo está en aumento y es previsible que siga aumentando en los próximos años, al menos en la Unión Europea. En concreto, las previsiones de consumo energético para la UE entre 2010 y 2020 prevén un aumento del 3,4% al 10,3% en el caso de bioetanol y del 40,5% al 53,2% en el caso del biodiésel.

En virtud de una demanda en ascenso, se ha producido un inevitable aumento de los precios. Sin embargo, en el caso de los biocombustibles de primera generación, que son obtenidos del azúcar y la soja, su precio seguirá con tendencia a la baja mientras el escenario de desaceleración económica se mantenga y los precios de los hidrocarburos sean bajos. Si esta situación se modifica podrán repuntar en forma moderada.

Las proyecciones para 2022 de la Comisión Europea en el sector de cereales indican un aumento progresivo proyectado para el 2022 en el consumo de bioetanol, respecto al consumo para pienso y de alimentación humana.

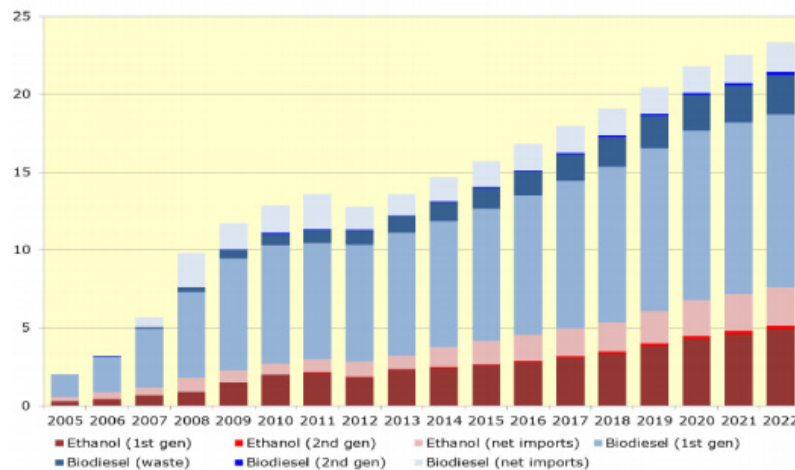


Figura 3. Evolución del consumo de biocarburantes en la UE (en millones de toneladas equivalente de petróleo, tep).

En septiembre de 2012, la Comunidad Europea estableció la necesidad de limitar a un 5% el uso de biocombustibles de primera generación (obtenidos de cultivos alimentarios), para alcanzar el objetivo de 10% de energías renovables en el transporte en 2020 y asegurar también un mayor equilibrio entre alimentos y combustibles. Además, anunció que esta nueva propuesta pretende estimular el uso de biocombustibles alternativos, conocidos como combustibles de segunda generación, obtenidos a partir de materia prima no alimentaria, como desechos de rastrojos, bosques, paja, etc., que emitirían menos gases de efecto invernadero que los combustibles fósiles y no interferirían directamente en la producción mundial de alimentos. Por primera vez, se ha tenido además en cuenta la incidencia global de la reconversión de tierras (o cambios indirectos del uso de suelo, ILUC en inglés, *Indirect Land Use Changes*) a la hora de evaluar las emisiones de gases de efecto invernadero de los combustibles.

Las claves básicas de la política energética actual de la UE se centran en tres puntos fundamentales:

- Aplicar un límite del 5% al uso de biocombustibles de primera generación, para alcanzar el objetivo del 10% de energía renovable en el transporte en 2020.
- Cuadruplicar el cómputo de la contribución de biocombustibles de segunda generación al objetivo del 10% para 2020, convirtiendo a dichos biocombustibles en la opción preferida.
- Incrementar el cálculo de las emisiones de gases de efecto invernadero de los biocombustibles de primera generación aplicando el factor ILUC. El biodiésel sería el más vulnerable a la aplicación de dicho factor ILUC.

En relación con nuestra área geográfica, parece conveniente no tanto alcanzar un mayor grado de autoabastecimiento energético aumentando la producción de biocombustibles, como no introducir turbulencias en nuestra economía agroalimentaria. Para evitar tensiones

económicas y sociales sería preciso: (a) separar la Agroenergética de la Agricultura Alimentaria; (b) desarrollar la producción de biocombustibles de segunda generación; y (c) potenciar la introducción de biorrefinerías integradas que operen exclusivamente con biomasa vegetal residual.

1.2. Composición y tipos de biomasa

La biomasa es un recurso renovable y sostenible, fácil de almacenar y transportar, y viable económicamente. A diferencia de los combustibles fósiles, la biomasa contiene mucho menos carbono y más oxígeno y tiene un bajo valor calorífico. Las materias primas de la biomasa suelen contener del 40 al 60% en peso de oxígeno y los combustibles y aceites convencionales típicamente tienen sólo trazas, menos del 1%. La velocidad de combustión de los combustibles de biomasa pulverizada es considerablemente mayor que la del carbón. El uso de combustibles de biomasa proporciona beneficios sustanciales en lo que se refiere al medio ambiente. La biomasa absorbe dióxido de carbono durante su crecimiento, y lo emite durante su combustión. La utilización de la biomasa como combustible para la producción de energía ofrece la ventaja de un combustible renovable y neutro en CO₂.

Hay tres maneras de usar la biomasa. Se puede: (a) quemar para producir calor y electricidad, (b) procesar para producir combustibles gaseosos como metano, hidrógeno y monóxido de carbono, o (c) utilizar para producir un combustible líquido. Los efectos negativos se deben a las emisiones de gases de efecto invernadero (NO_x y SO_x) y a la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos que incluyen dioxinas, furanos, compuestos orgánicos volátiles y metales pesados, especialmente cuando se queman en estufas tradicionales.

El término biomasa se refiere a madera, cultivos leñosos de rotación corta, desechos agrícolas, especies herbáceas de rotación corta, desechos de madera, bagazo, residuos industriales, papel usado, residuos sólidos municipales, aserrín, biosólidos, pasto, residuos de procesamiento de alimentos, plantas acuáticas y desechos de algas, y otros materiales. La biomasa es un material orgánico que ha almacenado la luz solar en forma de energía química. La bioenergía es energía derivada de fuentes orgánicas. El uso de la bioenergía tiene el potencial de reducir en gran medida nuestras emisiones de gases de efecto invernadero. La *energía verde* es un término alternativo para energía renovable y se refiere a la energía generada a partir de fuentes que se consideran respetuosas con el medio ambiente (por ejemplo, hidroeléctrica, solar, biomasa (vertedero) o viento). La energía de la biomasa es una de las primeras fuentes de energía de la humanidad, especialmente en las zonas rurales, donde a menudo es la única fuente de energía accesible y asequible.

La biomasa tradicional se produce de manera insostenible y se utiliza como una fuente no comercial, generalmente con eficiencias muy bajas, para cocinar en muchos países (Goldemberg y Coelho, 2004). Sin embargo, la biomasa moderna producida de manera sostenible excluye los usos tradicionales de la biomasa como leña e incluye la generación de electricidad y la

producción de calor, así como producción de sustitutos de combustibles fósiles para transporte.

La modernización de la conversión de biomasa implica la elección de tecnologías para: *(a)* ofrecer el potencial para altos rendimientos, *(b)* disponibilidad económica de combustible, *(c)* bajos impactos ambientales adversos, y *(d)* adecuación a los sistemas energéticos modernos (Larson, 1993). Durante muchos años, las industrias de procesamiento de la biomasa, como el azúcar, los productos de madera y la pulpa química, han venido instalando calor y energía combinados cada vez con mayor producción y eficiencia. Según datos del World Energy Council de 2016, mientras en 2006 la generación total estimada de electricidad a partir de la biomasa fue de aproximadamente 190 TWh (con una capacidad instalada superior a 43 GW), en 2013 se alcanzaron los 462 TWh.

1.2.1. Componentes estructurales de la biomasa

En general, la biomasa está constituida por un 95% de carbohidratos, lignina, grasas y proteínas; y el 5% restante lo forman las vitaminas, colorantes, aromatizantes y otras pequeñas moléculas, los cuales pueden obtenerse través de diferentes rutas de transformación, extracción y/o fraccionamiento, algunas de las cuales aún se encuentran en fase de investigación (Figura 2). Además, alrededor del 85% de los productos químicos pueden elaborarse a partir de únicamente 20 productos químicos base (*building blocks*). Es por ello que es posible generar productos químicos tanto de la biomasa como del petróleo, ya que ambos presentan composiciones químicas parecidas.

Los componentes de la biomasa incluyen celulosa, hemicelulosas, lignina, extraíbles, lípidos, proteínas, azúcares simples, almidones, agua, hidrocarburos, cenizas y otros compuestos. Dos grandes categorías de carbohidratos que tienen un valor significativo son la celulosa y las hemicelulosas (holocelulosa).

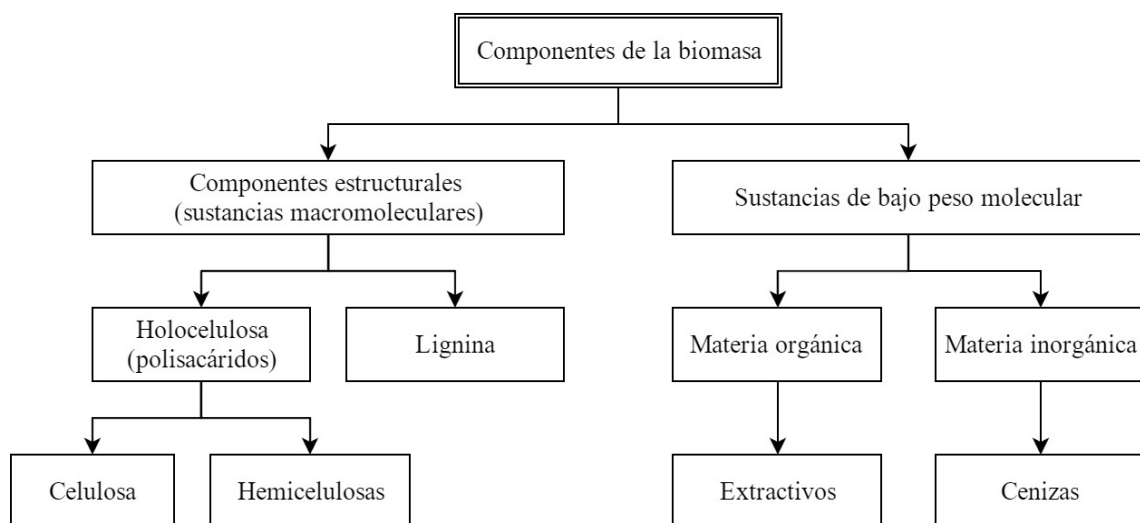


Figura 4. Principales componentes de la biomasa de las plantas.

La celulosa es un polímero lineal compuesto de unidades de anhidroglucosa repetidas. Consiste únicamente en unidades de anhidroglucosa de cadena recta unidas entre sí por enlaces $\beta(1,4)$ -glicosídicos. Debido a este enlace, la celobiosa se establece como la unidad de repetición para las cadenas de celulosa. La fracción de celulosa tiene un uso potencial como fibra o como materia prima para la producción de etanol de calidad combustible pero, para ello, celulosa debe ser hidrolizada a glucosa antes de la fermentación.

La segunda especie química principal en la madera son las hemicelulosas, constituidas por polímeros amorfos tales como xilanos, galactoglucomanos, arabinogalactanos, glucanos y galactanos (Demirbas, 2000). Son polímeros muy complejos, compuestos de varios azúcares de cinco y seis carbonos en una estructura altamente ramificada (Figura 5).

Las hemicelulosas se unen débilmente a la celulosa y a la lignina y llenan los espacios intermedios. La fracción de hemicelulosas tiene potencial para ser hidrolizada en azúcares de cinco carbonos, que son bloques de construcción para numerosos productos químicos industriales o que producen energía mediante la digestión aerobia de los azúcares al metano.

Debido a su morfología amorfa, las hemicelulosas son parcialmente solubles o hinchables en agua. Las hemicelulosas (arabinoglicuronoxilano y galactoglucomanos) están relacionadas con las gomas vegetales en su composición y constan de cadenas más cortas que las de la celulosa. Las hemicelulosas actúan como un material cementante que sostiene las micelas y la fibra de celulosa (Theander, 1985).

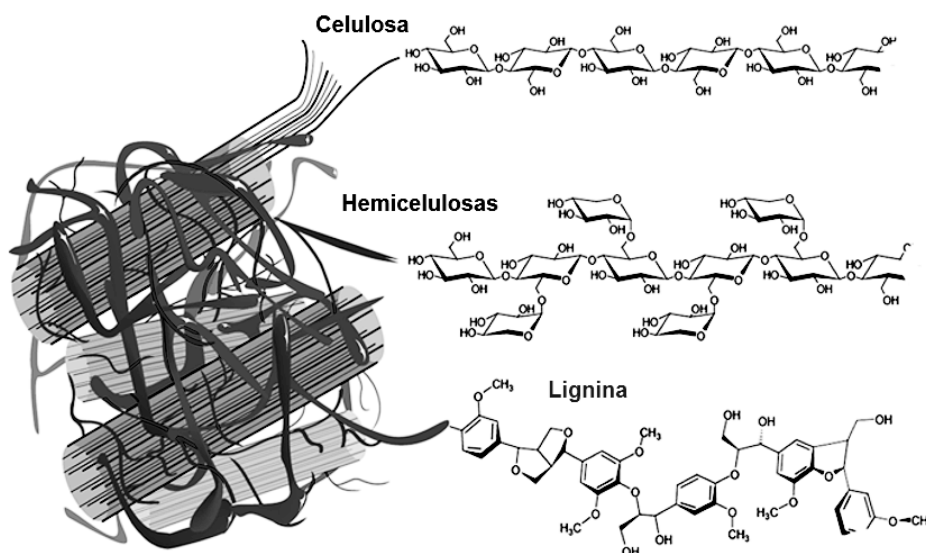


Figura 5. Componentes de la biomasa de las plantas (Adaptado de Vanholme *et al.*, 2010)

La lignina es una parte integral de las paredes celulares de las plantas, especialmente en las traqueidas, las fibras del xilema y las escléridas. Sus funciones son proporcionar resistencia estructural, sellar sistemas de conducción de agua que unen raíces con hojas y proteger las plantas contra la degradación (Glasser y Sarkanen, 1989). Mientras los

componentes polisacáridos de las paredes celulares de las plantas son altamente hidrófilos y, por tanto, permeables al agua, la lignina es más hidrófoba. La reticulación de los polisacáridos en la lignina es un obstáculo para la absorción de agua a la pared celular. Por lo tanto, la lignina hace posible que las plantas formen tejido vascular, que conduce el agua eficientemente. La lignina está presente en todas las plantas vasculares, pero no en las briofitas, apoyando la idea de que la función principal de la lignina está relacionada con el transporte de agua.

La lignina es uno de los compuestos orgánicos más abundantes en la Tierra después de la celulosa y la quitina. De hecho, es un material polimérico completamente diferente: es una gran macromolécula que consiste de unidades de hidroxifenilpropano o alquil fenoles y tiene una compleja estructura tridimensional que se encuentra ligada covalentemente con xilanos en el caso de maderas duras y con galactoglucomanos en maderas blandas (Sarkanen y Ludwig, 1971). Los tres monómeros más frecuentes son el alcohol p-cumarílico, el alcohol coniferílico y el alcohol sinapílico (Peterson *et al.*, 2008). La fórmula química empírica de la lignina es $C_{20}H_{19}O_4N_2$.

La biosíntesis de la lignina comienza con la síntesis de mono-lignoles a partir del aminoácido fenilalanina, vía del fenilpropanoide. Existen tres tipos principales de monolignoles: alcohol coniferílico, alcohol sinapílico y alcohol p-cumarílico (Figura 6). Diferentes plantas usan diferentes monolignoles. Por ejemplo, las gimnospermas como la picea de Noruega tienen una lignina que consiste casi en su totalidad en alcohol coniferílico. La lignina dicotiledónea es una mezcla de alcohol coniferílico y alcohol sinapílico (normalmente más de estos últimos), y la lignina monocotiledónea es una mezcla de los tres monolignoles. Algunos monocotiledones tienen en su mayoría alcohol coniferílico (como muchas hierbas), mientras que otros tienen principalmente sinapilalcoholes, como algunas palmas. Los monolignoles se sintetizan en el citosol como glucósidos. La glucosa se añade al monolignol para hacerlos solubles en agua y reducir su toxicidad. La glucosa se elimina y los monolignoles se polimerizan en lignina.

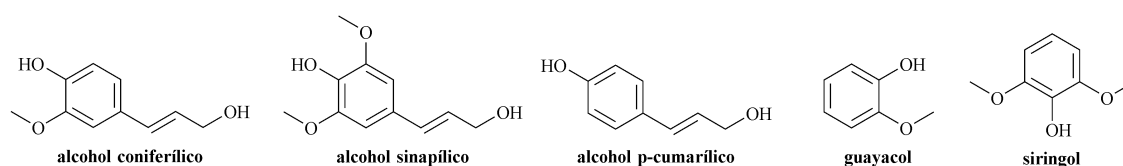


Figura 6. Monolignoles y metoxifenoles.

A efectos de combustión de la biomasa, es preciso indicar que durante la combustión de la lignina se producen metoxifenoles, como guayacol y siringol (Figura 6) y sus derivados, presentes en el humo de un fuego de leña.

Aparte de los componentes anteriores, la madera y la biomasa leñosa también contienen cantidades menores de taninos, azúcares simples, almidones, pectinas y compuestos alifáticos (grasas y ceras), extractos orgánicos solubles (terpenos, talloil, ácidos grasos, ésteres y compuestos fenólicos (Demirbas, 1991).

La madera y la biomasa leñosa se componen de celulosa, hemicelulosas, lignina y extraíbles y su composición relativa se muestra en la Tabla 1. Cada especie contiene una amplia gama de usos y subproductos, incluyendo azúcares, etanol y otros productos químicos.

Tabla 1. Composición estructural de la madera.

Tipo de madera	Celulosa	Hemicelulosas	Lignina	Extraíbles
Maderas duras	43-48	27-35	16-24	2-8
Maderas blandas	40-44	24-29	26-33	1-5

Maderas blandas y maderas duras difieren mucho su estructura y composición, siendo las maderas duras más densas que las blandas. Las maderas duras contienen una mayor fracción de vasos y células del parénquima y presentan una mayor proporción de celulosa, hemicelulosas y extraíbles que las maderas blandas, pero las maderas blandas tienen una mayor proporción de lignina.

1.2.2. Biomasa agrícola y biomasa forestal

Por biomasa agrícola se entiende la producida en terrenos de uso agrícola y corresponde a los denominados cultivos no alimentarios, a los residuos primarios de los cultivos alimentarios, a las hierbas y pastos, y a los diversos residuos que se generan a partir de la biomasa primaria a lo largo de la cadena de producción y consumo.

En relación con su naturaleza y composición, corresponde a un conjunto heterogéneo de materiales entre los que se incluyen almidón, azúcares, celulosa y lignocelulosa, grasas y aceites, proteínas y otros. Ello implica que su procesamiento debe seguir rutas y tecnologías diversas dependiendo del tipo de material considerado, cuestión que claramente la diferencia de la biomasa forestal, que presenta una elevada homogeneidad (materiales lignocelulósicos). Sin embargo, este aspecto que por un lado puede dificultar su manejo y procesamiento, supone por otro lado una gran ventaja, ya que debe permitir una mayor diversificación de los bioproductos potencialmente obtenibles, en comparación con la biomasa forestal.

El aprovechamiento de la biomasa forestal lignocelulósica requiere, en primer lugar, la separación de la misma en sus tres componentes básicos. A partir de aquí, cada componente debe seguir caminos separados. La fracción de celulosa debe ser hidrolizada enzimáticamente hasta sus unidades básicas (glucosa), que sirvan posteriormente como sustrato para fermentaciones. La fracción de hemicelulosas puede ser tratada químicamente para producir furfural y sus derivados, o bien ser hidrolizada enzimáticamente a monosacáridos y subsiguientemente utilizada como sustrato de fermentaciones. La fracción de lignina puede ser despolimerizada para aprovechar los compuestos aromáticos o ser gasificada (gas de síntesis).

Una clasificación ampliamente aceptada de las materias primas a utilizar en una biorrefinería es la basada en el punto de la cadena productiva del cual se deriva (Tabla 2 y Tabla 3): primaria, cuando es obtenida directamente de las explotaciones agrícolas o forestales;

secundaria, cuando corresponde a los residuos de biomasa que se generan en las industrias transformadoras de las materias primas; terciaria, cuando hace referencia a los residuos urbanos; y cuaternaria, cuando concierne a los aceites vegetales.

Tabla 2. Categorías de materias primas utilizadas en las biorrefinerías

Generación	Categoría	Tipo de materia prima	Bioproductos derivados	Situación actual
Primera generación	Cultivos (ricos en azúcares o almidón)	<ul style="list-style-type: none"> Caña de azúcar: la opción preferente, debido a la sencillez de producción, pero restringida a localizaciones concretas (15-18% azúcares). Remolacha (15-18% azúcares). Melaza de sorgo, pastos (30% fibra, 20% proteínas, aminoácidos, 15% polisacáridos, 9% mono/disacáridos, 3% oligosacáridos). Maíz, trigo, mandioca: pueden someterse a hidrólisis enzimática y los azúcares resultantes pueden ser posteriormente fermentados y procesados para obtener biocombustibles y productos químicos. 	<ul style="list-style-type: none"> Etanol. Productos químicos bio-derivados. Proteínas para animales. 	<ul style="list-style-type: none"> >400 refinerías de primera generación operativas a nivel mundial. Riesgo de un excesivo consumo de cultivos comestibles, competición entre alimentación y biorrefinerías. Riegos de deforestación a largo plazo. Uso excesivo de fertilizantes y pesticidas para mejorar los niveles de productividad.
	Aceites vegetales procedentes de plantas oleaginosas	<ul style="list-style-type: none"> Palma (PPO) (40-50% aceite). Soja (PPO) (11-22% aceite). Semillas de girasol (PPO) (30-50% aceite). <i>Jatropha</i> (30-37% aceite). Aceites vegetales usados (WVO). 	<ul style="list-style-type: none"> Biodiésel (y glicerol como subproducto). 	<ul style="list-style-type: none"> El proceso se basa en la extracción de aceites y su conversión en biodiésel mediante ruptura de los enlaces de ácidos grasos de cadena larga a glicerol, reemplazándolo con metanol (transesterificación). 40-50% de rendimiento.
Segunda generación	Biomasa lignocelulósica	<ul style="list-style-type: none"> Plantas no comestibles. Biomasa homogénea: virutas y residuos de madera (16-24% lignina; 25-35% hemicelulosa; 43-47% celulosa). Biomasa <i>quasi</i>-homogénea: paja (8-14% lignina; 24-30% hemicelulosa; 31-41% celulosa). Plantas enteras (25-31% lignina, 25-29% hemicelulosa, 40-44% celulosa). <i>Panicum virgatum</i> L., <i>Miscanthus</i> sp., álamo de rotación corta (excluyendo el cambio directo de uso de suelo, LUC). Biomasa no homogénea, incluyendo materias primas de bajo valor como residuos sólidos urbanos 	<ul style="list-style-type: none"> Biocombustibles (bioetanol). Productos químicos bio-derivados. Biomasa a líquido (BTL). 	<ul style="list-style-type: none"> Esta biomasa es generalmente más compleja de convertir y su producción depende de nuevas tecnologías y mejoras sustanciales de los procesos de conversión enzimática. Importante y más abundante que la de primera generación. Dependencia limitada de cultivos comestibles. Mejora de los ciclos de energía y medioambiental. Mejora de los costes de producción. El proceso de conversión se realiza según dos enfoques diferentes, referidos como vía térmica y vía biológica.

	Microalgas	<ul style="list-style-type: none"> – Organismos unicelulares fotótrofos y heterótrofos. – Contienen lípidos de almacenamiento de energía (como triacilglicéridos, que se transforman en biodiésel a través de transesterificación). – Los contenidos de aceites de algunas microalgas pueden alcanzar un 80% de su peso seco (20 veces mayores que los de las materias primas tradicionales). – Seguras desde un punto de vista de biodegradación, no compiten en términos de tierra arable. – Son altamente productivas, rápidas de cultivar, requieren CO₂, luz y agua para su crecimiento. – Se requieren mejoras en biología de algas para incrementar las tasas de crecimiento, el contenido en líquidos y facilitar la extracción. – Desarrollos en ingeniería de fotobiorreactores. 	<ul style="list-style-type: none"> – Biocombustibles (ambientalmente sostenibles)
	Jatrofa (<i>Jatropha curcas</i> L.)	<ul style="list-style-type: none"> – Contiene un 27-40% de aceites no comestibles, que pueden convertirse a biodiesel. – Es posible cultivarla en eriales o suelos degradados – Efectos positivos sobre el MA 	<ul style="list-style-type: none"> – Biocombustibles (ambientalmente sostenibles)
Tercera generación	Residuos agroforestales, petroquímicos y urbanos	<ul style="list-style-type: none"> – Residuos de agricultura. – Residuos forestales. – Residuos urbanos (papel y cartón, residuos de limpieza). – Lodos (biosólidos húmedos o secos). – Biomasa residual de procesos industriales. 	<ul style="list-style-type: none"> – Biocombustibles (ambientalmente sostenibles) – Pueden transformarse por gasificación o combustión, obteniendo energía, calor, gas de síntesis.
Cuarta generación	Aceites vegetales	–	<ul style="list-style-type: none"> – Pueden transformarse por conversión hidrolítica y desoxigenación – Biogasolina – Biocombustibles para aviación. – Biodiésel

Tabla 3. Fuentes y tipos de biomasa (cuadro resumen)

	Biomasa Agrícola	Biomasa Forestal
Primaria	Cultivos de uso específico no alimentario	Madera de bosques uso específico
	Residuos primarios de cultivos alimentarios	Madera derivada de operaciones de limpieza y mantenimiento de montes
	Hierbas y pastos	Residuos derivados de la explotación maderera
Secundaria	Residuos de industrias agroalimentarias	Residuos de industrias de primera y segunda transformación de la madera
	Residuos de explotaciones ganaderas	Residuos de industrias de pasta de papel y papeleras
Terciaria	Residuos sólidos urbanos (fracción orgánica)	Residuos urbanos de madera
	Fangos de depuradoras de aguas residuales	Residuos urbanos celulósicos
Cuaternaria	Aceites vegetales	Aceites vegetales

Dentro de la biomasa de origen agrícola se pueden establecer los siguientes grupos:

- **Cultivos de uso específico no alimentario.** Corresponde a aquellos que, siendo aptos para su uso en alimentación humana o animal, se les da un destino distinto del alimentario. Incluyen algunos utilizados en alimentación humana (maíz y otros cereales, legumbres, semillas oleaginosas, caña de azúcar, remolacha azucarera) o animal (alfalfa) y otros de uso exclusivo no alimentario (cardo). Los denominados *cultivos energéticos*, es decir, cultivos destinados a la producción de biocombustibles y energía, también forman parte en este grupo y son materia objeto de estudio de la denominada *Agroenergética*.

Los cultivos no alimentarios pueden ser herbáceos o leñosos, incluyéndose en este último grupo los forestales de rotación corta que, si bien por su naturaleza son de tipo forestal, son considerados agrícolas por su producción en terrenos de uso agrícola.

Una clasificación de los cultivos no alimentarios según el criterio del tipo de materia prima predominante y su utilización es la siguiente:

- *Cultivos de azúcar para la obtención de sacarosa y bioetanol:* son la caña de azúcar (*Saccharum* sp.) el sorgo dulce (*Sorghum bicolor* L.) y la remolacha azucarera (*Beta vulgaris* L.).
- *Cultivos de almidón e inulina para la obtención de glucosa:* incluyen los cereales cuyos granos son ricos en almidón (maíz, trigo, cebada, avena, sorgo) y los tubérculos de patata (*Helianthus tuberosus* L.), rizomas de achicoria (*Cichorium* sp.) y dalia (*Dhalia* sp.), ricos en inulina. El almidón puede ser hidrolizado química o enzimáticamente a glucosa para su uso como sustrato de fermentaciones, o bien modificado químicamente para la producción de biomateriales.
- *Cultivos oleaginosos para la producción de biodiésel:* se trata de cultivos que producen semillas ricas en aceites vegetales, tales como colza (*Brassica napus* L.), girasol (*Helianthus agnus* L.), alazor (*Carthamus tinctorius*) y soja (*Glycine*

max). Otros cultivos no convencionales productores de semillas oleaginosas son la colza etíope (*Brasica carinata*), de elevada resistencia a la sequía y las plagas, el cardo (*Cynara cardunculus*), especie mediterránea con gran capacidad de producción de biomasa, y la especie *Jatropha curcas*, de origen tropical, con capacidad de desarrollarse en suelos arenosos de escasa fertilidad y en zonas con escasas precipitaciones.

- *Cultivos acuáticos para la producción de coloides:* nos referimos a las algas, fuente de la que se extrae aceite, agar, alginatos y carragenanos.

La utilización no alimentaria de los cultivos genéticamente modificados o transgénicos podría suponer una gran ventaja en su desarrollo y uso, ya que podría beneficiarse de un marco legislativo mucho menos restrictivo que el existente para los usos alimentarios.

- **Residuos primarios de cultivos alimentarios.** Se trata de los residuos y subproductos vegetales de naturaleza lignocelulósica que se obtienen en los cultivos alimentarios y que están formados por aquellas partes de la planta que permanecen tras retirar las fracciones de interés alimentario. Algunos son leñosos, como los procedentes de las podas de olivos, frutales y viñedos, y otros herbáceos, como la paja de cereales y el bagazo del maíz. Su abundancia y bajo coste hacen de ellos una de las materias primas de biomasa con mayor potencial de aprovechamiento en biorrefinerías.
- **Hierbas y pastos.** En este grupo se incluyen las plantas herbáceas verdes (forraje) y los cereales en sus fases tempranas, cuando aún no han producido el grano. Se componen de una fracción sólida fibrosa (lignocelulosa) y otra líquida, rica en proteínas y pigmentos. Alternativamente, pueden ser sometidos a un proceso de fermentación parcial (ensilado o fermentación láctica del forraje), tras el cual la fracción soluble se enriquece en azúcares, ácidos orgánicos y aminoácidos. Este tipo de biomasa es el que se emplea en la denominada biorrefinería verde, de la que puede obtenerse una completa información en Fowler *et al.*, 2003. Como materias primas usuales para este tipo de biorrefinería se utilizan diferentes especies de *Lolium* sp., *Cynodon* sp., *Danthonia* sp., *Trifolium* sp. *Phleum pratense*, *Brassica* sp., y cereales cuando están verdes (trigo, soja, mijo, avena, maíz, etc.). Dos especies que han despertado un interés reciente para uso bioenergético son *Miscanthus giganteus*, también conocido como “pasto elefante”, dado su elevado rendimiento (hasta 25 t peso seco/ha anuales) y *Panicum virgatum* L. (capaz de crecer bajo diferentes condiciones ambientales, además de haber mostrado unos balances excelentes en la reducción de gases de efecto invernadero).
- **Residuos y subproductos de industrias agroalimentarias.** Corresponden a los residuos y subproductos que se generan en las industrias aceiteras (orujo, alpechín y alperujo), conserveras (restos de vegetales y frutas, huesos, semillas y pieles), de vinos (raspón, hollejo y semillas de uva, lías, vinazas), de cereales y derivados (cáscaras), cerveceras (grano y malta residuales), azucareras (melazas y bagazo), café (marros y cascarilla), molienda húmeda del maíz (licor de maceración del maíz –*corn steep liquor*–, germen,

gluten), de frutos secos (cáscaras) y queserías (lactosuero). Sus usos principales, en la actualidad, son el compostaje y la aplicación agrícola directa, la alimentación animal y la producción de alcohol; y a partir de grasas animales (sebo de vaca y manteca de cerdo), la producción de biodiésel.

- **Residuos de explotaciones ganaderas.** Proceden de las deyecciones del ganado, fundamentalmente el estiércol y los purines, que pueden utilizarse, además de como abono y compostaje, para la generación de biogás por digestión anaerobia.
- **Residuos urbanos (fracción orgánica).** Son los residuos de naturaleza orgánica resultantes de la actividad humana, tales como aceites de fritura, usados para la producción de biodiésel; y restos de comida, jardinería y otros materiales fermentables, utilizados en compostaje y en la generación de biogás.
- **Fangos de depuradoras de aguas residuales.** Son residuos producidos en los procesos de depuración de aguas residuales urbanas, y que pueden ser empleados en la generación de biogás por digestión anaerobia.

Idealmente, las futuras biorrefinerías integradas deberían tener la capacidad de utilizar todas las fuentes de biomasa descritas anteriormente. Sin embargo, las fuentes de mayor potencial e interés son las denominadas fuentes primarias de biomasa, seguidas de algunas de las fuentes secundarias (residuos de industrias madereras, del papel y pasta de papel y algunas agroalimentarias). Por el contrario, no parece muy probable que las fuentes terciarias presenten gran interés de cara a su empleo en biorrefinerías.

Dentro de la biomasa de origen forestal se pueden establecer los siguientes grupos:

- **Madera de bosques de uso específico.** Es la procedente de los denominados cultivos forestales de rotación corta: álamos, chopos, sauces y arces, en disposiciones extremadamente densas, recolectados a intervalos de 3–4 años y regenerados a partir de los tocones, con una esperanza de supervivencia de al menos 5 rotaciones.
- **Madera derivada de operaciones de limpieza y mantenimiento de montes,** como la eliminación de árboles dañados o enfermos, el desbroce del exceso de masa vegetal y la creación de cortafuegos. Estas actividades generan importantes cantidades de biomasa susceptibles de utilización como materia prima en biorrefinerías.
- **Residuos derivados de la explotación maderera.** El aprovechamiento maderero de la masa arbórea suele limitarse a los troncos de los árboles, quedando abandonadas las ramas de diversos tamaños y calibres y la masa foliar. Su valoración precisa operaciones de corta, saca y transporte a pista y mejora con tratamientos *in situ* como el astillado y la compactación.
- **Residuos de industrias de primera y segunda transformación de la madera.** Dentro del primer grupo se incluirían los aserraderos e industrias madereras, y dentro del segundo, las industrias del mueble, embalajes y auxiliar de la construcción. Ambas generan un conjunto de materiales heterogéneos tales como astillas, cortezas, serrín, recortes,

cilindros, finos y otros. Su tratamiento y manejo se realiza en las mismas instalaciones donde se producen, existiendo equipos adecuados para ello.

- **Residuos de industrias de pasta de papel y papeleras.** En la industria del papel, la madera es convertida en fibra utilizando diversas tecnologías químicas y mecánicas de procesado. La aplicación de la tecnología más frecuente (pulpeo Kraft o pulpeo al sulfato) convierte aproximadamente la mitad de la madera en fibra, mientras que la otra mitad se convierte en el denominado *licor negro*, un subproducto que contiene la fibra de madera no utilizada (rica en lignina) y diversos productos químicos valiosos. Generalmente, estas instalaciones queman el *licor negro* para producir energía que contribuye a paliar sus propias necesidades energéticas. Este *licor negro* podría utilizarse en la biorrefinería como materia prima para la obtención de compuestos aromáticos y adhesivos naturales, y para la producción de gas de síntesis mediante tecnologías de gasificación.
- **Residuos urbanos de madera y celulósicos.** Corresponden a los residuos sólidos urbanos de madera, tales como muebles y desechos de construcción y demolición, y de celulosa, como residuos de papel y cartón.

La distribución porcentual de los principales tipos de biomasa se recoge en la Figura 7.

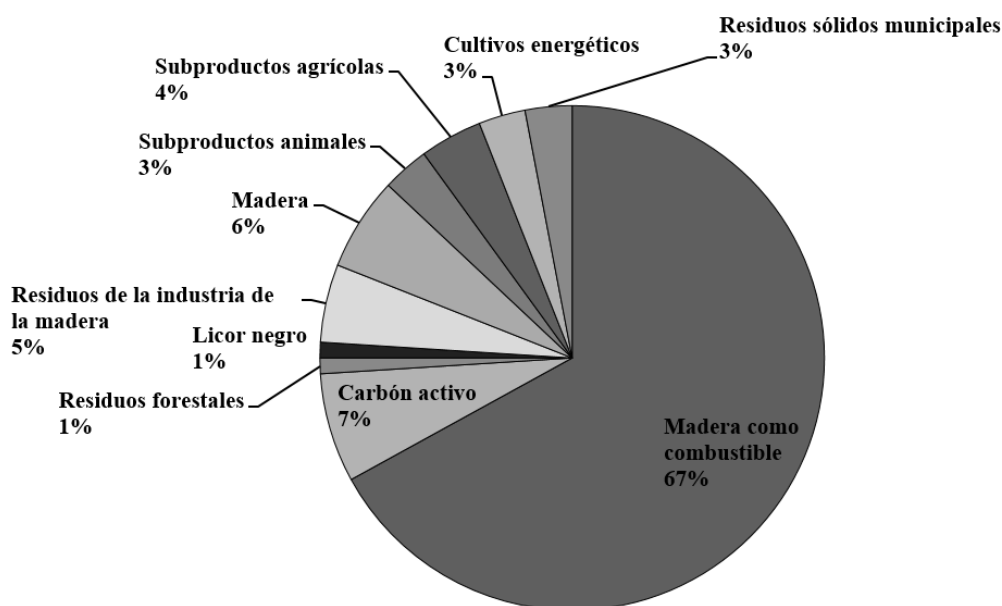


Figura 7. Distribución porcentual de los principales tipos de biomasa.

1.3. Biocombustibles y bioproductos

1.3.1. Biocombustibles y sus tipos

El término biocombustible se aplica a aquellos combustibles sólidos, líquidos o gaseosos que se producen predominantemente a partir de materias primas renovables.

La gran diferencia entre los biocombustibles y las materias primas de petróleo es el contenido de oxígeno. Las energías renovables tienen niveles de oxígeno del 10 al 45% y son especies químicas más polares y que pueden arrastrar fácilmente agua y por lo tanto pueden ser ácidos, mientras que el petróleo son esencialmente hidrocarburos (Demirbas, 2008; Balat 2008, 2009).

Los biocombustibles son combustibles no contaminantes, disponibles localmente, accesibles, sostenibles y fiables obtenidos a partir de fuentes renovables. La Unión Europea ocupa el tercer lugar en la producción de biocombustibles en todo el mundo, detrás de Brasil y Estados Unidos. En Europa, Alemania es la primera y Francia el segundo mayor productor de biocombustibles. Según REN21, la producción de biocombustibles en 2015 alcanzó 30.1 billones de litros de biodiésel y 98.3 billones de litros de etanol.

La generación de electricidad a partir de estos combustibles es un método prometedor para su uso en un futuro próximo, sobre todo haciendo uso de la tecnología de gasificación/turbina de gas integrada, que ofrece eficiencias de conversión energética alta.

Los biocombustibles pueden clasificarse en función de sus tecnologías de producción: biocombustibles de primera generación (FGB), biocombustibles de segunda generación (SGB), biocombustibles de tercera generación (TGB) y biocombustibles de cuarta generación (Tabla 4). Los FGB se refieren a biocombustibles hechos de azúcar, almidón, aceites vegetales o grasas animales usando tecnología convencional. Las materias primas básicas para la producción de biocombustibles de primera generación son a menudo semillas o granos como el trigo, que produce almidón que se fermenta en bioetanol, o semillas de girasol, que se prensan para producir aceite vegetal que se puede utilizar en biodiésel. Los biocombustibles de segunda y tercera generación, también denominados biocombustibles avanzados, se obtienen a partir de cultivos no alimentarios, paja de trigo, maíz, madera y cultivos energéticos que, como el de las algas, utilizan tecnología avanzada. De hecho, las algas son insumos de rendimiento cuestionable para producir biocombustibles y solo utilizando tecnologías avanzadas resultan rentables. La cuarta generación de biocombustible se basa en la conversión de aceite vegetal (*veg-oil*) y biodiésel en biogasolina utilizando, también, tecnologías avanzadas.

Tabla 4. Clasificación de los biocombustibles renovables en función de las tecnologías de producción

Generación	Materia prima	Ejemplo
Biocombustibles de primera generación	Azúcar, almidón, aceites vegetales o grasas animales	Bioalcoholes, aceite vegetal, biodiésel, <i>biosyngas</i> , biogás
Biocombustibles de segunda generación	Cultivos no alimentarios, paja de cereal, maíz, madera, residuos sólidos, cultivos energéticos	Bioalcoholes, bioaceites, bio-DMF, biohidrógeno, biodiésel Fisher-Tropsch, diésel de madera
Biocombustibles de tercera generación	Algas	Aceite vegetal, biodiésel
Biocombustibles de cuarta generación	Aceite vegetal, biodiésel	Biogasolina

Los biocombustibles líquidos y gaseosos son importantes para el futuro porque se prevé reemplazarán a los combustibles derivados del petróleo.

El Consejo Europeo de marzo de 2008 reiteró que es esencial desarrollar y cumplir criterios de sostenibilidad eficaces para los biocarburantes y garantizar la disponibilidad comercial de biocarburantes de segunda generación. El Consejo Europeo de junio de 2008 volvió a referirse a los criterios de sostenibilidad y al desarrollo de biocarburantes de segunda generación, y destacó la necesidad de evaluar las posibles repercusiones de la producción de biocarburantes en los productos alimenticios agrícolas y de tomar medidas, en caso necesario, para paliar las deficiencias. Asimismo, mantuvo la definición de biocarburante adoptado en Directiva 2003/30/CE, entendiéndose por tal el combustible líquido o gaseoso para transporte producido a partir de la biomasa, entendiéndose por biomasa la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos procedentes de la agricultura (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales.

Hay dos combustibles de transporte que podrían reemplazar a la gasolina y al combustible diésel: estos son el bioetanol (etanol de azúcar, de celulosa o de grano) y el biodiésel (de líquidos de pirólisis, diésel verde, gasolina verde, butanol, metanol, líquidos de síntesis, biohidrógeno, diésel de algas, e hidrocarburos). Se supone que el biodiésel puede ser utilizado para reemplazar al diésel fósil y que el bioetanol puede ser utilizado en vez de la gasolina. Estos biocombustibles líquidos renovables para el transporte han atraído mucha atención en diferentes países del mundo debido a su renovabilidad, sostenibilidad, fácil disponibilidad, desarrollo regional y empleos de manufactura rural asociados, reducción de emisiones de gases de efecto invernadero y su biodegradabilidad (Demirbas, 2008).

Según el Documento DOUE-L-2009-81013, para alcanzar una cuota de mercado adecuada para los biocarburantes, es necesario garantizar que el gasóleo comercializado tenga un contenido en biodiésel superior al previsto en la norma EN 590/2004.

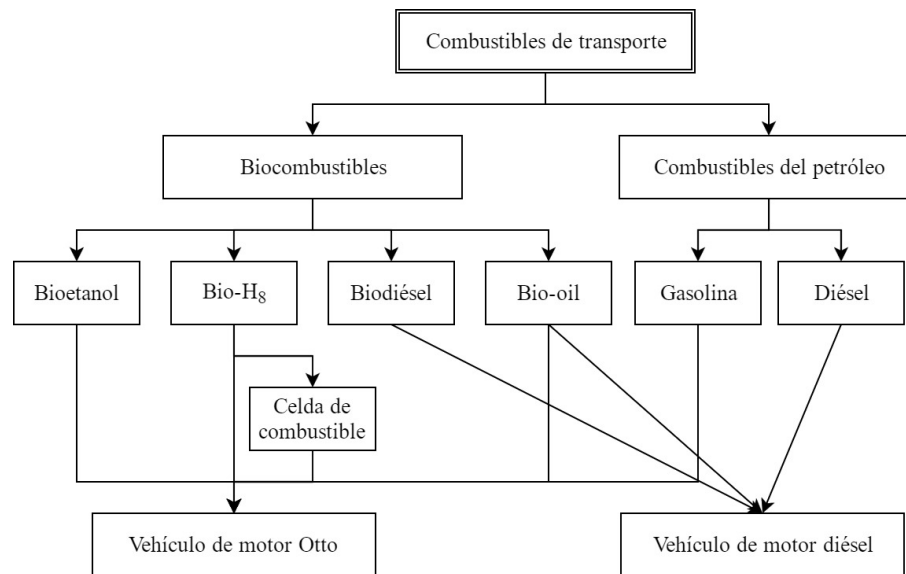


Figura 8. Tipos de vehículos según tipos de combustibles

Tras el sector terciario, el transporte es la actividad que absorbe la mayor parte de las necesidades energéticas en cuanto al consumo de energía final y una de las más contaminantes. A este respecto, los biocarburantes que se obtienen a partir de los productos agrícolas constituyen combustibles alternativos a las gasolinas y al gasoil; y su utilización, en mezclas con los combustibles fósiles, supone reducciones importantes en las emisiones de los vehículos. La COPA (Comité de Organizaciones Profesionales Agrícolas de la Comunidad Europea) define los biocombustibles como aquellos combustibles (y aditivos a los combustibles) derivados en su totalidad, o en parte, de materias primas agrícolas o silvícolas. Esta organización distingue entre biocombustibles sólidos destinados principalmente a generar vapor y electricidad, y biocombustibles líquidos, destinados a su utilización como combustibles para automoción.

Los biocarburantes clasificados como de primera generación son los que se obtienen a partir de materias primas también destinadas al mercado alimentario. Es el caso del bioetanol obtenido por fermentación de los azúcares presentes en materias primas como la caña de azúcar o los granos de cereal, y el biodiésel obtenido por transesterificación química de aceites vegetales procedentes de biomasa oleaginosa. El biodiésel obtenido por transesterificación química de aceites usados podría considerarse como puente entre el biodiésel de primera y segunda generación, ya que, a pesar de la naturaleza residual de esta materia prima, sigue aplicando la misma tecnología de transformación.

Los biocarburantes de segunda generación son producidos a partir de una variedad mayor de materias primas que no compiten con el mercado alimentario, y mejoran los balances en la reducción de gases de efecto invernadero, contribuyendo a la sostenibilidad del proceso y al cumplimiento de los objetivos fijados en la UE. Estos biocombustibles pueden obtenerse mediante varias rutas: ruta biológica, como la obtención de bioetanol a partir de materias primas lignocelulósicas; y ruta termoquímica, principalmente gasificación y síntesis, tecnología

que se conoce como BTL (de las siglas en inglés de *biomass to liquids*), a partir de la cual pueden obtenerse diésel Fischer Tropsch, biometanol, biodimetil éter, diésel sintético y alcoholes pesados. Otras rutas termoquímicas como la pirólisis rápida y la licuefacción hidrotérmica permiten la obtención de los aceites de pirólisis y el biopetróleo (biodiésel HTU, *HydroThermal Upgrading*), respectivamente.

Recientemente, se ha establecido una tercera generación y actualmente, se está explorando una cuarta generación de biocombustibles. El biodiésel procedente de microalgas y cianobacterias constituiría la tercera generación. La producción de H₂ y de bioelectricidad empleando mecanismos fotosintéticos, y el metano obtenido por bacterias a partir de CO₂ son considerados biocarburantes de cuarta generación.

En la Tabla 5 se presentan diferentes tipos de carburantes, siendo los más conocidos los biocombustibles líquidos bioalcoholes y bioaceites, el gas natural comprimido e el hidrógeno obtenido de celdas de combustibles. Los biocombustibles líquidos se clasifican en las siguientes categorías: (a) bioalcoholes, (b) aceites vegetales y biodiésel, y (c) biocrudo y aceites sintéticos.

Tabla 5. Disponibilidad de combustibles para el transporte actual y futuro

Combustible	Disponibilidad presente	Disponibilidad futura
Gasolina	excelente	pobre-moderado
Bioetanol	moderado	excelente
Biodiésel	moderado	excelente
Gas natural comprimido (GNC)	excelente	moderado
Celdas de combustible para H ₂	pobre	excelente

Venimos insistiendo en que, en términos generales, la producción de combustibles a partir de biomasa precisa la eliminación de oxígeno. Los procedimientos de eliminación de oxígeno heteroaromático más eficaces son: por deshidratación, que elimina oxígeno en forma de agua, y por descarboxilación, que elimina el oxígeno en forma de dióxido de carbono.

En la tabla siguiente (Tabla 6) se recogen los contenidos de oxígeno, junto a otros elementos de su composición elemental, para combustibles frecuentes (Demirbas, 2004).

Tabla 6. Composición elemental orgánica (CHNSO) de materias primas de la biomasa.

Muestra de combustible	C	H	N	S	O (por diferencia)
Cáscara de avellana	52,8	5,6	1,4	0,04	42,6
Serrín	46,9	5,2	0,1	0,04	37,8
Rastrojos de maíz	42,5	5,0	0,8	0,20	42,6
Madera de roble rojo	50,0	6,0	0,3	-	42,4
Paja de trigo	41,8	5,5	0,7	-	35,5
Alperujo	49,9	6,2	1,6	0,05	42,0
Madera de álamo	48,4	5,9	0,4	0,01	39,6
Madera de haya	49,5	6,2	0,4	-	41,2
Madera de picea	51,9	6,1	0,3	-	40,9
Mazorca de maíz	49,0	5,4	0,5	0,20	44,5
Restos de té	48,0	5,5	0,5	0,06	44,0
Cáscara de nuez	53,5	6,6	1,5	0,10	45,4
Cáscara de almendra	47,8	6,0	1,1	0,06	41,5
Cáscaras de pipas de girasol	47,4	5,8	1,4	0,05	41,3
Cascarilla de arroz	47,8	5,1	0,1	-	38,9
Vainas y semillas de algodón	42,8	5,4	1,4	0,50	35,0
Bagazo de caña de azúcar	44,8	5,4	0,4	0,01	39,6
Hueso de melocotón	53,0	5,9	0,3	0,05	39,1
Tallos de alfalfa	45,4	5,8	2,1	0,09	36,5
<i>Panicum virgatum</i> L.	46,7	5,9	0,8	0,19	37,4

1.3.1.1. Bioalcoholes y derivados

Bioetanol. Constituye el bioproducto de mayor producción mundial: en 2011 se produjeron 83,4 millones de toneladas y está previsto que siga expandiéndose hasta alcanzar 134,5 millones de toneladas en 2024. EEUU, Brasil y la UE, conjuntamente representan el 90% de la producción y del consumo mundial, obtenido principalmente de maíz en EEUU, de caña de azúcar en Brasil y de cereales principalmente en la UE.

Brasil fue el principal productor de etanol del mundo hasta 2005, cuando la producción estadounidense igualó su producción. Fue en 2006 cuando Estados Unidos se convirtió en el principal productor mundial de etanol. China ocupa un distante pero importante tercer lugar en el ranking mundial, seguido por India, Francia, Alemania y España.

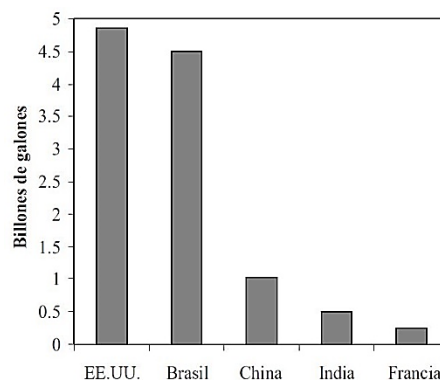


Figura 9. Principales productores de bioetanol en 2006 (RFA 2007). Producción en billones de galones

Los continuos aumentos en el precio del crudo en 2005 y 2006 resultaron en una reversión de la relación tradicional entre el precio de la energía de la biomasa y el del crudo, algo que no se veía desde los años treinta. Como consecuencia de los altos precios del crudo comercializado, muchos países avanzaron en sus metas de biocombustibles y, en el caso de Brasil y Estados Unidos, se produjeron grandes ganancias de producción (véase la tabla siguiente).

Tabla 7. Producción mundial de etanol entre 2004 y 2007 (en billones de galones)

País	2004	2005	2006	2007	Velocidad de crecimiento 2006–2007	Participación del total 2007
EE.UU.	3.40	3.90	4.86	6.49	33.5%	38.3%
Brasil	3.87	4.25	4.71	5.96	26.5%	35.2%
China	0.93	0.93	0.94	0.99	5.3%	5.9%
India	0.33	0.29	0.44	0.65	47.7%	3.8%
Francia	0.22	0.24	0.24	0.30	25.0%	1.8%
Otros	2.00	2.10	2.40	2.55	6.3%	15.0%
Total	10.75	11.71	13.59	16.94	24.6%	100.0%

En España, la situación en cuanto a producción y capacidad, es la que se recoge en la tabla siguiente (datos del Gain Report USDA Foreign Agricultural Service):

Tabla 8. Plantas de bioetanol en España.

Planta	Localización	Empresa	Capacidad			Producción electricidad MWh	Cereales consumidos t	Año construcción
			t	mill. lit.	DDG t			
Bioetanol Galicia	Teixeiro (La Coruña)	Trilantic Europe (Abengoa hasta 16/03/2017)	154.000	195	130.000	165.000	340.000	2002
Biocarburantes Castilla y León	Babilafuente (Salamanca)		158.000	200	120.000	145.000	585.000	2006
Ecocarburantes Españoles	Valle de Escombreras (Cartagena, Murcia)		118.000	150	110.000	135.000	300.000	2000
Bioetanol de la Mancha	Alcázar de San Juan (Ciudad Real)	Acciona/Uriel Inversiones (en liquidación)	-	43	-	-	-	2006

Cara al futuro, las previsiones realizadas en 2015 sobre el desarrollo del mercado mundial del etanol y su producción y uso para 2024 se recogen en los gráficos siguientes (Figura 10 y Figura 11).

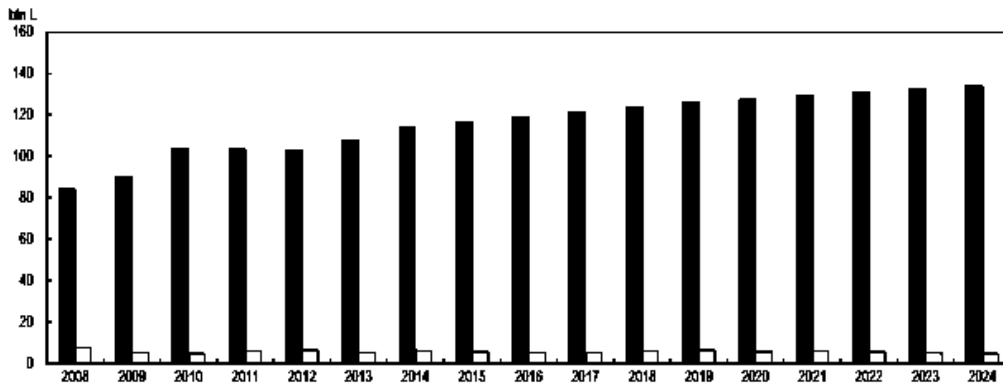


Figura 10. Mercado mundial del etanol. Datos OCDE/FAO de 2015.

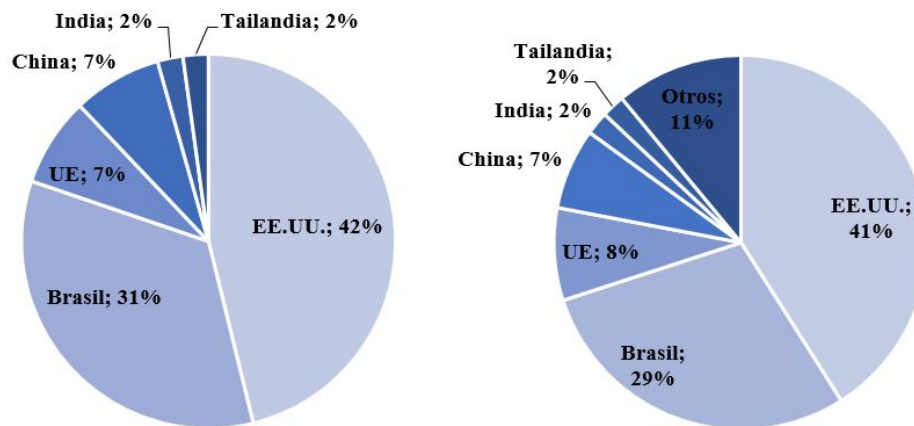


Figura 11. Previsiones para 2024, de la producción (izquierda) y uso (derecha) del etanol a nivel mundial según áreas geográficas. Datos OECD/FAO.

El bioetanol se obtiene por fermentación de la glucosa con la levadura *Saccharomyces cerevisiae* a partir de una amplia variedad de hidratos de carbono. Se obtiene de cultivos agrícolas, por fermentación de la sacarosa contenida en la remolacha y el sorgo dulce, y tras un proceso de hidrólisis del almidón y de la inulina presentes en los cereales (maíz, arroz) y patata (Figura 12). Recientemente, se han desarrollado procedimientos de obtención con la bacteria *Zymomonas mobilis* y/o de microorganismos genéticamente modificados, que apuntan a una mejora significativa de la productividad.

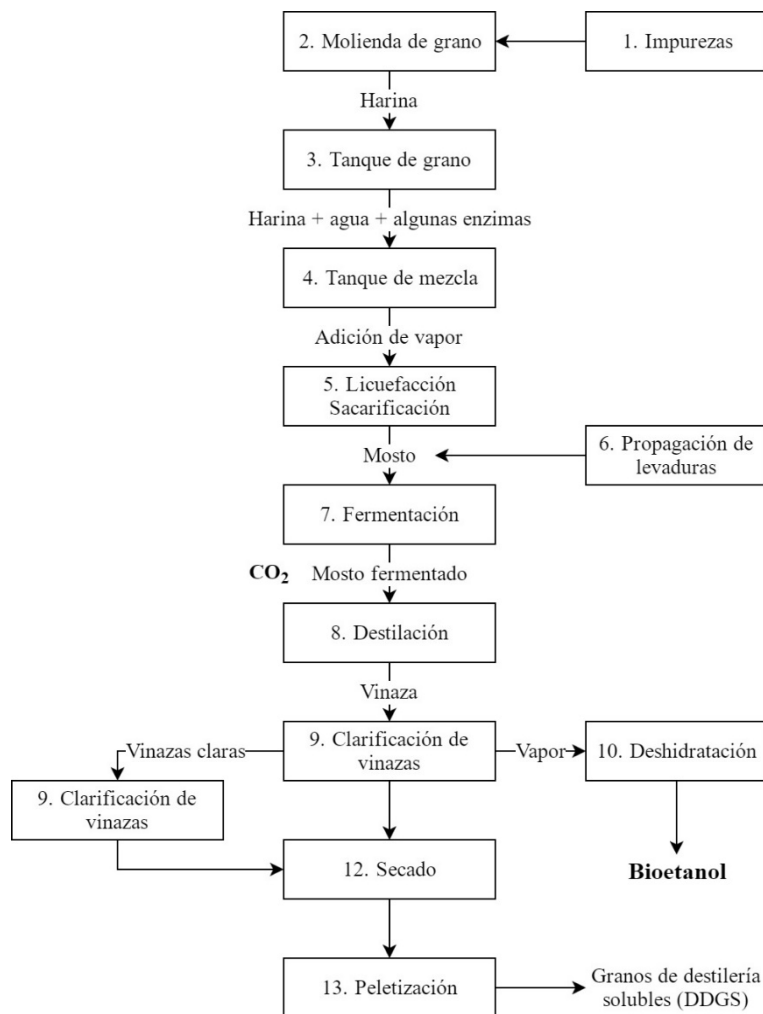


Figura 12. Proceso de obtención del bioetanol

A partir de etanol pueden obtenerse etileno, acetaldehído y ésteres de etilo y ETBE (etil-terbutileter), producto de la reacción de isobuteno con etanol al que nos referiremos más adelante. Sin embargo, el gran incremento de la producción que el etanol ha experimentado en los últimos años descansa básicamente en su uso como biocombustible en motores Otto, sustituyendo a la gasolina o bien mezclados con ella en pequeñas proporciones (hasta un 25% de alcohol anhidro, sin modificaciones en el motor).

Ajustando el motor y adaptando el carburador a la nueva situación estequiométrica, es posible conseguir mayor potencia y momento de fuerza (par motor o torque), una mejora del rendimiento térmico y una reducción del consumo, aparte de una combustión más perfecta. El problema de los alcoholes reside en su inestabilidad en presencia de pequeñas cantidades de agua y en un aumento de la presión de vapor y del índice de volatilidad de las gasolinas.

Las mezclas de entre el 3 y el 15% de etanol con diésel y un aditivo, comercializadas en EE.UU. y Brasil, se conocen como *diesohol*. Con ellas, se mejora la combustión y se reducen las emisiones. El etanol obtenido por fermentación de los azúcares presentes en materias primas lignocelulósicas se conoce como bioetanol celulósico.

Bioetanol

- Se puede producir por un sistema híbrido termo-químico y biológico (un microorganismo modificado genéticamente que es capaz de convertir el gas de síntesis se introduce en las cubas de fermentación en condiciones de proceso específicas permitiendo fermentar el bioetanol) (Thomson, 2006).
- El segundo proceso de producción de bioetanol termoquímico no utiliza ningún microorganismo. En este proceso, los materiales de biomasa son sometidos primero, termoquímicamente, a gas y el gas de síntesis pasa a través de un reactor que contiene catalizadores, lo que hace que el gas se convierta en bioetanol, con rendimientos de hasta un 50%.
- Algunos procesos que primero producen metanol y luego usan desplazamientos catalíticos para producir bioetanol han obtenido rendimientos de bioetanol en el rango de 80% (Badger 2002; Thomson 2006).

Biometanol. El metanol puede ser obtenido a partir de la biomasa o residuos con una eficiencia energética del 50–60%. El coste de la producción de biometanol basado en madera oscila entre 160€/t (Hamelinck & Faaij, 2006) a 940€/t (Tock, 2010). Aunque hasta la fecha no ha sido rentable, puede serlo a corto plazo: Rusia ya tiene un programa de producción en biorrefinerías a partir de eucalipto.

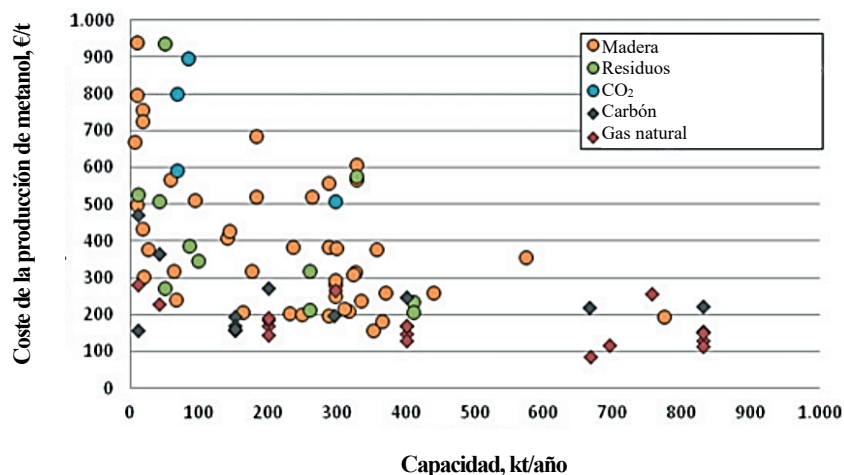


Figura 13. Costes de producción y capacidad de producción de biometanol para diversas materias primas

Además de su uso en motores de combustión interna, el metanol puede utilizarse para la obtención de hidrógeno empleado en celdas de combustible. Su problema fundamental es la toxicidad por inhalación.

Biobutanol. Este combustible se obtiene mediante la denominada fermentación ABE a partir de materiales amiláceos, mediante el *Clostridium acetobutylicum* y presenta ventajas respecto al bioetanol ya que no es corrosivo y puede ser mezclado con gasolinas en mayor proporción que los biocombustibles actuales y sin necesidad de modificar los motores. Además, el

biobutanol tiene una menor presión de vapor y mayor tolerancia a la presencia de agua en las mezclas con las gasolinas, facilitando su uso dentro de los actuales canales de distribución.

ETBE (5-etil-ter-butil-éter) y MTBE (Metil ter-butil-éter) Son aditivos obtenidos a partir del etanol o metanol y el isobuteno. La fracción volumétrica que se computa como biológica es sólo del 47% para el bioETBE y del 36% para el bioMTBE, ya que el isobuteno es combustible fósil. Ambos han resultado valiosos como sustitutos del plomo tetraetilo para mejorar el índice de octano de las gasolinas y por presentar menor volatilidad, solubilidad en agua, eficiencia térmica y poder anticorrosivo. El ETBE tiene un mejor índice de octano y poder calorífico que el MTBE, un mayor rendimiento a partir del isobuteno y se puede utilizar hasta un 10% junto con las gasolinas. Además, se puede producir en las mismas instalaciones en las que ahora se obtiene el MTBE. La primera planta industrial de ETBE se instaló en Francia en 1990. En España, existen 6 plantas de producción de ETBE (Tabla 9).

Tabla 9. Plantas ETBE en las refinerías españolas

Emplazamiento	Puesta en marcha	ETBE (millones l/a)
Algeciras	2000	70
Puertollano	2000	90
Coruña	2000	70
Tarragona	2002	170
Bilbao	2002	100
Huelva	2004	45

Estos éteres evitan los inconvenientes mencionados para los alcoholes y por ello, la mejor opción a corto plazo para la utilización de los alcoholes agrícolas como biocarburantes es su transformación previa a ETBE y su posterior introducción en la formulación de las gasolinas.

1.3.1.2. Bioaceites y derivados

Bioaceites. La utilización de aceites vegetales sin refinar encuentra dificultades para su uso como carburante en motores de encendido por compresión, tal que para mantener la viscosidad, el cetanaje y el punto de congelación dentro de unos límites aceptables, es preciso mezclarlos con gasóleo. Existe una alternativa interesante a base de mezclas de aceites vegetales brutos con gasolina (14%) y alcohol (5%) como carburantes de motores diésel. También existen motores preparados para funcionar con aceites vegetales brutos como el motor Elsbett o el motor tipo W de Deutz-Fahr.

Más precisiones sobre los bioaceites

El término bioaceite se utiliza principalmente para referirse a los combustibles líquidos. Existen varias razones para que los bioaceites sean considerados tecnologías relevantes tanto por los países en desarrollo como por los industrializados. Incluyen razones de seguridad energética, preocupaciones ambientales, ahorro de divisas y cuestiones socioeconómicas relacionadas con el sector rural.

Los bioaceites son combustibles líquidos o gaseosos hechos de materiales de biomasa, tales como cultivos agrícolas, desechos municipales y subproductos agrícolas y forestales a través de procesos bioquímicos o termoquímicos. Pueden servir como sustitutos de combustibles convencionales en motores de vehículos, ya sea total o parcialmente en una mezcla. La biomasa se seca y luego se convierte en un producto aceitoso conocido como bioaceite, por exposición muy rápida a las partículas calentadas en un lecho fluidizado. El carbón y los gases producidos se queman para suministrar calor al reactor, mientras que los aceites de producto son enfriados y condensados. El bioaceite se envía entonces por camión de estos lugares a la planta de producción de hidrógeno, donde se procesa, vía termoquímica, por:

- Gasificación seguida de reformado del gas de síntesis ($H_2 + CO$), y
- Pirólisis rápida seguida de reformado de la fracción de carbohidratos del bioaceite.

En cada proceso, el desplazamiento agua-gas se utiliza para convertir el gas reformado en hidrógeno, y la adsorción por oscilación de presión se utiliza para purificar el producto.

Los principales productos gaseosos procedentes de la biomasa son los siguientes:

- Pirólisis de la biomasa $\rightarrow H_2 + CO_2 + CO$ + hidrocarburos gaseosos y líquidos
- Reformado catalítico a vapor de la biomasa $\rightarrow H_2 + CO_2 + CO$
- Síntesis Fischer-Tropsch ($H_2 + CO$) \rightarrow Hidrocarburos gaseosos y líquidos

Biodiésel. Es un biocombustible derivado de aceites vegetales (colza, girasol, palma, soja), aceites de fritura o grasas animales. Los aceites extraídos de las plantas oleaginosas son transformados en biodiésel con alcoholes de cadena corta y un catalizador, mediante un proceso denominado transesterificación. Este método se está imponiendo como sustituto del gasóleo en los motores de compresión y en calderas de calefacción. En 1900, Rudolf Diesel puso en marcha su motor con aceite de cacahuete. La primera referencia a alquil ésteres de ácidos grasos como combustible la encontramos en 1937 y solo un año más tarde, en el verano de 1938, un autobús propulsado con etil ésteres de aceite de palma, funcionó entre Bruselas y Lovaina. Su utilización se pierde en el tiempo hasta la crisis del petróleo: en 1985, comienza en Austria la producción de una planta piloto de éster metílico de aceite de colza o RME (de los vocablos ingleses *rapeseed methyl ester*), que resulta industrial en 1991; en 1988, un investigador chino (Wang) acuña la denominación biodiésel; y en 1996, se abren dos plantas de producción, una en Francia y otra en Alemania. Desde entonces y sobre todo en la última década, la bibliografía científica sobre biodiésel ha crecido a nivel exponencial.

Hoy, el biodiésel se utiliza tanto puro como mezclado con gasoil de origen fósil: mientras para uso en autobuses municipales puede alcanzar entre un 30 y un 36% de la mezcla, para uso de particulares puede oscilar entre el 5%, autorizado en Francia y Alemania (B5) y el 20% en EE.UU. (B20). La industria del sector en España considera que se requieren incentivos y medidas para relanzar las presentaciones etiquetadas (B10, B30, B100) que podrían potenciar la competitividad del transporte por carretera.

De acuerdo con la Directiva 2015/1513 reguladora del Cambio Indirecto del Uso de la Tierra (CIUT o ILUC, por sus siglas en inglés) se ha establecido una limitación al 7% de la contribución de los biocombustibles convencionales para 2020.

El costo de biodiésel varía dependiendo de la población base, el área geográfica, la variabilidad en la producción de cultivos de temporada en temporada, el precio del crudo y otros factores. El biodiésel tiene más del doble del precio del petróleo diésel. El alto precio del biodiésel se debe en gran parte al alto precio de la materia prima. La base de recursos comerciales para aceites vegetales comprende aproximadamente 20 especies diferentes con aceite de soja, colza, aceite de palma y los aceites de coco como las fuentes más grandes. La mayor parte del biodiésel que se hace actualmente utiliza aceite de soja, metanol y un catalizador alcalino. El alto valor del aceite de soja como producto alimenticio hace que la producción de un combustible costo-efectivo sea muy difícil. Sin embargo, hay grandes cantidades de aceites y grasas de bajo costo, como residuos de restaurantes y grasas animales que podrían convertirse en biodiésel. El problema con el procesamiento de estos (FFA) es que no se puede convertir a biodiésel usando un catalizador alcalino.

Cuando se analiza el mercado del biodiesel se advierte que su evolución ha sido espectacular desde mediados de la década pasada, tanto en el número de fábricas como en la capacidad de producción (Figura 14). En sólo dos años, de 2004 a 2006, la producción española de biodiesel duplicó la capacidad inicial de 121.000 tm y pasó de 6 a 12 factorías. Un año más tarde, en 2007, dos nuevas industrias permiten triplicar la capacidad, y por tanto que se llegase a los 815.190 tm. En 2008 se incorporaron 22 nuevas plantas que permitieron que la capacidad llegase a los 2 millones de tm. En 2009, la aportación de 9 industrias llevó a que se duplicase y finalizase ese año con 4,1 millones de tm. A lo largo de los tres siguientes años se ralentizó el proceso, pero siguió la inauguración de plantas y el aumento de la capacidad productiva: 3 plantas en 2010 sumaron un 6,4 por ciento, otras 3 en 2011 añadieron un 5, y 2 en 2012 la incrementaron otro 7,4. Con todas se elevó la capacidad productiva total a finales de 2012 a la cifra de 4,9 millones de tm. Desde entonces, tanto la producción como la capacidad han sufrido un sensible decrecimiento debido a las indeterminaciones generadas por las políticas energéticas.

Tabla 10. Producción de biodiésel en los primeros años del siglo XXI (miles de toneladas)

País	2004	2005	2006
Alemania	1035	1669	2681
Francia	348	492	775
Italia	320	396	857
Malasia		260	600
EE.UU.	83	250	826
República Checa	60	133	203
Polonia		100	150
Austria	57	85	134
Eslovaquia	15	78	89
España	121	173	224
Dinamarca	70	71	81
Reino Unido	9	51	445
Otros países de la UE	6	36	430
Total	2124	3794	7495

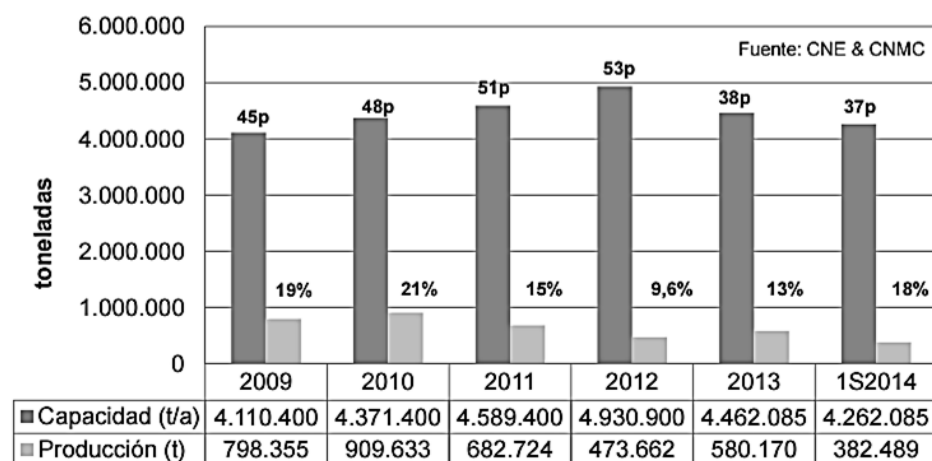


Figura 14. Evolución de la producción y capacidad instalada de biodiésel en España en el periodo 2009–2014.

La grave crisis que arrastra la industria española del biodiésel desde 2014, tiene su origen principalmente en la competencia desleal de Argentina e Indonesia, países que aplican un sistema de tasas diferenciales a la exportación (TDE) mediante las que gravan en menor medida el biodiésel que las materias primas utilizadas para su fabricación. Ello les otorga una ventaja competitiva artificial que distorsiona el comercio internacional y que ha llevado a copar el 76% del mercado español de biodiésel. Esta situación ha conducido a la paralización del 80% de las cincuenta plantas de biodiésel existentes en España.

Bioaceites a partir de algas. Las algas pueden ser consideradas como combustibles alternativos, ya que fijan la luz solar y el dióxido de carbono y pueden crecer y duplicar su peso en cualquier lugar, en agua de mar o agua salada, en agua adulterada o incluso en aguas residuales, y pueden soportar temperaturas extremas. Las algas producen el aceite como un subproducto de la fotosíntesis y con un rendimiento por hectárea quince veces superior al de otras plantas como maíz y *switchgrass*. Si dejamos que las algas crezcan de forma natural,

entonces la producción de aceite es baja, alrededor de un 1% por el peso de las algas, pero si se incrementa el CO₂ y la cantidad de materia orgánica disponible para las algas, el rendimiento en aceite puede aumentar hasta un 40% en peso. Las algas también se pueden utilizar para reducir al mínimo las emisiones de dióxido de carbono procedentes de térmicas o instalaciones industriales.

1.3.1.3. Biocombustibles gaseosos

Biogás. La fracción orgánica de casi cualquier forma de biomasa, incluyendo lodos de depuradora, desechos animales y efluentes industriales, se puede descomponer mediante digestión anaeróbica en una mezcla de metano y dióxido de carbono conocida como biogás. Se produce en digestores llenos de la materia prima como estiércol o aguas residuales. Se deja que la digestión continúe durante un período de 10 días a unas pocas semanas. El biogás es un combustible ecológico, limpio, barato y versátil.

El biogás se puede obtener de varias fuentes. Se puede producir fácilmente por fermentación anaerobia de residuos húmedos de la biomasa con una composición media de un 60% de metano y un 40% de CO₂. La proporción de metano depende de la materia prima empleada. El biogás tiene problemas por la presencia de SH₂, ya que es muy corrosivo. La potencia obtenida con estos combustibles en motores es menor que en el caso de la gasolina o el gasoil, debido sobre todo al menor poder calorífico de este combustible (entre 4700 y 5500 kcal/Nm³), así como a su baja densidad, razón por la cual también es muy inferior su autonomía. Para aumentar el poder calorífico del biogás se debe eliminar el CO₂. Se puede utilizar como combustible para generar calor y electricidad.

Después de los primeros 6 días de digestión, la producción de metano a partir del estiércol aumenta exponencialmente, después de 16 días alcanza un valor de meseta y al final del día 20 la digestión alcanza la fase estacionaria. Para la paja de trigo y las mezclas de estiércol/paja las tasas de digestión son inferiores a las del estiércol. Las producciones diarias máximas de biogás oscilan entre 4 y 6 días. Durante un período de 30 días de digestión, alrededor del 80–85% del biogás se produce en los primeros 15–18 días. Esto implica que el tiempo de retención del digestor puede ser diseñado para 15–18 días en lugar de 30 días. Durante los primeros 3 días, el rendimiento de metano es casi el 0% y la generación de dióxido de carbono es casi el 100%. En este período, la digestión se produce como fermentación al dióxido de carbono. Los rendimientos de metano y gases de dióxido de carbono son cincuenta y cincuenta al día 11. Al final del día 20, la digestión alcanza la fase estacionaria. El contenido de metano del biogás está en el rango de 73–79%, siendo el resto principalmente dióxido de carbono. Durante la digestión, la concentración de ácidos grasos volátiles es menor y el pH más alto. El pH de la suspensión con estiércol aumenta de 6,4 inicialmente a 6,9–7,0 a la velocidad máxima de producción de metano. El pH de la suspensión con paja de trigo es de alrededor de 7,0–7,1 a la velocidad máxima de producción de metano.

Gasógeno o gas pobre. Se puede obtener de residuos secos forestales o agrícolas quemados de forma incompleta con aire y la mezcla puede oscilar en los intervalos: 20–30% de CO, 10–25% de H₂, 2–15% de CO₂, 0–4% de CH₄, y el resto N₂. Se pueden usar en motores de gasolina y diésel. Para uso de estos gases en motores diésel es preciso mezclarlos con una parte de gasoil, que no suele pasar del 10%. Se puede producir electricidad mediante microturbinas acopladas a la salida de los reactores. Su poder calorífico está comprendido entre 2,5–8 MJ/Nm³.

Gas de síntesis. Está compuesto mayoritariamente por CO e H₂ y puede obtenerse a parte del gas natural y del carbón, y de la biomasa o a partir de aceites de pirolisis utilizando como comburente oxígeno o vapor de agua. A partir del gas de síntesis se puede obtener hidrógeno, alcoholes, aldehídos, hidrocarburos (mediante la síntesis de Fischer–Tropsch), y diésel o gasolina sintética (*synfuel*) para uso en motores convencionales de combustión interna. Su poder calorífico está comprendido entre 10–20 MJ/Nm³. Si el gas de síntesis presenta un elevado contenido en metano, entonces el poder calorífico se eleva a 30 MJ/Nm³.

Franz Fischer y Hans Tropsch estudiaron primero la conversión del gas de síntesis en compuestos orgánicos más útiles en 1923 (Spath y Mann, 2000). Los biocombustibles, incluidos los líquidos Fischer–Tropsch, son importantes, ya que afectan a una amplia gama de temas, incluyendo la seguridad energética, las preocupaciones ambientales, el ahorro de divisas y las cuestiones socioeconómicas relacionadas con el sector rural.

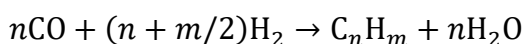
La conversión catalítica es una herramienta primordial para que la industria produzca combustibles, productos químicos y materiales valiosos a partir de productos químicos de plataforma de biomasa. La conversión catalítica de la biomasa se desarrolla mejor para el gas de síntesis. Las consideraciones económicas dictaminan que la producción actual de combustibles líquidos a partir de gas de síntesis debe hacer uso del gas natural como fuente de hidrocarburos.

La biomasa es la única renovable que puede satisfacer nuestra demanda de combustibles líquidos basados en carbono y productos químicos. Los biocombustibles, así como los combustibles de motor ecológicos producidos a partir de biomasa por síntesis de Fischer–Tropsch (FTS) son los combustibles de transporte más modernos basados en la biomasa.

El objetivo de la FTS es la síntesis de hidrocarburos de cadena larga a partir de una mezcla de gases CO y H₂. Los productos de FTS son principalmente hidrocarburos alifáticos de cadena lineal (C_xH_y). Además del C_xH_y, los hidrocarburos ramificados, los hidrocarburos insaturados y los alcoholes primarios se forman en cantidades menores. El proceso FTS es un proceso capaz de producir combustibles líquidos de hidrocarburos a partir del biogás de síntesis (*bio-syngas*). Los hidrocarburos grandes pueden ser hidrocraqueados o hidroprocesados para formar principalmente diésel de excelente calidad. El proceso para producir combustibles líquidos a partir de biomasa, que integra la gasificación de biomasa con FTS, convierte una materia prima renovable en un combustible limpio. Las condiciones operativas típicas para el FTS son las temperaturas de 475–625 K y una presión muy alta,

dependiendo de los productos deseados. La gama de productos incluye hidrocarburos ligeros tales como metano (CH₄) y etano (C₂H₆), propano (C₃H₈) butano (C₄H₁₀), gasolina (C₅-C₁₂), diésel (C₁₃-C₂₂) y ceras ligeras y pesadas (C₂₃-C₃₃). La distribución de los productos depende del catalizador y de las condiciones del proceso (temperatura, presión y tiempo de residencia). El gas de síntesis debe tener un contenido muy bajo de alquitrán y partículas.

El FTS se describe mediante el siguiente conjunto de ecuaciones (Schulz, 1999):



donde *n* es la longitud media de la cadena hidrocarbonada y *m* es el número de átomos de hidrógeno por carbono.

Todas las reacciones son exotérmicas y el producto es una mezcla de diferentes hidrocarburos, donde la parafina y las olefinas son las partes principales.

Las ventajas principales del STF son:

- Flexibilidad en las materias primas (gas natural, carbón, biomasa).
- Proporciona recursos abundantes e incluso sostenibles.
- Productos ultralimpios (bajo contenido de azufre).

Sin embargo, un inconveniente importante del procedimiento de Fischer-Tropsch es la naturaleza polimerizante del procedimiento, que produce un amplio espectro de productos, que van desde compuestos de baja masa molecular como el metano hasta productos con una masa molecular muy alta como ceras pesadas.

1.3.1.4. El caso particular del biohidrógeno

El hidrógeno viene obteniéndose tradicionalmente a partir del gas de síntesis, por la reacción de desplazamiento del *gas de agua*, y a partir del metanol, por reformado *in situ*. También es posible su producción a partir de la biomasa a partir de microorganismos como los *Clostridia* spp.

Tabla 11. Lista de materiales de la biomasa utilizados para la producción de hidrógeno

Tipo de biomasa	Proceso de conversión más importante
Cáscaras de nuez	Gasificación de vapor
Alpechines	Pirólisis
Residuo de té	Pirólisis
Paja de cereal	Pirólisis
Licor negro	Gasificación de vapor
Residuo sólido municipal	Extracción por agua supercrítica
Residuo de grano de cereal	Extracción por agua supercrítica
Residuos de papel y celulosa	Fermentación microbiana
Residuos plásticos base petróleo	Extracción por agua supercrítica
Purines	Fermentación microbiana

El rediseño genético de los organismos empleados en la síntesis de biocombustibles, mediante la aplicación de tecnologías de biología sintética, podría aumentar de forma significativa la eficiencia de los procesos y reducir el coste global.

Fotosíntesis artificial y oxidación del agua. Las plantas verdes vienen realizando la fotosíntesis durante millones de años. Las plantas verdes atrapan la luz solar y la convierten en energía electroquímica. En los últimos años, muchos grupos de investigadores imitando el proceso de fotosíntesis para producir hidrógeno y oxígeno a partir de la oxidación del agua. Para ello, es imprescindible el uso de catalizadores nanoestructurados que operen cerca del potencial redox termodinámico de la reacción de manera que un máximo de la fracción de fotones de energía solar se convierta en energía química. Todo apunta a favorecer a materiales que, como el $g\text{-C}_3\text{N}_4$, pueden soportar las necesarias condiciones de reacción (pH o temperatura). El hidrógeno así producido puede alimentar las celdas de combustible y producir agua, calor y electricidad. Tienen las ventajas sobre el motor de gasolina de que no producen emisiones de CO_2 y su eficiencia es dos veces mayor, del orden del 60%. El principal problema de las celdas es su durabilidad y, por el momento, su alto coste.

Más precisiones sobre el biohidrógeno

El hidrógeno no es un combustible primario. Debe ser fabricado a partir de agua con fuentes de energía no fósiles. El uso generalizado del hidrógeno como fuente de energía podría mejorar el cambio climático global, la eficiencia energética y la calidad del aire. Los procesos de conversión termoquímica, tales como pirólisis, gasificación y gasificación de vapor, están disponibles para convertir la biomasa en una energía más útil.

El rendimiento de gasificación de vapor aumenta con el aumento de la proporción de agua a muestra. Los rendimientos de hidrógeno de la pirólisis y la gasificación del vapor aumentan con el aumento de la temperatura.

Las pilas de combustible a base de hidrógeno son una importante tecnología habilitadora para el futuro del hidrógeno y alternativas más eficientes a la combustión de gasolina y otros combustibles fósiles. La pila de combustible es un dispositivo o un motor electroquímico que convierte la energía de un combustible directamente en electricidad y calor sin combustión. El hidrógeno tiene el potencial de resolver dos problemas energéticos principales: reducir la dependencia del petróleo y reducir la contaminación. Las pilas de combustible consisten en dos electrodos emparejados alrededor de un electrolito. Cuando el oxígeno pasa sobre un electrodo e hidrógeno sobre el otro, se genera electricidad. Las pilas de combustible que funcionan con hidrógeno derivado de una fuente renovable no emiten nada más que vapor de agua. Las celdas de combustible son limpias, silenciosas y eficientes. El hidrógeno es actualmente más caro que las fuentes de energía convencionales. Existen diferentes tecnologías que actualmente se están aplicando para producir hidrógeno de manera económica a partir de la biomasa.

El hidrógeno puede producirse por pirólisis a partir de biomasa. Se puede quemar para producir calor o pasar a través de una celda de combustible para producir electricidad. La biomasa representa un gran recurso potencial para la producción de hidrógeno ambientalmente limpio. Se presta a los procesos de conversión biológica y térmica. En la trayectoria térmica el hidrógeno se puede producir de dos maneras: la gasificación directa y la pirólisis para producir el bio-aceite líquido, seguido por el reformado del vapor. El hidrógeno alternativamente puede producirse por gasificación de agua supercrítica de biomasa (Byrd *et al.*, 2007).

La tecnología del biohidrógeno jugará un papel importante en el futuro, ya que puede utilizar las fuentes de energía renovable. Las tecnologías generación biológica de hidrógeno (biohidrógeno) proporcionan una amplia gama de enfoques para generar hidrógeno, incluyendo la biofotólisis directa e indirecta, fotofermentaciones y la fermentación en oscuridad.

Los procesos de producción de hidrógeno biológico resultan ser más respetuosos con el medio ambiente pero menos eficientes energéticamente en comparación con los procesos termoquímicos y electroquímicos. Los investigadores vienen ensayando la producción de hidrógeno con bacterias anaerobias desde la década de 1980. Hay tres tipos de microorganismos de generación de hidrógeno: cianobacterias, bacterias anaeróbicas y bacterias fermentativas. Las cianobacterias descomponen directamente el agua en hidrógeno y oxígeno en presencia de luz por fotosíntesis. Las bacterias fotosintéticas utilizan sustratos orgánicos como los ácidos orgánicos. Las bacterias anaeróbicas (*Clostridium tyrobutyricum*, *Citrobacter freundii* y *Enterobacter aerogenes*, así como los homoacetogénicos *Blautia hydrogenotrophica*, *Oscillibacter valericigenes* y *Clostridium ljungdahlii*) usan sustancias orgánicas como única fuente de electrones y energía, convirtiéndolas en hidrógeno. Para producir hidrógeno por fermentación de biomasa, se necesita un proceso continuo utilizando un sustrato no estéril con una microflora mixta fácilmente disponible (Hussy *et al.*, 2005). La producción de hidrógeno a partir de la fermentación bacteriana de azúcares se ha examinado en una variedad de sistemas de reactores. La concentración de hexosa tiene un mayor efecto en el rendimiento del H₂ que el tiempo de retención hidráulico (HRT).

1.3.2. Bioproductos y biocombustibles obtenidos por solvólisis

Se trata de los productos ácido levulínico, furfural e hidroximetilfurfural, o sus mezclas, producidos a partir de la biomasa, vía solvólisis, y con posibilidad de utilización como biocarburantes de segunda generación. Son especies precursoras tanto de biocombustibles con aplicación en motores (para transporte y producir electricidad) como de productos agroquímicos.

Furfural (2-furfuraldehído). Es un biocombustible que puede ser directamente utilizado en motores diésel. Viene produciéndose desde 1922 (cuando Quaker Oats obtuvo la patente de producción) a partir de bagazo de caña de azúcar, cascarilla de arroz o biomasa no alimentaria. En 2003 se produjeron 300.000 toneladas y está previsto producir 652.500 t en 2020.

Actualmente, constituye el más importante compuesto químico orgánico insaturado preparado a partir de hidratos de carbono. Su síntesis conlleva la hidrólisis en medio acuoso ácido y a alta temperatura de la hemicelulosa contenida en residuos agrícolas y forestales, el 25% de cuya composición son polisacáridos de D-xilosa (xilanos). No obstante, en disolución se encuentran presentes hexosas susceptibles de producir 5-hidroximetil-furfural y posteriormente, el ácido levulínico.

A partir de furfural se producen una variedad de compuestos de interés industrial tales como alcohol furfurílico, furfurilamina, ácidos furoico y furanacrílico, furano y tetrahidrofurano. Constituye, además, una unidad base (*building block*) para obtener moléculas más complejas tales como difurfuril diamina y ésteres de ácido difurfurildicarboxílico, a partir de los cuales pueden obtenerse monómeros para la fabricación de poliamidas y poliésteres, respectivamente.

La mayor parte del furfural se utiliza como disolvente en el refinado de aceites lubricantes y en la preparación del nylon, junto con el alcohol furfurílico, en condensaciones con formaldehído, fenol, acetona o urea, para obtener resinas con excelentes propiedades de termoconformado, alta resistencia a la corrosión, bajo peligro de incendio y muy buena resistencia física, que se usan extensamente en la industria de la fundición como machos para moldes de alta calidad.

La demanda de derivados de furfural ha sido para el año 2016 de 947.500 t. pero su previsión para 2024 es que alcance 1,172.1 kt.

5-hidroximetilfurfural y derivados. El hidroximetilfurfural (HMF) es un derivado de un furano con un grupo alcohol y un grupo aldehído y que se forman por descomposición térmica o deshidratación de los glúcidos. La coloración anaranjada o rojiza que adquiere el melocotón maduro se debe a la formación de HMF a partir de fructosa. La miel reciente contiene 1-5 mg HMF/kg de miel y la miel envejecida, hasta 40 mg/kg miel. Las uvas pasas pueden contener hasta 100 mg/kg de HMF. A partir del HMF se pueden obtener 4 ácidos dicarboxílicos (maleico, málico, succínico y malónico) y ácido glicólico. Hoy en día, HMF y ácido levulínico son consideradas especies químicas muy versátiles y precursores para la producción de biocombustibles.

El HMF se puede convertir en 2,5-dimetilfurano, que es un líquido biocombustible que se puede utilizar como aditivo para sustituir a los alcoholes. Entre sus derivados se encuentran los ácidos delta-amino levulínico, difenólico, succínico, y derivados como 1,4-butanodiol. Es un precursor del nylon, cauchos sintéticos y plásticos y también del metiltetrahidrofurano (biofuel utilizado como aditivo del petróleo, producido vía hidrogenación del ácido levulínico o del furfural) y del ester levulinato de etilo (aditivo tanto del diésel como del petróleo y producido por esterificación del alcohol con ácido levulínico).

1.3.3. Propiedades de la biomasa a efectos de combustión

La combustión de la biomasa es una serie de reacciones químicas por las cuales el carbón se oxida al dióxido de carbono, y el hidrógeno se oxida al agua. La deficiencia de oxígeno conduce a la combustión incompleta y a la formación de muchos productos de combustión incompleta. El exceso de aire enfría el sistema. Los requerimientos de aire dependen de las características químicas y físicas del combustible. La combustión de la biomasa se relaciona con la velocidad de combustión del combustible, los productos de la combustión, el exceso de aire requerido para la combustión completa y la temperatura del fuego. Los valores de las propiedades físicas varían en función de las especies (densidad, porosidad y área de superficie interna), mientras que la densidad aparente, el tamaño de partícula y la distribución de forma están relacionados con los métodos de preparación del combustible.

Las propiedades químicas importantes para la combustión son:

- Tamaño de partícula y gravedad específica
- Contenido de cenizas
- Contenido de humedad
- Contenido extraíble
- Composición elemental (C, H, O y N)
- Constituyente estructural (celulosa, hemicelulosas y lignina).

El tamaño de la partícula de la biomasa debe ser de hasta 0,6 cm. La ceniza o el material inorgánico en las plantas depende del tipo de planta y de la contaminación del suelo en la que crece la planta. En promedio, la madera contiene alrededor del 0,5% de cenizas. El contenido de cenizas de maderas duras y blandas es de aproximadamente 0,5 y 0,4%, respectivamente. La presencia de compuestos inorgánicos favorece la formación de carbón. El contenido de ceniza es un parámetro importante que afecta directamente al valor de calentamiento. El alto contenido de cenizas de una parte de la planta lo hace menos deseable como combustible (Demirbas, 1998).

La composición de materia mineral puede variar entre y dentro de cada muestra de biomasa. La materia mineral de huesos de frutas se compone principalmente de sales de calcio, potasio, sílice y magnesio, pero también hay sales de muchos otros elementos en cantidades menores (Demirbas, 2002).

La humedad en la biomasa generalmente disminuye su valor de calentamiento. La humedad en la biomasa se almacena en espacios dentro de las células muertas y dentro de las paredes celulares. El porcentaje de humedad de las especies de madera varía del 41,27 al 70,20%. El valor de calentamiento de un combustible de madera disminuye con el aumento del contenido de humedad de la madera. El contenido de humedad varía de un árbol a otro. A menudo es el más bajo en el tallo y aumenta hacia las raíces y la corona.

También se han encontrado una asociación directa entre contenidos caloríficos y extraíbles: los mayores valores de calentamiento (HHVs) de las partes de plantas exentas de extracción resultaron ser inferiores a las de las partes no extraídas, lo que indica una probable contribución positiva de los extraíbles al aumento del HHV. El contenido extraíble es un parámetro importante que afecta directamente al valor de calentamiento.

Tanto la composición química como física del combustible son factores importantes en las características de la combustión.

Respecto a la composición química de la biomasa, los resultados de análisis elemental se dan en la Tabla 12:

Tabla 12. Análisis elemental orgánico de materias primas de la biomasa

Biomasa	C	H	N	O
Forestal	52 ± 4	6.0 ± 0.5	0.3 ± 0.3	42 ± 4
Agrícola	50 ± 1	6.2 ± 0.1	0.9 ± 0.4	43 ± 0.9

Los contenidos de caloríficos están relacionados con el estado de oxidación de los combustibles naturales y especialmente con sus contenidos en carbono (superiores en 9 veces a los de hidrógeno). En base a los valores de la literatura para diferentes especies de madera, Tillman (1978) encontró una relación lineal entre contenidos caloríficos y contenidos de carbono.

Los valores de calentamiento más altos (HHVs) o calor bruto de combustión incluyen el calor latente de los productos de vapor de agua de combustión debido a que el vapor de agua se condensó en agua líquida

El HHV (en unidades de MJ/kg) de combustibles de la biomasa como función del carbono fijo (FC, % en peso) puede ser calculado a partir de la ecuación siguiente (Demirbas, 1997):

$$\text{HHV} = 0.196 (\text{FC}) + 14.119$$

En trabajos anteriores (Demirbas *et al.*, 1997) se desarrollaron fórmulas para estimar los HHVs de combustibles de diferentes materiales lignocelulósicos, aceites vegetales y diésel utilizando sus datos de análisis químico.

Para los combustibles de biomasa como el carbón, el HHV se calcula usando una fórmula de Dulong modificada en función de los contenidos de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, según la ecuación:

$$\text{HHV} = 0,335 (\text{CC}) + 1,423 (\text{HC}) - 0,154 (\text{OC}) - 0,145 (\text{NC})$$

donde CC es el contenido de carbono (% en peso), HC contenido de hidrógeno (% en peso) y NC es el contenido de nitrógeno (% en peso).

Los HHV de los combustibles de biomasa aumentan a medida que aumenta el contenido de lignina. Las HHV de muestras exentas de extraíbles reflejan el HHV de la lignina en relación con celulosa y hemicelulosas.

La celulosa y las hemicelulosas (holocelulosa) tienen un HHV de 18,60 MJ/kg, mientras que la lignina tiene un HHV de 23,26 a 26,58 MJ/kg.

En general, los HHV de los combustibles lignocelulósicos aumentan con el aumento de sus contenidos de lignina y el HHV está altamente correlacionado con el contenido de lignina. Para el modelo que incluye el contenido de lignina, la ecuación de regresión es:

$$\text{HHV} = 0,0889 (\text{LC}) + 16,8218$$

donde LC es el contenido de lignina (% en peso seco y sin cenizas y libre de extracción).

1.4. Concepto de biorrefinería

1.4.1. Definiciones y esquemas

La Agencia Internacional de la Energía ha definido el biorrefino como el procesamiento de manera sostenible de la biomasa para lograr su conversión en una variedad de biocompuestos (productos químicos, alimentos, fármacos) y bioenergía (biocombustibles). La estructura que integra procesos y tecnologías para producir de un modo eficaz y sostenible combustibles, energía y productos químicos a partir de la biomasa es la biorrefinería.

El concepto de biorrefinería es análogo al de refinerías de petróleo, las cuales producen productos y combustibles múltiples derivados del petróleo. Sin embargo, en una biorrefinería, la heterogeneidad de la biomasa y sus numerosas posibilidades de conversión multiplican los posibles esquemas de operación que pueden desarrollarse y la variedad de productos a producir. El biorrefino se obtiene mediante procesos térmicos, químicos, mecánicos, enzimáticos o microbianos, y puede utilizarse como combustibles de transporte, material terapéutico, aditivos alimentarios o como productos químicos secundarios con una gran variedad de aplicaciones.

Algunas de las definiciones encontradas en la bibliografía sobre el término *biorrefinería*

- La Agencia Internacional de la Energía (*International Energy Agency*, IEA) define la biorrefinería como la instalación donde se generan, de forma sostenible, un amplio espectro de productos de interés comercial a partir de la biomasa.
- El Laboratorio Nacional de Energías Renovables de Estados Unidos (*National Renewable Energy Laboratory*, NREL), propone una definición de biorrefinería análoga a las refinerías de petróleo: instalaciones con el equipamiento necesario para integrar los procesos de conversión de biomasa en combustibles, energía y coproductos de valor añadido.
- El Departamento de Energía de Estados Unidos (*Department of Energy of United States*, US-DOE) define la biorrefinería como una planta de procesamiento en la que se emplea biomasa como materia prima para la extracción y/o conversión en diversos productos.

- El Instituto de Bioeconomía (*Bioeconomy Institute*, BEI) de la Universidad de Iowa, define las biorrefinerías como instalaciones integradas en las que se emplea la biomasa como materia prima para la producción de una amplia gama de productos.
- El Centro de Investigación Energética de los Países Bajos (*Energy Research Center of the Netherlands*, ECN) define la biorrefinería como instalaciones donde tiene lugar el fraccionamiento de la biomasa en diferentes componentes, que pueden dirigirse al mercado directamente o ser transformados previamente mediante diferentes tratamientos (biológicos, termoquímicos).
- El Centro Nacional de Cultivos no Alimentarios de Reino Unido (*National Non-Food Crop Centre*, NNFCC) la define como un emplazamiento en el que se produce el refinado de la biomasa en diversas moléculas y materiales. Los procesos de conversión implicados pueden ser biológicos o termoquímicos, o una mezcla de ambos.

El esquema siguiente ilustra el concepto de biorrefinería. Una biorrefinería es un modelo conceptual para la futura producción de biocombustibles, calor y energía combinados, donde se producen tanto combustibles como productos químicos y materiales de alto valor. De esta manera, el concepto de biorrefinería se puede asociar a dos ideas: a un aprovechamiento de todos los componentes de la biomasa para generar un amplio espectro de productos en un determinado emplazamiento (por ejemplo, en papeleras, plantas de biodiésel o de bioetanol) o al establecimiento de *clusters* formados por industrias que se intercambian los residuos que pasan a convertirse en materia prima empleada en los procesos productivos de las industrias que participan.

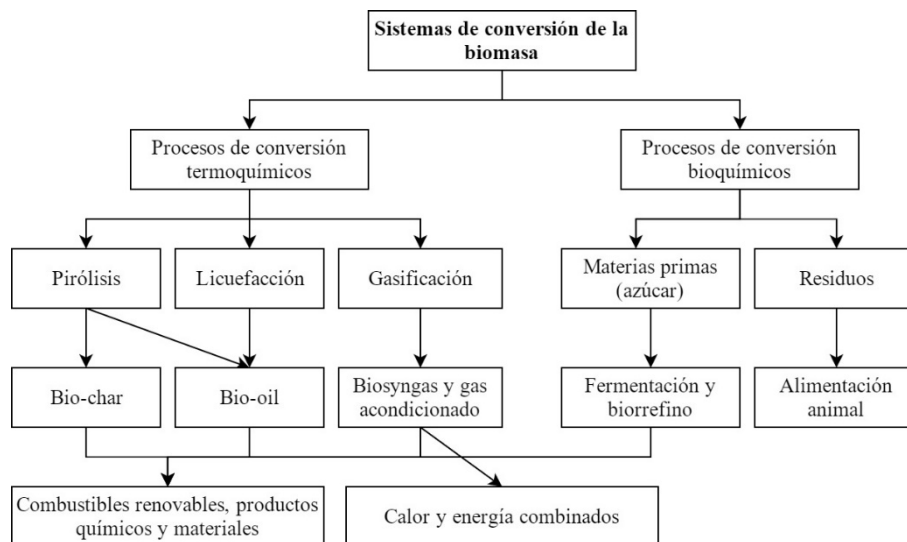


Figura 15. Esquema del concepto de biorrefinería

En cuanto a la generación de productos, una biorrefinería aprovecha los diversos componentes de biomasa y sus intermediarios para maximizar el valor derivado de la biomasa utilizada como materia prima. De este modo, una biorrefinería debería producir tanto productos químicos o nutracéuticos de bajo volumen, pero de alto valor añadido como combustible de

transporte líquido de bajo-valor pero de alto-volumen, como biodiésel o bioetanol. Simultánea o alternativamente, debería cogenerar energía eléctrica y calorífica para su uso propio, ayudando a disminuir los costos energéticos y a reducir las emisiones de gases invernadero de las tradicionales instalaciones de las plantas energéticas.

Las futuras biorrefinerías podrán jugar un papel más importante en la producción de sustancias químicas y materiales que las tradicionalmente producidas a partir del petróleo.

En la Tabla 13 se recogen los potenciales de la energía de la biomasa (madera, cosechas, paja, otros) y su uso actual en diferentes regiones

Tabla 13. Potenciales de la energía de la biomasa en diferentes regiones geográficas

Biomasa potencial	Norteamérica	América Latina	Asia	África	Europa	Oriente Medio	Rusia	Mundial
Biomasa forestal	12.8	5.9	7.7	5.4	4.0	0.4	5.4	41.6
Cultivos energéticos	4.1	12.1	1.1	13.9	2.6	0.0	3.6	37.4
Paja	2.2	1.7	9.9	0.9	1.6	0.2	0.7	17.2
Otros	0.8	1.8	2.9	1.2	0.7	0.1	0.3	7.6
Suma potencial (EJaño)	19.9	21.5	21.4	21.4	8.9	0.7	10.0	103.8
Uso (EJ/año)	3.1	2.6	23.2	8.3	2.0	0.0	0.5	39.7
Uso potencial (%)	16.0	12.0	108.0	39.0	22.0	7.0	5.0	38.0

Tabla 14. Comparación de las cadenas de valor para biorrefinerías y petroquímicas (Wagemann, 2012).

Cadena de valor	Biorrefinería	Petroquímica
Materias primas	Biomasa: mezcla muy compleja de compuestos orgánicos Carbono y heteroátomos (pobre en hidrógeno, rica en oxígeno). Contiene compuestos inorgánicos. Hidratada.	Aceite mineral, gas natural: mezcla de hidrocarburos. Carbono e hidrógeno (prácticamente sin heteroátomos, pobre en oxígeno). No contiene prácticamente compuestos inorgánicos. Anhídros.
Refinería primaria	Ruptura térmica y termocatalítica (syngas) además de bioquímica (biogás) en moléculas sencillas.	Destilación y ruptura térmica y termoquímica en moléculas sencillas.
Refinería secundaria	Construcción de moléculas complejas a partir de precursores sencillos (<i>bottom-up</i>)	
Procesos	Procesos termoquímicos, termocatalíticos y químico-catalíticos	
Clases de productos	Productos químicos y materiales, combustibles	

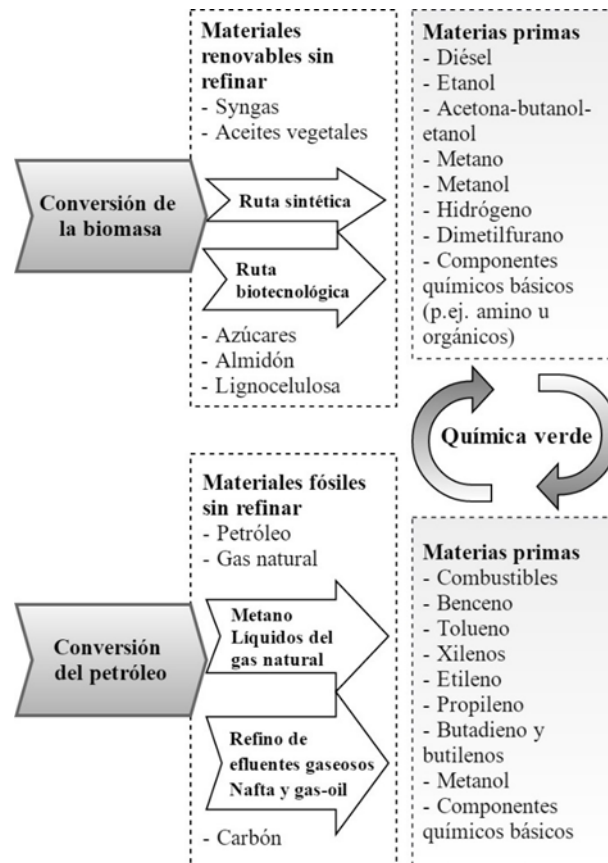


Figura 16. Comparación de los procesos de conversión basados en la biomasa con los producidos a partir del petróleo.

1.5. Tipos de biorrefinerías

1.5.1. Clasificación de las biorrefinerías

Una clasificación de biorrefinerías es la adoptada por la IEA Bioenergy Task en 2010 y que tiene en cuenta la complejidad de su concepto y su evolución futura en torno a las nuevas tecnologías. El concepto de biorrefinería se basa en cuatro piedras angulares: materia prima utilizada (cultivos específicos, residuos de procesos o agrícolas, algas), productos de plataforma obtenidos (azúcares C5, aceite de pirólisis o gas de síntesis), proceso utilizado y grado de integración. Esta clasificación tiene la ventaja de explicar la necesidad de aplicar una tecnología dada a diferentes materias primas y, por lo tanto, incluirá las biorrefinerías desarrolladas en el futuro. Las biorrefinerías no deben diseñarse de manera genérica, sino que deben adaptarse a la mejor tecnología y a la mejor materia prima disponible en la ubicación geográfica elegida.

Clasificación.

- Según sus materias primas:

Biorrefinería	Materias primas	Productos
Biorrefinería verde	Pastos y plantas verdes	Etanol
Biorrefinería de cereales	Cultivos ricos en almidón y azúcares, y granos	Bioetanol
Biorrefinería de oleaginosas	Cultivos oleaginosos y plantas oleosas	Aceites vegetales y biodiésel
Biorrefinería forestal	Residuos de cosecha forestal, cortezas, serrín, licores de pulpeo y fibras	Combustibles, energía, productos químicos y materiales
Biorrefinería lignocelulósica	Residuos agrícolas, residuos de cosecha, residuos de madera urbanos, residuos industriales orgánicos	Etanol lignocelulósico, bioaceite y productos gaseosos

- Según productos de plataforma:

Biorefinería	Productos
Basada en biogás de síntesis	Syngas, hidrógeno, metanol, dimetiléter, diésel FT
Basada en pirólisis	Bioaceite, combustible diésel, compuestos químicos, oxigenados, hidrógeno
Basada en conversión hidrotérmica	C _x H _x , combustible diésel, compuestos químicos
Basada en fermentación	Bioetanol
Basada en plantas oleaginosas	Biodiésel, combustible diésel, gasolina

- En base a sus rutas de conversión:

Materias primas	Ejemplos
Azúcar, almidón, aceites vegetales, grasas animales	Bioalcoholes, aceites vegetales, biodiésel, biosyngas, biogás.
Cultivos no comestibles, paja de trigo, maíz, madera, residuos sólidos, cultivos energéticos	Bioalcoholes, bioaceite, bio-DMF, biohidrógeno, biodiésel Fischer-Tropsch
Algas	Aceites vegetales, biodiésel
Aceite vegetal, biodiésel	Biogasolina

- Atendiendo al grado de integración (Cherubini *et al.*, 2009; Kamm y Kamm, 2004).
 - Biorrefinerías de 1ª generación (“Phase I-biorefineries”).
 - Biorrefinerías de 2ª generación (“Phase II-biorefineries”).
 - Biorrefinerías de 3ª generación (“Phase III-biorefineries”).

Las biorrefinerías de 1ª generación (o biorrefinerías de fase I, Figura 17) se focalizan en la conversión de una sola materia prima, utilizando un solo proceso y buscando como diana un producto. En ellas apenas existe flexibilidad en las capacidades de procesado y están dirigidas a producir básicamente biocombustibles y algunos coproductos. Su grado de integración es casi inexistente. Son ejemplos de este tipo de biorrefinerías las plantas de producción de etanol a partir de cereal por procesos de molienda seca y las plantas de fabricación de biodiésel mediante transesterificación de aceites vegetales utilizando metanol y un catalizador (Shahid y Jamal, 2011).

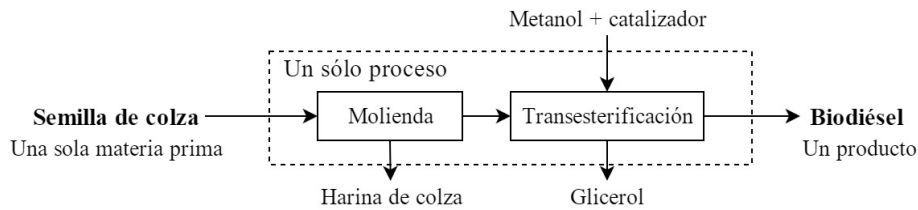


Figura 17. Esquema de una planta de biodiésel como ejemplo más sencillo de una biorrefinería de fase I.

Las biorrefinerías de fase II difieren de las de fase I por el número de *outputs* que producen (Figura 18).

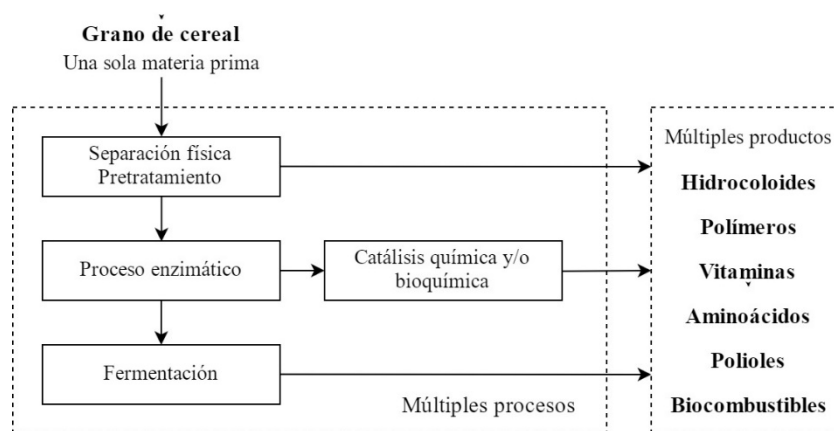


Figura 18. Ejemplo de biorrefinería de fase II. El procesado de una simple materia prima proporciona múltiples productos valiosos.

La actual tecnología de molienda del grano en estado húmedo constituye un ejemplo de biorrefinería de 2ª generación. Al igual que en la situación anterior, se usa como materia prima grano procedente de cereales, fundamentalmente maíz en el caso de EE.UU., pero al contrario que una biorrefinería de primera generación, posee la capacidad de producir una variedad de productos finales bajo demanda (EPA, 2011). Tales productos incluyen: almidón, jarabe de maíz con alta concentración de fructosa, etanol, aceite de maíz, además de piensos de gluten de maíz y harina. Este tipo de biorrefinería es susceptible de conectar líneas de productos industriales con las unidades existentes de producción agrícola. Otro ejemplo de biorrefinería de segunda generación es la fábrica del plástico NatureWorks PLA (polilactida) puesta en marcha por NatureWoks LLC (anteriormente, Cargill Dow).

Las biorrefinerías de 3ª generación (biorrefinerías fase III) son las diseñadas para producir, mediante un conjunto de tecnologías múltiples (por ejemplo, extracción con CO₂ supercrítico seguido de transformación biológica), líneas de productos como biocombustibles, productos químicos, plásticos, etc.), partiendo de biomasa de origen agrícola o forestal. En comparación con las biorrefinerías fase I y II, presentan un mayor aprovechamiento de las posibilidades que ofrece la biomasa, reduciendo la generación de residuos y haciendo más sostenible la utilización de aquella. Además, el número de productos valorizados a que dan lugar es

considerablemente mayor que el de otros tipos de refinerías. Precisamente en base a esta capacidad son denominadas “biorrefinerías dirigidas a producto” (*product-driven biorefineries*). Ejemplos de biorrefinerías de fase III incluyen las biorrefinerías basadas en el aprovechamiento integral de cultivos (*whole-crop biorefineries*) que hacen uso de varios subproductos agrícolas procedentes del mismo cultivo. También existen subcategorías de acuerdo con el tipo de tecnología usada (biorrefinerías termoquímicas o bioquímicas).

Conviene señalar que en la clasificación en generaciones de las biorrefinerías no se aplica el mismo criterio que el de los biocombustibles de primera, segunda, tercera generación, etc., pues mientras las biorrefinerías son clasificadas según el grado de integración y la versatilidad de las mismas, los biocombustibles se clasifican en función de su uso alimentario o no y en función de su naturaleza lignocelulósica.

1.6. Anexos

1.6.1. Instalaciones de fraccionamiento y valorización de la biomasa

La biomasa forestal constituye la parte más importante de la biomasa y la fuente de energía renovable más importante. De hecho, un 43% de la biomasa es de origen forestal. En España se producen anualmente 50 millones de toneladas de biomasa susceptible de aprovechamiento, de las cuales se utilizan sólo 10.16 millones de toneladas (Figura 19).

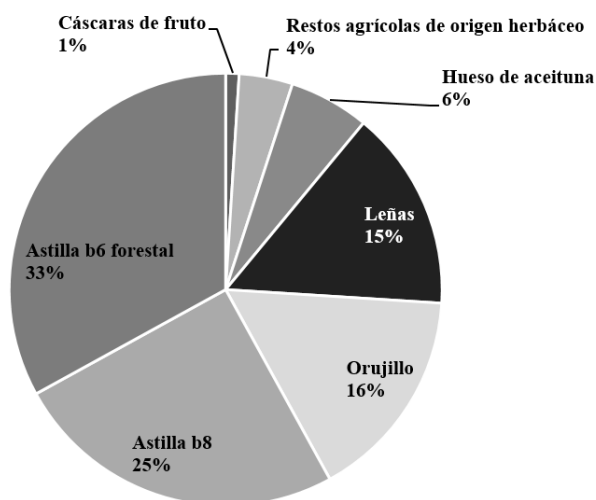


Figura 19. Distribución del consumo de biomasa en España. Datos de 2014, del IDAE

La biomasa forestal involucra especies arbóreas y residuos forestales que no se utilizan en las industrias tradicionales de productos forestales. Los residuos forestales suelen referirse a las partes de árboles como las copas, ramas, madera de pequeño diámetro, tocones y madera muerta, así como el sotobosque y especies de bajo valor. Los residuos forestales por sí solos representan alrededor del 50% de la biomasa forestal total y actualmente se dejan en el bosque para pudrirse (Demirbas, 2001).

Tabla 14. Porcentajes de las fuentes de energía renovables mundiales.

Fuente de energía renovable	Porcentaje
Hidráulica	34
Biomasa forestal (madera) en hogares	30
Biomasa no leñosa	19
Biomasa forestal (madera) en la industria	13
Geotérmica, eólica, solar y otras renovables	4

Las industrias de madera, pulpa y papel queman sus propios desechos de madera en grandes hornos y calderas para abastecer el 60% de la energía necesaria para mantener operativas las fábricas.

La oportunidad de combinar la producción de leña con la eliminación de residuos tiene muchos beneficios ambientales potenciales. La viabilidad económica de las plantaciones de biomasa leñosa se puede justificar si se aplica el costo total de las externalidades, como las emisiones de CO₂.

El fraccionamiento de la biomasa se refiere a la conversión de la madera en sus componentes constitutivos (celulosa, hemicelulosas y lignina). Otros procesos incluyen explosión de vapor, separación acuosa y sistemas de agua caliente (Figura 20 y Figura 21). Los productos comerciales del fraccionamiento de biomasa incluyen ácido levulínico, xilitol y alcoholes.

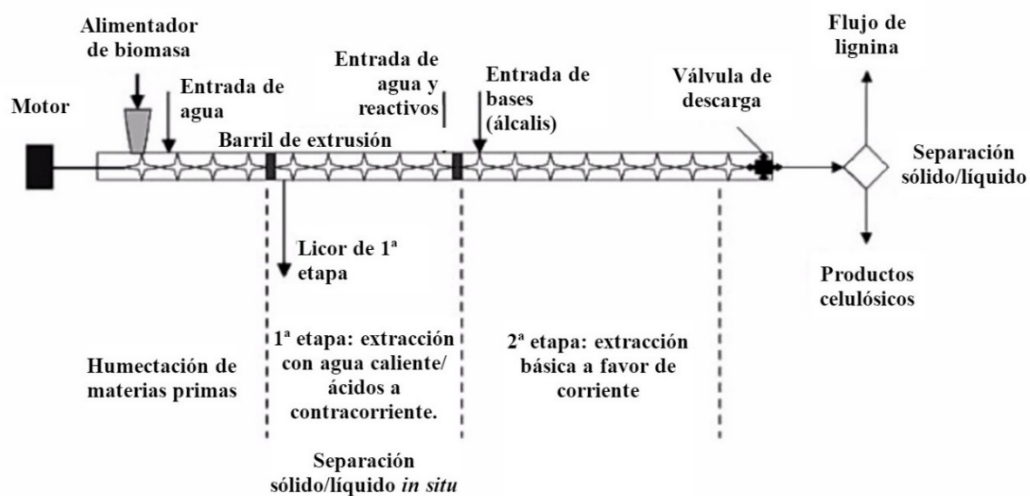


Figura 20. Separación de la biomasa vegetal en lignina y celulosa

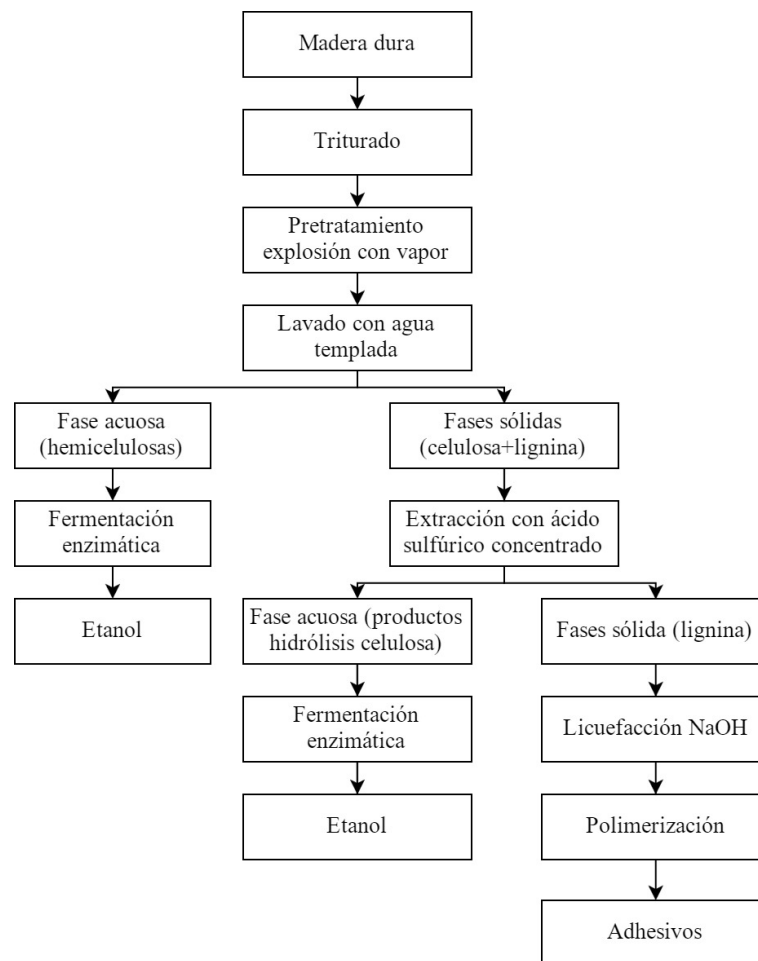


Figura 21. Productos químicos a partir de la fragmentación de la madera

Los productos químicos de fraccionamiento principal de los componentes de la madera se obtienen por:

- Disociación de componentes celulares → Fragmento de lignina + Oligosacáridos + Celulosa
- Hidrólisis de la celulosa (sacarificación) → Glucosa
- Conversión de glucosa (fermentación) → Etanol + Ácido láctico
- Degradación química de la celulosa → Ácido levulínico + Xilitol
- Degradación química de la lignina → Productos fenólicos

Los factores que determinan los costos de operación y construcción de una planta de energía de leña de un tamaño determinado son:

- La disponibilidad del combustible requerido,
- Los precios del combustible entregado, y
- La financiación y construcción de la central eléctrica deseada (Joutz 1992).

Las tecnologías actuales de valorización de la madera son:

- Fabricación de materiales de madera (mineros, postes, andamios, ...)
- Combustión directa como leña
- Fabricación de pulpa y papel
- Bio-petróleo por pirólisis
- Síntesis de gas por gasificación
- Carbón de madera por la carbonización lenta
- Hidrólisis de la madera
- Etanol por hidrólisis y fermentación
- Adhesivo de la lignina por licuefacción y polimerización de álcali
- Productos químicos extraídos por Soxhlet y fluidos supercríticos

El uso de productos madereros mundiales entre 1970 y 2015 ha disminuido para madera de construcción (*lumber*) y madera contrachapada (*plywood*), y está aumentando para papel y cartón.

Respecto a los residuos de la madera (Tabla 15), sus costos de recolección, manipulación y transporte son factores críticos en su uso como combustible. Aunque el calor producido por los desechos de madera es menor que el del petróleo o del gas, su costo comparado con los combustibles fósiles lo convierte en una fuente atractiva de calor o de calor fácilmente disponible. La utilización más eficaz de los desechos de madera, particularmente en la industria del aserrado y la madera contrachapada, desempeña un papel importante en la producción eficiente de energía.

Tabla 15. Fuentes de residuos forestales y de fabricación de madera disponibles

Fuente de residuos	Tipo de residuo
Operaciones forestales	Ramas, trozos de corteza, hojas/aguja, tocones, raíces y aserrín
Producción de la madera de construcción	Corteza, aserrín, recortes, madera partida
Aserradero	Corteza, guarniciones, madera partida, aserrín, virutas de la cepilladora, polvo de la lijadora
Producción de madera contrachapada	Corteza, aserrín, recortes y desperdicios de chapa, recortes de panel, polvo de lijadora
Producción de papel	Astillas, pulpa de rechazo, aserrín, recortes
Producción de cartón	Corteza, serrín, finos de cribado, guarnición del panel, polvo de lijadora

Tabla 16. Residuos sólidos municipales (MSW) y desechos de construcción y demolición (C&DW)***Residuos sólidos municipales:***

Los MSW son residuos de fuentes residenciales, comerciales, institucionales e industriales, con diferentes grados y niveles de poder ser reciclables. Los componentes primarios de los desechos de madera son la madera aserrada, palés de transporte, árboles, ramas y otras maderas

Desechos de las actividades de limpieza y desbroce de la construcción y demolición:

Los residuos de construcción y demolición (C&D) se definen como residuos sólidos, en gran parte inertes, resultantes de la construcción, reparación, demolición o destrucción de edificios, carreteras y otras estructuras y escombros de la limpieza de la tierra para la construcción. Otras fuentes de residuos de madera son la madera tratada químicamente de postes de ferrocarril, postes telefónicos y de servicios públicos, postes de mineros, cruces, constructores, maderas de embarcadero y muelles, madera no tratada de operaciones madereras y silvícolas y residuos residuales industriales fuera de los ríos MSW y C&DW.

Los tratamientos químicos y los costos de recolección hacen que gran parte de este material sea difícil de recuperar. El proceso de preparación de desechos de madera generalmente involucra deshidratación, tamizado, reducción de tamaño, almacenamiento a granel, mezcla y secado antes de la combustión para asegurar un suministro confiable y consistente de combustible de calidad a los quemadores. El manejo, tratamiento y almacenamiento de los combustibles de desecho de madera son considerablemente más costosos y problemáticos que los requeridos para los combustibles fósiles tradicionales.

Tabla 17. Briquetado de residuos de madera en partículas.

- La briquetería sirve para utilizar materiales combustibles de baja calidad obtenidos de materiales de desecho.
- Las briquetas o troncos se forman generalmente forzando aserrín seco o virutas a través de una matriz cilíndrica dividida utilizando un pistón hidráulico.
- Diversos desechos combustibles de partículas tales como polvo de carbón, polietileno cortado, aserrín, corteza molida, neumáticos de automóviles troceados y desperdicios hortícolas picados se someten a una presión de unos 1200 kg/cm².
- La producción de pellets o troncos implica la reducción de los desechos de madera hasta el tamaño del aserrín, que luego se seca hasta un contenido de humedad de aproximadamente el 12%, antes de ser extruidos en molinos agrícolas adaptados para formar gránulos de unos 6 a 18 mm de diámetro y 15 a 30 mm de largo, con una densidad en el rango de 950 a 1300 kg/m³.
- La densificación de los residuos de biomasa hace que el material sea más denso y más fácil de manejar, reduciendo así el costo de transporte y manejo e incrementa el valor de calefacción por unidad de volumen, haciendo que el combustible de biomasa sea más compatible con el carbón y más eficiente en la combustión.
- Las briquetas de carbón mejoran y permiten un uso más eficiente de los recursos energéticos basados en la biomasa, como la madera y los desechos agrícolas. Las briquetas de carbón que se venden en el mercado comercial se hacen típicamente a partir de un aglutinante y un relleno. El carbón se tritura en finos y se pasa a través de una variedad de mallas para asegurarse de que el tamaño de partícula es lo suficientemente pequeño. A medida que el material fluye hacia el mezclador, se añaden cantidades medidas de aproximadamente 5% de aglutinante (almidón de patata o de maíz) con 20% agua y 75% de carbón (Moscowitz 1978).
- La prensa para la fabricación de briquetas debe ser capaz de aglomerar la mezcla de carbón vegetal y aglutinante lo suficiente para ser manipulada a través del proceso de secado. Las briquetas son un combustible procesado de la biomasa que se puede quemar como alternativa a la madera o carbón para la energía calorífica. A menudo se utilizan para cocinar. La madera tiene un contenido muy bajo de azufre y también el carbón. Si las temperaturas de coque son demasiado bajas, cantidades excesivas de sustancias volátiles permanecerán en el carbón vegetal y causarán humo pesado cuando se quema. Instalaciones de valorización química de la biomasa.

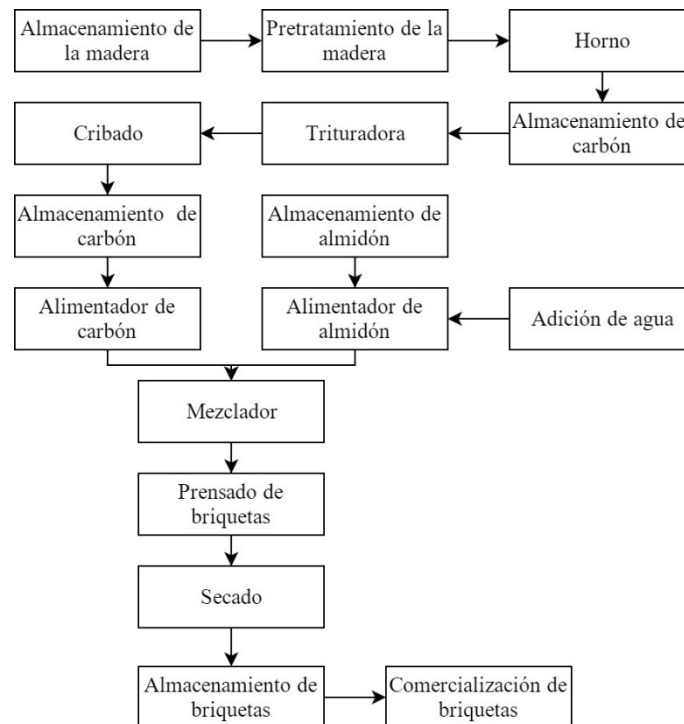


Figura 22. Diagrama de flujo para la producción de briquetas de carbón

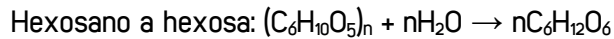
1.6.2. Hidrólisis de la celulosa

La celulosa es un notable polímero orgánico puro, que consiste únicamente en unidades de anhidroglucosa mantenidas juntas en una molécula gigante de cadena recta. La celulosa debe ser hidrolizada a glucosa antes de la fermentación a etanol. Las eficiencias de conversión de la celulosa en glucosa pueden depender de la extensión de los pretratamientos químicos y mecánicos para alterar estructural y químicamente los residuos de pulpa. El método de pulpa, el tipo de madera y el uso de productos de papel y celulosa reciclados también podrían influir en la accesibilidad de la celulosa a las enzimas celulasas.

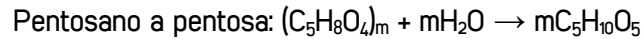
Las hemicelulosas (arabinoglicuronoxilano y galactoglucomananos) están relacionadas con las gomas de las plantas en la composición, y se producen en cadenas de moléculas mucho más cortas que la celulosa. Las hemicelulosas, que están presentes en maderas caducifolias principalmente como pentosas y en maderas de coníferas casi en su totalidad como hexosanos, experimentan muy fácilmente la descomposición térmica.

Las hemicelulosas se derivan principalmente de las cadenas de azúcares y actúan como el material de cemento que mantiene unidas las micelas de celulosa y la fibra. La celulosa es insoluble en la mayoría de los disolventes y tiene una baja accesibilidad a la hidrólisis ácida y enzimática. Las hemicelulosas son en gran parte solubles en álcalis y, como tales, son más fácilmente hidrolizadas. La hidrólisis (sacarificación) descompone los enlaces de hidrógeno en las fracciones de hemicelulosas y celulosa en sus componentes de azúcar: pentosas y hexosas. Estos azúcares se pueden fermentar en bioetanol.

La celulosa (hexosano, $(C_6H_{10}O_5)_n$) por hidrólisis produce glucosa (una hexosa, $C_6H_{12}O_6$). La hidrólisis de la celulosa es catalizada por ácidos minerales y enzimas.



La hidrólisis de las hemicelulosas produce azúcares de hexosa y pentosa: manosa, galactosa, xilosa y arabinosa



Los métodos más comúnmente aplicados se pueden clasificar en dos grupos: hidrólisis química (hidrólisis ácida diluida y concentrada) e hidrólisis enzimática. Además, existen otros métodos de hidrólisis en los que no se aplican enzimas.

Por ejemplo, la lignocelulosa puede hidrolizarse mediante irradiación con rayos gamma o haz de electrones, o irradiación con microondas. Sin embargo, estos procesos no son aun comercialmente importantes.

Las hidrólisis enzimática y química requieren un pretratamiento para aumentar la susceptibilidad de los materiales celulósicos. En la hidrólisis química, el pretratamiento y la hidrólisis pueden llevarse a cabo en una sola etapa.

Existen dos tipos básicos de procesos de hidrólisis ácida comúnmente utilizados: ácido diluido y ácido concentrado, cada uno con variaciones.

El proceso de ácido diluido se lleva a cabo a alta temperatura y presión, y tiene un tiempo de reacción en el intervalo de segundos o minutos, lo que facilita su procesamiento en continuo.

Como ejemplo, usando un procedimiento de ácido diluido con ácido sulfúrico al 1% en un reactor de flujo continuo a un tiempo de residencia de 0,22 min y a una temperatura de 510 K (247 C) con celulosa pura, se obtiene un rendimiento superior al 50% de azúcares. En este caso, 1000 kg de madera seca producirían aproximadamente 164 kg de etanol puro. La combinación de ácido y temperaturas y presiones altas precisa que el reactor esté fabricado en materiales especiales, lo que puede hacer que su coste resulte caro.

La primera reacción convierte los materiales celulósicos en azúcar y la segunda reacción convierte los azúcares en otros productos químicos.

Lamentablemente, las condiciones que causan que se produzca la primera reacción también son las condiciones adecuadas para se produzca la segunda.

La ventaja principal de los procesos ácidos diluidos es su velocidad rápida de la reacción, que facilita el proceso continuo.

Dado que los azúcares de cinco carbonos se degradan más rápidamente que los azúcares de seis carbonos, una forma de disminuir la degradación del azúcar es tener un proceso en dos etapas.

La primera etapa se realiza en condiciones de proceso suave para recuperar los azúcares de cinco carbonos, mientras que la segunda etapa se lleva a cabo en condiciones más duras para recuperar los azúcares de seis carbonos.

La hidrólisis de materiales celulósicos con ácido sulfúrico o clorhídrico concentrados es un proceso relativamente antiguo. El proceso de ácido concentrado utiliza temperaturas relativamente suaves, y las únicas presiones involucradas son las creadas por el bombeo de materiales de un recipiente a otro. Los tiempos de reacción son típicamente mucho más largos que para el ácido diluido. Este método generalmente usa ácido sulfúrico concentrado seguido por una dilución con agua para disolver e hidrolizar o convertir el sustrato en azúcar. Este proceso proporciona una conversión completa y rápida de la celulosa a glucosa y hemicelulosas a azúcares de cinco carbonos con poca degradación. Los factores críticos necesarios para hacer este proceso económicamente viable son optimizar la recuperación de azúcar y recuperar el ácido para su reciclaje de manera rentable.

El residuo sólido de la primera etapa es deshidratado y empapado en una concentración de ácido sulfúrico del 30 al 40% durante 1 a 4 h como etapa previa de deshidratación. En una segunda etapa de deshidratación se aumenta la concentración de ácido hasta aproximadamente el 70%.

Después de reaccionar en otro recipiente durante 1 a 4 h a bajas temperaturas, el contenido se separa para recuperar el azúcar y el ácido. La solución de azúcar/ácido de la segunda etapa se recicla para proporcionar el ácido para la primera etapa de hidrólisis.

La principal ventaja del proceso de ácido concentrado es el potencial para una alta eficiencia de recuperación de azúcar. El ácido y el azúcar se separan mediante intercambio iónico y luego el ácido se concentra de nuevo mediante evaporadores de efecto múltiple. Las bajas temperaturas y presiones empleadas permiten el uso de materiales de bajo costo, como tanques de fibra de vidrio y tuberías. Las bajas temperaturas y presiones también minimizan la degradación de azúcares.

Desafortunadamente, es un proceso relativamente lento y los sistemas de recuperación de ácido rentables han sido difíciles de desarrollar. Sin recuperación de ácido, grandes cantidades de cal deben ser usadas para neutralizar el ácido en la solución de azúcar. Esta neutralización forma grandes cantidades de sulfato de calcio, que requiere disolución y crea gastos adicionales.

Otro método básico de hidrólisis es la hidrólisis enzimática. Las enzimas son proteínas vegetales naturales que producen ciertas reacciones químicas. Existen dos desarrollos tecnológicos: los métodos de conversión enzimática y microbiana directa. El pretratamiento químico de la biomasa celulósica es necesario antes de la hidrólisis enzimática. La hidrólisis enzimática se logra mediante enzimas celulolíticas. Se pueden usar diferentes tipos de celulasas para escindir la celulosa y las hemicelulosas.

Se utiliza comúnmente una mezcla de endoglucanasas, exoglucanasas, β -glucosidasas y celobiohidrolasas. Las endoglucanasas atacan aleatoriamente las cadenas de celulosa para producir polisacáridos de longitud más corta, mientras que las exoglucanas se unen a los extremos no reductores de estas cadenas más cortas y eliminan los restos celobiosos.

Las β -glucosidasas hidrolizan la celobiosa y otros oligosacáridos a glucosa (Demirbas 2001). Para que las enzimas funcionen eficientemente deben obtener acceso a las moléculas a ser hidrolizadas. Esto requiere algún tipo de proceso de pretratamiento para eliminar las hemicelulosas y romper la estructura cristalina de la celulosa o la eliminación de la lignina para exponer las hemicelulosas y las moléculas de celulosa.

1.6.3. Barreras para el desarrollo de los biocombustibles

Las materias primas básicas para la producción de biocombustibles de primera generación (FGB) son a menudo semillas o granos como el trigo, que produce almidón que se fermenta en bioetanol, o semillas de girasol, que se presionan para producir aceite vegetal que se puede utilizar en la producción de biodiésel. Sin embargo, no todos los biocombustibles de primera generación poseen capacidad real para alcanzar objetivos de sustitución de productos de petróleo, mitigación del cambio climático y crecimiento económico. Entre ellos, los que parten de cultivos alimentarios tales como granos, remolacha azucarera y semillas oleaginosas presentan fuertes limitaciones.

Posibles excepciones que parecen cumplir muchos de los criterios aceptables son el bioetanol producido a partir de la caña de azúcar en Brasil, el etanol de maíz en EE.UU., el biodiésel de semillas oleaginosas en Alemania y el biodiésel de aceite de palma en Malasia. Sólo esta pequeña relación de biocombustibles se caracterizan por mercados comerciales maduros y tecnologías bien entendidas.

Los biocombustibles de segunda generación (SGB) producidos a partir de materias primas (más grandes) procedentes de materiales lignocelulósicos incluyen paja de cereales, residuos forestales, bagazo y cultivos energéticos cultivados a propósito, tales como pastos vegetativos y bosques de rotación corta. Los SGB podrían evitar muchas de las preocupaciones que enfrentan los FGB y ofrecer potencialmente menores costos.

El potencial de reducción es a largo plazo. Muchos de los problemas asociados con los FGB pueden ser abordados por la producción de biocombustibles fabricados a partir de residuos agrícolas y forestales y de materias primas de cultivos no alimentarios. Los cultivos y bosques de bajo costo, los desechos de procesamiento de la madera y la fracción orgánica de los desechos sólidos municipales pueden usarse como materias primas lignocelulósicas.

Los mensajes clave relacionados con los FGB y los SGB son los siguientes:

- Siguen existiendo obstáculos técnicos para la producción de biocombustibles.
- Los costos de producción son inciertos y varían con la materia prima disponible.

- No existe un candidato claro para la "mejor vía tecnológica" entre las competitivas rutas bioquímicas y termoquímicas. La hidrólisis enzimática, preconizada como altamente prometedora, presenta barreras técnicas derivada de la baja actividad específica de las enzimas comerciales actuales, alto coste de la producción de enzimas y falta de comprensión de la bioquímica enzimática y de los fundamentos mecánicos.
- A pesar de los altos precios del petróleo, es probable que los SGB no lleguen a ser totalmente comerciales ni entren en el mercado durante varios años sin un apoyo adicional significativo de los Gobiernos.
- Se necesita mucha más inversión en investigación para asegurar que la producción futura de las diversas materias primas de biomasa pueda llevarse a cabo de manera sostenible y que las tecnologías de conversión preferidas, incluidas las más avanzadas, resulten viables. No podemos ignorar las barreras al desarrollo de la producción de biocombustibles que vienen de la existencia de obstáculos tecnológicos, económicos, de suministro, de almacenamiento, de seguridad y de política. Reducir estas barreras es uno de los factores impulsores de la participación del Gobierno en la investigación y el desarrollo de los biocombustibles.

1.6.4. Empleos asociados a la biomasa y otras energías renovables

Según los datos del IDAE (Instituto para la Diversificación y Ahorro de Energía), el número de empleos directos asociados a las energías renovables fue de 70.152 en 2010. Si se consideran los empleos indirectos, estas cifras se incrementan en 45.570 empleos, por lo que el total de empleos asociados a las energías renovables puede rondar los 115.722 en el territorio español. Las estimaciones futuras realizadas en el marco del Plan de las Energías Renovables (2011–2020), muestran una evolución de los empleos asociados a las energías renovables muy favorecedora, con una estimación de 202.015 empleos una vez finalizado el plan.

Los empleos asociados a la biomasa y otras energías renovables aparecen en la Tabla 18.

Tabla 18. Número de empleos de previsible creación a la finalización del Plan de Energías Renovables 2011–2020. Fuente: IDAE.

	Directos	Indirectos	Total
Biocombustibles	1628	1669	3297
Biomasa	4605	3444	8049
Eólica	30816	24653	55459
Geotermia	415	162	577
Hidroeléctrica	1078	485	1563
Energía marina	74	38	112
Fotovoltaica	19552	8798	28350
Termoeléctrica	511	307	818
Solar térmica	6757	3041	9798
Otras	4447	2854	7301

Bibliografía

Autores:

- Balat, M.; Balat, H.; y Öz, C., 2008. Progress in bioethanol processing. *Progr. Energy Combust. Sci.*, 34 (5): 551–573
- Byrd, A.J.; Pant, K.K.; y Gupta, R.B. 2007. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst. *Fuel*, 87:2956–2960.
- Cherubini, F.; Jungmeier, Wellisch, M. *et al.* 2009. Toward a common classification approach for biorefinery systems. *Biofpr*, 3(5):534–546
- Demirbas, A. 1991. Fatty and resin acids. *Holzforschung*, 45:337–339.
- Demirbas, A. 2000. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reaction of biomass. *Energy Convers Manage*, 41:633–646.
- Demirbas, A. 2001. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuel and chemicals. *Energy Convers Manage*, 42:1357–1378.
- Demirbas, A. 2004. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Prog. Energy Combust Sci*, 30:219–230.
- Demirbas, A. 2008. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Conversion and Management*, 49: 2106–2116. Disponible en: www.technologia.gda.pl/dydaktyka/archiwum/1213/.../Seminarium_3_1A_2A.pdf
- Dincer, I. 2008. The role of exergy in energy policy making. *Energy policy*, 130(2):137–149.
- Glaser, V.G. y Sarkanen, S. (eds.). 1989. Lignin: properties and materials. Volume 397. American Chemical Society.
- Goldemberg, J., 2000. United Nations Development Programme., United Nations., & World Energy Council. World energy assessment: Energy and the challenge of sustainability. New York, NY: United Nations Development Programme.
- Goldemberg, J. 2004. “The case for renewable energies” (background paper for the International Conference for Renewable Energies, Bonn 2004); disponible en: www.renewables2004.de/pdf/tbp/TBP01-rationale.pdf
- Goldemberg, J.; Coelho, S.T.; Lucon, O. 2004. *Energy Policy* 32:1141.
- Goldemberg J: Ethanol for a sustainable energy future. *Science* 2007, 315: 808. 10.1126/science.1137013
- Hamelinck, C.N. y Faaij, A.P.C. 2006. Outlook for advanced fuels. *Energy Policy*, 34(17):3258–3283.
- Kamm, B. y Kamm, M. 2004. Principles of biorefineries. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 64: 137–145.
- Larson, E.D. 1993. Technology for fuels and electricity from biomass. *Annu Rev Energy Environ* 18:567–630.

- Peterson, A.A.; Vogel, F.; Lachance, R.P. *et al*, 2008. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media. *Energy Environ Sci*, 1:32–65.
- Sarkanen, K.V.; Ludwig, C.H. 1971. Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. Wiley-Interscience, New York. <http://trove.nla.gov.au/version/45657877>
- Shahid, E.M. y Jamal, L. 2011. Production of biodiesel: a technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 4732–4745.
- Shamsul, N.S. *et al*. An overview on the production of bio-methanol as potential renewable energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 33: 578–588
- Schulz, H. 1999. Short history and present trends of FT synthesis. *Applied Catal. A General*, 186:1–16.
- Spath, P.L. y Mann, M.K. 2000. Life cycle assessment of hydrogen production via natural gas steam reforming. TP-570-27637, November, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO.
- Theander, O. 1985. Fundamentals of thermochemical biomass conversion. Elsevier Applied Science, London.
- Tillman, D.A. 1978. Wood as an energy resource. Academic, New York.
- Tock, L.; Gassner, M. y Maréchal, F. 2010. Thermochemical production of liquid fuels from biomass: Thermo-economic modeling, process design and process integration analysis. *Biomass and Bioenergy*, 34(12):1838–1854.
- Vanholme, R.; van Acker, R.; y Boerjan, W. 2010. Potential of Arabidopsis systems biology to advance the biofuel field. *Trends in Biotechnology*, 28(11):543–7

Páginas web:

- <https://www.iea.org/topics/renewables/subtopics/bioenergy/>
- https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO2016_ExecutiveSummary_Spanishversion.pdf
- <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/technology-roadmap-how2guide-for-bioenergy.html>
- <https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2016/10/World-Energy-Resources-Full-report-2016.10.03.pdf>
- <http://www.fao.org/news/story/es/item/422690/icode/>
- <http://www.fao.org/documents/card/es/c/f0589695-58d9-425c-8be2-7dc065e5602f/>
- <http://www.agrodigital.com/Documentos/bioetanolab13.pdf>
- [World Energy Resources 2016 - World Energy Council](#)
- http://www.fao.org/fileadmin/templates/est/COMM_MARKETS_MONITORING/Oilcrops/Documents/OECD_Reports/OECD_biofuels2015_2024.pdf

- https://www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/IRENA-ETSAP%20Tech%20Brief%20108%20Production_of_Bio-methanol.pdf
- http://www.appa.es/descargas/PONENCIAS_BIOCARBURANTES_20150422.pdf
- http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/06/GSR_2016_Full_Report.pdf

Sobre definiciones de biorrefinería:

- <http://www.iea.org/>
- <http://www.nrel.gov/>
- <http://www.energy.gov/>
- <http://www.biorenew.iastate.edu/homepage.html>
- <http://www.ecn.nl/>
- <http://www.nnfcc.co.uk/metadot/index.pl>

1. 2. 3. 4.

■ **Módulo 2**

MÓDULO 2. PROCESOS DE CONVERSIÓN DE LA BIOMASA: INTRODUCCIÓN Y GENERALIDADES. CONVERSIÓN TERMOQUÍMICA. PROCESOS DE COMBUSTIÓN. PROCESOS DE LICUEFACCIÓN. SISTEMAS HTA. CONVERSIÓN PIROLÍTICA. CONVERSIÓN BIOQUÍMICA. ANÁLISIS FODA/DAFO DE LOS PROCESOS REALIZADOS EN LAS BIORREFINERÍAS.

2.1. Procesos de conversión de la biomasa

2.1.1. Introducción

La biomasa puede convertirse en biocombustibles y bioquímicos útiles utilizando tecnologías de biorrefinería. Los procesos de conversión de la biomasa incluyen la gasificación, la licuefacción directa, la pirólisis, la síntesis de Fischer-Tropsch y la digestión anaeróbica, entre otros (Figura 23).

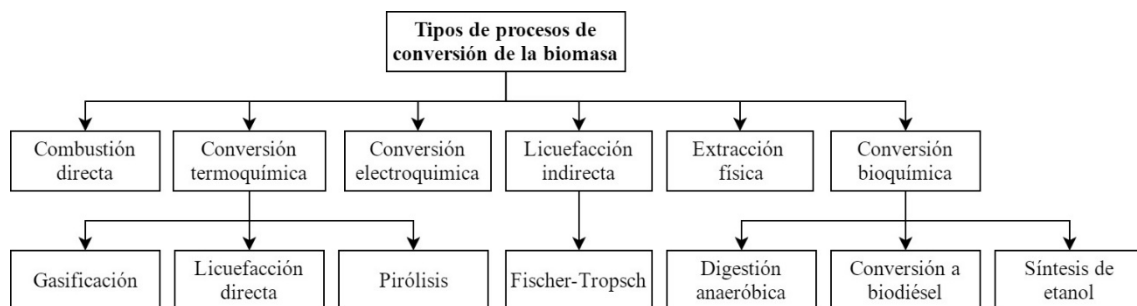


Figura 23. Tipos de procesos de conversión de la biomasa

Aunque la combustión directa es la forma de uso más antigua, todavía es responsable de más del 97% de la producción mundial de bioenergía (Demirbas 2004). La combustión directa y la co-combustión con carbón para la producción de electricidad a partir de biomasa son métodos prometedores para el futuro próximo. La oferta está dominada por la biomasa tradicional utilizada para la cocción y la calefacción, especialmente en las zonas rurales de los países en desarrollo.

Las tres maneras de usar la biomasa son: (1) quemarla para producir calor y electricidad, (2) transformarla en combustibles gaseosos como metano, hidrógeno y monóxido de carbono, y (3) convertirla en un combustible líquido. Los combustibles líquidos, también llamados biocombustibles, incluyen etanol y metanol. El etanol, el biocombustible más comúnmente utilizado, se produce a partir de caña de azúcar, maíz y otros granos. Una mezcla de gasolina y etanol ya se utiliza en ciudades con altos niveles de contaminación del aire.

2.1.2. Generalidades sobre los procesos que tienen lugar en las biorrefinerías

Existe una gran variedad de tecnologías de conversión aplicables a la biomasa que serán empleadas en función del producto deseado a obtener en una biorrefinería (Tabla 19 y Figura 24).

Tabla 19. Tecnologías de conversión aplicables a la biomasa

Procesos mecánicos	Procesos bioquímicos	Procesos químicos	Procesos termoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> - Prensado - Molienda (procesos de reducción de tamaño) - Peletización - Destilación - Extracción 	<ul style="list-style-type: none"> - Digestión anaeróbica - Fermentación aeróbica y anaeróbica - Conversión enzimática 	<ul style="list-style-type: none"> - Hidrólisis (ácida o básica) - Transesterificación y esterificación - Hidrogenación - Oxidación - Metanización - Reformado con vapor - Desplazamiento agua-gas - Catálisis heterogénea y homogénea - Electrolisis del agua - Fabricación de pasta 	<ul style="list-style-type: none"> - Pirólisis - Gasificación - Combustión - Explosión por vapor - Conversión hidrotérmica - Supercríticos

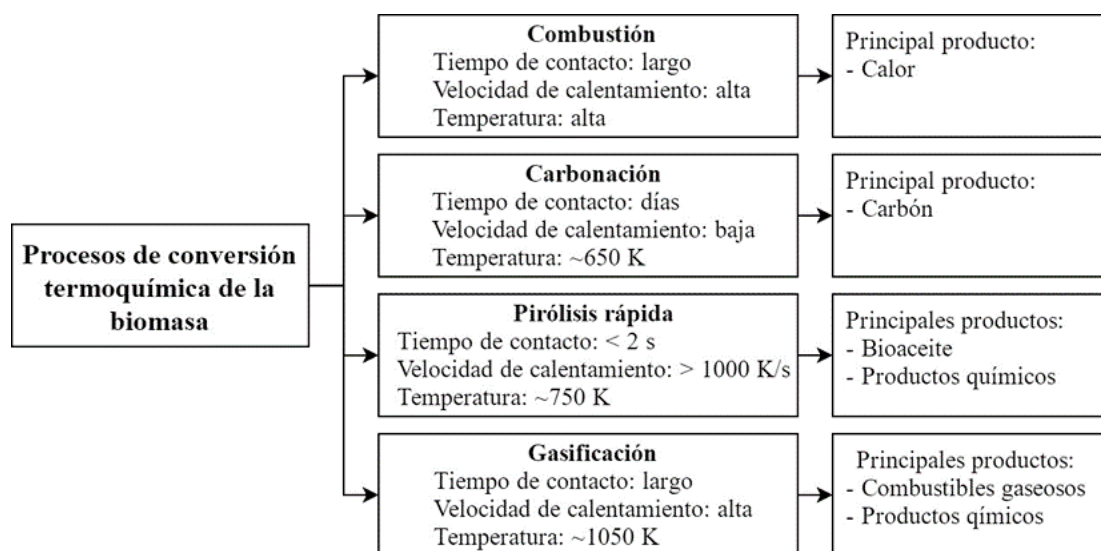


Figura 24. Procesos de conversión termoquímica de la biomasa

2.1.2.1. Procesos mecánicos

Los procesos mecánicos son procesos que no cambian el estado o la composición de la biomasa, sino que sólo se produce una reducción de tamaño para la adaptación de la materia prima a los requisitos de la instalación o una separación de los componentes y la extracción de los compuestos de interés industrial.

1.1.1.1. Procesos termoquímicos

Estos procesos implican una descomposición térmica de los componentes de la biomasa y una liberación de energía en forma de calor u obtención de biocombustibles intermedios.

Combustión. La combustión es la oxidación del combustible para la producción de calor a temperaturas elevadas sin generar gases, líquidos o sólidos intermedios de uso comercial. La combustión es un proceso químico que libera energía de una mezcla de combustible y aire.

Normalmente, la combustión emplea un exceso de oxidante para asegurar la máxima conversión del combustible, pero también puede ocurrir bajo condiciones ricas en combustible.

El proceso de combustión se inicia calentando el combustible por encima de su temperatura de ignición en presencia de oxígeno o aire. Bajo la influencia del calor, los enlaces químicos del combustible se rompen. Si se produce una combustión completa, los elementos combustibles (C, H y S) reaccionan con el contenido de oxígeno del aire para formar CO₂, H₂O y SO₂. La combustión a dióxido de carbono y a agua es característica de los compuestos orgánicos.

Si no hay suficiente oxígeno o la mezcla de combustible y aire es insuficiente, los gases de combustión se enfrían parcialmente por debajo de la temperatura de ignición y el proceso de combustión permanece incompleto. Los gases de combustión contienen todavía componentes combustibles, principalmente monóxido de carbono (CO), carbono no quemado (C) y varios hidrocarburos (C_xH_y). El CO se forma principalmente por las siguientes reacciones:

- a partir de la reducción de CO₂ con C, $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ no reaccionado
- a partir de la degradación de fragmentos de carbonilo (-CO) en las moléculas de combustible a 600–750 K.

La medida estándar del contenido energético de un combustible es su *valor de calentamiento* (HV, *heating value*), a veces denominado *valor calorífico* o *calor de combustión*. De hecho, existen valores múltiples para el HV, dependiendo de si mide la entalpía de combustión (ΔH) o la energía interna de combustión (ΔU), y si –para un combustible que contiene hidrógeno– el agua del producto se contabiliza en la fase de vapor o en la fase condensada (líquida).

Con agua en la fase de vapor, el *valor de calentamiento inferior* (LHV, *lower heating value*) a presión constante mide el cambio de entalpía debido a la combustión. El valor de calentamiento se obtiene por la combustión completa de una cantidad unitaria de combustible sólido en un calorímetro de bomba de oxígeno en condiciones cuidadosamente definidas. El calor bruto de combustión o *valor de calentamiento más alto* (GHC o HHV, *higher heating value*) se obtiene mediante el método del calorímetro de bomba de oxígeno a medida que se recupera el calor latente de humedad en los productos de la combustión.

Aparte de la combustión, los procesos termoquímicos más importantes son la pirólisis y la gasificación (Tabla 20 y Figura 25).

Tabla 20. Condiciones, productos y aplicaciones de los procesos de pirólisis y gasificación

Proceso	Temperatura	Condiciones	Productos	Aplicaciones
Pirólisis	300–600 °C	Sin oxígeno	Bioaceite, carbón activo y gases de peso molecular bajo	Combustible para transporte y productos químicos
Gasificación	700 °C	Bajo contenido en oxígeno	Syngas (mezcla de H ₂ , CO, CO ₂ y CH ₄)	Combustible o intermediario químico hasta etanol o dimetil éter o isobuteno

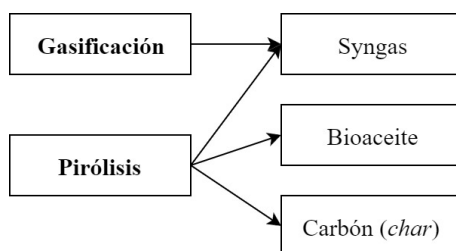


Figura 25. Esquema de procesos y productos

Pirólisis. La pirólisis es la segunda vía termoquímica de conversión de biomasa, en la cual se trabaja a temperaturas intermedias (300–600 °C) y en ausencia de oxígeno, obteniéndose una serie de compuestos gaseosos similares al gas de síntesis (*syngas*), compuestos líquidos (*bioaceite*, *bio-oil*) y compuestos sólidos (carbón vegetal, *char*), en función de la temperatura y tiempo de calentamiento y otras condiciones de operación. Estos compuestos pueden ser utilizados para producción de energía eléctrica, síntesis de diésel y carbón vegetal.

Gasificación. La gasificación puede verse como aquel proceso de oxidación parcial de la biomasa a alta temperatura (800–1.500 °C) que da lugar a un producto gaseoso, el gas de síntesis (*sintegas* o *syngas*), formado por una mezcla de H₂, CO, CO₂ y CH₄, el cual puede ser utilizado directamente como combustible para producir calor y electricidad o bien puede transformarse en hidrocarburos líquidos mediante síntesis química (biocombustibles sintéticos o BTL "*biomass to liquids*") por el proceso de Fischer–Tropsch: gasolina, queroseno, gasoil, lubricantes, dimetil-éter, biometanol u otros alcoholes, ácidos orgánicos, amoníaco, metanol, etc.

Con la gasificación se pueden conseguir altas eficiencias (hasta aproximadamente el 50%) utilizando sistemas de turbina de gas de ciclo combinado, en los que se recuperan los gases residuales de la turbina de gas para producir vapor para su uso en una turbina de vapor. Varias tecnologías de gasificación incluyen gasificadores donde se introduce la biomasa. En la parte superior del reactor el medio de gasificación está dirigido a favor de corriente (corriente descendente) o contra-corriente a través del lecho comprimido (corriente ascendente). Los rendimientos de alquitrán pueden variar entre un 0,1% (corriente descendente) y un 20% (corriente ascendente) en los gases producto.

Digestor para gasificación (Figura 26):

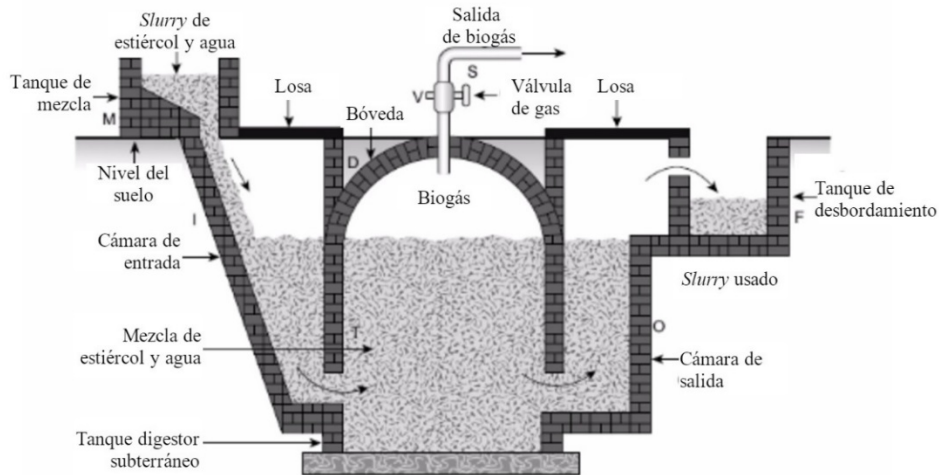


Figura 26. Digestor hidráulico o "chino" utilizado para la producción de biogás

Entre las tecnologías de gasificación, la llamada gasificación en agua supercrítica (SCWG) es la más prometedora para la conversión de biomasa húmeda (sin necesidad de secado previo) en *syngas* de alto poder calorífico rico en hidrógeno y metano. El proceso consiste en gasificar la biomasa residual en medio acuoso, en condiciones supercríticas (por encima de su punto crítico que corresponde a una presión de 22,1 MPa y una temperatura de 647 °C), que hacen que el agua adquiera propiedades especiales (como densidad, viscosidad, conductividad térmica y calor específico) para la transformación de la biomasa húmedas en *syngas* de alto poder calorífico, mediante un proceso limpio, en el que se evita la aparición de los contaminantes habituales de la tecnología convencional de gasificación, tales como alquitranes, a la vez que permite la recuperación del agua contenida en la biomasa gasificada, la captura del CO₂ y la precipitación selectiva de las sales inorgánicas contenida en la misma.

Por tales motivos se considera el proceso SCWG idóneo para solucionar el problema de la gestión de la biomasa residual húmeda y para valorizarla energéticamente, siendo una fuente más de ingresos para la industria productora.

La biomasa y los residuos orgánicos se descomponen mediante reacciones de hidrólisis y oxidación, prácticamente en su totalidad en H₂, CO, CH₄ y CO₂, proceso favorecido por la alta solubilidad en agua supercrítica de los productos intermedios.

A modo de resumen, presentamos a continuación (Tabla 21) una comparación de los diversos procesos de pirolisis con el proceso de gasificación:

Tabla 21. Comparación de los procesos de pirólisis y gasificación

Proceso	Condiciones	Productos (% en peso)		
		Líquidos	Char	Gas
Pirólisis rápida	Temperatura moderada (700–800 K) Tiempos de residencia del vapor caliente cortos (<2 s)	70–77	10–14	11–15
Pirólisis lenta	Temperatura moderada–baja (600–725 K) Tiempos de residencia largos	27–33	33–38	33–38
Pirólisis a vacío	Temperatura moderada (675–775 K) Bajas presiones (<0.15 atm)	74–80	8–12	9–14
Gasificación	Altas temperaturas (>1075 K) Tiempos de residencia largos	4–6	8–12	82–88

La pirólisis puede considerarse un proceso de gasificación incompleto, en el que se produce una mezcla de productos gaseosos, líquidos y sólidos, cada uno de los cuales puede tener algún uso inmediato para sostener el proceso. Como puede observarse en la tabla, las características de cada uno de estos procesos también pueden variar dependiendo del medio oxidante o reductor, la temperatura del proceso y la presión del proceso.

1.1.1.2. Procesos bioquímicos

A diferencia de los procesos termoquímicos, los procesos bioquímicos (Tabla 22) ocurren a temperaturas y velocidades bajas y se producen gracias a la acción de microorganismos y/o enzimas específicas que degradan el sustrato fermentable de la biomasa.

Tabla 22. Procesos bioquímicos de transformación de la biomasa

Proceso bioquímico	Temperatura	Oxígeno	Productos resultantes	Aplicaciones
Digestión anaeróbica	30–65 °C	Ausencia de oxígeno	Biogás (CO ₂ , CH ₄)	Producción de gas natural (>97% CH ₄)
Fermentación	5–30 °C	Presencia de oxígeno	Alcohol (p.ej. etanol), ácidos orgánicos (p.ej. ácido succínico)	Combustibles para transporte (p.ej. etanol)

Digestión anaeróbica. Ocurre en ausencia de oxígeno, a temperaturas entre 30 y 65° y la biomasa se descompone en una suspensión acuosa de productos sólidos y productos gaseosos conocidos como biogás, usado para electricidad o energía térmica. Este proceso de transformación puede aplicarse sobre cualquier tipo de biomasa, especialmente sobre aquellas con un alto contenido en humedad.

Hay muchos tipos de sistemas de digestión anaeróbica que operan de diferentes modos. Por lo general se clasifican de la siguiente manera:

- Mesófilo o termofílico: el primero funciona a temperaturas entre 25–45 °C, mientras que el segundo requiere temperaturas más altas de 50–60 °C. Los sistemas termofílicos tienen una producción de biogás más rápida por unidad de materia prima y digestor de m³, y son más eficaces para eliminación de patógenos. Como necesitan más energía para

la calefacción, estos sistemas tienen costos más altos y requieren más mantenimiento que los mesófilos.

- Húmedo o seco: se refiere a la materia prima, pero las diferencias no son significativas: la húmeda (con contenidos en materia seca de 5–15%) puede ser bombeada y agitada, mientras la seca (más de 15% de materia seca) puede apilarse. La seca tiende a ser más barata de operar ya que hay menos agua para calentar y hay más producción de gas por unidad de materia prima. Por el contrario, los sistemas húmedos requieren costos de capital más bajos para la instalación. Los sistemas secos tienden a ser favorecidos para el tratamiento de RSU.
- Flujo continuo o flujo discontinuo: la mayoría de las plantas de digestión anaerobia operan con un flujo continuo de materias primas porque los costos son más bajos y tienden a dar más biogás por unidad de entrada. Es técnicamente difícil abrir el digestor y reiniciar el sistema de frío cada pocas semanas. Sin embargo, hay sistemas secos que operan en flujo por lotes, y se pueden usar múltiples digestores de lotes con un tiempo de cambio escalonado para superar los picos y valles en la producción de gas.
- Digestores individuales o múltiples: Los sistemas húmedos pueden requerir múltiples digestores para garantizar la eficiencia del proceso. Los digestores múltiples tienen mayores costos de capital y operación, requieren más manejo, pero pueden ofrecer más biogás por unidad de materia prima.
- Tanque vertical o flujo horizontal de tapón: Los tanques verticales toman la materia prima en un tubo lateral y el digestato se desborda a través de un tubo en el otro. El sistema de flujo horizontal se elige cuando hay más materia prima sólida. El primero es más barato y simple de operar, pero presenta el riesgo de mantener la materia prima durante periodos de tiempo inapropiados, lo que da lugar a posibles pérdidas económicas. El segundo es costoso de construir y operar, pero la tasa de flujo de materia prima en el digestor puede ser altamente controlada.

A continuación, se presentan en sendos esquemas, sencillo (Figura 27) y desarrollado (Figura 28), los procesos bioquímicos que tienen lugar en un digestor anaeróbico.

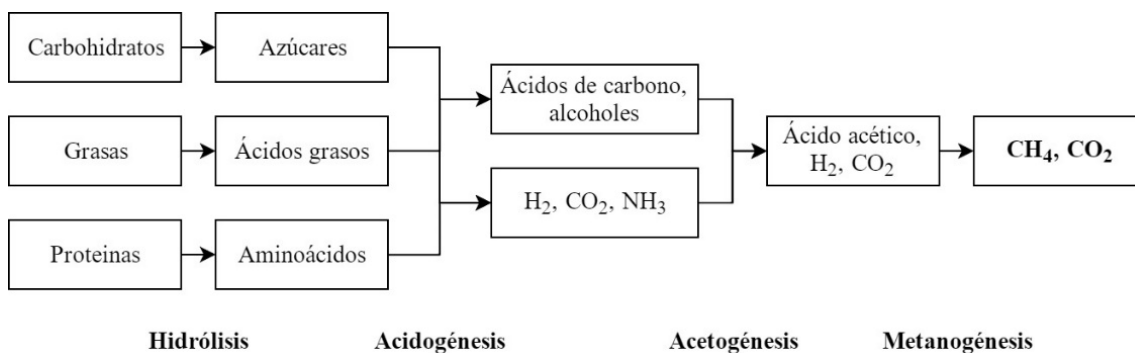


Figura 27. Esquema de los procesos bioquímicos que tienen lugar en un digestor anaeróbico

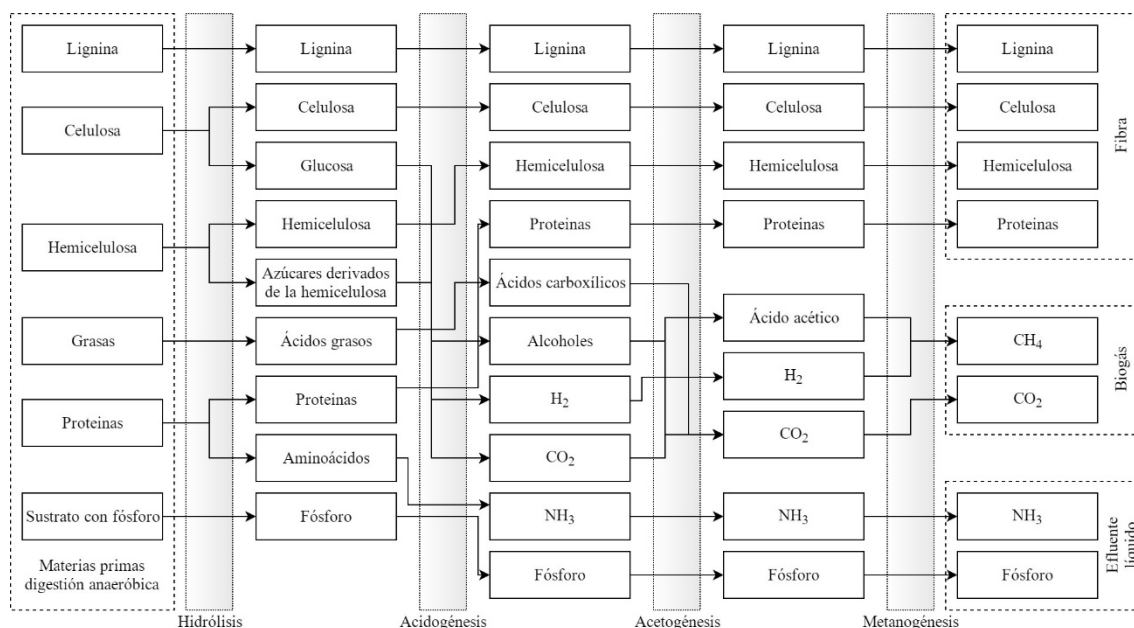


Figura 28. Esquema desarrollado de los procesos bioquímicos que tienen lugar en un digestor anaeróbico

Fermentaciones aeróbica y anaeróbica. Mediante fermentación pueden transformarse aquellas materias primas que contienen un gran porcentaje de carbohidratos, bien en forma simple (sacarosa en la caña de azúcar) o bien en forma de polímeros de almidón (granos de cereal), inulina (alcachofa de Jerusalén) o polisacáridos de celulosa y hemicelulosa (materiales lignocelulósicos). También se pueden utilizar efluentes procedentes de la industria agroalimentaria, como los sueros lácteos.

En la fermentación anaeróbica, uno de los principales productos obtenidos es el bioetanol, cuyo proceso industrial genera un subproducto utilizado en alimentación animal por su alto valor nutritivo: DDG "*Dried Distiller Grains*". Pero, además, es posible producir una gran variedad de productos que son especialmente interesantes en la industria: xilitol, ácido succínico, ácido itacónico, lisina, 1–3 propanodiol, etc.

Digestión anaerobia y fermentación tienen en común que la etapa inicial es la hidrólisis pero se diferencian en la etapa final: metanogénesis para digestión anaerobia y destilación para fermentación. El principal producto generado por digestión anaerobia es biogás y los principales productos de la fermentación son bioalcoholes. Otra importante diferencia es en relación con el procesado de los residuos sólidos urbanos: a nivel mundial, existen muchas plantas de procesado de estos residuos por digestión anaeróbica y muy pocas por fermentación. Desde el punto de vista de la eficiencia en carbono (ahorro de emisiones), la de la digestión anaerobia es del 70% y la de la fermentación, del 50%.

1.1.1.3. Procesos químicos

Los procesos químicos son aquellos que suponen una modificación en la estructura química de la molécula por reacción con otras sustancias, siendo los procesos más comunes la hidrólisis y la transesterificación.

La hidrólisis usa ácidos, álcalis o enzimas para despolimerizar polisacáridos y proteínas en sus componentes de azúcares (obtención de glucosa a partir de celulosa) o productos químicos derivados (ácido levulínico a partir de glucosa).

La transesterificación es el método para producir biodiésel mediante la conversión a ésteres metílicos o etílicos de los ácidos grasos. En la transesterificación, los triglicéridos reaccionan con alcoholes de cadena corta (etanol, metanol, propanol, butanol, alcohol amílico) para generar ésteres. El alcohol más empleado en la industria es el metanol debido a su bajo coste.

En la transesterificación, los triglicéridos reaccionan con alcoholes de cadena corta (etanol, metanol, propanol, butanol, alcohol amílico) para generar ésteres. El alcohol más empleado en la industria es el metanol debido a su bajo coste.

En la Figura 29 se muestra un esquema con las etapas del proceso de transesterificación química con catalizador básico. Tras la transesterificación, se obtiene una mezcla de ésteres, glicerol, alcohol, catalizador, además de mono/di/triglicéridos, ya que la reacción se produce de forma gradual.

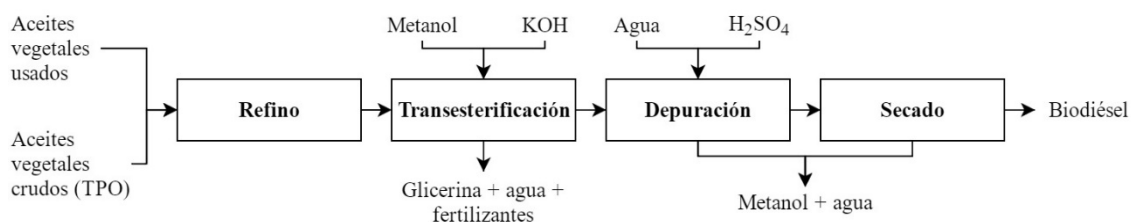


Figura 29. Esquema de las principales etapas de producción de biodiésel mediante transesterificación química (adaptada de Álvarez-Alvarado *et al.*, 2011)

2.2. Descriptiva de la conversión termoquímica

La conversión termoquímica (TCC) de la biomasa ofrece un proceso eficiente y económico para proporcionar combustibles gaseosos, líquidos y sólidos y preparar productos químicos derivados de la biomasa. Las tecnologías TCC han sido estudiadas desde el siglo XVIII, con la primera patente publicada en 1788 por Robert Gardner por su trabajo en el área de gasificación. Sin embargo, durante el lapso de 1800–1970 las tecnologías de TCC fueron dejadas en olvido debido a la abundancia de petróleo.

Actualmente, las tecnologías TCC han recuperado importancia y de ellas, la gasificación y la pirólisis seguida de licuefacción continúan siendo investigadas y utilizadas comercialmente en todo el mundo (Midgett, 2008). Los investigadores están esforzándose en comprender los complejos mecanismos de reacción que ocurren durante los procesos termoquímicos a efectos de optimizar su eficiencia. Conceptualmente, las tecnologías TCC incluyen un continuo de procesos que van desde la descomposición térmica en un ambiente químicamente reactivo (generalmente llamado gasificación si los productos son principalmente gases combustibles) hasta la descomposición en un ambiente principalmente no reactivo (comúnmente llamado pirólisis). Véase Figura 30.

Es preciso insistir que, en los procesos de gasificación y pirólisis, a diferencia de la combustión y debido a la ausencia o insuficiencia de oxígeno, el combustible no se oxida. Alternativamente, el calor para impulsar la descomposición térmica puede proporcionarse indirectamente usando tubos u otros medios de intercambio de calor. Gasificación, pirólisis y licuefacción hidrotérmica se caracterizan por temperaturas y tasas de conversión más altas que la mayoría de los otros procesos.

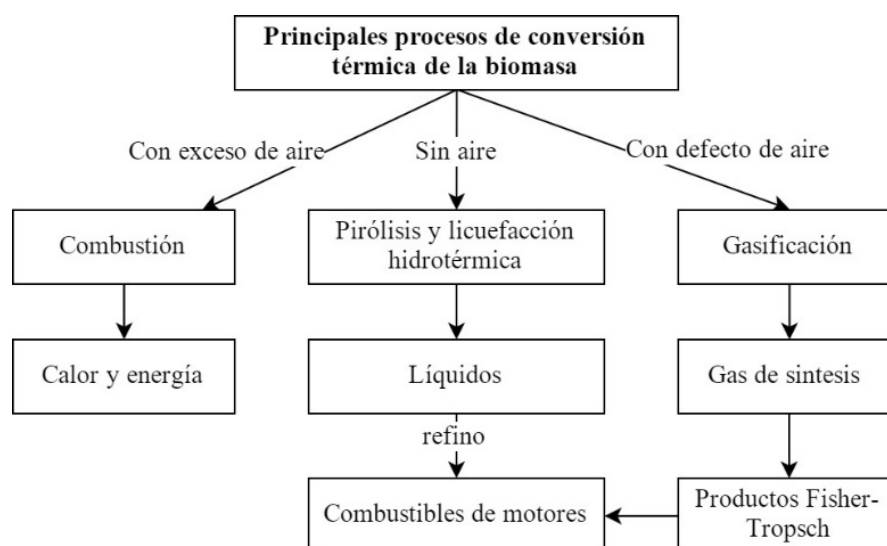


Figura 30. Combustión, pirólisis, licuefacción hidrotérmica y gasificación como principales procesos de conversión térmica de la biomasa.

Como materias primas para estos sistemas TCC se utilizan residuos de madera, residuos agrícolas, corteza, residuos municipales, licores procedentes de la fabricación de pasta y efluentes de molienda.

El producto final primario de estos procesos es un combustible gaseoso o líquido que se puede transformar en productos de mayor valor o utilizar para producir energía en una turbina de gas o pila de combustible.

A modo de conclusión parcial y a la vista de la figura anterior, podemos afirmar que la conversión de materiales de biomasa, sin aire o con defecto de aire, tiene como objetivo preciso

transformar un material sólido carbonáceo, originalmente difícil de manejar, voluminoso y de baja concentración de energía, en combustibles con características fisicoquímicas que permiten el almacenamiento económico y la transferibilidad a través de sistemas de bombeo.

Puntualizaciones finales de este apartado son: (1) que mientras la gasificación y pirólisis vienen siendo explotados comercialmente, otros, como la gasificación supercrítica, todavía son objeto de investigación a escala de laboratorio; y (2) ninguno de los procesos TCC ha alcanzado su potencial previsto como método comercialmente exitoso para convertir la biomasa en combustibles o productos químicos de alto valor.

2.3. Procesos de combustión

Combustión de la madera. La madera, en su combustión, da lugar a productos de combustión, agua y calor (Figura 31)

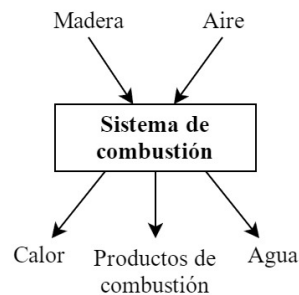


Figura 31. Modelo sencillo de combustión de la madera

El tamaño de partícula de los residuos de madera juega un papel importante en la combustión: para que esta resulte rentable, no debe ser superior a 0,6 cm. En comparación con el carbón, la biomasa es mucho menos densa y tiene proporciones de aspecto significativamente más altas. También es mucho más difícil de reducir a tamaños pequeños.

La ceniza o los materiales inorgánicos en los vegetales dependen del tipo de especie vegetal y de la contaminación del suelo en la que crece. El contenido de cenizas de maderas duras y blandas es de aproximadamente 0,5% y 0,4%, respectivamente. El contenido de ceniza es un parámetro importante que afecta directamente al valor de calentamiento. El alto contenido de cenizas de una parte de la planta lo hace menos deseable como combustible.

Los compuestos insolubles actúan como un disipador de calor de la misma manera que la humedad, disminuyendo la eficiencia de la combustión, pero los compuestos iónicos solubles pueden tener un efecto catalítico sobre la pirólisis y la combustión del combustible. La presencia de compuestos inorgánicos favorece la formación de carbón activo (Demirbas, 1998).

La humedad en la biomasa generalmente disminuye su contenido calorífico. La humedad en la biomasa se almacena en espacios dentro de las células muertas y dentro de las paredes

celulares. La madera verde contiene la humedad en dos formas: como agua libre en las cavidades celulares y como agua absorbida en los capilares de las paredes celulares. Cuando la madera verde comienza a perder agua, las paredes celulares permanecen saturadas hasta que el agua libre se ha evaporado. Cuando el combustible se seca, la humedad almacenada se equilibra con la humedad relativa ambiente. El equilibrio suele ser alrededor del 20% en el combustible secado al aire. La madera generalmente tiene un contenido de humedad de aproximadamente del 50%–55%, aunque la cantidad varía según la especie, la edad y la porción del árbol de donde se originó, es decir, ramas, tronco, etc. pudiendo extenderse los límites del intervalo de variación del 41,27% al 70,20% (Demirbas, 2003).

El contenido de humedad es un factor importante en el valor de calentamiento de los residuos de madera: cuando el contenido de humedad alcanza el 60%, la combustión de los residuos de madera se vuelve difícil debido a que su valor de calentamiento disminuye drásticamente. Los resultados obtenidos muestran que, para mayores contenidos de humedad inicial, el rendimiento máximo líquido sobre una base de alimentación seca se produce a temperaturas de pirólisis inferiores, entre 691 y 702 K (Demirbas, 2004).

El contenido calorífico, que es un factor muy importante que afecta la utilización de cualquier material como un combustible, se ve afectado por la proporción de componentes orgánicos combustibles (llamados *extractivos*) presentes en el mismo (Kataki y Konwer 2001). El alto contenido extractivo de una parte de la planta lo hace deseable como combustible.

El contenido calorífico está relacionado con el estado de oxidación de los combustibles naturales, en los que los átomos de carbono generalmente dominan y eclipsan pequeñas variaciones de contenido de hidrógeno. En base a los valores de la literatura para diferentes especies de madera, Tillman (1978) encontró una relación lineal entre el HHV y el contenido de carbono. Los combustibles de madera están compuestos de biopolímeros que constan de varios tipos de células, y las paredes celulares son de celulosa, hemicelulosas y lignina. Los HHV de los combustibles de biomasa aumentan a medida que aumenta el contenido de lignina. Al evaluar las propiedades de un material con respecto a su uso como combustible, el valor de calentamiento o valor energético es uno de los factores más importantes, que indica la cantidad de energía térmica que puede obtenerse por combustión de una unidad de masa del material. El valor calorífico de la madera depende en gran medida de la especie y de la parte del árbol que se utiliza, y varía entre 17 y 23 MJ/kg para la madera seca.

Generalmente, las maderas blandas tienen valores calóricos más altos que las maderas duras. Por ejemplo, la corteza de madera resinosa, con un alto contenido en goma y resina, tiende a tener un valor mayor que la madera. La medida estándar del contenido energético de un combustible es su *valor de calentamiento*, algunas veces llamado *valor calorífico* o *calor de combustión*. El mayor valor de calentamiento a presión constante mide el cambio de entalpía de la combustión con agua condensada. Ha habido muchos intentos de correlacionar el valor de calentamiento con la composición.

Investigaciones realizadas sobre diferentes componentes lignocelulósicos han conducido a establecer relaciones entre el HHV y la composición analítica de dichos componentes

(análisis elemental CHON) (véase Tabla 23). Demirbas (1997) propuso la siguiente ecuación para predecir valores de HHV (en MJ/kg) en base a contenidos en C, H y O (expresados en % en peso):

$$\text{HHV} = 0,335 \text{ C} + 1,423 \text{ H} - 0,154 \text{ O}$$

Tabla 23. Análisis de componentes típicos de algunas muestras de biomasa de plantas

Muestra de biomasa	Celulosa (%)	Hemicelulosas (%)	Lignina (%)
Hueso de albaricoque	22,4	20,8	51,4
Madera de haya	44,2	33,5	21,8
Madera de coco	25,0	25,7	15,7
Cáscara de avellana	25,2	28,2	42,1
Paja de leguminosas	28,1	34,1	34,0
Serrín de pino	43,8	25,2	26,4
Cascarilla de arroz	34,0	27,2	14,2
Madera de abeto	43,0	29,4	27,6
Residuos de té	31,2	22,8	40,3

2.4. Procesos de licuefacción

La biomasa se convierte en productos licuados a través de una secuencia compleja de cambios estructurales químicos.

La licuefacción puede realizarse directa o indirectamente. La licuefacción directa implica una pirólisis rápida para producir alquitranes y aceites líquidos y/o vapores orgánicos condensables. La licuefacción indirecta implica el uso de catalizadores para convertir productos gaseosos no condensables de pirólisis o gasificación en productos líquidos.

Las sales alcalinas, tales como carbonato de sodio y carbonato de potasio, pueden actuar como catalizadores para la hidrólisis de celulosa y hemicelulosa, en fragmentos más pequeños. La degradación de la biomasa en productos más pequeños procede principalmente por despolimerización y desoxigenación. En el proceso de licuefacción, la cantidad de residuo sólido aumenta en proporción con el contenido de lignina. Generalmente se acepta que los radicales fenoxilo libres se forman por descomposición térmica de la lignina por encima de 227 °C y que los radicales tienen una tendencia al azar a formar un residuo sólido por condensación o repolimerización (Demirbas, 2000). Los cambios durante el proceso de licuefacción implican todo tipo de procesos tales como solvólisis, despolimerización, descarboxilación, hidrogenólisis e hidrogenación.

La licuefacción es la forma más lenta de pirólisis, que se realiza generalmente en un reactor discontinuo presurizado. El producto, bioaceite de licuefacción, tiende a ser más viscoso y tiene menor contenido de oxígeno que el producto de la pirólisis rápida.

Los procesos relacionados con la licuefacción de la biomasa se basan en los primeros trabajos de Appell *et al.* (1971). Estos investigadores informaron que una variedad de biomasa,

tal como desechos agrícolas y urbanos, pueden convertirse, parcialmente, en un producto similar a un aceite pesado por reacción con agua y monóxido de carbono/hidrógeno en presencia de carbonato de sodio. La licuefacción de la biomasa se realiza mediante métodos naturales, directos e indirectos, de extracción térmica y fermentación.

En el caso de la licuefacción, la materia prima constituida por compuestos macromoleculares sufre fragmentación a pequeñas moléculas en presencia de un catalizador adecuado. Al mismo tiempo, estos fragmentos, que son inestables y reactivos, se repolimerizan en compuestos aceitosos que tienen pesos moleculares apropiados (Molten *et al.*, 1983).

La pirólisis y la licuefacción directa son procedimientos susceptibles de confusión, pues ambos son procesos termoquímicos en los que los compuestos orgánicos de alimentación se convierten en productos líquidos. Con la pirólisis no es necesario un catalizador, y los fragmentos producto de la descomposición inicial se convierten en compuestos aceitosos a través de reacciones homogéneas en fase gaseosa. Las diferencias en las condiciones de operación se muestran en la Tabla 24.

Tabla 24. Comparación de licuefacción y pirólisis

Proceso	Temperatura (K)	Presión (MPa)	Secado
Licuefacción	525–600	5–20	Innecesario
Pirólisis	650–800	0.1–0.5	Necesario

Los procesos de licuefacción dan lugar a un producto líquido, que puede ser fácilmente almacenado y transportado y requiere temperaturas de proceso más bajas. Debido a estas ventajas, es cada vez más evidente que los productos líquidos ofrecen más potencial para la producción de productos biológicos que los productos gaseosos, y esto se refleja en el rápido desarrollo de estos procesos y la gran cantidad de investigación en este área (Mohan *et al.*, 2006).

2.4.1. Licuefacción directa

La licuefacción acuosa de materiales lignocelulósicos implica la desagregación de la ultraestructura de la madera, seguida de despolimerización parcial de las familias constitutivas (hemicelulosas, celulosa y lignina). Sólo así resulta posible la solubilización del material despolimerizado (Chornet y Overend, 1985). El aceite pesado obtenido del proceso de licuefacción es un producto viscoso de alquitrán, que a veces produce problemas en el manejo, razón por la cual se suelen añadir al sistema de reacción algunos disolventes orgánicos. Entre los disolventes orgánicos ensayados, se ha encontrado que propanol, butanol, acetona, metil etil cetona y acetato de etilo son eficaces en la formación de aceite pesado de baja viscosidad (Demirbas, 2000).

La Figura 32 muestra los procedimientos para la separación de productos acuosos de licuefacción

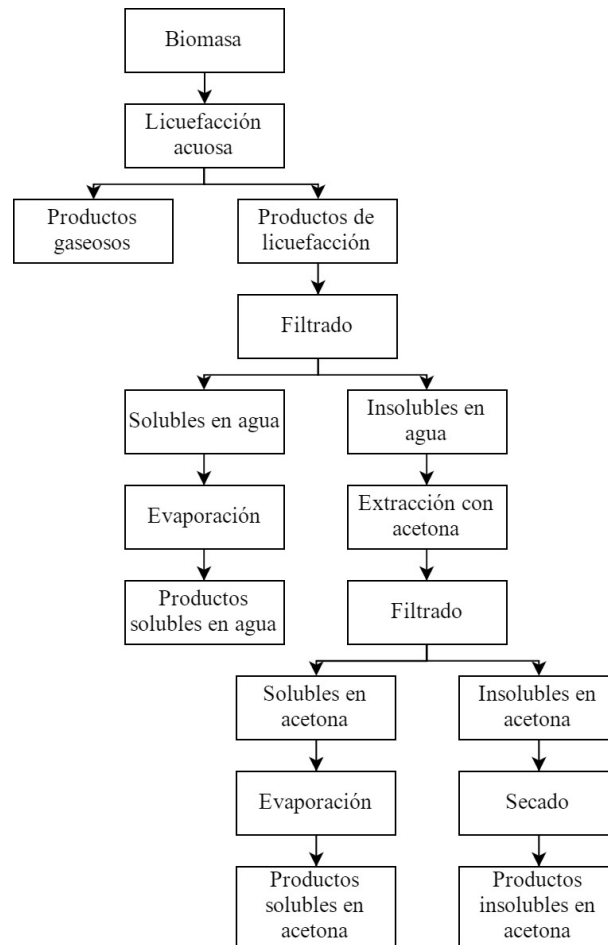


Figura 32. Procedimientos para separación de productos de licuefacción en medio acuoso.

La licuefacción directa ha sido ampliamente estudiada en el pasado, especialmente a finales de los años setenta y principios de los ochenta, con el propósito de producir energía alternativa. Las materias primas consistían principalmente en madera y residuos sólidos municipales. Desde entonces todavía se están estudiando muchos aspectos del proceso: el tipo y la configuración de diversas materias primas, los medios portadores operativos y los reactivos reductores. Más específicamente, los investigadores se enfocan en varias condiciones de operación, tales como pH, gas de procesamiento, temperatura, presión, catalizador, tiempo de retención, contenido de sólidos, proporción de gas a sólido volátil, y disolventes para extracción o procesamiento. Además de estudiar estas condiciones, los investigadores todavía están realizando esfuerzos para entender las reacciones que ocurren durante el proceso. La biomasa es compleja por naturaleza y varía según la ubicación. Se desea desarrollar un proceso que maneje muchas fuentes de biomasa y que sea flexible para manejar variaciones de la misma, amentando así el impacto potencial que el proceso puede tener. Actualmente, la economía limita las instalaciones de tratamiento de licuefacción a gran escala de biomasa y el tratamiento *in situ* sigue siendo difícil y costoso.

2.4.2. Procesos de licuefacción indirecta

La licuefacción indirecta implica la producción sucesiva de un producto intermedio, tal como gas de síntesis o etileno, y su conversión química en combustibles líquidos.

El proceso alcalino de licuefacción indirecta implica la reacción de monóxido de carbono con los residuos lignocelulósicos en presencia de una solución de carbonato sódico como catalizador hasta una temperatura de 645 K y con presiones de hasta 28 MPa.

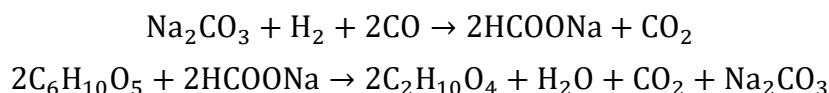
En 1983, investigadores del Centro de Investigación de Energía de Pittsburg (PERC), que trabajaban sobre la reacción de aceite de producto y suspensiones de agua de partículas de madera con H₂ y CO, concluyeron que los procesos no podían ser comercializados sin mejoras sustanciales. El problema radica en que el contenido de oxígeno de la mezcla líquida compleja resultante es todavía elevado (6 a 10% en peso) y se precisa de una desoxigenación eficaz para optimizar el producto (Demirbas, 1992).

Como mecanismo de la licuefacción, Appell y colaboradores, en 1967, propusieron el que sigue, en cuatro pasos:

1. Reacción de carbonato de sodio y agua con monóxido de carbono, para dar formiato de sodio.
2. Deshidratación de grupos hidroxilo de un carboxilato vecinales a un enol, seguido por isomerización a cetona.
3. Reducción del grupo carbonilo recién formado al alcohol correspondiente con ion formiato y agua.
4. El ion hidroxilo reacciona con monóxido de carbono adicional para regenerar el ion formiato.

De acuerdo con este mecanismo, la desoxigenación se produce por descarboxilación a partir del éster formado por el grupo hidroxilo y el ion formiato derivado del carbonato.

El monóxido de carbono reacciona con el carbonato sódico en presencia de agua para formar el formiato de sodio, que, a su vez, reacciona con la celulosa de los residuos de madera para formar aceite y regenerar el carbonato de sodio. Se cree que las siguientes reacciones tienen lugar:



Investigaciones sucesivas sobre la utilización de soluciones de álcalis y formiato de metales alcalinos han sido realizadas por Appell *et al.*, en 1971, Hsu y Hixon, en 1981 y Kucuk, en 2005. Simultáneamente, otros procedimientos de licuefacción han sido sugeridos: utilizando propanol y butanol (Demirbas, 2000; Ogi y Yokokoyama, 1993) o glicerol (Hsu y Hixon, 1981; Demirbas, 1985; Demirbas, 1992; Kucuk y Demirbas, 1993).

2.4.2.1. El proceso Fischer–Tropsch

El proceso Fischer–Tropsch es el más importante proceso químico para la producción de hidrocarburos líquidos (gasolina, queroseno, gasoil y lubricantes) a partir de gas de síntesis (CO y H₂). Fue inventado por los alemanes Franz Fischer y Hans Tropsch en 1925.

Las reacciones principales de Fischer–Tropsch son en realidad reacciones de polimerización, consistentes en cinco pasos básicos:

1. Adsorción de CO sobre la superficie del catalizador.
2. Iniciación de la polimerización mediante formación de radical metilo (por disociación del CO e hidrogenación).
3. Polimerización por condensación (adición de CO y H₂ y liberación de agua).
4. Terminación.
5. Desorción del producto.

La velocidad de reacción está limitada por la cinética y en particular por el paso de polimerización por condensación.

El producto obtenido a la salida de un reactor de Fischer–Tropsch consiste en una mezcla de hidrocarburos con una distribución muy amplia de pesos moleculares, que van desde los gases hasta las ceras pasando por la gasolina, el keroseno y el gasóleo. La naturaleza y proporción de los productos depende del tipo de reactor y de catalizador. En general, los procesos que operan a alta temperatura producen una mayoría de gasolinas olefínicas, mientras que los de baja temperatura dan sobre todo gasóleos parafínicos.

A lo largo de la historia se han utilizado cuatro tipos principales de reactores industriales para desarrollar las reacciones FT:

- Reactor tubular en lecho fijo. La compañía sudafricana Sasol denomina *Arge* a su reactor de este tipo y lo opera a 220–260 °C y 20–30 bar.
- Reactor de lecho circulante (llamado *Synthol* por Sasol), operado a 350 °C y 25 bar. Produce sobre todo gasolina olefínica.
- Reactor de lecho fluidizado (*Sasol Advanced Synthol*), similar en operación al *Synthol* pero de menor tamaño para misma capacidad de producción.
- Reactor "slurry", en el que el catalizador se encuentra en suspensión en un líquido (a menudo ceras producidas por la propia reacción) en el cual se burbujea el gas de síntesis. Normalmente estos reactores trabajan a baja temperatura para producir un máximo de productos de alto peso molecular.

2.4.3. Licuefacción supercrítica

La extracción por fluido supercrítico (SFE) tiene potencial como un medio eficaz para recuperar compuestos secundarios de la biomasa lignocelulósica, tales como lípidos cerosos, terpenos y fenólicos. Los fluidos supercríticos son menos viscosos y difunden más rápidamente que los líquidos y, por lo tanto, pueden extraer los productos vegetales con mayor eficacia y rapidez que los disolventes orgánicos convencionales (Gadhe *et al.*, 2007)

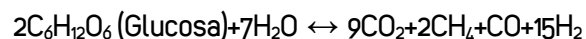
Actualmente, el tratamiento con agua, alcohol u otros fluidos en condiciones supercríticas es considerado de especial aplicación para aquellas materias primas de elevada acidez con las que se obtienen bajos rendimientos en biodiésel por los métodos de transesterificación convencionales.

El reformado en condiciones supercríticas ofrece varias ventajas sobre las tecnologías convencionales debido a las propiedades inusuales de los fluidos supercríticos. La densidad de los fluidos supercríticos es mayor que la de las fases vapor, lo que da lugar a un alto rendimiento espacio-tiempo. La mayor conductividad térmica y calor específico de los fluidos supercríticos favorecen las reacciones endotérmicas de reformado.

En la región supercrítica, la constante dieléctrica del agua es mucho menor. Además, el número de enlaces de hidrógeno es mucho menor y su resistencia es considerablemente más débil. Como resultado, el agua supercrítica (SCW) se comporta como un disolvente orgánico y exhibe extraordinaria solubilidad hacia compuestos orgánicos que contienen grandes grupos no polares. Otra ventaja del reformado de SCW es que el H₂ se produce a alta presión, con lo que puede almacenarse directamente, evitando así los grandes gastos de energía asociados con su compresión.

La Figura 33 muestra la configuración esquemática del sistema para la licuefacción de la biomasa por agua en condiciones supercríticas. Con una temperatura superior a 875 K y una presión superior al punto crítico del agua, esta puede ser transferida a los átomos de carbono de la biomasa, con lo que el carbono se oxida preferentemente a CO₂ (también se forman bajas concentraciones de CO) y los átomos de hidrógeno del agua y de la biomasa se liberan y forman H₂. El producto gaseoso consiste en hidrógeno, CO₂, CH₄ y CO.

De manera simplificada, la estequiometría de la reacción es la siguiente:



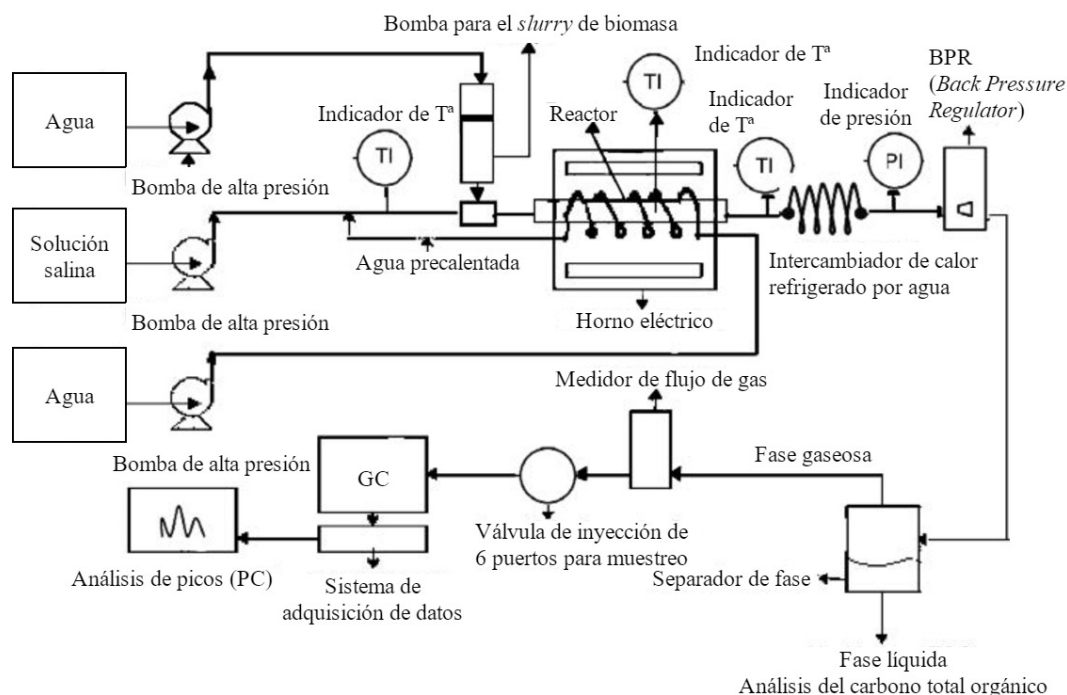


Figura 33. Esquema de un sistema de licuefacción supercrítica de la biomasa

Un problema general con la SCWG es el intercambio de calor requerido entre la salida del reactor y las corrientes de entrada. Para conseguir un rendimiento térmico aceptable, es crucial para el proceso que el calor de la corriente de entrada se utilice en la medida de lo posible para precalentar la corriente de alimentación (principalmente agua) a las condiciones de reacción. Al mismo tiempo, el calentamiento de la suspensión de biomasa en el tubo de entrada de un reactor es probable que produzca problemas de ensuciamiento/ taponamiento porque la descomposición térmica (>525 K) comienza ya muy por debajo de la temperatura de reacción deseada (>875 K) (Byrd *et al.*, 2007). Además de tener un efecto de transferencia de masa elevado, el agua supercrítica también participa en la reacción de reformación. Las moléculas en el fluido supercrítico tienen alta energía cinética, como el gas; y alta densidad, como el líquido. Por tanto, una alta reactividad química resulta asegurada. Además, el producto iónico y la constante dieléctrica del agua supercrítica, que son parámetros importantes para las reacciones químicas, pueden controlarse continuamente regulando la presión y la temperatura. La presión tiene un efecto despreciable sobre el rendimiento de hidrógeno por encima de la presión crítica del agua. A medida que la temperatura aumenta de 875 a 1075 K, el rendimiento de H_2 aumenta de 53% a 73% en volumen, respectivamente. Sólo una pequeña cantidad de hidrógeno se forma a temperaturas bajas, lo que indica que la reacción de reforma directa del etanol como un compuesto modelo en SCW se favorece a altas temperaturas (>975 K). Con un aumento en la temperatura, los rendimientos de hidrógeno y dióxido de carbono aumentan, mientras que el rendimiento de metano disminuye.

La experimentación con el **método capilar discontinuo** (en el que los capilares o reactores tubulares de 1 mm de diámetro interior y 150 mm de longitud se calientan rápidamente (<5 s) en un lecho de arena fluidizado hasta la temperatura de reacción deseada) ha revelado que,

especialmente a temperaturas bajas y altas concentraciones de alimentación se produce formación de carbón. Un reactor de lecho fluidizado podría ser una buena alternativa para resolver los problemas relacionados con la formación de carbón y cenizas. La celulosa y el aserrín se gasifican en agua supercrítica para producir gas rico en hidrógeno utilizando partículas de Ru/C, Pd/C, CeO₂, nano-CeO₂ y nano-(CeZr)_xO₂ como catalizadores. Los resultados experimentales han mostrado que las actividades catalíticas son: Ru/C > Pd/C > nano-(CeZr)_xO₂ > nano-CeO₂ > CeO₂. El 10% en peso de celulosa o aserrín puede ser gasificado casi completamente con el catalizador de Ru/C para producir 2-4 g de rendimiento de hidrógeno y 11-15 g de rendimiento potencial de hidrógeno por 100 g de materia prima trabajando a 773 K, 27 MPa, y 20 min de tiempo de residencia (Hao *et al.*, 2005). Los catalizadores para la gasificación a baja T incluyen combinaciones de metales estables, tales como bimetálicos de rutenio o níquel, y soportes estables, tales como ciertos óxidos de titanio o circonio. Sin catalizador, la gasificación es limitada (Kruse *et al.*, 2000).

Los rendimientos de los bio-aceites aumentan con el aumento de la temperatura. El rendimiento de bio-aceites aumenta bruscamente entre 650 y 680 K y luego alcanza una meseta. Este rango de temperatura (650-680 K) está en la zona supercrítica. A temperaturas superiores a 690 K el rendimiento de los bio-aceites es ligeramente inferior. El rendimiento de bio-aceite más alto -del 55,7%- se obtiene a una temperatura de reacción de 680 K y el rendimiento a 720 K es del 53,3% (Demirbas, 2008a).

2.5. Descriptiva de la conversión hidrotérmica (sistemas HTU)

El procesamiento hidrotérmico presenta ventajas potenciales sobre otros métodos de producción de biocombustibles que incluyen altos rendimientos, alta energía y eficiencia de separación, capacidad de usar materias primas mixtas como residuos y lignocelulosa.

Las tecnologías hidrotérmicas se definen ampliamente como transformaciones químicas y físicas en aguas líquidas o supercríticas de alta temperatura (475-875 K) y de alta presión (5-40 MPa). Cuando se utiliza agua supercrítica podemos hablar de licuefacción supercrítica y cuando se emplea agua líquida, de sistemas HTU (*hydrothermal upgrading*).

El objetivo de la conversión HTU es eliminar el oxígeno para alcanzar densificación energética y obtener un producto líquido. Para la producción de hidrocarburos con una relación H/C suficientemente alta es esencial que, en el proceso, la desoxigenación se produzca vía descarboxilación y no vía deshidratación

El proceso HTU más común utiliza el agua como medio para calentar la biomasa en el intervalo 300-500°C (573-773 K) y presurizarla hasta aproximadamente 15 MPa en un reactor discontinuo durante 5-20 min. El agua es condensada para recuperar el calor y los gases son quemados para proporcionar calor para el proceso. Se forma CO₂ pero el producto primario es un líquido denominado *biocrudo* con un valor de calentamiento de 30-35 MJ/kg. El propio biocrudo puede ser quemado en una caldera o en un horno para proporcionar calor, pero

también puede ser valorizado por hidrodeshidrogenación catalítica. Durante este proceso, el contenido de oxígeno del material orgánico se reduce un 40%, situándose entre el 10 y el 15%. El oxígeno es eliminado en forma de CO₂, H₂O y CO.

El producto mejorado se puede separar en fracciones de queroseno (combustible de aviación), combustible diésel (combustible para automoción) y aceite lubricante. Las especies químicas biológicas experimentan una serie de reacciones, incluyendo reacciones de deshidratación y descarboxilación, que están influenciadas por la temperatura, presión, concentración y presencia de catalizadores homogéneos o heterogéneos (Peterson, 2008).

El HTU es una tecnología prometedora para tratar corrientes de desechos de diversas fuentes y producir bioproductos valiosos (Tabla 25). Un problema importante con la comercialización de los procesos HTU para la conversión de biomasa es que sigue siendo económicamente desfavorable en comparación con los costes de producción de diésel o gasolina. Los altos costes de transporte de grandes cantidades de biomasa aumentan los costos de producción e inhiben su aplicación. No obstante, estudios sobre la conversión de diversos tipos de biomasa a combustibles líquidos siguen considerando que los sistemas HTU son más atractivos que la pirólisis o la gasificación. De hecho, a diferencia de estos no precisan pretratamiento de secado y sus productos exhiben una relación H/C más alta.

Tabla 25. Peso relativo de los productos de un proceso HTU

Producto	Componente	Fracción en peso (%)
Biocrudo	Policarbonatos	47.5
	Metil-n-propil eter	2.5
Gas	Dióxido de carbono	25.0
Compuestos orgánicos	Metanol	5.0
	Etanol	3.5
Agua	Agua	16.5

La Figura 34 muestra el esquema de bloques de una planta HTU comercial

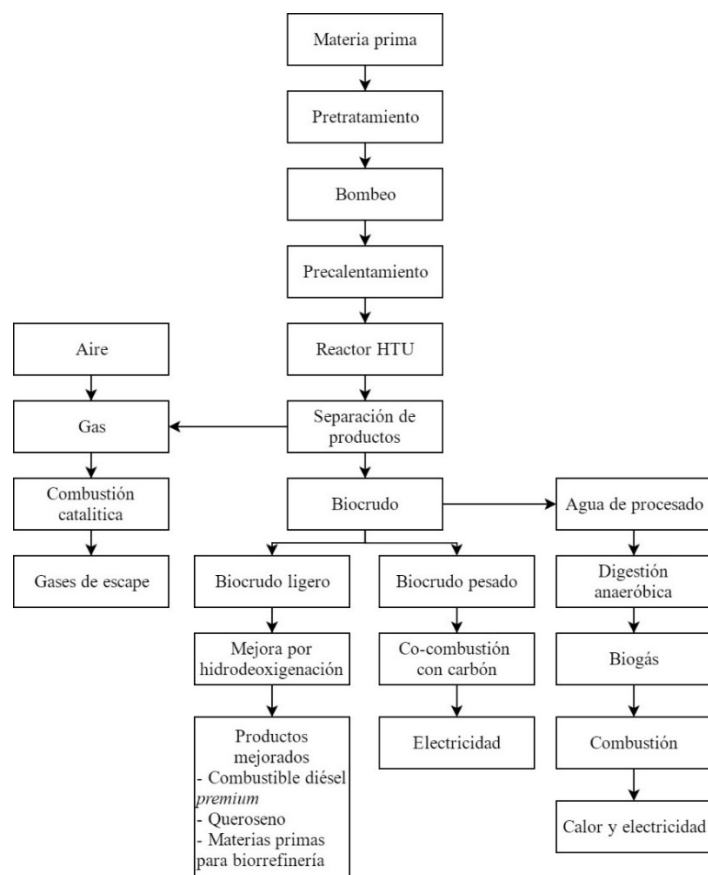


Figura 34. Diagrama de bloques de una planta HTU comercial

Las materias primas, las condiciones de reacción y los productos para el proceso HTU se dan en la Tabla 26.

Tabla 26. Materias primas, condiciones de reacción y productos para los procesos HTU.

Materias primas de la biomasa	Residuos madereros y forestales Residuos agrícolas y domésticos Residuos sólidos municipales Residuos industriales orgánicos Lodos de depuradora
Condiciones de reacción	Temperatura: 300–500 °C Presión: 12–18 MPa Tiempo de residencia: 5–20 min Medio: agua líquida
Principales reacciones químicas	Despolimerización Descarboxilación Deshidratación Eliminación de oxígeno como CO ₂ y H ₂ O Hidrodeshidrogenación Hidrogenación
Productos (% en peso respecto a materia prima)	Biocrudo: 45 Productos orgánicos solubles en agua: 10 Gas (>90% CO ₂): 25 Agua del proceso: 20
Eficiencia térmica	70–90%

Respecto a la aplicación de sistemas HTU a residuos sólidos urbanos para la producción de aceite, es preciso referirse al estudio pionero de Kranich (1984). En sus investigaciones se ensayaron tres tipos diferentes de materiales de una planta de RSU: lodos de aguas residuales, lodos de digestor sedimentado y efluentes de digestor. Para el procesado se utilizó un autoclave discontinuo agitado magnéticamente con un sistema de alimentación de hidrógeno, un dispositivo de alimentación de suspensión, un registrador de presión y temperatura, y un medidor de prueba en húmedo para medir gas.

En el procedimiento de Kranich se opera con temperaturas entre 570 y 720 K y presiones de hasta 14 MPa. Los tiempos de retención varían entre 20 y 90 minutos. Se utiliza hidrógeno como gas reductor con presiones iniciales de hasta 8,3 MPa. Como catalizadores se pueden usar carbonato de sodio, carbonato de níquel y molibdato sódico.

La materia prima en suspensión se inyecta en el reactor a través de un inyector presurizado y el aceite producido se extrae mediante pentano y tolueno. Los resultados muestran que los índices de conversión orgánicos varían del 45% al 99%, y las tasas de producción de aceite del 35,0% al 63,3%. Los productos gaseosos contienen H₂, CO₂ e hidrocarburos C₁-C₄.

2.6. Procesos de conversión pirolítica

2.6.1. Descriptiva de la conversión pirolítica

La pirólisis se ha utilizado desde los albores de la civilización, cuando el alquitrán de calafateos y ciertos agentes de embalsamiento se obtuvieron por este proceso. Si se aplica algún medio para recoger los gases de escape (humo), el proceso se denomina *destilación de madera*.

Los antiguos egipcios practicaron la destilación de la madera mediante la recolección de alquitranes y ácido pirógeno para su uso en la industria del embalsamiento. La pirólisis de la madera para producir carbón fue una industria importante en el siglo XIX, suministrando el combustible para la revolución industrial, hasta que fue reemplazada por el petróleo. A finales del siglo XIX y principios del siglo XX, la destilación de madera seguía siendo rentable para la producción de alquitrán soluble, crudo, aceite de creosota, productos químicos y gases no condensables a menudo utilizados para calentar las calderas en la instalación. La industria de la destilación de madera disminuyó en la década de 1930 debido a la llegada de la industria petroquímica y sus productos de bajo precio. En los años 80, los investigadores encontraron que el rendimiento líquido de la pirólisis podía aumentarse usando la pirólisis rápida, donde una materia prima de la biomasa se calienta a una velocidad rápida y los vapores producidos condensan también rápidamente (Mohan *et al.*, 2006).

Técnicamente, podemos definir la pirólisis como la descomposición térmica de la materia orgánica que tiene lugar en ausencia de oxígeno o cuando hay menos oxígeno que el requerido para la combustión completa.

En ausencia de oxígeno, el calentamiento de la biomasa conduce a:

- una mezcla gaseosa rica en hidrocarburos
- un líquido similar al aceite
- un residuo sólido rico en carbono

El calentamiento rápido y el enfriamiento rápido producen los productos líquidos de pirólisis intermedia, que se condensan antes de que otras reacciones produzcan la descomposición de especies de peso molecular alto a productos gaseosos.

Las altas velocidades de reacción minimizan la formación de carbón. En algunas condiciones, no se forma carbón vegetal. A altas temperaturas de pirólisis rápida, el producto principal es el gas.

La pirólisis puede llevarse a cabo en presencia de una pequeña cantidad de oxígeno (gasificación), agua (gasificación con vapor) o hidrógeno (hidrogenación). Uno de los productos más útiles es el metano, que es un combustible adecuado para la generación de electricidad utilizando turbinas de gas de alta eficiencia.

El aumento progresivo de la temperatura de pirólisis de la madera conduce a la liberación de los volátiles, formando así un residuo sólido que es químicamente diferente del material de partida original (Demirbas, 2000).

En la primera etapa de la pirólisis, debido a la ruptura térmica de las unidades glucídicas, celulosa y hemicelulosas se transforman en compuestos de menor peso molecular cuya mezcla recibe el nombre de *celulosa activada*. La subsiguiente termólisis de esta celulosa activada se produce según dos reacciones competitivas: una que forma volátiles (anhidroazúcares), y la otra, carbón y gases. En el caso de la lignina, que no sufre fragmentación a especies de peso molecular intermedio, el producto resultante es simplemente carbón.

La degradación térmica de la celulosa activada y las hemicelulosas para formar volátiles y carbón se puede dividir en categorías dependiendo de la temperatura de reacción. Dentro de un incendio, todas estas reacciones tienen lugar simultáneamente y consecutivamente. Las emisiones gaseosas son predominantemente un producto de la fisuración pirolítica del combustible. Si las llamas están presentes, las temperaturas del fuego son altas, y más oxígeno está disponible de la convección inducida térmicamente.

La pirólisis de la biomasa es atractiva porque la biomasa sólida y los desechos se pueden convertir fácilmente en productos líquidos. Estos líquidos, como bio-aceite crudo o lechada de carbón vegetal en agua o aceite, tienen ventajas en campos tales como transporte, almacenamiento, combustión, adaptación y flexibilidad en la producción y comercialización.

- La pirólisis es el proceso termoquímico que convierte los materiales orgánicos en combustibles utilizables, siendo capaz de remplazar y competir con los recursos de combustibles fósiles no renovables (Demirbas, 2007).
- A bajas temperaturas predomina la deshidratación y formación de carbón.
- Entre 550 y 675 K, además de productos volátiles, se forman alquitrán (levoglucosano) y carbón vegetal.
- Los productos volátiles son CO₂, CO, H₂O, acetales, furfural, aldehídos y cetonas.
- La holocelulosa conduce a la formación de furanos y carbohidratos.
- La lignina genera fenólicos. En la degradación primaria de la lignina se forman siringoles y guayacoles, entre 750 a 800 K. Las degradaciones secundarias aumentan continuamente la producción de fenoles con el aumento de la temperatura.
- La pirólisis de la lignina es endotérmica entre 375 y 450 K y la tasa máxima de conversión pirolítica ocurre entre 625 y 725 K. Se forman carbón, líquido –que incluye metanol, compuestos metoxi, ácido acético, compuestos fenólicos y acetona–, y gas –que incluye CO, metano, CO₂ y etano–. Las ligninas pueden modificarse mediante la licuefacción de hidróxido de sodio y formar adhesivos de fenol formaldehído (PF) y polietileno difenil diisocianato (pMDI).

La **pirólisis flash** describe la pirólisis rápida y a temperaturas moderadas (675–975 K) que produce líquidos. La biomasa se calienta a velocidades de 100 a 10000 K/s y el tiempo de permanencia del vapor es normalmente inferior a 2 s. Los productos petrolíferos se maximizan a expensas de carbón y gas.

La pirólisis es un proceso similar a la gasificación, pero generalmente optimizado para la producción de líquidos combustibles (aceites de pirólisis) que pueden ser utilizados directamente o refinados para usos de mayor calidad como combustibles para motores, productos químicos, adhesivos y otros productos. La pirólisis y la combustión de líquidos y gases combustibles derivados de pirólisis también producen las mismas categorías de productos finales que la combustión directa de sólidos. Al igual que la gasificación, se pueden mejorar sus eficiencias de control y conversión de la contaminación.

La pirólisis y los procesos de licuefacción directa a veces se confunden entre sí, y una comparación simplificada de los dos sigue. Ambos son procesos termoquímicos en los que los compuestos orgánicos de alimentación son convertidos en productos líquidos. En el caso de la licuefacción, los compuestos de macromolécula de alimentación se descomponen en fragmentos de moléculas ligeras en presencia de un catalizador adecuado. Al mismo tiempo, estos fragmentos, que son inestables y reactivos, se repolimerizan en compuestos aceitosos que tienen pesos moleculares apropiados (Demirbas, 2000). Por otra parte, con la pirólisis, no es necesario un catalizador, y los fragmentos descompuestos ligeramente se convierten en compuestos aceitosos a través de reacciones homogéneas en la fase gaseosa.

Se han realizado considerables esfuerzos para convertir la biomasa de la madera en combustibles líquidos y químicos, debido a la crisis del petróleo a mediados de los años setenta. La mayor parte del trabajo se ha realizado en madera, debido a su consistencia y comparabilidad entre las pruebas. Sin embargo, se han probado cerca de 100 tipos de biomasa, que van desde desechos agrícolas como paja, olivos y cáscaras de nuez a cultivos energéticos como miscanto y sorgo. La velocidad de reacción de la pirólisis y el rendimiento de los volátiles se determinan por la composición y estructura de la biomasa, velocidad de calentamiento, tiempo de residencia, catalizador y tamaño de partícula.

Aunque las pirólisis muy rápidas y muy lentas de la biomasa producen productos marcadamente diferentes, la variedad de velocidades de calentamiento, temperaturas, tiempos de residencia y variedades de materias primas encontradas en la literatura hacen que las generalizaciones sean difíciles de definir, en lo que se refiere a intentar analizar la literatura de forma crítica (Mohan *et al*, 2006).

El **craqueo catalítico** es un proceso termoquímico que emplea catalizadores usando reacciones reductoras impulsadas por hidrógeno para acelerar la descomposición de compuestos de alto peso molecular (por ejemplo, plásticos) en productos más pequeños con el fin de mejorar la selectividad e impartir ciertas características deseables al producto final, como la volatilidad y el punto de inflamación de los combustibles líquidos. Este proceso de craqueo se emplea a menudo en operaciones de refinería de petróleo para producir combustibles hidrocarbonados de menor peso molecular a partir de materias primas de desecho como aceites más pesados, residuos de destilación y residuos de plástico.

El calentamiento rápido y el enfriamiento rápido producen los productos líquidos de pirólisis intermedios, los cuales condensan antes de que otras reacciones descompongan las especies de mayor peso molecular a productos gaseosos. Las altas velocidades de reacción minimizan la formación de carbón. A altas temperaturas de pirólisis rápida, el producto principal es el gas. Si el propósito es maximizar el rendimiento de productos líquidos son preferibles baja temperaturas, un alto índice de calentamiento y un proceso corto de tiempo de permanencia del gas. Para una alta producción de carbón, se elegirá un proceso de baja temperatura y baja velocidad de calentamiento. Si el propósito es maximizar el rendimiento de gas combustible, son preferibles una alta temperatura, baja velocidad de calentamiento y un largo proceso de tiempo de residencia del gas. La tabla 9 muestra los productos carbonizados, líquidos y gaseosos obtenidos por pirólisis y gasificación de la biomasa.

Tabla 27. Composición en carbón vegetal, líquidos y gases que resultan de aplicar procesos de pirólisis y gasificación a la biomasa

Degradación térmica	Tiempo de residencia (s)	Temperatura más alta (K)	Char	Líquido	Gas
Pirólisis convencional	1800	470	85-91	7-12	2-5
	1200	500	58-65	17-24	8-14
	900	550	44-49	26-30	16-22
	600	600	36-42	27-31	23-29
	600	650	32-38	28-33	27-34
	600	850	27-33	20-26	36-41
Pirólisis lenta	450	950	25-31	12-17	48-54
	200	600	32-38	28-32	25-29
	180	650	30-35	29-34	27-32
	120	700	29-33	30-35	32-36
	90	750	26-32	27-34	33-37
	60	850	24-30	26-32	35-43
Pirólisis rápida	30	950	22-28	23-29	40-48
	5	650	29-34	46-53	11-15
	5	700	22-27	53-59	12-16
	4	750	17-23	58-64	13-18
	3	800	14-19	65-72	14-20
Gasificación	2	850	11-17	68-76	15-21
	1	950	9-13	64-71	17-24
Gasificación	1800	1250	7-11	4-7	82-89

Tabla 28. Rutas pirolíticas y sus variantes

Método	Tiempo de residencia	Temperatura (K)	Velocidad de calentamiento	Productos
Carbonización	Pocos días	675	Muy baja	Carbón
Convencional	5-30 min	875	Baja	Carbón, aceite, gas
Lenta	20-200 s	900	Alta	Aceite, carbón, gas
Rápida	0.5-5 s	925	Muy alta	Bioaceite
Flash líquida	<1 s	<925	Alta	Bioaceite
Flash gaseosa	<1 s	<925	Alta	Productos químicos gas
Hidropirólisis	<10 s	<775	Alta	Bioaceite
Metanopirólisis	<10 s	>975	Alta	Productos químicos
Ultrapirólisis	<0.5 s	1275	Muy alta	Productos químicos, gas
Pirólisis en vacío	2-30 s	675	Media	Bioaceite

Entre los productos líquidos, el metanol es uno de los productos más valiosos. El punto donde el costo de producir energía a partir de combustibles fósiles supera el costo de los combustibles de biomasa se ha alcanzado. Con algunas excepciones, la energía de los combustibles fósiles costará más dinero que la misma cantidad de energía suministrada a través de la conversión de biomasa.

- La pirólisis de la madera se ha estudiado como un proceso zonal con la zona A (zona de degradación fácil) que se produce a temperaturas de hasta 475 K. La superficie de la madera se deshidrata a esta temperatura, y, junto con el vapor de agua, se desprenden dióxido de carbono, ácido fórmico, ácido acético y glioxal.
- Cuando se alcanzan temperaturas de 475 a 535 K, se dice que la madera está en la zona B y está evolucionando vapor de agua, dióxido de carbono, ácido fórmico, ácido acético, glioxal y algo de monóxido de carbono.
- Las reacciones a este punto son en su mayoría endotérmicas, los productos son en gran parte no condensables, y la madera se está quemando.
- La pirólisis comienza en realidad entre 535 y 775 K, que se denomina zona C.
- Si la temperatura continúa aumentando por encima de 775 K, se formará una capa de carbón que es el sitio de reacciones secundarias vigorosas y se clasifica como zona D
- Degradación térmica de las hemicelulosas > celulosa >> lignina

Las reacciones son exotérmicas y a menos que se disipe el calor, la temperatura aumentará rápidamente. Se están liberando gases combustibles tales como monóxido de carbono por escisión de grupos carbonilo, metano, formaldehído, ácido fórmico, ácido acético, metanol e hidrógeno y se está formando carbón. Los productos primarios están comenzando a reaccionar entre sí antes de que puedan escapar de la zona de reacción.

2.6.2. Instalaciones de pirólisis

En la actualidad, la tecnología preferida es la pirólisis rápida a altas temperaturas con tiempos de residencia muy cortos (Mohan *et al.*, 2006) utilizando un reactor continuo (Figura 13). Este reactor es capaz de convertir el 70% de la biomasa en bio-aceite, mientras que las fracciones gaseosas y carbonizadas están compuestas por un 15% de la biomasa original. Las fracciones gaseosas y carbonizadas se utilizan generalmente para proporcionar calor para el reactor de pirólisis.

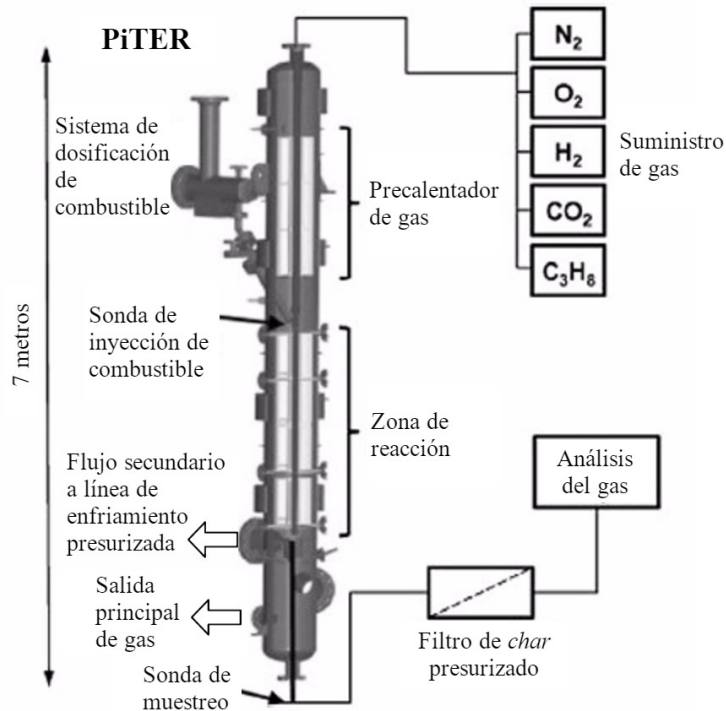


Figura 35. Reactor PiTER para pirólisis de la biomasa

Las variables de diseño necesarias para la pirólisis rápida incluyen las siguientes: secado de alimentación, tamaño de partícula, pretratamiento, configuración del reactor, suministro de calor, transferencia de calor, velocidades de calentamiento, temperatura de pirólisis, tiempo de residencia de vapor, craqueo secundario, separación de carbón, separación de cenizas y líquido (Mohan *et al.*, 2006).

2.6.3. Sobre los aceites de pirólisis

Los aceites de la pirólisis de la madera (bioaceites) son típicamente líquidos de color rojo marrón oscuro, casi negro (Figura 36). Estos líquidos tienen una densidad de aproximadamente 1200 kg/m^3 , que es más alta que la del fuel oil y significativamente más alta que la de la biomasa original.

Los bioaceites tienen contenidos de agua típicamente de 15–30% en peso, que no pueden eliminarse por métodos convencionales como la destilación. La separación de fases puede ocurrir por encima de ciertos contenidos de agua. El valor de calentamiento más alto (HHV) es inferior a 27 MJ/kg (en comparación con $43\text{--}46 \text{ MJ/kg}$ para los combustibles convencionales)

Químicamente, el bio-aceite es una mezcla compleja de agua, guayacoles, catecols, siringoles, vainillinas, furancarboxaldehídos, isoeugenol, pironas, ácido acético, ácido fórmico y otros ácidos carboxílicos. También contiene otros grupos importantes de compuestos, incluyendo hidroxialdehídos, hidroxiconas, azúcares, ácidos carboxílicos y fenólicos (Demirbas 2007). Por ejemplo, el bioaceite formado a 725 K contiene altas concentraciones de

compuestos tales como ácido acético, 1-hidroxi-2-butanona, 1-hidroxi-2-propanona, metanol, 2,6-dimetoxifenol, 4-metil-2,6-dimetoxifenol y 2-ciclopenten-1-ona.

A medida que la temperatura aumenta, algunos de estos compuestos se transforman por hidrólisis (Kuhlmann *et al.*, 1994). La formación de compuestos insaturados a partir de materiales de biomasa generalmente implica una variedad de vías de reacción tales como deshidratación, ciclación, reacciones de cicloadición de Diels-Alder y reordenamiento de anillo. Por ejemplo, la 2,5-hexandiona puede sufrir ciclación bajo condiciones hidrotérmicas para producir 3-metil-2-ciclopenten-1-ona con una selectividad muy alta de hasta 81% (An *et al.*, 1997).



Figura 36. Bioaceite procedente de flash-pirólisis de la biomasa (Fuente: Iowa State University)

La Tabla 29 muestra la caracterización de la química y los productos de los procesos de pirólisis y carbonización de la biomasa (Demirbas 2001). Las propiedades y características típicas del bio-aceite derivado de la madera se presentan en la Tabla 30 (Demirbas 2001). La Tabla 31 muestra las propiedades del combustible diésel y del aceite de pirólisis de biomasa. La viscosidad cinemática del aceite de pirólisis varía desde 11 cSt hasta 115 mm²/s (medida a 313K) dependiendo de la naturaleza de la materia prima, la temperatura del proceso de pirólisis, el grado de degradación térmica, etc.

Tabla 29. Caracterización de los productos de pirólisis y carbonización de la biomasa

Tipo	Características y proceso	Productos y su caracterización
Pirólisis de holocelulosa	<p>Efectos generales:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Cambio de color de marrón a negro – La flexibilidad y resistencia mecánica se pierden – Reducción de tamaño – Reducción de peso <p>Procesos:</p> <p>Deshidratación</p> <ul style="list-style-type: none"> – También conocida como reacciones de formación de <i>char</i> (restos carbonizados) – Se generan productos volátiles y <i>char</i> <p>Despolimerización</p> <ul style="list-style-type: none"> – Se produce alquitrán <p>Efectos de la temperatura</p> <ul style="list-style-type: none"> – A bajas T^{as} predomina la deshidratación – A 630 K domina la despolimerización con producción de levoglucosano – Entre 550 y 675 K los productos formados son independientes de la T^a 	<p>Productos volátiles:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Escape rápido durante el proceso de pirólisis – Se generan 59 productos, de los cuales 37 han sido identificados – CO, CO₂, H₂O, acetal, furfural, aldehídos, cetonas <p>Alquitrán:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Su principal componente es el levoglucosano <p>Residuos carbonáceos (<i>char</i>):</p> <ul style="list-style-type: none"> – A medida que continua el calentamiento se produce una pérdida de masa del 80% y la celulosa restante se convierte en <i>char</i> – El continuar el calentamiento o la aplicación de una T^a más alta (900 K) reduce la formación de <i>char</i> a un 9%
	Pirólisis de la lignina	<p>Convencional (carbonización):</p> <ul style="list-style-type: none"> – Endotérmica a 375–450 K – Exotérmica a 675 K – Velocidad más alta entre 625 y 725 K <p>Pirólisis rápida y <i>flash</i>:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Temperaturas altas de 750 K – Velocidad de calentamiento rápida – El material de partida debe estar finamente molido – Menos de un 10% de contenido de humedad – Rápido enfriamiento y condensación de los gases – Rendimientos del orden del 80% – <i>Char</i> y gases utilizados como combustible

Tabla 30. Propiedades y características típicas de biocombustible derivado de la madera

Propiedad	Características
Apariencia	Desde casi negra o rojo-marrón oscuro a verde oscuro, dependiendo del producto de partida y de la modalidad de pirólisis rápida
Miscibilidad	El contenido en agua puede variar, desde ~15 % a un 30-50 % en peso, dependiendo de la producción y recogida. La pirólisis líquida puede tolerar la adición de un poco de agua antes de que se produzca la fase de separación. El bioaceite no puede disolverse en agua. Miscible con disolvente polares como el metanol, la acetona, etc., pero totalmente inmiscible con combustibles derivados del petróleo.
Densidad	La densidad del bioaceite de ~1.2 kg/L, en comparación con ~0.85 kg/L para el fuel-oil ligero
Viscosidad	La viscosidad del bioaceite varía desde 25 cSt hasta 1000 cSt (a 313 K) dependiendo del material de partida, del contenido en agua, de la cantidad de fracciones ligeras que se hayan recogido, del proceso de pirólisis empleado y del envejecimiento del aceite.
Destilación	No puede ser vaporizado por completo después de la condensación inicial desde fase vapor a más de 373 K, reacciona rápidamente y genera un residuo sólido de ~50% en peso del líquido original. Es químicamente inestable, y la inestabilidad aumenta con el calentamiento. Siempre es deseable almacenar el líquido a T ^a ambiente o por debajo de la misma; a T ^a ambiente se producen cambios, pero de forma mucho más lenta y pueden ser compatibles con las aplicaciones comerciales.
Envejecimiento del líquido de pirólisis	Se produce un comportamiento dependiente del tiempo inusual. La viscosidad aumenta, la volatilidad disminuye, se produce separación de fase y deposición de gomas/resinas con el tiempo.

Tabla 31. Propiedades como combustibles del diésel, biodiésel y aceite de pirólisis [adaptado de Demirbas, 2008]

Propiedad	Método de ensayo	ASTM D975 (diésel)	ASTM D6751 (biodiésel, B100)	Aceite de pirólisis (bioaceite)
Punto de inflamabilidad	D 93	Mín. 325 K	403 K	-
Agua y sedimentos	D 2709	Máx. 0.05 % vol.	Máx. 0.05 % vol.	0.01-0.04
Viscosidad cinemática a 313 K	D 445	1.3-4.1 mm ² /s	1.9-6.0 mm ² /s	25-1000
Cenizas sulfatadas	D 874	-	Máx. 0.02% en peso	-
Cenizas	D 482	Máx. 0.01% en peso	-	0.05-0.01%
Azufre	D 5453	Máx. 0.05% en peso	-	-
	D 2622/129	-	Máx. 0.05% en peso	0.001-0.02%
Corrosividad al cobre	D 130	Máx. nº 3	Máx. nº 3	-
Índice de cetano	D 613	40 min	47 min	-
Aromaticidad	D 1319	-	-	-
Residuo carbonáceo	D 4530	-	Máx. 0.05% en peso	0.001-0.02%
	D 524	Máx. 0.35% en masa	-	-
T ^a destilación	D 1160	555 K-611 K	-	-

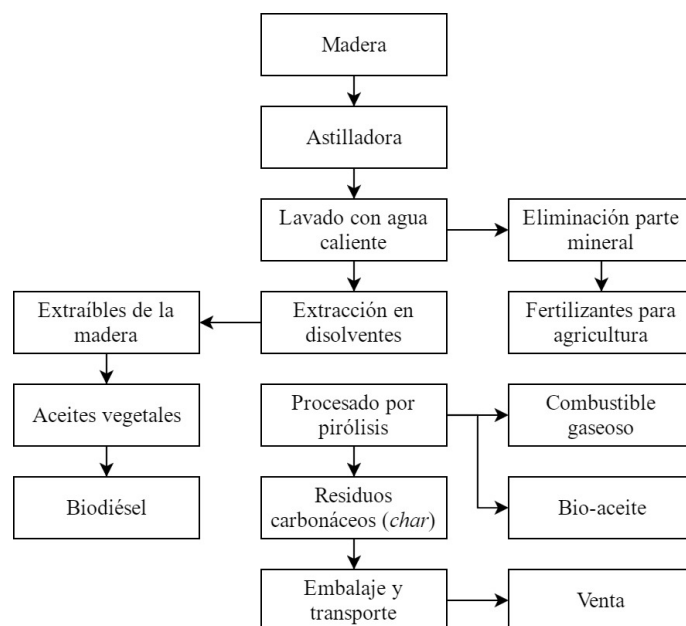


Figura 37. Diagrama de flujo para la producción sostenible de carbón vegetal a partir de la madera

2.6.4. Recientes desarrollos en pirólisis: pirólisis asistida por microondas (PAM)

La pirólisis puede convertir la biomasa en combustibles más útiles: una mezcla de gases ricos en hidrocarburos, un líquido similar al petróleo y un residuo sólido rico en carbono (Zhao *et al.*, 2011). Sin embargo, los procesos actuales de pirólisis se logran principalmente mediante el calentamiento convencional (CH), donde la conducción térmica es relativamente lenta e ineficiente desde el exterior hacia el interior del material (F. Motasemi & Afzal, 2013). Por lo tanto, los volátiles primarios liberados desde el interior deben pasar a través de la superficie a alta temperatura, lo que inevitablemente produce reacciones secundarias no deseadas (Miura *et al.*, 2004).

Comparado con el CH, el calentamiento por microondas (MH) es un método de calentamiento eficiente debido a su calentamiento rápido, selectivo, volumétrico y uniforme. Estas ventajas de MH se atribuyen al calentamiento dieléctrico y generan "puntos calientes" (Huang *et al.*, 2016). Tal calentamiento volumétrico permite superar las limitaciones de la transferencia de calor convencional en el CH, consiguiendo altas velocidades de calentamiento que facilitan que las plantas de procesamiento sean más pequeñas y eficientes. Por lo tanto, MH es un medio extremadamente prometedor de acelerar las transformaciones químicas.

En comparación con la pirólisis convencional, la pirólisis asistida por microondas (MAP) es propicia para obtener volátiles orgánicos, químicos y biogás a temperaturas relativamente bajas con menor consumo de energía (Luque *et al.*, 2012).

En un estudio muy reciente realizado por Luo, Bao, Kong y Sung (*Bioresource Technology*) sobre la pirólisis asistida por microondas de serrín de madera para la producción de compuestos fenólicos a baja temperatura, los compuestos fenólicos en el producto líquido

alcanzaron hasta el 78,7%. En relación con la distribución relativa, los alcoxifenoles y los fenoles aportaron porcentajes del 81,8% y del 18,2% a 500 °C, respectivamente.

La formación de compuestos fenólicos está generalmente influenciada por la temperatura pirolítica. A temperaturas bajas (475°C) se forman alcoxifenoles principalmente mediante la descomposición primaria de la lignina a través de la escisión C-C o C-O-C y a temperaturas más altas se producen fenoles desalcoxilados, tales como fenoles y alquil-fenoles, debido a la desalquilación y desmetoxilación de los productos pirolíticos primarios (Custodis *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2016).

El rendimiento y la selectividad de los productos fenólicos también se ven afectados por la conversión de celulosa y hemicelulosa. En primer lugar, la celulosa se despolimeriza y se deshidrata a anhidroazúcares tales como levoglucosano mientras que la hemicelulosa se deshidrata a furfurales. Luego se rompe el enlace C=O y se recombina a β -metoxi (S) -2-furanetanol y tetrahidro-2,5-dimetoxifurano, que se convierten en fenoles, alcoxifenoles e hidrocarburos aromáticos por descarbonilación, desoxigenación y deshidrogenación (Ren *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2012).

La deshidratación es favorecida por temperaturas bajas, mientras que la aromatización se mejora trabajando a temperaturas superiores a 400°C, lo que aumenta la selectividad de los compuestos fenólicos.

En conclusión, parece que la formación de productos ricos en fenoles (principalmente alcoxifenol) es la reacción dominante cuando la irradiación de microondas tiene lugar entre 400 y 550°C.

2.7. Procesos de conversión bioquímica

2.7.1. Descriptiva de la conversión bioquímica

Los procesos bioquímicos de transformación de la biomasa en energía son aquéllos que producen la degradación de las moléculas complejas constituyentes de la biomasa a compuestos más simples, de alta densidad energética. Se llevan a cabo mediante diversos tipos de microorganismos, ya sean contenidos en la biomasa original ya sea añadidos durante el proceso.

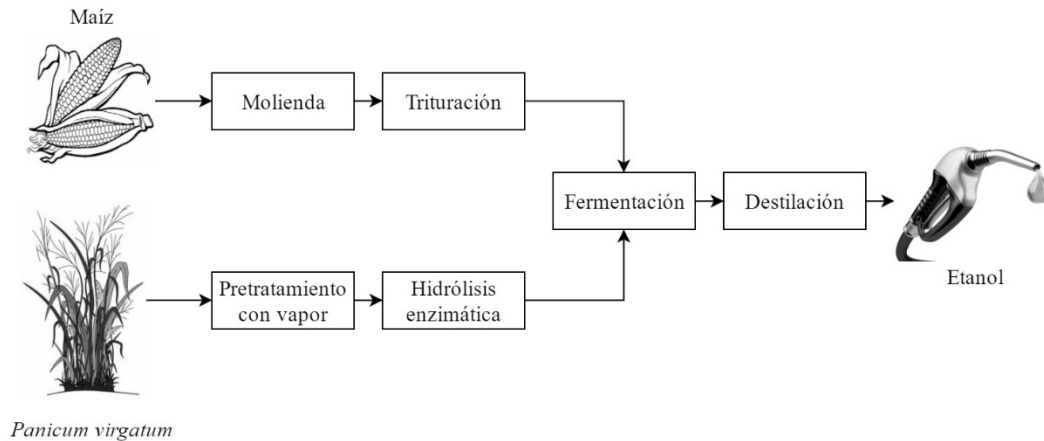


Figura 38. Procesos de conversión bioquímica de la biomasa

Aunque la biomasa puede ser sometida a diversos procesos bioquímicos, también denominados procesos de fermentación, para su transformación en una gran variedad de productos, los procesos de fermentación más corrientes para la obtención de energía son la fermentación alcohólica para producir etanol (alcohol etílico) y la digestión anaerobia, para la producción de metano

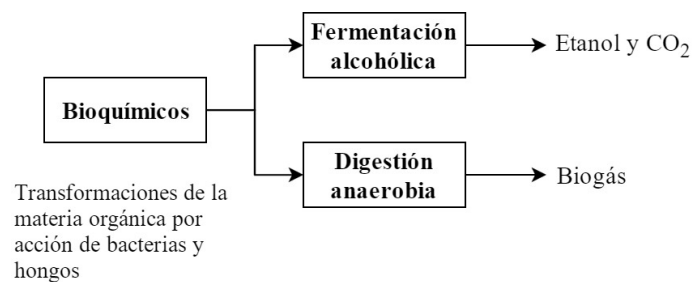


Figura 39. Fermentación alcohólica y digestión anaeróbica como procesos de conversión bioquímica de la biomasa

Estos procedimientos se utilizan, fundamentalmente, para tratar biomasa natural o residual de alto contenido en humedad que, si fuese tratada por métodos termoquímicos, daría unos rendimientos energéticos especialmente desfavorables, debido al alto calor de vaporización del agua.

Para la producción de etanol, los investigadores que vienen trabajando en conversión bioquímica se han centrado en un modelo de proceso de hidrólisis ácida diluida de hemicelulosas seguida de hidrólisis enzimática de celulosa. Los azúcares resultantes pueden entonces fermentarse. Las materias primas altas en almidón y azúcar son más fácilmente hidrolizadas. Las materias primas celulósicas, incluyendo la fracción mayor de compuestos orgánicos en residuos sólidos municipales, son más difíciles de hidrolizar, requiriendo un pretratamiento más extenso.

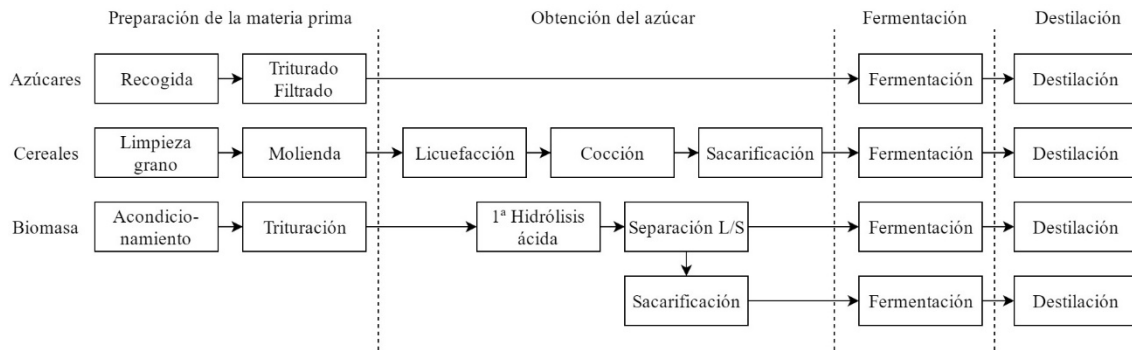


Figura 40. Etapas que componen el proceso de obtención de bioetanol por conversión bioquímica de la biomasa

2.7.2. Etapas del proceso de conversión bioquímica de la biomasa a bioetanol

2.7.2.1. Molido

Proceso de molido húmedo (Wet milling processes). Esta tecnología se aplica normalmente en plantas con grandes producciones de alcohol y es utilizada por aproximadamente dos tercios de los productores en EE.UU. Es un proceso complejo, dado el elevado número de pasos a seguir en el pretratamiento del maíz y su separación en sus diferentes componentes. En este proceso, el maíz es “escaldado” en agua caliente, lo que ayuda a romper las proteínas, liberar el almidón presente en el maíz y ablandar el grano para el proceso de molido.

El maíz es molido para obtener el germen, la fibra y la fécula. Con el germen se obtiene aceite y la fécula se centrifuga y sacarifica para producir una pasta de gluten húmeda. En la gráfica se puede ver la secuencia sintetizada del proceso.

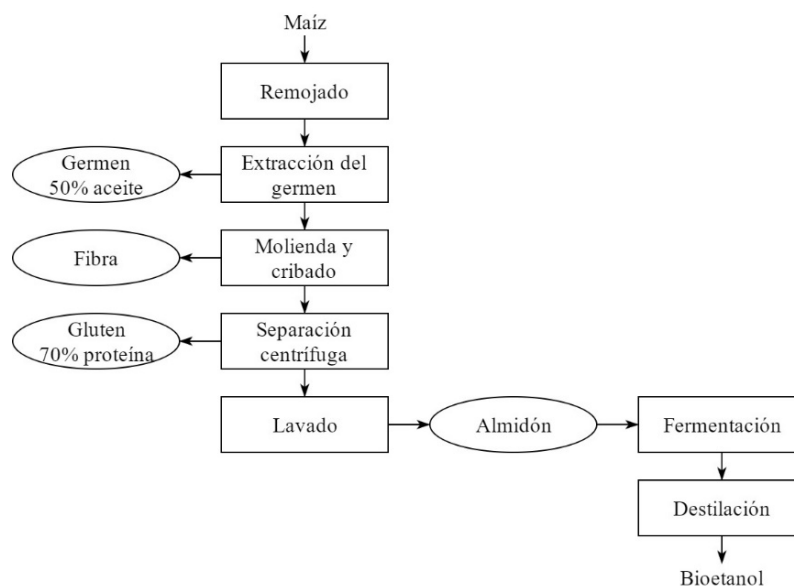


Figura 41. Proceso de molido húmedo

Proceso de molido seco. Este proceso consiste en limpiar y moler los granos de cereal hasta reducirlos a finas partículas por un sistema mecánico. Se produce una harina con el germen, la fibra y la fécula del maíz. Para producir una solución 'azucarada' la harina es hidrolizada o convertida en sacarosa usando enzimas o una disolución ácida.

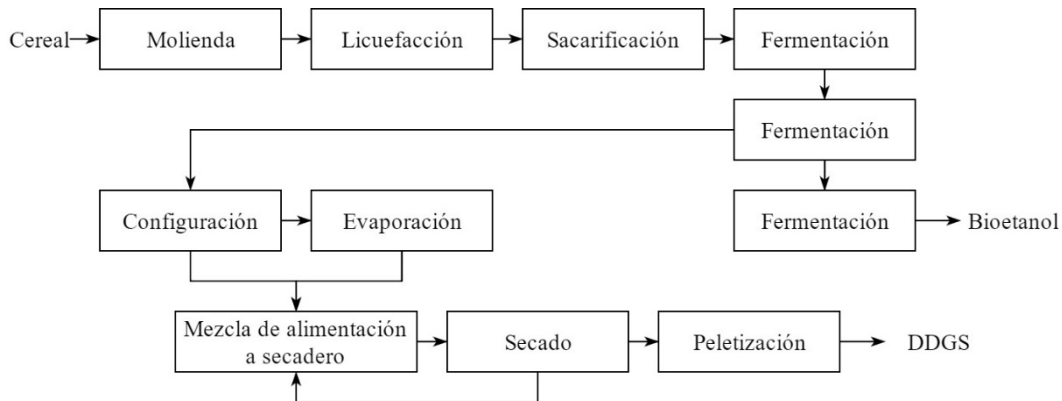


Figura 42. Proceso de molido en seco

2.7.2.2. Hidrólisis

Las celulosas no pueden ser fermentadas directamente, es necesario convertirla en azúcares más sencillos para su conversión en alcohol. La hidrólisis es un proceso químico que divide la molécula de celulosa por la acción de la molécula de agua. Las complejas estructuras de la madera (celulosa, hemicelulosa y lignina) son divididas en diferentes procesos para conseguir una solución azucarada, y eliminar productos de descomposición de los azúcares que pueden inhibir o, al menos, dificultar el proceso de fermentación. Principalmente se realizan procesos de hidrólisis de ácidos concentrados y bajas temperaturas, de ácidos diluidos y altas temperaturas y enzimáticos.

Hidrólisis con ácidos concentrados. En este proceso se añade entre 70–77% de ácido sulfúrico a la biomasa, que ha sido secada previamente hasta obtener una humedad menor del 10%. La proporción de ácido es de 1:25 por cada parte de biomasa y se mantiene a una temperatura controlada de 50°C. Entonces se añade agua, para diluir el ácido a un 20–30% de la mezcla, aumentando su temperatura hasta los 100°C. El gel producido en este proceso es prensado para obtener la mezcla de ácido y azúcar, que finalmente son separados. Este es un proceso del que se obtiene rendimientos muy elevados pero a un coste igualmente muy elevado, por lo que industrialmente no se realiza.

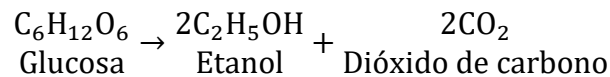
Hidrólisis con ácidos diluidos. Es uno de los procesos de hidrólisis más antiguos, simples y eficientes para la producción del alcohol. El primer paso es mezclar una proporción de 0,7% de ácido sulfúrico con la hemicelulosa presente en la biomasa, para que se hidrolice a 190°C. La segunda parte consiste en optimizar el rendimiento de la reacción con la parte de la celulosa más resistente, para ello se usa un 0,4% de ácido sulfúrico a 215°C. Finalmente los líquidos hidrolizados son neutralizados y recuperados, normalmente mediante percolación.

Hidrólisis enzimática. Consiste en “romper” (hidrolizar) la celulosa por la adición de determinadas enzimas. La celulosa es degradada por las celulasas a azúcares, que pueden ser fermentados por levaduras o bacterias para producir etanol. En síntesis, el proceso consiste en descomponer la celulosa y la hemicelulosa del residuo en azúcares sencillos y transformarlos en etanol por fermentación. En primer lugar se lleva a cabo un pretratamiento del residuo cuyo objetivo es alcanzar los mejores resultados en las etapas siguientes (hidrólisis y fermentación). Desde el punto de vista económico, esta etapa es crítica, puesto que gran parte del coste total del proceso estaría en esta primera etapa. Como resultado del pretratamiento se obtiene una disolución de azúcares provenientes de la ruptura de la hemicelulosa y un residuo sólido (constituido principalmente por la celulosa del residuo original).

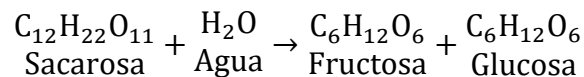
La hidrólisis enzimática presenta ventajas frente a la hidrólisis química, como menores costes de equipamiento (debido a que se realiza a presión atmosférica y a temperatura próxima a la ambiental), mayores rendimientos y no necesita utilizar agentes químicos.

2.7.2.3. Fermentación del azúcar

La última etapa del proceso consiste en la fermentación por levaduras de la glucosa liberada a partir de la celulosa, así como la de los azúcares procedentes de la hemicelulosa que se han liberado durante los pretratamientos anteriores. La levadura contiene una enzima llamada invertasa, que actúa como catalizador ayudando a convertir los azúcares en glucosa y fructosa (ambos $C_6H_{12}O_6$). La reacción química es la siguiente:



La fructosa y la glucosa reaccionan con otra enzima llamada zimasa, que también está presente en la levadura para producir el etanol y dióxido de carbono.



2.7.2.4. Destilación

La destilación es la operación de separar, mediante calor, los diferentes componentes líquidos de una mezcla. Una forma de destilación, conocida desde la antigüedad, es la obtención de alcohol aplicando calor a una mezcla fermentada. El alcohol producido por fermentación contiene una parte significativa de agua, que debe ser eliminada para su uso como combustible. Para ello se utiliza un proceso de destilación, aprovechando que el etanol tiene un punto de ebullición menor (78,3°C) que el agua (100°C), la mezcla se calienta hasta que el alcohol se evapore y se pueda separar por condensación del mismo.

2.8. Procesos de conversión química

Los más importantes procesos de transformación química de la biomasa se concretan en la hidrólisis de poliazúcares, la hidrólisis de la lignina, la fabricación de pasta de papel y la transesterificación de aceites (Tabla 32)

Tabla 32. Procesos químicos y estado de la tecnología

Tipo	Procesos	Estado de la tecnología
Físicos		Industrial
	Hidrólisis poliazúcares (ácidos o bases)	Demostración industrial. I+D sobre procesos
Químicos	Hidrólisis lignina	Industrial (vainillina). I+D sobre nuevos procesos y aplicaciones
	Fabricación de pasta de papel	Industrial. I+D sobre nuevos procesos más limpios
	Esterificación de aceites vegetales	Preindustrial

2.8.1. Hidrólisis ácida y alcalina de los polisacáridos de la biomasa. Hidrólisis ácida en líquidos iónicos

2.8.1.1. Hidrólisis ácida

Es bien sabido que la hidrólisis ácida de biomasa lignocelulósica puede resultar una mejora en la obtención de azúcares fermentables. Ácidos tales como H_3PO_4 , H_2SO_4 y HCl se han utilizado para el tratamiento de materiales lignocelulósicos. Las condiciones de concentración y temperatura son variables. De este proceso, se obtiene una fracción líquida, rica en azúcares fermentables y una fracción sólida compuesta principalmente de celulosa y lignina. El tratamiento ácido, es eficiente en la disolución de la hemicelulosa, en especial el xilano. Sin embargo, este método, no resulta efectivo para la eliminación de la lignina. Aunque son poderosos agentes para hidrólisis de la celulosa, estos ácidos concentrados son tóxicos, corrosivos y peligrosos, y por lo tanto requieren de procesos resistentes a la corrosión, lo que provoca un encarecimiento de costes.

2.8.1.2. Hidrólisis alcalina

El tratamiento alcalino es capaz de separar tanto la hemicelulosa como la lignina, sin tener grandes efectos sobre los demás componentes. Los reactivos más utilizados son $NaOH$, $NH_3(aq)$, CaO y $Ca(OH)_2$, y a diferencia de los tratamientos ácidos, no necesitan temperaturas tan altas, aunque si por lo general, necesitan tiempos más prolongados de reacción, además no degradan tanto los azúcares. El uso de un álcali provoca la degradación del éster y cadenas laterales alterando la estructura de la lignina. De esta manera se provoca una pérdida de la cristalinidad de la celulosa y solvatación parcial de la hemicelulosa. Sin embargo, este tratamiento tiene como desventaja, que algunas bases se convierten a sus sales no pudiendo recuperarlas y algunas de estas sales pueden quedar incorporadas en la biomasa en el proceso del tratamiento.

2.8.1.3. Hidrólisis ácida en líquidos iónicos

En 2002, Rogers y col. encontraron que los cloruros de 1-alkil-3- metilimidazolio disolvían la celulosa y madera. En el proceso de la disolución de la celulosa, lo que ocurre es que la estructura cristalina de la celulosa se desmonta, dejando accesibles los enlaces β -(1-4)-D-glicosídicos para los catalizadores. Este avance hizo que se abrieran nuevos horizontes en el estudio de la disolución de celulosa y biomasa en líquidos iónicos y durante los siguientes años la importancia de este proceso se ha visto reflejada en un gran aumento del número de patentes y publicaciones.

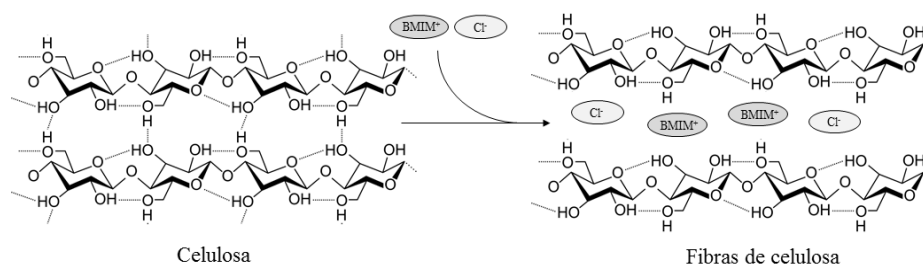


Figura 43. Disolución de la celulosa de la biomasa en líquidos iónicos

La disolución de la celulosa o la biomasa lignocelulósica en líquidos iónicos facilita de una forma extraordinaria la hidrólisis de los biopolímeros (celulosa y hemicelulosa) debido a la eliminación de las barreras de protección estructurales, enlaces de Van der Waals y por puentes de hidrógeno, de los centros de hidrólisis. Así, una vez que se disuelve en líquido iónico, la hidrólisis ácida se produce incluso a temperaturas por debajo de 100 °C. En la figura siguiente se muestra la cadena de reacciones de la celulosa catalizada por ácidos. En la primera etapa, la celulosa se hidroliza hacia oligómeros (1,4- β -glucanos) y glucosa. La glucosa no es suficiente estable en condiciones ácidas y es propensa a sufrir deshidratación hacia 5-hidroximetil furfural (5-HMF) y otros productos diferentes. El 5-HMF a su vez, se puede descomponer en dos moléculas: en ácido levulínico y en ácido fórmico en medios acuosos. Estos compuestos y los azúcares pueden reaccionar formando polímeros indefinidos, llamados húmicos.

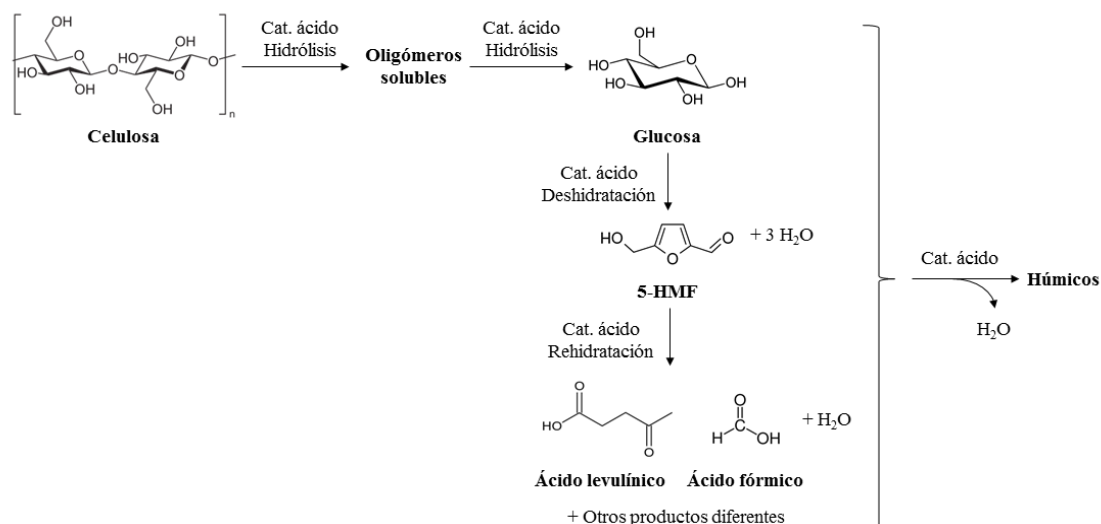


Figura 44. Despolimerización de la celulosa en líquidos iónicos

Sin embargo, cuando se trabaja con biomasa lignocelulósica, uno de los obstáculos más importantes es la necesidad de separar la lignina, que está presente como una cubierta protectora en las células de las plantas y hace que la celulosa y la hemicelulosa sean resistentes a la hidrólisis enzimática. Esta es una de las razones por las que se suelen llevar a cabo procedimientos de tratamiento previos a la hidrólisis ácida, como la disolución en líquidos iónicos, para romper el marco estructural de las plantas y despolimerizar la biomasa lignocelulósica.

En un trabajo pionero, Fort y cols. descubrieron que los sistemas de disolventes basados en cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio/dimetil sulfóxido [BMIM]Cl/DMSO mezclados en una proporción de 84/16 % en peso eran capaces de disolver parcialmente las astillas de madera. Se observó que, en base en la intensidad del color y la viscosidad de la mezcla de la disolución, las partículas de madera se hinchaban y se reducían en tamaño durante la disolución. Del mismo modo, Kilpeläinen y cols. publicaron la disolución completa de un 8% en peso de muestras de serrín de madera seca (pino) en los líquidos iónicos [BMIM]Cl y 1-alil-3-metilimidazolio cloruro de ([AMIM]Cl), en el rango de temperatura entre 80 a 130 °C después de 8 h.

ILs han sido reconocidos como disolventes prometedores para la hidrólisis suave y rápida de materias primas de biomasa. Sin embargo, su alto coste puede ser un potencial inconveniente. Por lo tanto, los ILs deben ser recuperados a partir del hidrolizado de manera eficiente mediante el uso de una tecnología de separación rentable. Los cálculos preliminares indican que al menos el 98% del LI utilizado en estos procesos debe ser recuperado para que el proceso económicamente viable. La extracción es difícil porque los azúcares fermentables y los líquidos iónicos usados para disolver la biomasa, como el cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio ([EMIM]Cl) presentan solubilidades similares en diversos disolventes. Es por esto, por lo que se ha propuesto una estrategia diferente: el tratamiento previo de la biomasa lignocelulósica mediante el uso de líquidos iónicos y posterior precipitación de la biomasa con

un antidisolvente. Mediante esta metodología se puede eliminar eficazmente la lignina y permitir la hidrólisis enzimática con altas cargas de sólidos y bajas concentraciones de enzima; por lo tanto, se acelera sustancialmente la velocidad de hidrólisis

2.8.2. Hidrólisis de la lignina

La hidrólisis selectiva de la lignina y la utilización de sistemas catalíticos multifuncionales para el procesado de sus oligómeros conduce a hidrocarburos alifáticos cíclicos y aromáticos de interés económico.

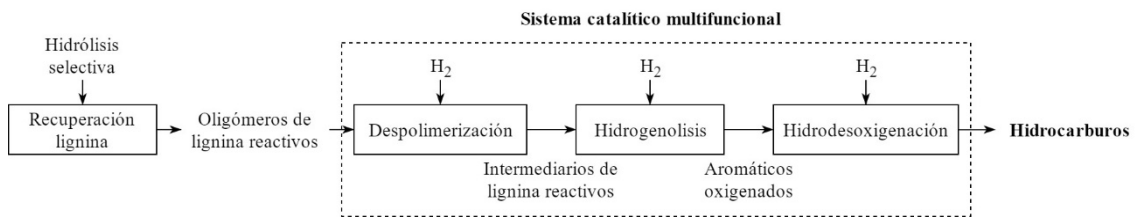


Figura 45. Hidrólisis selectiva de la lignina

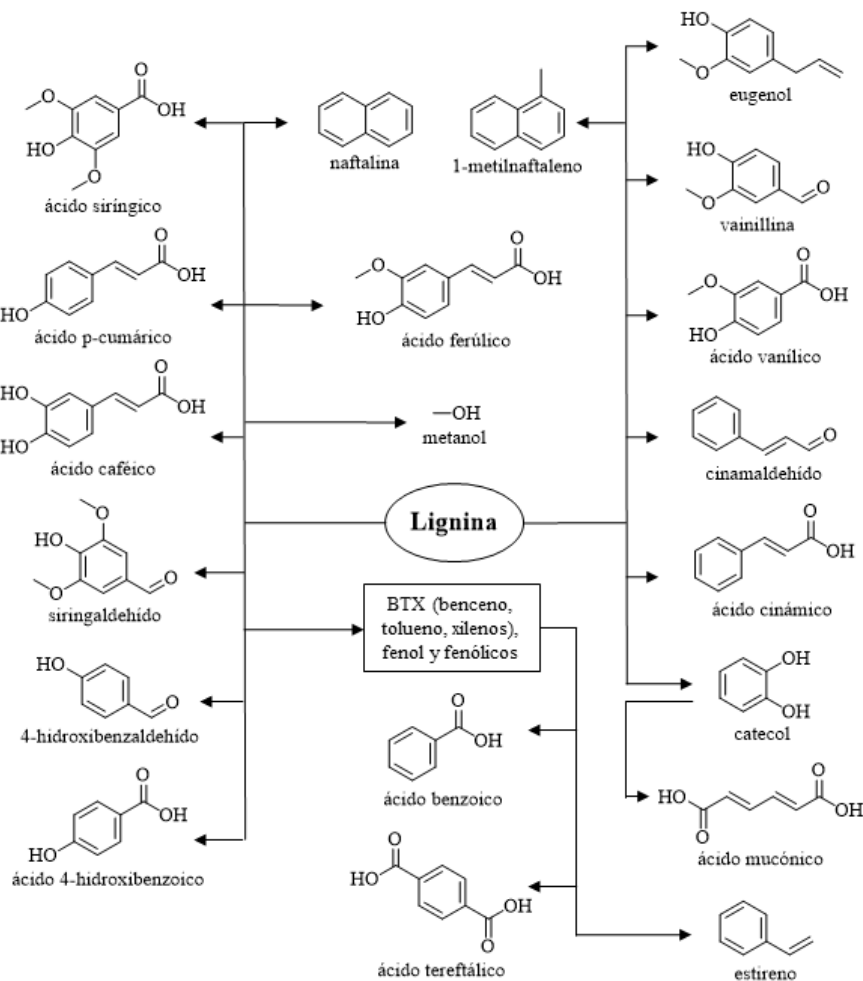


Figura 46. Potenciales productos de hidrólisis de la lignina

2.8.3. Fabricación de pasta de papel: los métodos Organosolv

Los diferentes procesos para obtener pasta papelera a partir de la madera dan lugar a la obtención de ligninas con diferentes características. Todos ellos dan lugar a una alteración de la estructura original de la lignina excepto el más reciente Organosolv. Así, por ejemplo, la lignina procedente del proceso Kraft que usa una combinación de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio para deslignificar la madera, es una lignina parcialmente despolimerizada en la que se han introducido grupos tiol en una concentración de aproximadamente 2–3% en peso, y la del método del sulfito porta grupos sulfónicos dando lugar a los lignosulfonatos.

Los métodos de tratamiento “organosolv” están diseñados para fraccionar la madera en sus principales componentes. La lignina y hemicelulosa se despolimerizan y se recuperan como sólidos secos, mientras que la fracción fibrosa de la celulosa se convierte en una disolución acuosa concentrada de glucosa que se obtiene por medio de la hidrólisis enzimática.

En el proceso “organosolv”, se utiliza una mezcla de disolvente orgánico acuoso u orgánico con catalizadores ácidos (HCl o H_2SO_4), de esta manera se rompe la lignina interna y los enlaces de la hemicelulosa. Los disolventes usados comúnmente en este proceso son: etanol, proceso (Alcell), ácido acético (proceso Acetosolv), ácido fórmico (proceso Formacell), metanol (proceso Organocell) a altas temperaturas y presiones (195°C , 28 atm en el proceso Alcell), acetona, etilenglicol, trietilenglicol y alcohol tetrahidrofurfurilo. Otros ácidos orgánicos tales como el ácido oxálico, ácido acetilsalicílico, también pueden ser utilizados como catalizadores en este proceso.

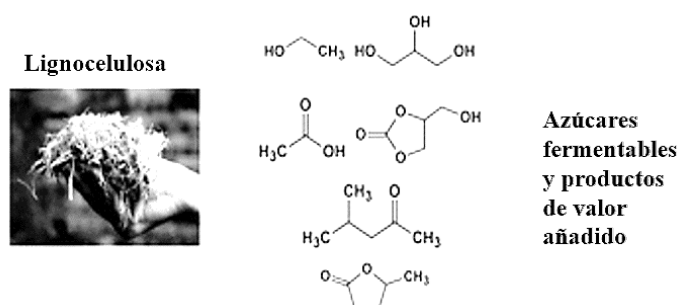


Figura 47. Tratamiento Organosolv

La lignina procedente del proceso Organosolv es una lignina no derivatizada de alta pureza, significativa reactividad química, baja polidispersidad y bajo peso molecular.

2.8.4. Transesterificación de aceites vegetales

Los aceites vegetales extraídos a partir de las semillas oleaginosas pueden emplearse como combustible bien mezclados con gasóleo en baja proporción, o directamente en motores adaptados. Previo a su utilización, los aceites requieren de un acondicionamiento previo que consiste en una etapa de desengomado y filtración. Los ácidos grasos poliinsaturados

presentan una elevada tendencia a polimerizar originando gomas que, puesto que no se queman totalmente, generan depósitos carbonados y espesamiento del aceite lubricante, que pueden producir problemas en los motores. A este inconveniente se suma la propia naturaleza viscosa de los aceites, que dificulta el bombeo del carburante. Para reducir los problemas que causa en el motor el uso directo de los aceites vegetales se recurre a transformarlos químicamente mediante un proceso de transesterificación, hasta un biodiesel de características físico-químicas y energéticas más similares al gasóleo de automoción.

La transesterificación consiste en la reacción de un triéster de glicerilo (triglicérido) con un alcohol para formar alquil ésteres y glicerol. En la Figura 48 se muestra una forma simplificada de la reacción de transesterificación de un triacilglicérido.

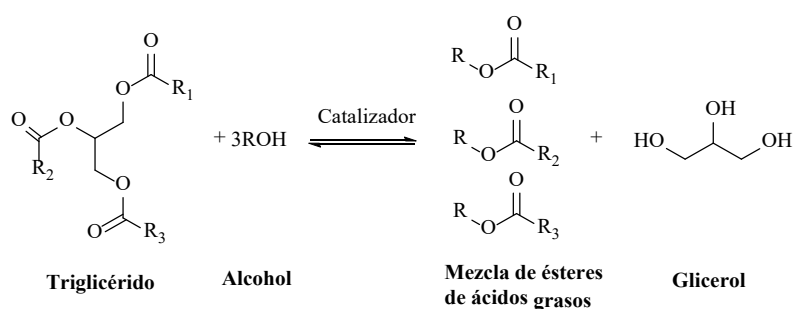


Figura 48. Transesterificación de un triglicérido

Desde el punto de vista mecanístico, la transesterificación consiste en una serie de reacciones consecutivas reversibles, donde los triacilglicéridos se convierten paso a paso a diglicéridos, monoglicéridos y por último a glicerol, produciendo en cada etapa una molécula de alquil éster.

El mecanismo de la reacción de transesterificación por catálisis heterogénea tiene principios similares a los establecidos en la catálisis homogénea de sistemas ácidos o básicos, el cual se fundamenta en las características nucleofílicas y electrofílicas del grupo carbonilo de los triacilglicéridos y del alcohol. En la catálisis homogénea básica el factor importante es producir un alcóxido nucleofílico a partir del alcohol (véase esquema siguiente) que luego ataque la parte electrofílica del grupo carbonilo. La ruptura de los triglicéridos requiere de tres pasos: en el primero, se forma un intermediario tetraédrico debido al ataque nucleofílico del alcóxido al carbono electrofílico del grupo carbonilo. En el segundo paso, el intermediario se descompone formando un ion diacilglicérido y el éster alquílico del ácido graso. En el último paso se recupera el catalizador por transferencia de un protón. Estos pasos se repiten hasta formar los tres ésteres de ácidos grasos y glicerina.

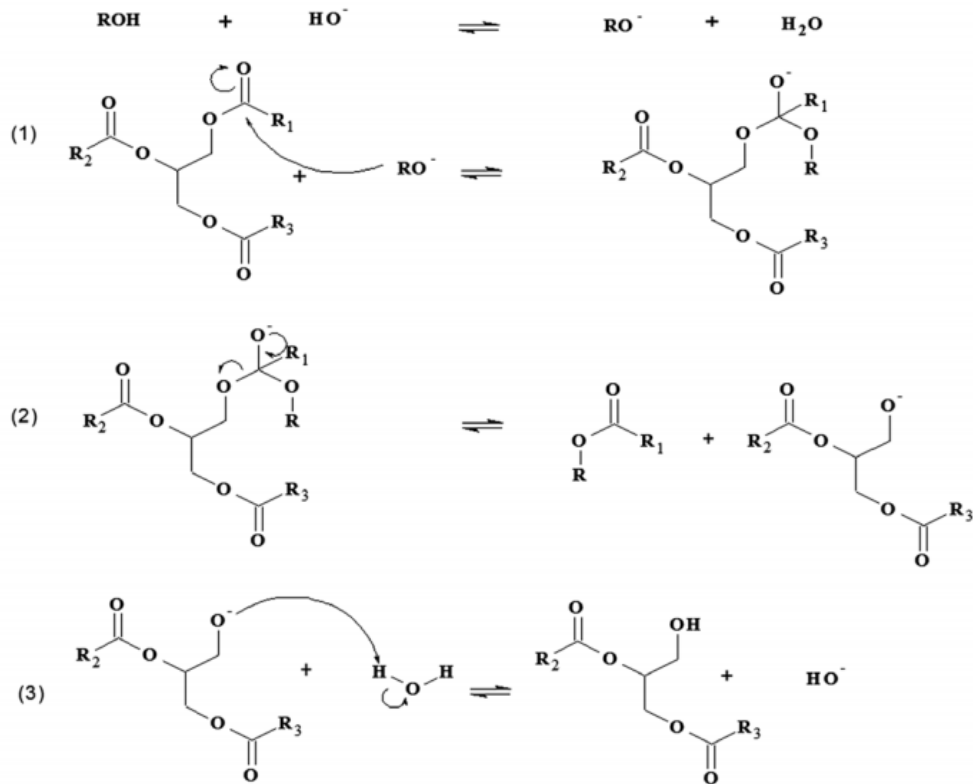


Figura 49. Mecanismo de transesterificación básica homogénea

En catálisis ácida homogénea, inicialmente el grupo carbonilo del triglicérido se protona por acción del catalizador ácido, luego sufre el ataque del alcohol formando un intermediario tetraédrico inestable que se descompone en el éster del ácido graso y el ion diacilglicérido.

A diferencia de la catálisis básica, el átomo de carbono del grupo carbonilo de los triacilglicéridos se vuelve más electrofílico y más susceptible a ser atacado por el alcohol.

Este proceso es más lento que el mecanismo básico. Esta importante diferencia en el mecanismo hace que los procesos tengan lugar a través de distintas velocidades de reacción.

Al igual que en catálisis homogénea, las características ácidas y básicas en catálisis heterogénea son propiedades importantes en la transesterificación de triacilglicéridos. A diferencia de los sistemas homogéneos, en la catálisis heterogénea la adsorción de especies y la desorción de productos se llevan a cabo en la superficie del catalizador sólido.

Con respecto a la catálisis heterogénea ácida en reacciones de transesterificación, se han propuesto dos hipótesis sobre el mecanismo de reacción:

- mecanismo de un solo sitio (tipo Eley-Rideal (ER))
- de doble sitio (modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH)).

En el mecanismo de reacción de un solo sitio, un carbonilo del triacilglicérido se adsorbe en el sitio activo del catalizador y luego es atacado por el alcohol en la fase líquida. El mecanismo del doble sitio sugiere que los dos reactantes (triacilglicérido y alcohol) se

adsorben en sitios activos del catalizador, de manera que la reacción ocurre con las dos especies adsorbidas.

El modelo LH para la transesterificación de acetato de etilo con metanol empleando óxido de magnesio como catalizador fue estudiada por Dossin *et al.* (2006) Ambos reactivos son adsorbidos por dos sitios del catalizador y luego reaccionan. La figura siguiente muestra que el modelo LH describe la reacción de transesterificación básica. El mecanismo tiene cuatro pasos importantes. El primer paso 1(a) y 1(b) consiste en la adsorción de ambos reactantes en la superficie del catalizador. En el segundo paso (2) se produce un intermediario tetraédrico a partir del grupo alcóxido. Un éster del ácido graso se produce en el tercer paso y un diacilglicérido es el producto en el último paso.

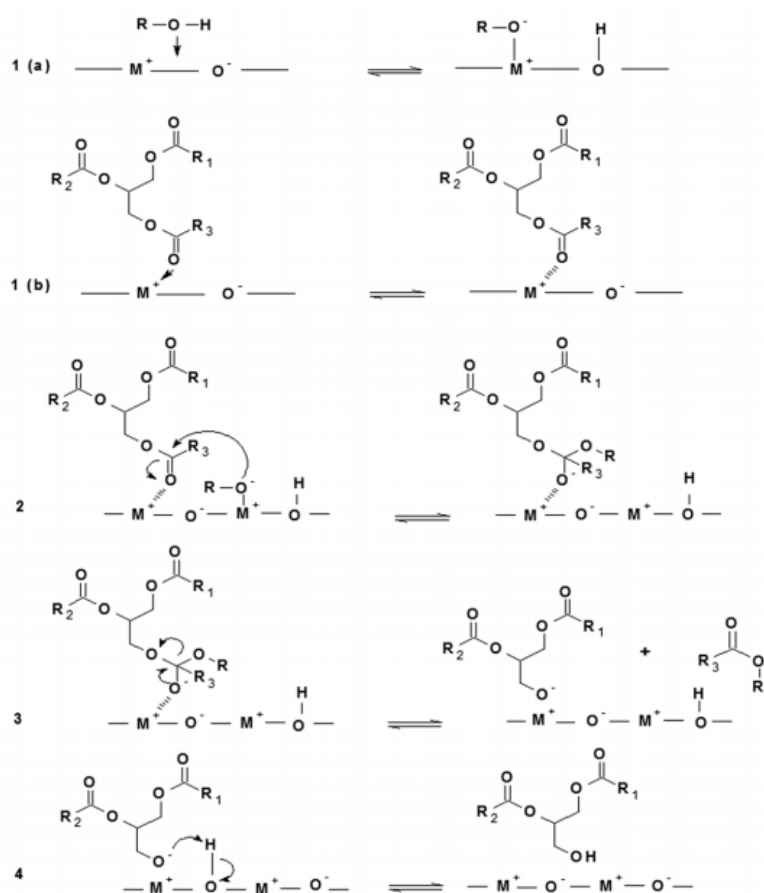


Figura 50. Mecanismo Langmuir-Hinshelwood (LH) para la transesterificación de TG con alcohol

Tanto los catalizadores sólidos ácidos como los básicos pueden ser del tipo Brønsted y Lewis. El mecanismo de transesterificación de triacilglicéridos empleando catalizadores sólidos básicos con fundamento en el modelo ER consiste en la adsorción del alcohol en el sitio catalítico para formar un ion alcóxido, que luego ataca al carbono positivamente polarizado del triacilglicérido en la fase líquida.

Finalmente, a modo de resumen de esta sección, presentamos en la **Tabla 33** una comparación de los diferentes procesos de transesterificación con sus ventajas, inconvenientes y nivel de desarrollo:

Tabla 33. Procesos de transesterificación posibles

Proceso de transesterificación	Ventajas	Inconvenientes	Nivel de desarrollo
Catálisis alcalina	<ul style="list-style-type: none"> - Condiciones moderadas de presión y temperatura. - Tiempos de reacción de aprox. 60 min. 	<ul style="list-style-type: none"> - El aceite y el alcohol deben ser anhidros para evitar formación de jabones. 	<ul style="list-style-type: none"> - Tecnología más empleada comercialmente.
Catálisis ácida	<ul style="list-style-type: none"> - Hace factible la utilización de materias primas con alto contenido en ácidos grasos libres (AGL). 	<ul style="list-style-type: none"> - Tiempos de reacción prolongados en comparación con la catálisis alcalina. - Necesita de equipos resistentes a la corrosión. 	<ul style="list-style-type: none"> - Se emplea como proceso de pre-esterificación para la adecuación del aceite, antes de aplicar la catálisis alcalina.
Catálisis heterogénea	<ul style="list-style-type: none"> - Facilita la separación de los productos finales. - Permite realizar el proceso en continuo. 	<ul style="list-style-type: none"> - Desgaste y alto coste de los catalizadores. - Condiciones de operación de altas temperaturas y presiones. - Susceptibilidad a impurezas. - Bajas conversiones. 	<ul style="list-style-type: none"> - Tecnología en desarrollo.
Alcoholes supercríticos	<ul style="list-style-type: none"> - Permite la utilización de materias primas con alto contenido en agua y AGL. - Bajos tiempos de reacción. - No necesita catalizador. 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto coste debido a las condiciones de operación. 	<ul style="list-style-type: none"> - Algunas plantas de producción en Europa.
Catálisis enzimática mediante lipasas	<ul style="list-style-type: none"> - La reacción no se ve afectada por la presencia de agua o de AGL contenidos en la materia prima. - Productos de elevada pureza por lo que disminuyen los costes asociados a las etapas de purificación posteriores. 	<ul style="list-style-type: none"> - Los tiempos de reacción son elevados, no aptos para un proceso de producción continuo. - Inactivación de las enzimas, que se reduce mediante el uso de disolventes orgánicos y mediante la adición de metanol por pulsos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Investigación.
Microbiológica	<ul style="list-style-type: none"> - Emplea materias primas renovables para la obtención de etanol, que posteriormente es empleado en la transesterificación. - Obtención de otras sustancias lipídicas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Baja tasa de conversión. 	<ul style="list-style-type: none"> - Investigación.

2.9. Análisis FODA (SWOT) de los procesos realizados en las biorrefinerías

El análisis FODA, también conocido como análisis DAFO o DOFA, es una herramienta de estudio de la situación de una empresa o un proyecto, analizando sus características internas (Debilidades y Fortalezas) y su situación externa (Amenazas y Oportunidades) en una matriz cuadrada. Proviene de las siglas en inglés SWOT (*Strengths, Weaknesses, Opportunities y Threats*).

Este recurso fue creado a principios de la década de los setenta y produjo una revolución en el campo de la estrategia empresarial. El objetivo del análisis DAFO es determinar las ventajas competitivas de la empresa bajo análisis y la estrategia genérica a emplear por la misma que más le convenga en función de sus características propias y de las del mercado en que se mueve.

En un análisis FODA realizado por de Jong *et al.* (2009) sobre las biorrefinerías (Tabla 34) se destacan como fortalezas: que añaden valor al uso sostenible de la biomasa, que maximizan la eficiencia de la conversión de la biomasa minimizando los requerimientos de las materias primas, que producen un amplio espectro de bioproductos y biocombustibles, que están respaldados por un elevado grado de conocimiento infraestructural y que constituyen práctica común en varios sectores de mercado.

Tabla 34. Análisis de fortalezas, debilidades, oportunidades y amenazas de los procesos realizados en las biorrefinerías (adaptada de Jong *et al*, 2009)

Fortalezas	Debilidades
<ul style="list-style-type: none"> - Añade valor al uso sostenible de la biomasa. - Maximiza la eficiencia de conversión de la biomasa, minimizando los requisitos de materias primas. - Produce una amplia variedad de bioproductos (comida, piensos, materiales y productos químicos) y bioenergía (combustibles, energía y/o calor) - Profundo conocimiento de las infraestructuras disponibles para abordar problemas técnicos y no técnicos que potencialmente pudieran dificultar la trayectoria de despliegue. - No es nuevo, y en algunos sectores de mercado (comida, papel, etc.) es una práctica común. 	<ul style="list-style-type: none"> - Área muy amplia, poco definida y clasificada. - Necesita que se involucren partes interesadas de distintos sectores de mercado (agricultura, energía, química, etc.) en toda la cadena de valor de la biomasa. - No están claro los procesos/conceptos de biorrefinería más prometedores. - No están claras las cadenas de valor de la biomasa más prometedoras, incluyendo volúmenes/precios de mercado presentes/futuros. - Todavía en una etapa de estudio y desarrollo de conceptos en vez de verdadera implementación comercial. - Variabilidad de la calidad y densidad de energía de la biomasa.
Oportunidades	Amenazas
<ul style="list-style-type: none"> - Puede hacer una contribución muy importante al desarrollo sostenible. - Retos a nivel nacional, europeo e internacional por las políticas enfocadas al uso de la biomasa para la producción de bioenergía. - La disponibilidad de biomasa es limitada, por lo que la materia prima debe ser utilizada de forma tan eficiente como sea posible (por ejemplo, desarrollo de biorrefinerías multipropósito). - Desarrollo a nivel internacional de un portafolio de conceptos de biorrefinerías, incluyendo el diseño de procesos técnicos. - Fortalecimiento de la posición económica de varios sectores de mercado (agricultura, forestal, químico y energético). 	<ul style="list-style-type: none"> - Las biorrefinerías se ven como una 'moda' que todavía tiene que probar sus beneficios en el mercado. - El cambio económico y la baja de los precios de los combustibles fósiles. - La rápida implementación de otras tecnologías de energías renovables que ocupan la demanda del mercado. - Los bioproductos y bioenergía se evalúan conforme a estándares más exigentes, no en igualdad de condiciones. - La disponibilidad de materias primas a nivel global, nacional y regional (cambio climático, políticas, logística, etc.). - La elevada inversión de capital para las plantas piloto e iniciativas de demostración es difícil de obtener, y la infraestructura industrial existente aún no está depreciada. - Las políticas gubernamentales fluctúan (a largo plazo). - Dudas sobre la sostenibilidad de la producción de biomasa y su competencia por el uso de la tierra. - Los objetivos de los usuarios finales normalmente centrados en un solo producto.

2.10. Anexo

2.10.1. Recuperación de productos de conversión bioquímica de la biomasa

Bioetanol. Se han desarrollado comercialmente tecnologías de destilación que permitirán la recuperación económica de productos volátiles diluidos en corrientes que contienen una variedad de impurezas. Un sistema de destilación clásico permite separar el bioetanol del agua en la mezcla líquida. El primer paso es recuperar el bioetanol en una columna de destilación, donde la mayor parte del agua permanece con la parte sólida. El producto (37% de bioetanol) se concentra entonces en una columna rectificadora a una concentración justo por debajo del azeótropo (95%). El producto de fondo restante se alimenta a la columna de extracción para eliminar el agua adicional, siendo el destilado de bioetanol procedente del desmoldeo recombinado con la alimentación al rectificador. La recuperación de bioetanol en las columnas de destilación de la planta se fija en un 99,6% para reducir las pérdidas de bioetanol. Después del primer efecto, los sólidos se separan usando una centrífuga y se secan en un secador rotatorio. Una parte (25%) del efluente de la centrífuga se recicla hasta la fermentación.

La mayor parte del condensado del evaporador se devuelve al proceso como un condensado relativamente limpio (una pequeña porción, 10%, se separa del tratamiento de aguas residuales para evitar la acumulación de compuestos de bajo punto de ebullición) y el jarabe concentrado contiene 15–20% en peso de sólidos totales.

Alcanos. Una de las ventajas de la producción de alcanos a partir de biomasa por deshidratación/hidrogenación en fase acuosa es que, mientras que el etanol producido durante los procesos de fermentación debe eliminarse del agua mediante una etapa de destilación, los alcanos se separan espontáneamente de la solución acuosa de alimentación.

Los compuestos oxigenados derivados de la biomasa pueden convertirse en hidrógeno y alcanos (que van desde C1 a C15) mediante procesado en fase acuosa (Audsley y Annetts, 2003), como se muestra en la Figura 51.

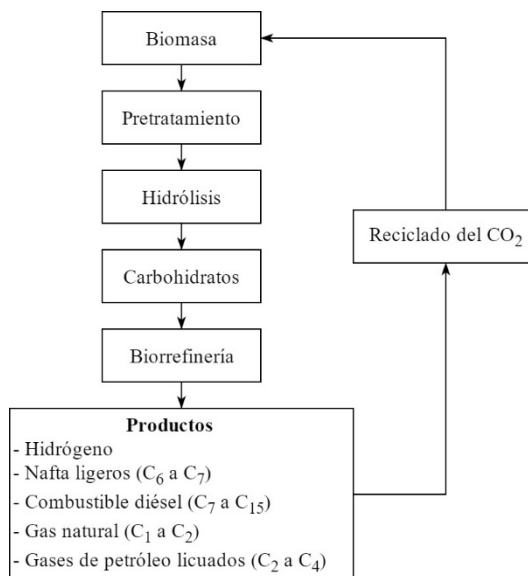
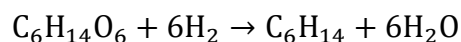


Figura 51. Biorrefinería integrada para conversión de carbohidratos en combustibles por procesado en fase acuosa

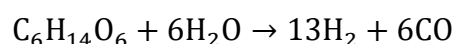
La misma biorrefinería puede producir alcanos ligeros que van desde C1 a C6 por deshidratación/hidrogenación en fase acuosa (Audsley y Annetts, 2003). Las reacciones de deshidratación/hidrogenación conllevan una etapa de condensación de aldol antes de la etapa de deshidratación/hidrogenación en fase acuosa (Huber *et al.*, 2005).

Los alcanos ligeros podrían usarse como gas natural sintético, gas de petróleo licuado y una corriente de nafta ligera. El procesado en fase acuosa también puede producir alcanos más grandes que van de C7 a C15.

Entre los derivados oxigenados de la biomasa susceptibles de producir alcanos ligeros mediante reformado en fase acuosa es preciso destacar al sorbitol, que pueden ser obtenido a partir de glucosa por hidrogenación (Huber *et al.*, 2005; Metzger 2006). La producción de alcanos a partir de soluciones acuosas de sorbitol sería ventajosa debido a la fácil separación de los alcanos del agua pero posee el inconveniente de que necesita mucho hidrógeno para la reacción de reducción:



El hidrógeno que se precisa podría producirse por un proceso catalítico a 500 K en agua a partir de polioles derivados de biomasa que tengan una estequiometría C/O de 1:1 (como el mismo sorbitol), como se muestra en la ecuación siguiente (Metzger, 2006):



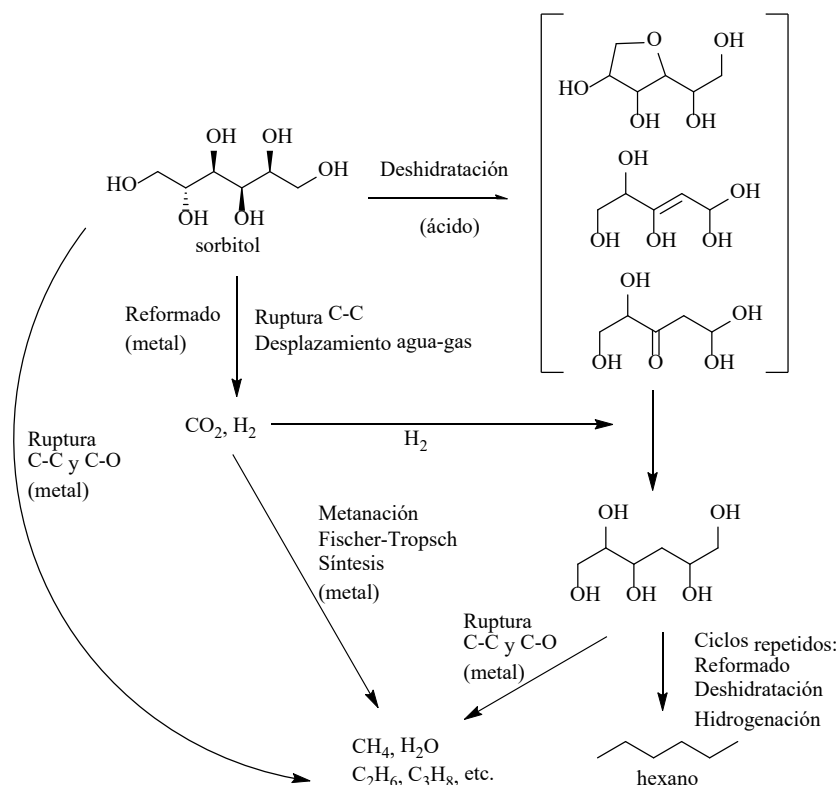
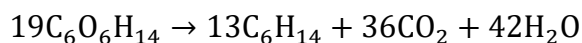


Figura 52. Ruta para la producción de alcanos a partir de sorbitol en soluciones acuosas con un catalizador Pt/SiO₂/Al₂O₃

La reacción global siguiente es exotérmica:



Este proceso convierte aproximadamente 1,5 mol de sorbitol en 1 mol de hexano, con el inconveniente de que sólo el 30% de la masa del reactivo derivado de la biomasa se retiene en el producto (el 70% restante de la biomasa se encuentra como CO₂ y agua). Para obtener mejores rendimientos (que pueden alcanzar hasta el 61%) es preciso trabajar sobre Pt/Al₂O₃ en condiciones de reacción optimizadas. Una racionalización de la vía de reacción se da en la Fig. 30 (Metzger, 2006).

Una alternativa al sorbitol es el glicerol. Sin embargo, la estequiometría para la conversión de glicerol en alcanos líquidos es ligeramente exotérmica y el rendimiento de alcanos líquidos es del 40% a 1,7 MPa de presión.

Bibliografía

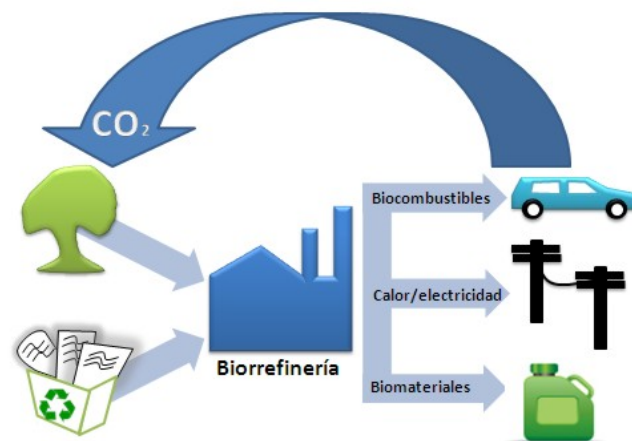
- Álvarez-Alvarado, S.; Pacheco-Hurtado, M.X. y Urquiza-Calderón J. 2011. Proceso de producción de biodiesel usando aceite de *Jatropha curcas* y su uso en generación térmica de las islas Galápagos: aspectos técnicos y económicos. Tesis de Grado. ESPOL. Guayaquil, Ecuador.
- Audsley, E. y Annetts, J.E., 2003. Modelling the value of a rural biorefinery--part I: the model description. *Agricultural Systems*, 2003, vol. 76, issue 1, pages 39–59
- Chornet, E. y Overend, R.P. 1985. Biomass liquefaction: an overview. In: *Fundamentals of thermochemical biomass conversion*. Overend, R.P., Milne, T.A., Mudge, L.K. (eds.). Elsevier Applied Science, New York, pp. 967–1002.
- Custodis, V.B.F.; Bärthe, C.; Vogel, F.; y van Bokhoven, J.A. 2015. Phenols and aromatics from fast pyrolysis of variously prepared lignins from hard- and softwoods. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 115:214–223.
- Das, D. y Veziroglu, T.N. 2001. Hydrogen production by biological processes. *Int J Hydrogen Energy*, 26(1):13–28.
- de Jong E, Langeveld H, van Ree R. IEA Bioenergy Task 42 biorefinery. 2009. http://www.iea-bioenergy.task42-biorefineries.com/upload_mm/8/5/4/2e500e0f-d19a-4f7f-9360-4e9d5e580b75_Brochure%20Totaal_definitief_HR%5B1%5D.pdf
- de Vrije, T.; de Haas, G.G.; Tan, G.B. *et al.*, 2002. Pretreatment of Miscanthus for hydrogen production by *Thermotoga elfii*. *Int J Hydrogen Energy*, 27:1381–1390.
- Demirbas A, y Gullu D. 1998. Acetic acid, methanol and acetone from lignocellulosics by pyrolysis. *Energy Edu Sci Technol*, 1:111–5.
- Demirbas, A. 2000. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reaction of biomass. *Energy Convers Manage*, 41:633–646.
- Demirbas, A. 2003. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Convers. Management*, 44: 2093–2109.
- Demirbas, A. 2004. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Prog Energy Combust Sci*, 30:219–230.
- Demirbas, A. 2007. Modernization of biomass energy conversion facilities. *Energy Sources Part B*, 2: 227–235.
- Demirbas, A. 2008. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Conversion and Management*, 49: 2106–2116.
- Dossin, T. F.; Reyniers, M. F.; Berger, R. J.; Marin, G. B. 2006. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. *Appl. Catal. B-Environ.*, 67(1–2):136–148.
- Han, S.K. y Shin, H.S. 2004. Biohydrogen production by anaerobic fermentation of food waste. *Int J Hydrogen Energy*, 29:569–567.
- Huang, Y.; Wang, L.; Chao, Y. *et al.*, 2016. Relationship between hemicelluloses composition and lignin structure in woods. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 36(1):9–15.
- Hwang, H.J. *et al.*, 2004. Morphological and rheological properties of the three species of basidiomycetes *Phellinus* in submerged cultures. *J Applied Microbiology*, 96:1296–1305.

- Kataki, R., y Konwer, D. 2001. Fuelwood characteristics of some indigenous woody species of north-east India. *Biomass Bioenergy* 20:17–33.
- Kim, J.S.; Lee, Y.Y.; y Kim, T.H. 2016. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 199:42–48.
- Luque, R.; Menéndez, J.A.; Arenillas, A.; y Cot, J. 2012. Microwave-assisted pyrolysis of biomass feedstocks: the way forward? *Energy Environ. Sci.*, 5:5481–5488.
- Metzger, J.O. 2006. Production of liquid hydrocarbons from biomass. *Angew Chem Int Ed*, 45:696–698.
- Midgett, J.S. 2008. Assessing a hydrothermal liquefaction process using biomass feedstocks. Master's Thesis, Louisiana State University, Baton Rouge, LA.
- Mohan, J. E., Ziska, L.H.; Schlesinger, W.H.; Thomas, R.B.; Sicher, R.C.; George, K. y Clark, J.S. 2006. Biomass and toxicity responses of poison ivy (*Toxicodendron radicans*) to elevated atmospheric CO₂. *Proceedings of the National Academy of Sciences (USA)* 103:9086–9089.
- Momirlan M, Veziroglu T. 2002. Current status of hydrogen energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6(1):141–179
- Nath, K. y Das, D. 2003. Hydrogen from biomass. *Curr. Sci.*, 85:265–267.
- Peterson, A.A.; Vogel, F.; Lachance, R.P. *et al.*, 2008. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media. *Energy Environ Sci*, 1:32–65.
- Ren, X.; Du, H.; Wang, W.; Gou, J.; y Chang, J. 2012. Analysis of pyrolysis processes. And gas evolution rule of larch wood by TG-FTIR. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 32(4):944–948.
- Tillman, D.A. 1978. Wood as an energy resource. Academic, New York.
- Wang, X.J., Yang, G.H., Feng, Y.Z., Ren, G.X., 2012. Potential for biogas production from anaerobic co-digestion of dairy and chicken manure with corn stalks. *Adv. Mat. Res.* 347: 2484–2492.

1. 2. 3. 4.

■ **Módulo 3**

MÓDULO 3. BIORREFINERÍAS PARA LA OBTENCIÓN DE BIOPRODUCTOS. BIORREFINERÍAS BASADAS EN LIGNO-CELULOSA, ALGAS, FORRAJES, CEREALES Y ACEITES VEGETALES. BIORREFINERÍAS INTEGRADAS BASADAS EN EXPLOTACIONES AGROPECUARIAS, MARINAS Y FORESTALES



3.1. Refinerías basadas en bioproductos

Según los productos generados tras el tratamiento de la biomasa, se puede hablar de dos categorías:

3.1.1. Productos de base biológica:

- Productos químicos: productos de la industria química fina, productos aromáticos, aminoácidos, xilitol, polialcoholes, ácidos (succínico, láctico, levulínico, itacónico, furandicarboxílico, furfural), fenoles, etc., de gran importancia para la industria química y farmacéutica.
- Polímeros y resinas: producidos por la conversión bioquímica de monómeros de biomasa como ácido poliláctico (PLA), resinas fenólicas y furánicas.
- Biomateriales: fibras de celulosa y papel, fibras de madera.
- Productos para alimentación animal y humana.
- Fertilizantes.

Las rutas para la obtención de productos de base biológica se resumen en la Figura 53:

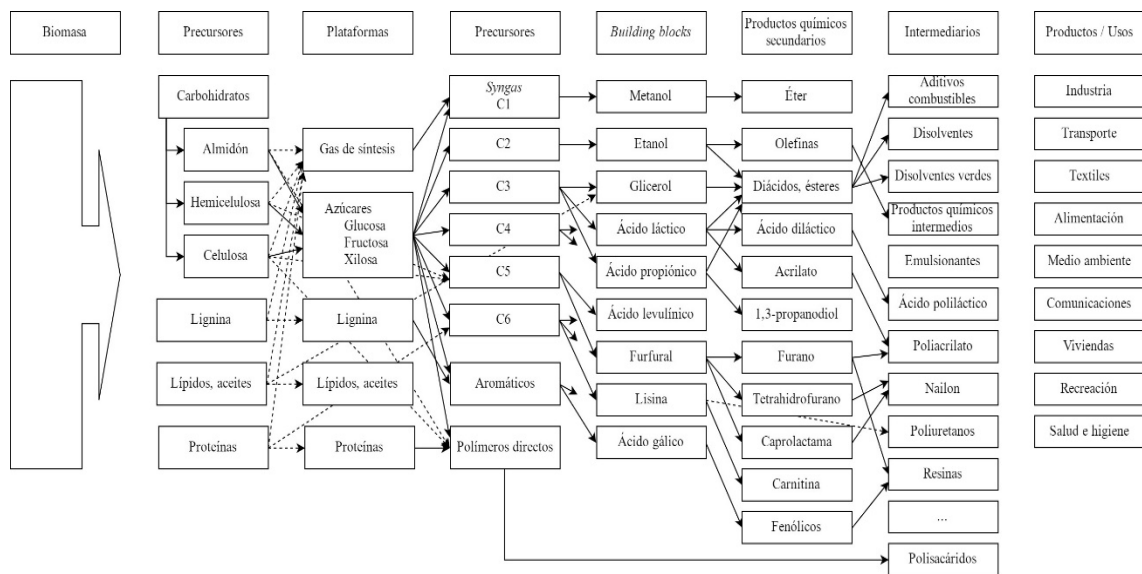


Figura 53. Rutas para la obtención de productos de base biológica (adaptado de F. Cherubini *et al.*, 2009)

3.1.2. Productos energéticos:

Los biocombustibles, al igual que los combustibles fósiles, se presentan en formas variadas para adaptarse a las necesidades energéticas. Una forma de clasificarlos es según el estado de condensación:

- Biocombustibles gaseosos:
 - biogás, gas de síntesis, hidrógeno y biometano.
- Biocombustibles sólidos:
 - pelets, lignina, carbón vegetal.
- Biocombustibles líquidos:
 - bioetanol, biodiésel, biocombustibles Fischer-Tropsch y bio-aceites.

Otro modo de clasificación atiende a la forma en cómo se generan, es decir, en función de la materia prima utilizada. Se denominan *combustibles de primera generación* o 1G a aquellos que son elaborados a partir de cultivos de interés alimentario (plantas ricas en almidón o cultivos oleícolas), mientras que los *biocombustibles de segunda generación* o 2G utilizan la biomasa no empleada con fines alimentarios, como paja de cereal y madera (material lignocelulósico). Si provienen de biomasa creada específicamente para tal desempeño sin que entre en conflicto con los inconvenientes de los biocombustibles de 1G o 2G, por ejemplo, microalgas, estamos ante los *biocombustibles de tercera generación* o 3G. Mientras que la tecnología de la primera categoría está muy desarrollada, la producción de combustibles 2G y 3G está en fase de demostración, dada la complejidad estructural de los productos de partida.

En la Figura 54 se representan ejemplos de rutas para la obtención de productos energéticos:

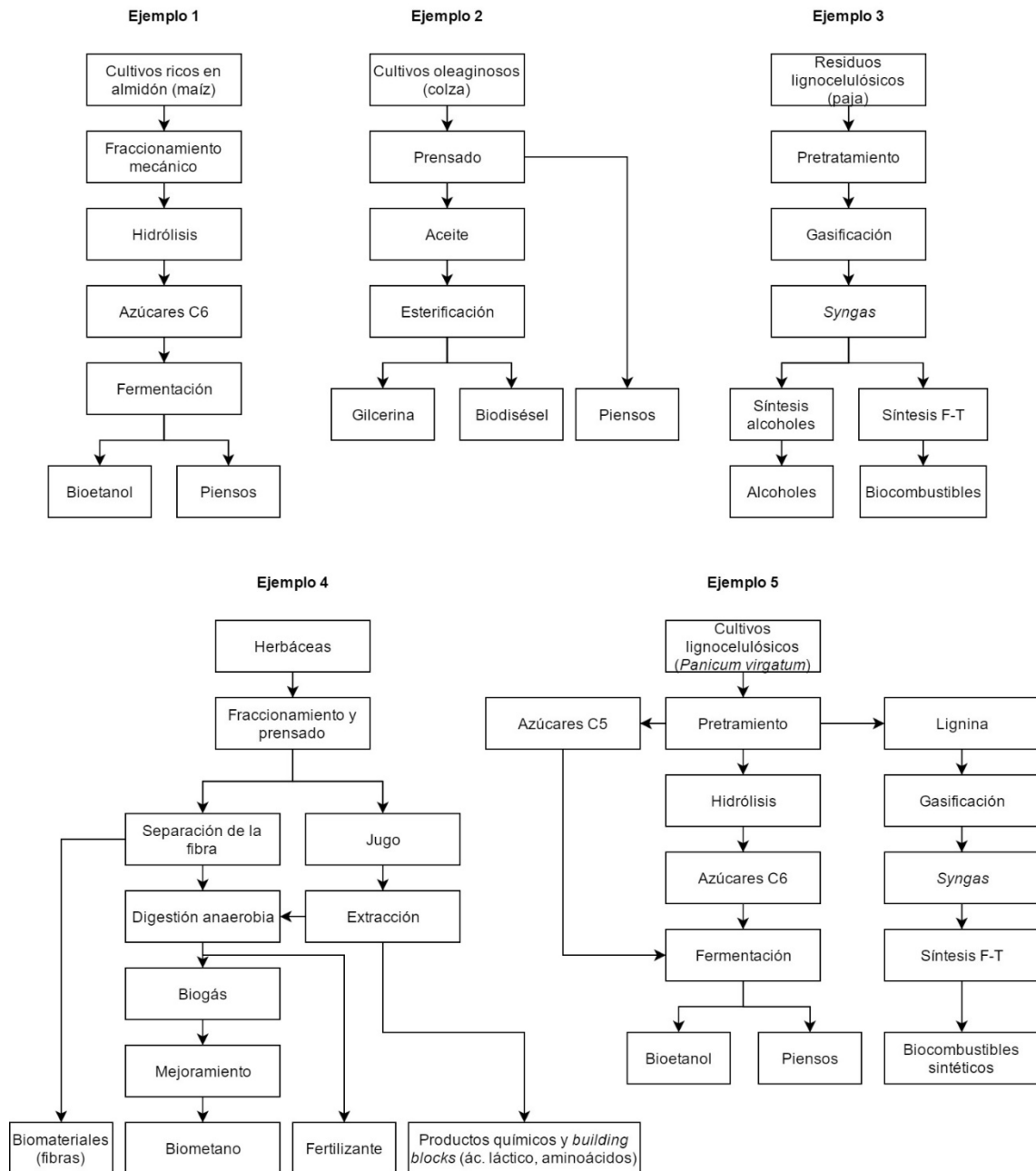


Figura 54. Rutas para la obtención de productos energéticos (adaptado de F. Cherubini *et al.*, 2009)

En la Figura 55, mediante un diagrama de flujo, se presentan las conexiones del entramado que relaciona materias primas y productos, con una orientación de estos últimos para uso en transporte. El nivel superior del diagrama muestra los diferentes tipos de materias primas convertidas en plataformas y/o productos combinando diferentes procesos. Puesto que hay algunos procesos que son adecuados para más de una plataforma, algunas plataformas y procesos de conversión se presentan conectados. De este modo y cara al desarrollo y diseño de biorrefinerías, el número de plataformas involucradas es una indicación de la complejidad de cada sistema de biorrefinería considerado.

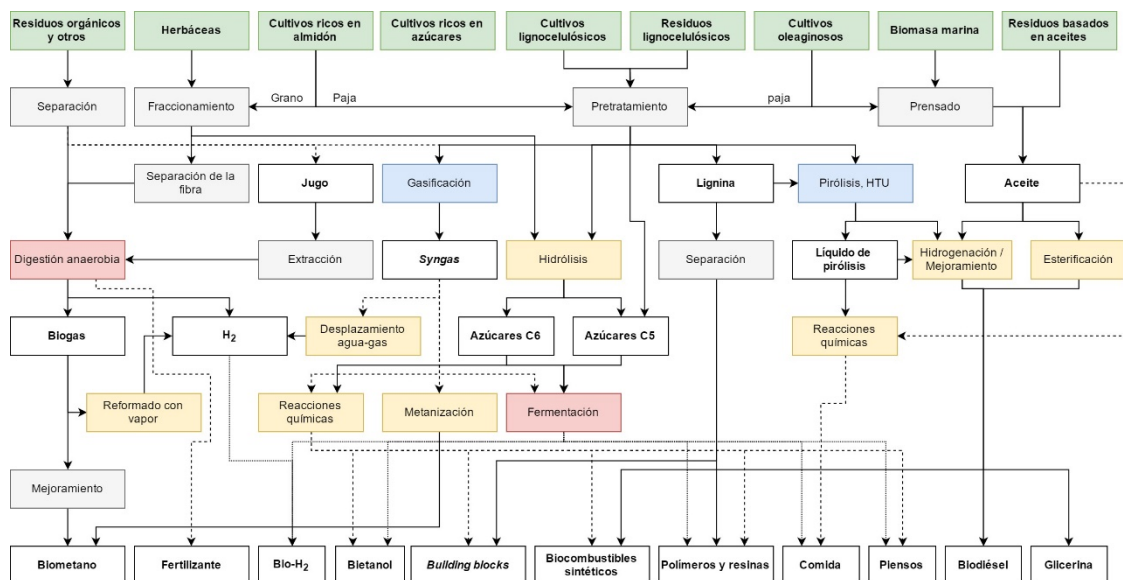


Figura 55. Cuadro resumen de materias primas, productos, plataformas y procesos de conversión en una refinera (adaptado de F. Cherubini *et al.*, 2009)

3.2. Refinerías basadas en lignocelulosa: producción de alcoholes y otros productos químicos

Las refinerías basadas en lignocelulosa utilizan materiales lignocelulósicos (madera, paja, tallos, caña, residuos de papel, etc.) como materia prima para producir energía, biocombustibles y, en una biorrefinería de tercera generación, líneas de productos químicos basados en los componentes estructurales de la lignocelulosa.

Las principales ventajas de estas biorrefinerías son que las materias primas son baratas y que, en teoría, es posible obtener una gran variedad de bioproductos. Sin embargo, para su desarrollo es preciso superar una serie de barreras tecnológicas relacionadas con la separación de sus tres componentes básicos (celulosa, hemicelulosa y lignina) y desarrollar tecnologías que permitan la escisión de la lignina en sus componentes básicos.

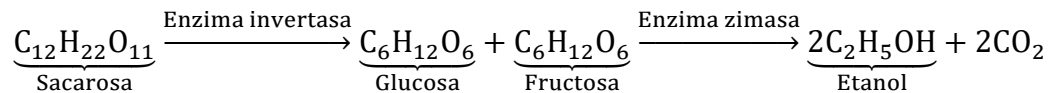
La lignina tiene un gran contenido de hidrocarburos aromáticos cuyo aislamiento daría lugar a una multiplicidad de productos e incrementaría sustancialmente el valor añadido de este tipo de biorrefinerías. Sin embargo, al contrario que para los hidratos de carbono naturales, no existe ninguna enzima natural que lleve a cabo la hidrólisis de la lignina en sus componentes básicos.

3.2.1. Producción de etanol

Los investigadores ya han desarrollado tecnologías para pretratar termoquímicamente la biomasa: hidrolizar la hemicelulosa para descomponerla en sus azúcares componentes y permitir el tratamiento de la celulosa; hidrolizar enzimáticamente ésta para descomponerla en

monoazúcares y fermentar tanto los azúcares de cinco carbonos de la hemicelulosa como los de la seis de la celulosa para producir etanol.

La fermentación de la sacarosa se realiza con levadura comercial, tal como *Saccharomyces cerevisiae*. En primer lugar, la enzima invertasa de la levadura cataliza la hidrólisis de sacarosa para convertirla en glucosa y fructosa; y segundo, la zimasa, otra enzima también presente en la levadura, convierte la glucosa y la fructosa en etanol.



Actualmente, el maíz (60–70% de almidón) es la materia prima dominante en la industria de conversión del almidón al bioetanol (Figura 56). El protagonismo es de la enzima glucoamilasa, que convierte el almidón en D-glucosa. A continuación, los productos de hidrólisis se someten a fermentación, destilación y deshidratación para producir bioetanol anhidro (Figura 56).

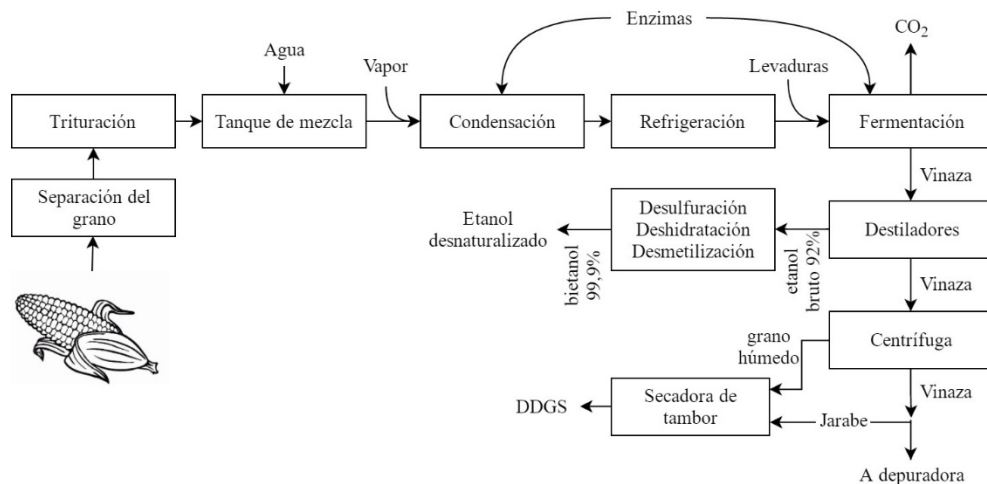


Figura 56. Representación esquemática del proceso de producción de bioetanol a partir de maíz (adaptado de C. Gracia, 2016)

La producción mundial de bioetanol llegó a 50.000 millones de litros en 2006 (Demirbas, 2008) y a día de hoy representa más del 94% de la producción global de biocombustibles, siendo la mayoría procedente de la caña de azúcar (Figura 57). Alrededor del 60% de la producción mundial de bioetanol proviene de la caña de azúcar y el 40% de otros cultivos. Brasil y Estados Unidos son los líderes mundiales, que en conjunto representan alrededor del 70% de la producción mundial de bioetanol, explotando tanto la caña de azúcar como el maíz.

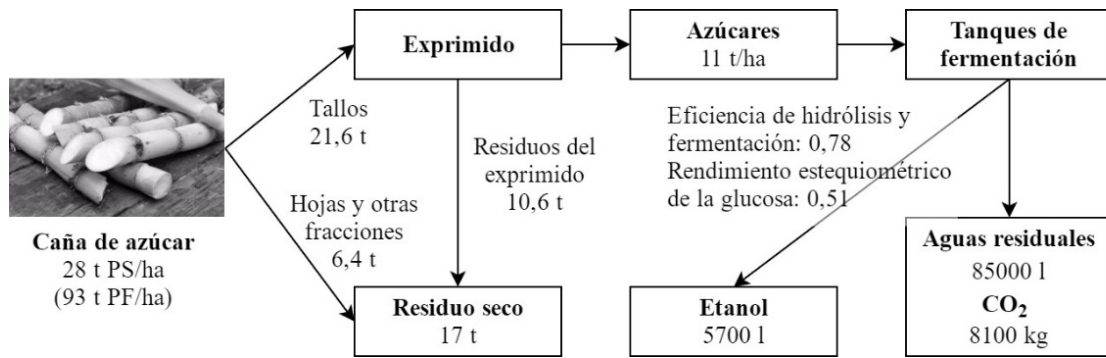


Figura 57. Esquema de la producción de 1 ha de caña de azúcar (adaptado de C. Gracia, 2016)

Se espera que la demanda de etanol se duplique en los próximos diez años. Para que el suministro esté disponible, las nuevas tecnologías deben pasar de los laboratorios a la realidad comercial. La mayoría de las investigaciones sobre bioetanol se centran en el reto de producir bioetanol a partir de biomasa lignocelulósica en lugar de almidón de maíz o caña de azúcar.

La Figura 58 muestra el diagrama de flujo para la producción de bioetanol a partir de biomasa lignocelulósica:

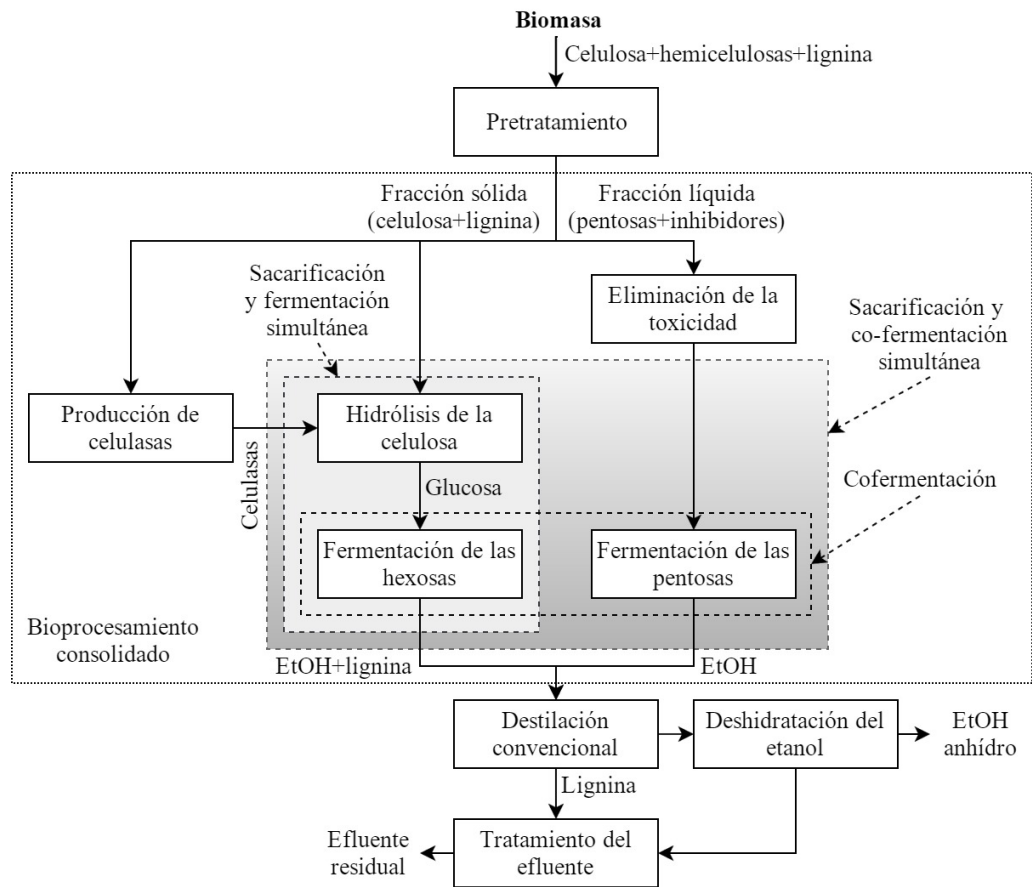


Figura 58. Esquema (adaptado de O.J. Sánchez y S. Montoya, 2013) sobre el proceso global para la producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica.

La lignocelulosa habría de ser sometida a reducción de tamaño, deslignificación, explosión de vapor y prehidrólisis ácida diluida, seguida de hidrólisis enzimática (Sokhansanj *et al.* 2002; Kim y Dale, 2005) como etapas previas a la fermentación. De hecho, en una planta de etanol, por más que la sacarificación de la celulosa a azúcares a través del tratamiento enzimático sea la etapa más importante, siempre se requiere un pretratamiento que incluye la hidrólisis química (llamada, por ello, prehidrólisis) (Kumar *et al.*, 2005).

Existen dos tipos básicos de procesos de hidrólisis ácida comúnmente utilizados: ácido diluido y ácido concentrado. La principal ventaja de los procesos ácidos diluidos es su rápida velocidad de reacción, que facilita el procesamiento en continuo.

Dado que los azúcares de cinco carbonos se degradan más rápidamente que los azúcares de seis carbonos, una forma de disminuir la degradación del azúcar es tener un proceso en dos etapas.

La primera etapa se lleva a cabo en condiciones de proceso suave para recuperar los azúcares de cinco carbonos, mientras que la segunda etapa se lleva a cabo en condiciones más duras para recuperar los azúcares de seis carbonos.

Para la hidrólisis de materiales lignocelulósicos se usa ácido sulfúrico concentrado o ácido clorhídrico concentrado.

El proceso de ácido concentrado utiliza temperaturas relativamente suaves, y las únicas presiones involucradas son las creadas por el bombeo de materiales desde el recipiente hasta el recipiente. Los tiempos de reacción son típicamente mucho más largos que para el ácido diluido.

Los factores críticos necesarios para hacer este proceso económicamente viable son optimizar la recuperación de azúcar y recuperar el ácido para su reciclaje de manera rentable.

El residuo sólido de la primera etapa es deshidratado y puesto en digestión con ácido sulfúrico del 30 al 40% durante 1 a 4 h. Luego, es secado y sometido a una nueva digestión con ácido sulfúrico en otro recipiente durante 1 a 4 h a bajas temperaturas. Seguidamente, el contenido se separa para recuperar el azúcar y el ácido. La solución de azúcar/ácido de la segunda etapa se recicla a la primera etapa para proporcionar el ácido para la primera etapa de hidrólisis (Demirbas, 2006).

La principal ventaja del procesado con ácido concentrado es el potencial para una alta eficiencia de recuperación de azúcar. El ácido y el azúcar se separan por intercambio iónico y luego el ácido se reconcentra a través de evaporadores de múltiples efectos.

La fermentación se realiza generalmente por levaduras, pero ciertas cepas de bacterias, incluyendo *Zymomonas mobilis* y cepas recombinantes de *Escherichia coli* y *Klebsiella oxytoca*, también son capaces de producir altos rendimientos de bioetanol.

El costo de la producción de enzimas es la mayor barrera económica a la conversión enzimática de lignocelulosa en bioetanol.

Una alternativa para la solubilización de la lignina son los pretratamientos biológicos que pudieran conducir a su degradación utilizando microorganismos (biolignificación), principalmente hongos. Estos procesos fueron referidos por primera vez en 1984 pero se consideraron inadecuados y costosos a cuenta de requerir tiempos de procesado largo y el efecto fungicida de ciertos componentes de la lignina.

Hoy se sigue considerando que la utilización de microorganismos enteros podría simplificar en gran medida el pretratamiento, pero se sigue observando que las velocidades de reacción son lentas, los rendimientos bajos, y la experiencia desarrollada con tales enfoques, insuficiente.

Ahora bien, como los hongos son capaces de producir una plétora de enzimas susceptibles de degradar los polisacáridos y proteínas complejos en azúcares y aminoácidos más sencillos, la investigación reciente ha optado por centrarse en aquellos más eficientes frente a la lignina: las celulasas, catalizadores enzimáticos que pueden atacar la lignina y conducir a la obtención de altos rendimientos de azúcares fermentables. Ciertamente, las celulasas fúngicas y las beta-glucosidasas producidas en reactores aeróbicos separados dan lugar a muy altos rendimientos, pero debido a que estas enzimas tienen actividades específicas bajas, deben utilizarse en grandes cantidades para lograr la conversión de lignocelulosa.

Algunas de estas enzimas ya se han aprovechado en la liberación de azúcares fermentables de una variedad de materias primas de biomasa, incluyendo papel de desecho, alimentos, cereales, cultivos de azúcar, granos y maderas.

No sólo los hongos, sino también las bacterias pueden producir celulasas para la hidrólisis de materiales lignocelulósicos. Estos microorganismos pueden ser aeróbicos o anaeróbicos, mesófilos o termófilos. Las bacterias de *Clostridium*, *Cellulomonas*, *Bacillus*, *Thermomonospora*, *Ruminococcus*, *Bacteriodes*, *Erwinia*, *Acetovibrio*, *Microbispora* y *Streptomyces* pueden producir celulasas (Sun, 2002).

El mecanismo ampliamente aceptado para la hidrólisis enzimática de la celulosa implica acciones sinérgicas por endoglucanasas o endo-1,4- β glucanasas (EG), exoglucanasas o celobiohidrolasas (CBH) y β glucosidasas (BGL).

Las EG desempeñan un papel importante en la hidrólisis de la celulosa por la escisión al azar de las cadenas de celulosa (hidrolizan enlaces β 1,4-glucosídicos intramoleculares accesibles de cadenas de celulosa para producir nuevos extremos de cadena); las exoglucanasas cortan cadenas de celulosa en los extremos para liberar celobiosa o glucosa soluble; y las BGL completan el proceso de hidrólisis catalizando la hidrólisis de celobiosa a glucosa, con lo que –además– neutralizan el efecto inhibitorio de eliminar la celobiosa (Zhang *et al.*, 2006).

Los hongos filamentosos son la principal fuente de celulasas y hemicelulasas. Las cepas mutantes de *Trichoderma* sp. (*T. viride*, *T. reesei*, *T. longibrachiatum*) se han considerado

durante mucho tiempo como los destructores más productivos y poderosos de la celulosa cristalina (Gusakov *et al.*, 2007).

CBH I y CBH II son las principales enzimas de *T. reesei* el contenido de CBH I comprende hasta un 60% de la proteína celulolítica total, mientras que el contenido de CBH II es de aproximadamente un 20% (Gusakov *et al.*, 2005).

Del mismo modo, EG I y EG II son las endoglucanasas dominantes en *T. reesei*, y presumiblemente actúan como socios importantes de las CBH I en la naturaleza (Väljamäe *et al.*, 2001).

Dichos rendimientos de proteína son comparables o superan los parámetros respectivos para el mejor *Trichoderma* sp. (35 – 40 g/L) (Gusakov *et al.*, 2007).

Este tipo de enzimas lignocelulolíticas fúngicas han venido siendo usadas para la conversión de biomasa lignocelulósica en azúcares fermentables en la producción de bioetanol (Tabka *et al.*, 2006).

Después de pretratamiento con ácido con ácido sulfúrico diluido seguido de explosión de vapor, la paja de trigo es actualmente tratada con hidrolasas (celulasas y xilanasas de *Trichoderma reesei*, feruloil esterasa recombinante (FAE) de *Aspergillus niger* y oxidorreductasas (lacasas de *Pycnoporus cinnabarinus*)). Se ha demostrado un efecto sinérgico entre celulasas, FAE y xilanasas bajo una concentración enzimática crítica (10 U/g de celulasas, 3 U/g de xilanasas y 10 U/g de FAE). El rendimiento de hidrólisis enzimática aparece aumentado cuando se eleva la temperatura de 37 °C a 50 °C, y se incorpora un tensioactivo no iónico, Tween 20 (Tabka *et al.*, 2006).

3.2.1.1. Eficiencia energética de la conversión de biomasa lignocelulósica en etanol

La cantidad de biomasa lignocelulósica necesaria para producir una cantidad determinada de etanol varía considerablemente según las técnicas industriales aplicadas. Badger (2002) calculó el rendimiento de etanol que puede obtenerse partiendo de celulosa y hemicelulosa: 1 kg de madera contiene un 45% de su peso en celulosa y un 30% de hemicelulosa, que pueden transformarse en etanol con una eficiencia teórica del 51% (ver el caso del maíz). La cantidad teórica de etanol que podría obtenerse de cada kg de madera seca vendría dada por $1000 \text{ g} \times (0.45+0.30) \times 0.51 = 382 \text{ g}$ de etanol, con lo que para obtener 1000 L de etanol (=787 kg) se deberían requerir 2060 kg de madera.

Sin embargo, la eficiencia conjunta de la conversión enzimática de la celulosa y hemicelulosa en glucosa y otros azúcares y, posteriormente, de la fermentación de la glucosa, es la mitad de la teórica, con lo que en la práctica se obtienen algo más de 190 g de etanol por cada kg de madera y, por lo tanto, para obtener 1000 L de etanol se requieren cerca de 4000 kg de madera seca que equivale a 8000 kg de madera en pie (humedad 50%).

En la actualidad se investiga aplicando técnicas sofisticadas de ingeniería metabólica para desarrollar microorganismos que puedan fermentar más eficientemente los azúcares

presentes en la biomasa vegetal. Uno de los retos a los que se enfrenta la tecnología actual consiste en desarrollar microorganismos que puedan cofermentar de manera eficiente todos los azúcares presentes en los tejidos vegetales para mejorar el rendimiento de la fermentación y la producción de bioetanol. Las investigaciones más prometedoras son las que se están llevando a cabo sobre *Zymomonas mobilis*, una especie citada anteriormente capaz de cofermentar xilosa y arabinosa a la vez que glucosa.

3.2.2. Producción de metanol

Antes de que las tecnologías modernas de producción fueran desarrolladas en los años 20, el metanol se obtenía de la madera como co-producto de la producción del carbón de leña y, por esta razón, era comúnmente conocido como *alcohol de madera*. Sin embargo, el rendimiento de este método de producción era muy bajo. Una tonelada de madera sólo produciría un 1 ó 2% en metanol y éste, como ácido piroleñoso. El ácido piroleñoso obtenido de la pirólisis de la madera consiste en aproximadamente 50% de metanol, acetona, fenoles y agua.

Hoy, el metanol se obtiene a partir de gas natural, pero puede también conseguirse utilizando residuos forestales mediante reacción de oxidación parcial en gas de síntesis, seguido por la conversión catalítica en metanol, dando lugar al conocido como *biometanol* o *metanol renovable*.

La energía forestal implica el uso de biomasa forestal, que actualmente no se está utilizando en las industrias tradicionales de productos forestales. Esencialmente, esto significa que los residuos forestales se dejan después de la cosecha del bosque, incluyendo árboles residuales y matorrales. Los residuos forestales por sí solos representan alrededor del 50% de la biomasa forestal total y actualmente se dejan en el bosque para pudrirse. Otras principales fuentes de residuos de madera son dos flujos de desechos: residuos sólidos urbanos y residuos de construcción y demolición.

Los residuos sólidos urbanos son residuos de fuentes residenciales, comerciales e industriales. Cada uno genera distintos tipos de residuos de madera, con diferentes grados y niveles de reciclabilidad. Los componentes primarios de los desechos de madera son la madera aserrada, las paletas de transporte y residuos de construcción y demolición de edificios.

Los residuos de construcción y demolición se definen como residuos sólidos, en gran parte inertes, que proceden de la construcción, reparación, demolición o destrucción de edificios, carreteras y otras estructuras. Incluyen la madera tratada químicamente de postes de ferrocarril, postes telefónicos y de servicios públicos, postes de minería y maderas de embarcadero y muelle.

Los tratamientos químicos y los costos de recolección hacen que gran parte de este material sea difícil de recuperar. El proceso de preparación de desechos de madera generalmente implica su acaparamiento, deshidratación, tamizado, reducción de tamaño, almacenamiento a granel, mezcla y secado. La manipulación, el tratamiento y el almacenamiento del combustible de desecho de madera son considerablemente más costosos

y problemáticos que los requeridos para los combustibles fósiles tradicionales. La economía de la generación de energía de residuos de madera se vuelve más atractiva a medida que aumenten los precios de los combustibles tradicionales.

Como recurso renovable, la biomasa representa un suministro potencialmente inagotable de materia prima para la producción de metanol.

La adición de suficiente cantidad de hidrógeno al gas de síntesis para convertir toda la biomasa en metanol-carbono duplicaría el metanol producido a partir de la misma base de biomasa (Phillips *et al.*, 1990). El material de desecho se puede convertir parcialmente en metanol, donde se calcula que el rendimiento del producto para el proceso de conversión es de 185 kg de metanol por tonelada de residuos sólidos (Brown *et al.*, 1952; Sorensen, 1983).

3.2.3. Productos químicos basados en ligninas

A partir de madera es posible obtener compuestos orgánicos de alto valor tales como vainillina, ácido vainilínico, siringaldehído, fenoles, ácidos carboxílicos, DMS, DMSO, arabinogalactano, celulosa microcristalina y ácido levulínico

La extracción de arabinogalactano puede realizarse con agua hirviendo (Kuznetsov *et al.*, 2005).

La Figura 59 muestra un esquema de una familia de productos químicos basados en ligninas. La desmetilación alcalina vía sulfuros se usa para la producción de sulfuro de dimetilo (DMS) a partir del cual puede obtenerse dimetilsulfóxido (DMSO). Por adición de NaS y NaOH a 250–290°C pueden obtenerse hasta un 33% de sustancias fenólicas.

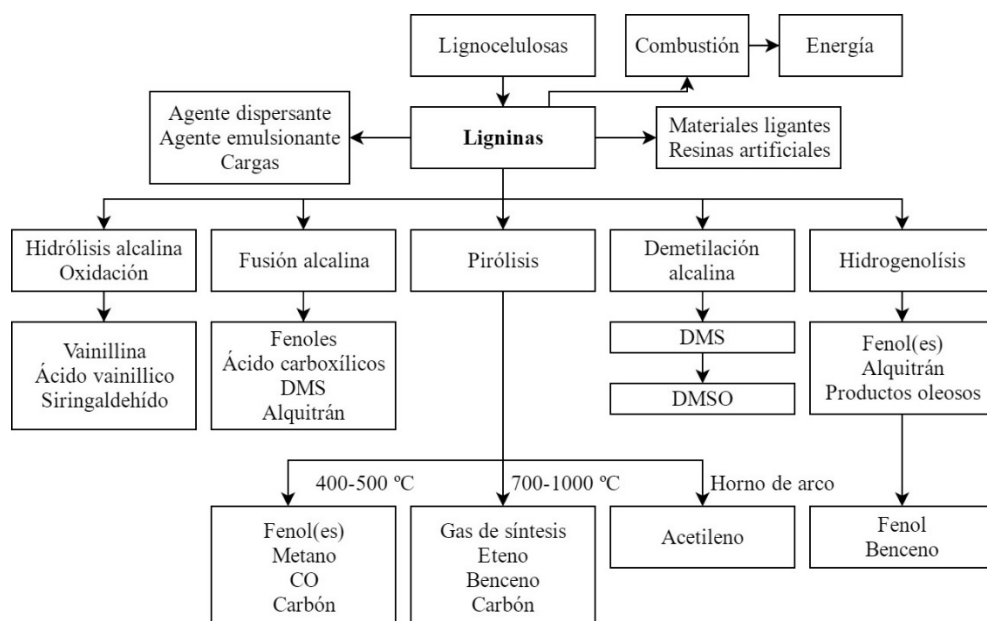


Figura 59. Esquema de productos químicos basados en ligninas (adaptado de Ochoa-Gómez *et al.*, 2007)

3.2.4. Producción de adhesivos

A partir del aceite de licuefacción producido a partir de material vegetal rico en lignina, mediante extracción, se obtiene una fracción fenólica. Si esta fracción fenólica se hace reaccionar con formaldehído es posible producir una resina de fenol-formaldehído. En la actualidad, la producción de compuestos de madera se basa principalmente en los adhesivos basados en petroquímica y formaldehído tales como las resinas PF y la urea-formaldehído (UF) (Liu y Li, 2007).

Los adhesivos de fenol-formaldehído se utilizan para fabricar madera contrachapada y tableros de partículas o aglomerado. Las resinas fenólicas son algunos de los principales polímeros sintéticos termoendurecibles y la tercera más importante matriz polimérica para compuestos (Lubin, 1969), suficientemente conocidos por su alta resistencia a la temperatura (Kopf y Little, 1991).

La resina fenólica pura puede obtenerse a través de la reacción de condensación entre fenol (C_6H_5OH) y formaldehído (CH_2O), produciendo puentes de metileno entre los fenoles (Leite *et al.*, 2004).

Los polímeros termoendurecibles dan lugar a excelentes adhesivos estructurales debido a que experimentan un cambio químico irreversible y, al recalentarse, no fluyen de nuevo. Forman polímeros reticulados resistentes a humedad y reactivos químicos y son lo suficientemente rígidos para soportar altas cargas estáticas a largo plazo sin deformarse. La resistencia al ataque químico generalmente se mejora mediante la impregnación de la resina, que protege la madera subyacente y reduce el movimiento del líquido hacia el interior de la madera.

La resistencia a los ácidos puede obtenerse por impregnación con resina fenólica, y a los álcalis por impregnación con resina de furfural (Crespo *et al.*, 2007).

La reacción de formaldehído con compuestos de lignina en medio ácido se produce en posiciones meta a los grupos hidroxilo aromáticos. Esta reacción difiere de la reacción de formaldehído con compuestos de lignina fenólica en condiciones alcalinas, donde la reacción con formaldehído siempre ocurre en posición orto-/para- al grupo hidroxilo aromático (Demirbas y Ucan 1991). Los productos de degradación de lignina y sus sales sódicas pueden convertirse en ácidos orgánicos muy débiles por tratamiento de ácidos minerales.

3.3. Biorrefinerías basadas en algas. Producción de combustibles

Las algas son de gran importancia ambiental ya que fijan más del 40% del carbón de la Tierra, además de ofrecer a la biosfera una considerable proporción de oxígeno. Su importancia ecológica radica en su abundancia, su extrema biodiversidad y su habilidad de sobrevivir en una variedad de ambientes, desde los muy extremos, como los medios desérticos, hasta ambientes moderados, como lagos de agua dulce y océanos (Norton *et al.*, 1996). Las algas son

muy atractivas para el propósito de producir varios compuestos de interés comercial ya que no tienen que competir con tierras de cultivo y pueden hacer uso de residuos como fuente de nutrientes.

Una biorrefinería algal (Figura 60) es una instalación que integra las técnicas de conversión de biomasa y el equipamiento necesario para producir biocombustibles, energía limpia y otros productos de alto valor añadido como aceites, proteínas y carbohidratos. El cultivo de algas para generación exclusiva de biodiésel no es viable económicamente con las tecnologías actuales, pues su coste es alto en comparación con el de los combustibles convencionales. La integración de procesos que se puede conseguir en una biorrefinería algal permite reducir esta diferencia de costes.

Una biorrefinería basada en algas podría, por ejemplo, producir uno o varios productos químicos o nutracéuticos (ω -3/6), fertilizantes y grandes cantidades de combustibles para transporte (Figura 61). Con este modelo de biorrefinería algal, la producción de volúmenes relativamente bajos de especialidades químicas de alto valor añadido podría volverse viable y debe ser considerada para determinar la economía del proceso. No obstante, su mayor oportunidad es la producción de los combustibles de transporte biodiesel y bioetanol (Tabla 35, Figura 62, Figura 63 y Figura 64).

La biorrefinería basada en algas tendría capacidad para generar electricidad y calor mediante técnicas de cogeneración para su propio uso o incluso para venta si consiguiese ser excedentaria. Cada una de las principales etapas para generar biodiésel a partir de microalgas (cultivo, secado, extracción y transesterificación) requiere altas cantidades de energía que contribuyen a elevar los costes de producción.

El cultivo de las algas también podría combinarse con tecnologías de captura de CO_2 para aprovechar los efluentes gaseosos de procesos de generación de energía y reducir los costes por emisión de gases de efecto invernadero (Figura 65).

Otra posibilidad sería la integración del cultivo de algas con el tratamiento de aguas residuales.



Figura 60. AlgaePARC en Wageningen (tomada de la página web de Wageningen UR)

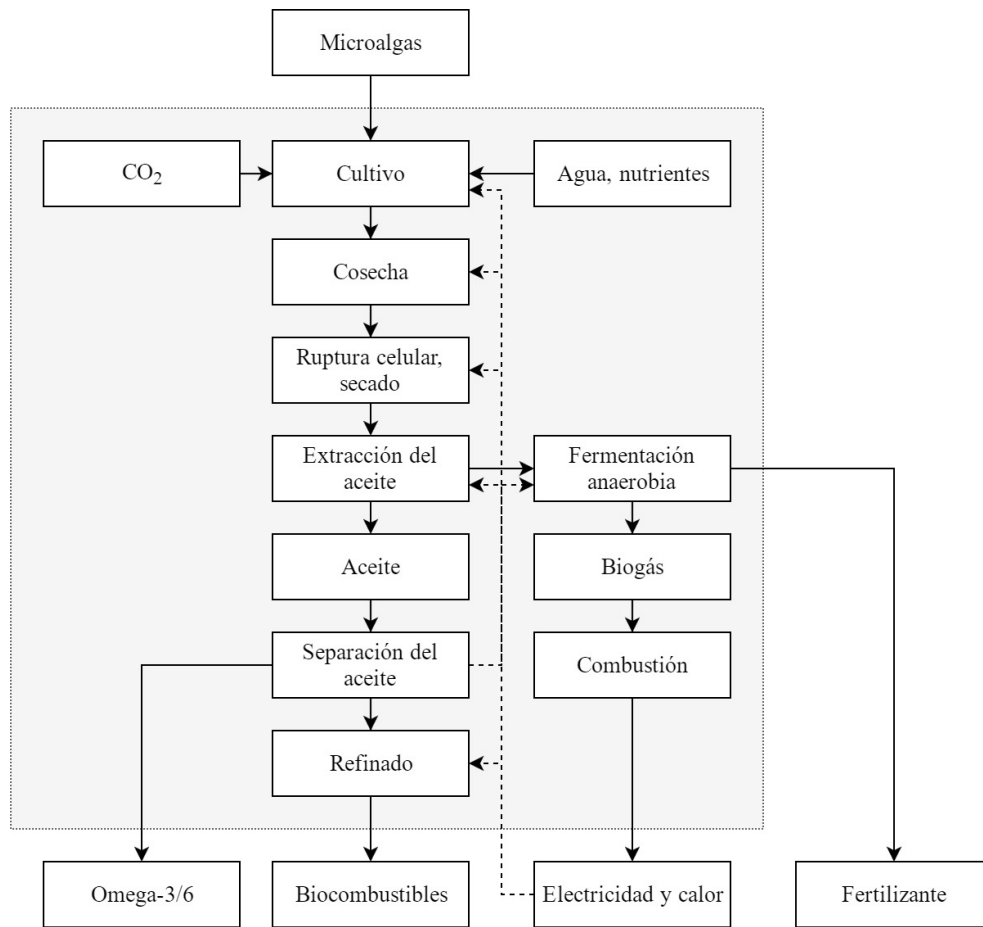


Figura 61. Modelo de biorrefinería basada en algas: Ecoduna en Bruck an der Leitha, Austria

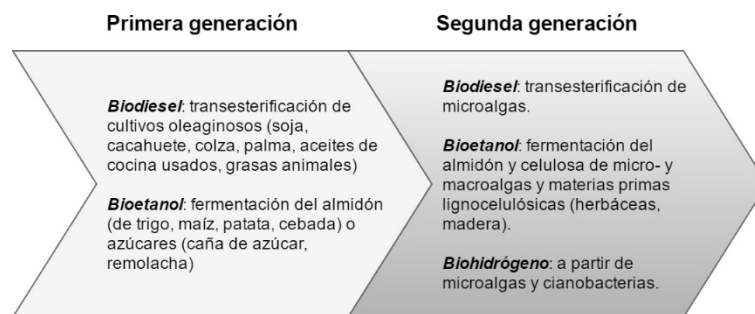


Figura 62. Biocombustibles de segunda generación producidos en las biorrefinerías basadas en algas (adaptada de R. Connelly, 2014)

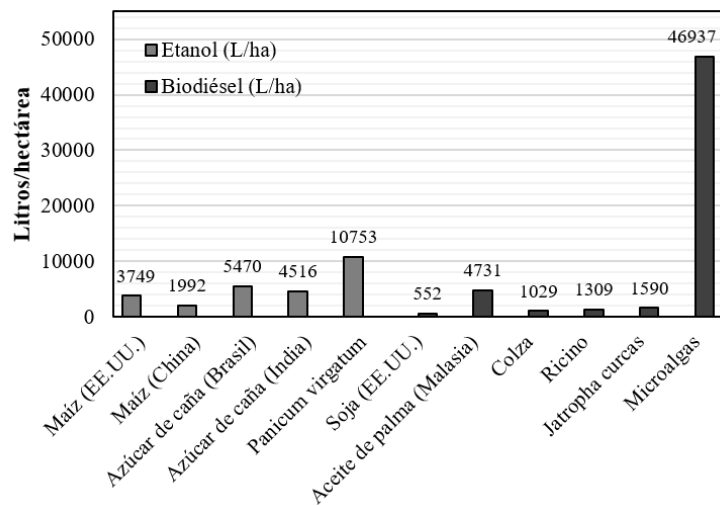


Figura 63. Comparación de la producción de biocombustibles a partir de distintos orígenes. (adaptada de Martín, M. and Grossmann, I.E. 2010. Industrial & Engineering Chemistry Research).

Tabla 35. Datos sobre la producción de biodiesel y bioetanol a partir de algas

Origen	Flujo (kg/día)	Máx. fracción de impurezas a la entrada	Carga a la entrada (kg/día)	Carga acumulativa (kg/día)
Cultivo	2077,27	0,05	103	103
Pretratamiento	848.330,52	0,05	42.416	42.520
Sacarificación y co-fermentación simultánea	32.721,32	0,05	1.636	44.156

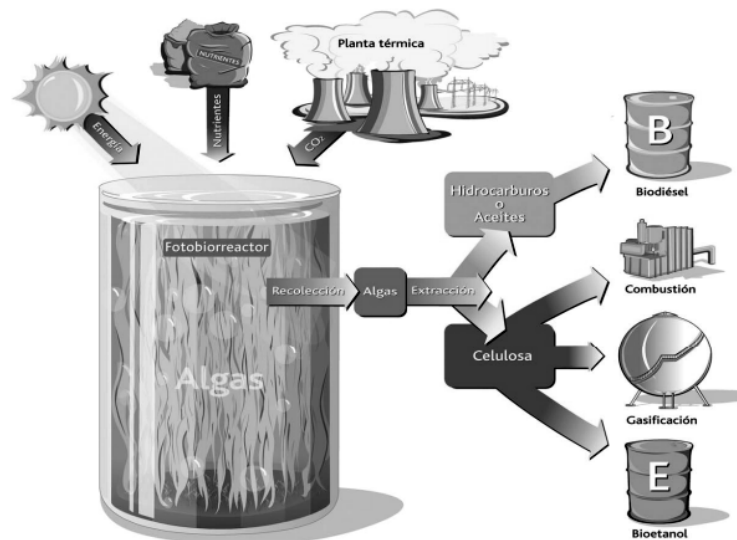


Figura 64. Biodiesel obtenido a partir de algas (tomado de iessantiagoapostol)

Un hallazgo de gran interés es que mientras las microalgas resultan especialmente idóneas para producir biodiesel, las macroalgas son comparativamente más eficientes para la producción de bioetanol (Figura 65).

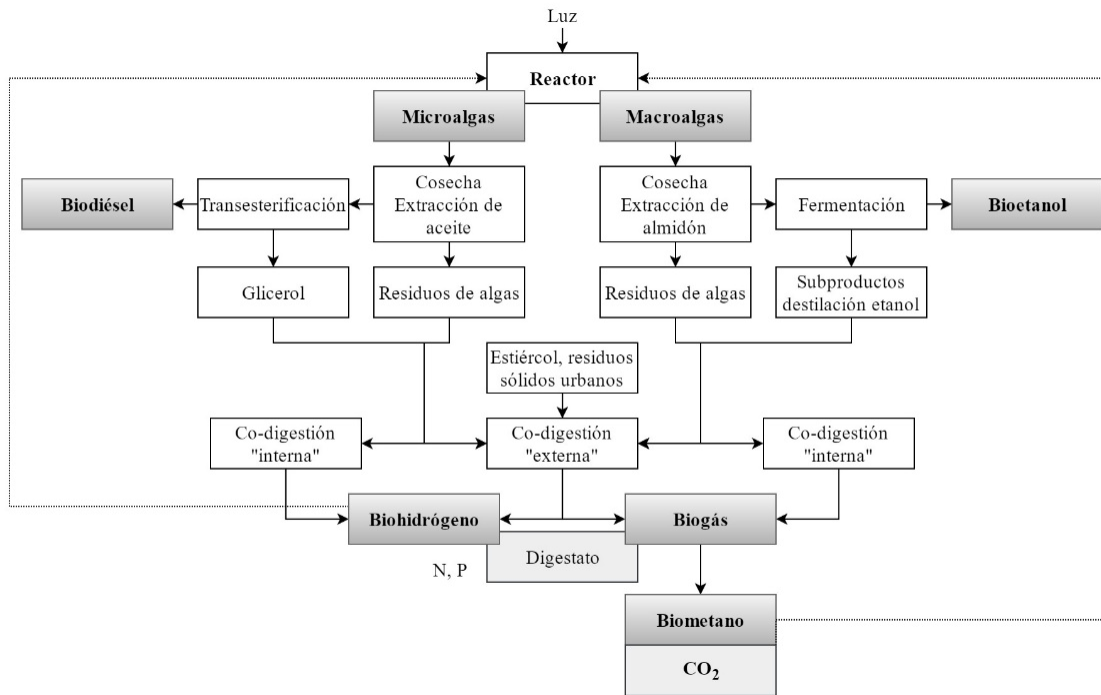


Figura 65. Biorrefinería basada en algas mostrando los diversos biocombustibles producidos (biodiesel desde macroalgas y bioetanol desde microalgas), el papel potencial de la co-digestión y la posibilidad de captura de CO₂

La producción de bioetanol a partir de macroalgas es ilustrada en el diagrama de flujo de la Figura 66.

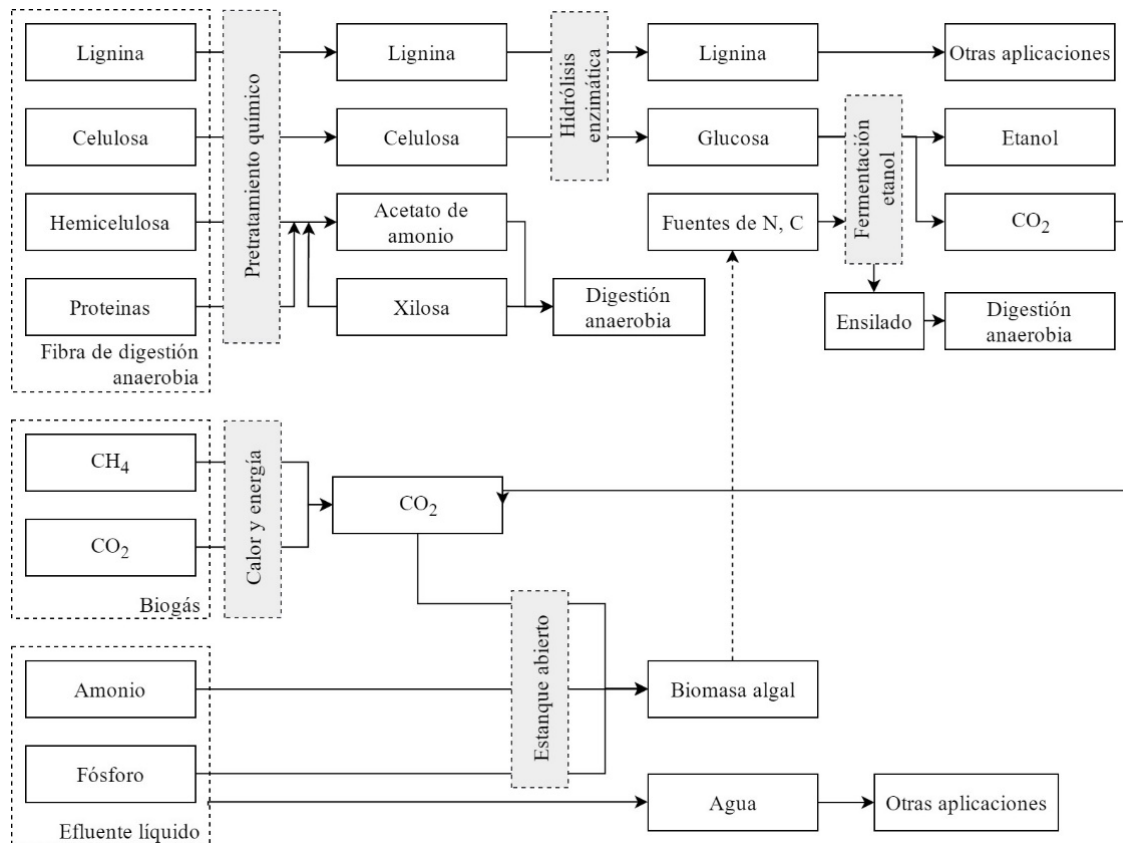


Figura 66. Producción de bioetanol a partir de macroalgas (adaptado de Liao, Liu y Lodge, 2014)

3.3.1. Rutas que se pueden utilizar para obtener combustibles renovables a partir de algas

La clasificación se basa en las tres categorías generales expuestas en el “*National Algal Biofuels Technology Roadmap*” del US DoE.

3.3.1.1. Producción directa de biocombustibles a partir de algas

Esta categoría abarca la producción directa de moléculas de combustible a partir de algas sin la necesidad de extracción.

Ruta: Fermentación heterotrófica. / Producto: Alcoholes.

Las algas son capaces de producir etanol y otros alcoholes a través de la fermentación heterotrófica de almidón. Esto se puede conseguir mediante la producción y almacenamiento de almidón (procesos fotosintéticos en el interior de las algas o por alimentarlas con azúcar de manera directa) y la posterior fermentación de estas fuentes de carbono para obtener etanol en condiciones de oscuridad. Además, es posible mejorar esta habilidad natural de producir etanol que poseen algunas cianobacterias forzando la fijación del carbono en etanol antes que en las rutinas de mantenimiento de la célula.

Ruta: Fermentación heterotrófica. / Producto: Alcanos.

De la misma manera que en el caso de los alcoholes, se pueden producir alcanos de manera directa mediante rutas metabólicas heterotróficas usando algas. Bacterias fotosintéticas mejoradas genéticamente pueden producir y secretar diferentes tipos de alcanos en un proceso único y continuo.

Ruta: Biofotólisis. / Producto: Hidrógeno.

La biofotólisis es un proceso desencadenado por la luz en algunos sistemas biológicos que da como resultado la disociación del agua en oxígeno e hidrógeno moleculares. La intensidad de la luz y la privación de nutrientes en condiciones anaerobias son factores ambientales clave para inducir la producción de hidrógeno en el caso de las microalgas verdes. Éstas pueden producir biohidrógeno tanto mediante biofotólisis directa (bajo irradiación de luz) como indirecta (fermentación oscura de carbohidratos endógenos).

3.3.1.2. Procesado completo de las algas

Cubre aquellas rutas en las que se procesa toda la biomasa algal para obtener moléculas de combustible (US DOI, 2010; Priyadarshani y Rath, 2012):

Ruta: Pirólisis. / Producto: "Bio-oil" (se pueden obtener combustibles líquidos a través de procesado posterior).

La pirólisis de biomasa es la descomposición térmica de la misma en ausencia de oxígeno para producir líquido, carbón y gas. La fracción líquida es el aceite de pirólisis o "bio-oil". Las condiciones óptimas para producir "bio-oil" algal a partir de diferentes materias primas todavía deben ser estudiadas en profundidad. De acuerdo a estudios preliminares, el aceite de pirólisis algal exhibe un contenido en carbono e hidrógeno más alto, un contenido en oxígeno más bajo y un poder calorífico mayor que el que se obtiene a partir de materias primas lignocelulósicas.

Ruta: Gasificación. / Producto: Gas de síntesis (se pueden obtener combustibles líquidos a través de la síntesis Fischer-Tropsch o de la síntesis de mezcla de alcoholes).

El gas de síntesis es una mezcla, mayoritariamente, de monóxido de carbono e hidrógeno. Se produce al someter a la biomasa a degradación térmica en presencia de un agente oxidante (aire, vapor u oxígeno) en un proceso conocido como gasificación. Todavía es necesario determinar las condiciones óptimas para la gasificación de las algas.

Ruta: Licuefacción. / Producto: "Bio-crude" (se pueden obtener combustibles líquidos a través de procesado posterior).

La licuefacción hidrotérmica directa con agua en condiciones subcrítica es una tecnología que puede ser empleada para convertir biomasa algal húmeda en diferentes combustibles líquidos. El agua en ambientes subcríticos es capaz de descomponer la biomasa algal en moléculas más

pequeñas de mayor densidad energética o en productos químicos de más valor. El producto principal de la licuefacción es un bio-petróleo que puede ser procesado posteriormente de manera similar al petróleo convencional.

Ruta: Procesado supercrítico. / Producto: Biodiesel.

El proceso de extracción supercrítica puede ser acoplado con la reacción de transesterificación para producir biocombustible en un único paso. Aprovechando el agua de la biomasa algal mojada como co-disolvente en su procesado con metanol supercrítico, no sólo se acelera la conversión de los aceites de las algas en ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) sino que también se incrementa la solubilidad y la acidez.

Ruta: Digestión anaerobia. / Producto: Biometano.

La producción de biogás puede ser interesante desde dos enfoques: el de la célula completa o el del residuo algal (subproducto tras extracción). Por un lado, desde la perspectiva de la célula completa, las microalgas cultivadas para tratamiento de aguas o con propósitos de protección ambiental, tienen típicamente contenido bajos en lípidos. La digestión anaerobia es un camino simple para valorizarlas. Por otro lado, los métodos actuales de producción de biocombustibles a partir de algas producen un 60%-70% de biomasa residual como subproducto. La digestión anaerobia de dicho subproducto puede producir biogás y nutrientes esenciales.

3.3.1.3. Conversión de extractos algales

Las rutas que procesan los extractos algales (por ejemplo, lípidos y carbohidratos) para generar moléculas de combustible están cubiertas por esta categoría.

Ruta: Transesterificación de aceite. / Producto: Biodiesel.

Dependiendo de la especie, las microalgas son capaces de producir diversas clases de lípidos, hidrocarburos y otros aceites complejos. No todos los aceites algales son adecuados para fabricar biodiésel, pero es común que lo sean. Estos triglicéridos reaccionan con metanol en presencia de un catalizador para dar lugar a los FAME (biodiésel) y glicerol como subproducto. El proceso presenta una variante bioquímica en la que se utilizan lipasas como biocatalizador.

Ruta: Hidroprocesado de aceite. / Productos: diésel renovable, biocombustible para aviación, bionaftas y biopropano.

Se trata de una alternativa al proceso anterior para obtener combustibles líquidos a partir de lípidos derivados de biomasa. Se utiliza hidrógeno para eliminar el oxígeno de los triglicéridos y producir una mezcla de parafinas lineales, CO₂ y agua. Luego, el producto de la primera etapa se isomeriza, siempre en presencia de hidrógeno, para crear cadenas laterales que mejoren las propiedades de flujo frío de los productos finales. La mezcla de alcanos puede ser fraccionada para obtener diésel renovable, combustible de aviación sintético, bionafta y biopropano.

Ruta: Fermentación. / Producto: Alcoholes.

Las algas son capaces de acumular almidón y celulosa que puede servir como una alternativa a los cultivos comestibles para la producir bioetanol. Las microalgas ricas en carbohidratos pueden ser usadas como materia prima para la producción de bioetanol mediante la implementación de estrategias de hidrólisis y procesos de fermentación.

3.3.2. Ventajas de la utilización de algas

Estas son algunas de las ventajas que implica la utilización de las algas en la producción de biocombustibles en vez de los obtenidos a partir de cultivos para consumo alimenticio:

- Alta productividad por unidad de área. A diferencia de otros cultivos oleaginosos, las algas crecen rápidamente y muchas de ellas (microalgas) son increíblemente ricas en lípidos (niveles de aceite de entre un 20 % y un 50 % son bastante comunes).
- El agua utilizada para el cultivo de algas puede incluir aguas residuales y aguas salobres no potables que no pueden ser utilizadas ni para agricultura convencional ni para uso doméstico.
- Mitigación de la liberación de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Las algas tienen un potencial enorme para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero mediante el uso de corrientes de gases ricas en CO₂ procedentes de centrales térmicas y de operaciones de recuperación de gas natural.

3.3.3. Investigación y aprovechamiento de microalgas

El interés del empleo de algas con un alto porcentaje de aceites para su transformación en biodiésel se pone de manifiesto en recientes acuerdos entre compañías petrolíferas (Chevron, Shell, Galp), grupos de investigación (NREL, Instituto Portugués de Ingeniería e Innovación, etc.) y empresas (HR Biopetroleum, Solazyme, Algafuel).

En nuestro país la empresa alicantina Biofuels System y el IDAE han firmado un convenio para el aprovechamiento energético de las microalgas mediante tecnologías tanto de combustión como de extracción de aceite y producción de biodiesel, con plantas en Carboneras y Alicante. (algaenergy.es; algamoil.es; biopetroleo.com)

3.4. Biorrefinerías basadas en forrajes (biorrefinerías verdes) y cereales para la producción de ácido láctico y plásticos biodegradables

Las materias primas de estas biorrefinerías son los cultivos de hojas verdes: hierba, alfalfa, trébol y, en general, cereales sin madurar. Un esquema de este tipo de biorrefinería se da a continuación (Figura 67):

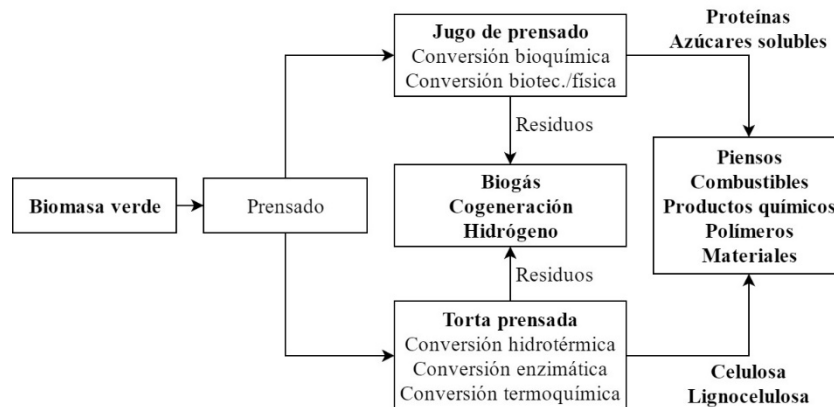


Figura 67. Esquema de una biorrefinería verde (adaptado de Kamm *et al.*, 2006)

La primera etapa de tratamiento es un fraccionamiento por vía húmeda para aislar el contenido de la materia prima en su forma natural. Se obtienen dos corrientes: una torta prensada rica en fibras y un jugo verde rico en nutrientes. La torta contiene, además de celulosa y almidón, colorantes y pigmentos de alto valor añadido, fármacos y otros compuestos orgánicos. El jugo verde está compuesto por proteínas, aminoácidos, ácidos orgánicos, colorantes, enzimas, hormonas, así como otras sustancias orgánicas y minerales.

La torta prensada puede usarse para la producción de pelets para piensos, para la conversión en gas de síntesis e hidrocarburos (biocombustibles sintéticos) o como materia prima para la producción de productos químicos (Figura 68) como ácido levulínico u otras once unidades básicas (*building blocks*) más, seleccionadas por el DOE como líneas de productos basados en la biomasa.

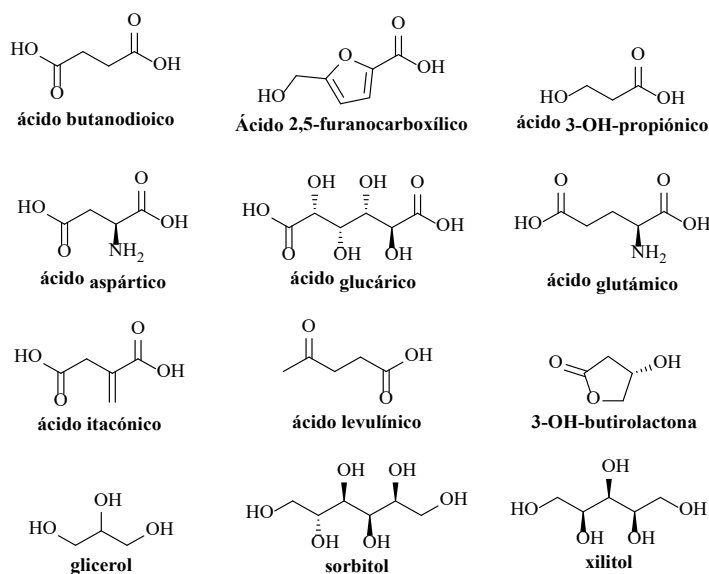


Figura 68. Moléculas base o "*building blocks*"

El jugo verde puede transformarse, mediante métodos biotecnológicos, en ácido láctico y sus derivados, aminoácidos, etanol y proteínas.

Durante el proceso de fermentación, las proteínas se hidrolizan para liberar aminoácidos (Figura 69) y los azúcares se convierten en ácido láctico (Figura 70) (Thang y Novalin, 2008).

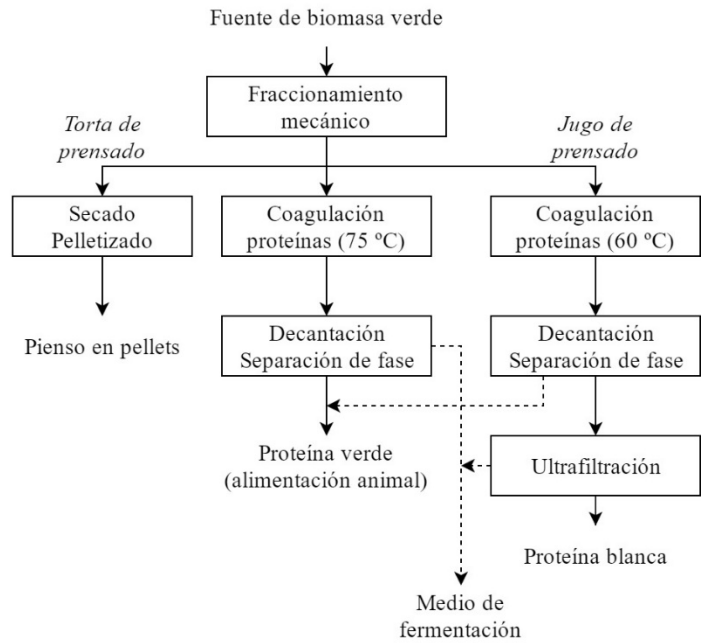


Figura 69. Representación esquemática de la biorrefinería verde de Havelland, Alemania

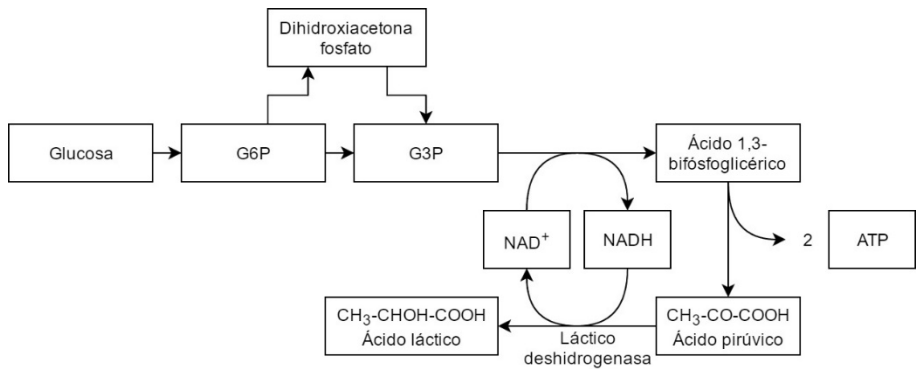


Figura 70. Esquema general de la fermentación láctica (adaptado de aulaabiertasagunto)

Por lo tanto, aminoácidos y ácido láctico se consideran los compuestos clave en un sistema de "biorrefinería verde" basado en el ensilado de forraje (Kromus *et al.*, 2004).

Además de los aminoácidos, el interés en producir ácido láctico está creciendo debido a su gran potencial en la fabricación de polímeros biodegradables como el ácido poliláctico, PLA (Figura 71) (Datta *et al.*, 1995).

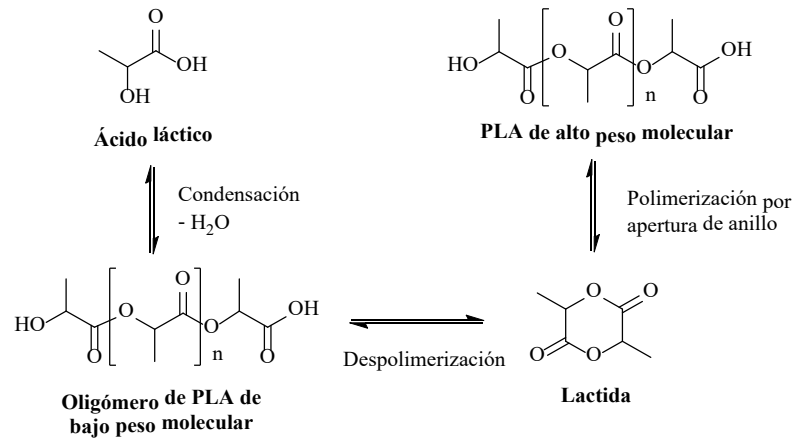


Figura 71. Síntesis de poliácido láctico (PLA)

El uso masivo de plásticos para envases en el medio rural ha dado lugar a tal proliferación de residuos indeseados (Orhan *et al.*, 2004) que ha hecho precisa la sustitución de aquéllos por polímeros biodegradables (Rutkowska *et al.*, 2000).

Los plásticos biodegradables, aparte de una amplia gama de aplicaciones potenciales, son respetuosos con el medio ambiente, ya que se degradan más rápidamente que los desechables convencionales por exposición a la luz solar y al aire.

En la Figura 72 se describe una biorrefinería basada en cereales para la producción de plásticos biodegradables (Koutinas *et al.*, 2007; Arifeen *et al.*, 2007).

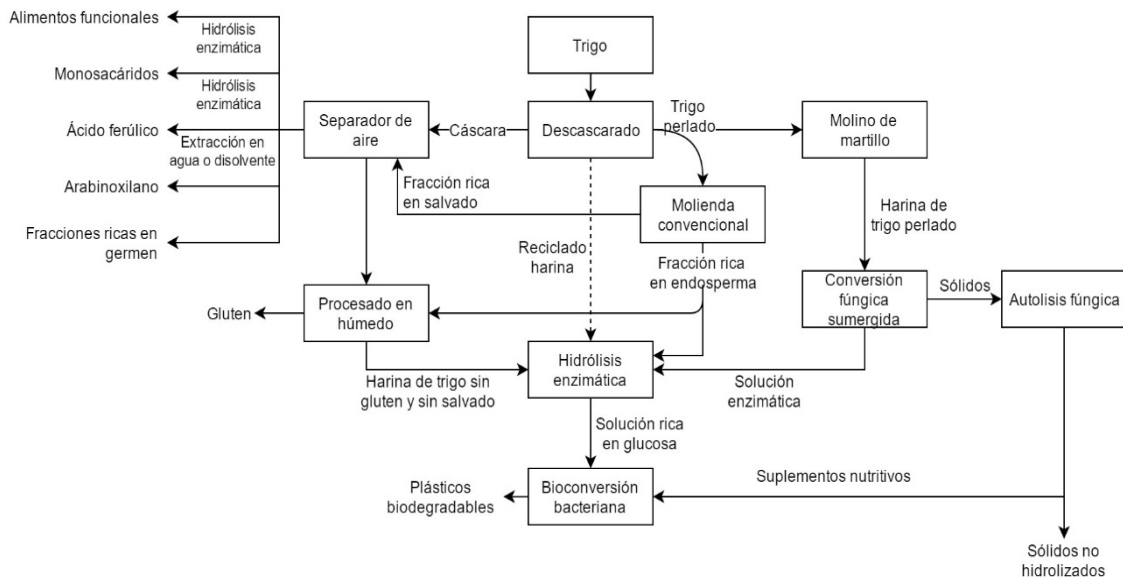


Figura 72. Biorrefinería basada en trigo para la producción de plásticos biodegradables (adaptado de N. Arifeen *et al.*, 2007)

3.5. Biorrefinerías basadas en aceites vegetales hidrotratados

Las biorrefinerías de aceites vegetales hidrotratados (HVO, por sus siglas en inglés) se basan en el hidrotratamiento, un proceso alternativo a la esterificación para producir diésel a partir de biomasa. De hecho, se suelen utilizar los términos *diésel renovable*, *diésel verde* o *hidrobiodiésel* para referirse a los HVO y diferenciarlos de los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME, por sus siglas en inglés), más conocidos como biodiésel. Aunque es importante mencionar que el sinónimo ésteres hidroprocesados y ácidos grasos (HEFA, por sus siglas en inglés) cada vez se usa más para referirse a los HVO.

Los HVO pueden ser producidos a partir de muchas clases de aceites vegetales y grasas. Esto incluye los triglicéridos y los ácidos grasos de aceites vegetales (por ejemplo, la colza, la soja y el aceite de maíz), *tall-oil* (un co-producto de la industria papelera) y las grasas animales.

En el proceso de producción de los HVO, se emplea hidrógeno para separar el oxígeno de los triglicéridos produciendo una mezcla de parafinas, CO₂ y agua. Después, el producto de la primera etapa se isomeriza, siempre en presencia de hidrógeno, para obtener cadenas lineales laterales que mejoren las propiedades de flujo en frío del producto final.

Así, los HVO son mezclas de hidrocarburos parafínicos, libres de azufre y compuestos aromáticos, y con un índice de cetano muy alto. Los HVO ofrecen algunas ventajas sobre los FAME, tales como emisiones de NO_x más bajas, mayor estabilidad durante el almacenamiento y propiedades de flujo en frío mejoradas. Además, pueden ser usados en motores diésel sin los límites de mezcla o las modificaciones requeridas por el biodiésel. Otro punto clave es que se puede co-producir biocombustible para aviación, bionaftas y biopropano.

Debido a todas estas ventajas que se han mencionado, los HVO representan una alternativa muy atractiva para los vehículos de motores diésel y su producción se ha visto fuertemente incrementada en los últimos años. En efecto, es el tercer biocombustible en volumen producido a nivel mundial y su producción está creciendo a un ritmo más rápido que el de las más maduras industrias del bioetanol y del biodiésel. Debido a ello, muchas empresas han desarrollado tecnologías patentadas para obtener este tipo de diésel verde. Además, debe tenerse en cuenta que es posible transformar refinerías existentes en biorrefinerías de HVO con inversiones relativamente bajas.

Abajo (Tabla 36), se presenta un pequeño resumen de las instalaciones de este tipo que vienen funcionando desde 2007.

Tabla 36. Instalaciones HVO (adaptado de <https://biorrefineria.blogspot.com.es>)

Emplazamiento	Propietario	Materias primas	Tecnología	Capacidad	Puesta en marcha
Kilpilahti, Porvoo (Finlandia)	Neste	Aceites vegetales y grasas animales residuales	Tecnología NEXBTL (desarrollada por Neste)	2 unidades de 190.000 t/año	1 unidad: 2007 2 unidad: 2009
Tuas Industrial Area, Singapur (Singapur)	Neste	Aceites vegetales y grasas animales residuales	Tecnología NEXBTL (desarrollada por Neste)	1.000.000 t/año	2010
Geismar, Louisiana (EE.UU.)	Renewable Energy Group (REG) Inc.	Materias primas con ácidos grasos libres	Desarrollada por Dynamic Fuels LLC (JV formado por Syntroleum y Tyson Foods)	250.000 t/año	2010. Dynamic Fuels LLC abrió la planta en 2010 y REG adquirió la instalación en 2014.
Rotterdam (Holanda)	Neste	Aceites vegetales y grasas animales residuales	Tecnología NEXBTL (desarrollada por Neste)	1.000.000 t/año	2011
Norco, Louisiana (EE.UU.)	Diamond Green Diesel	Una mezcla de aceites vegetales no comestibles y grasas animales	Tecnología Ecofining™ (desarrollada por eni y UOP)	500.000 t/año. Ampliación a 900.000 t/año que será finalizada en 2Q 2018.	2013
Porto Marghera, Venecia (Italia)	eni	Aceites vegetales, grasas animales y aceite de cocina usado	Tecnología Ecofining™ (desarrollada por eni y UOP)	1 fase: 360.000 t/año (ahora en operación). 2 fase: 420.000 t/año (se espera en 2017).	Junio 2014. Transformación de las unidades de HDS de la refinería existente
Lappeenranta (Finlandia)	UPM Biofuels	Tall-oil crudo	UPM BioVerno (desarrollada por UPM Biofuels)	100.000 t/año	Enero 2015
Paramount, California (EE.UU.)	AltAir Fuels	Aceites naturales no alimentarias y residuos agrícolas	Tecnología Ecofining™ (desarrollada por eni y UOP)	130.000 t/año	Principios de 2016

Las más recientes, en planificación o en construcción, son las siguientes (Tabla 37):

Tabla 37. Instalaciones HVO en planificación o construcción (<https://biorrefineria.blogspot.com.es>)

Emplazamiento	Propietario	Tecnología	Capacidad	Puesta en marcha
Plaquemine, Louisiana (EE.UU.)	Emerald Biofuels	Tecnología Ecofining™ (desarrollada por eni y UOP)	280.000 t/año	Los planes de construcción fueron anunciados en 2012 pero su fecha de finalización no se conoce todavía.
Fujairah (EAU)	Petrixo	Tecnología Ecofining™ (desarrollada por eni y UOP)	250.000 t/año	En 2015, se anunció que la fecha esperada de puesta en marcha era 2017 pero parece que los trabajos todavía no se han iniciado
Sines (Portugal)	Galp	Co-procesado.	40.000 t/año	En construcción. Se espera la puesta en marcha para este año (2017).
La Mède (Francia)	Total	Tecnología Vegan™ (desarrollada por IFP Energies Nouvelles y comercializado por Axens)	500.000 t/año	En construcción. Se espera la puesta en marcha para 2018.

3.6. Biorrefinerías integradas

3.6.1. El concepto de biorrefinería integrada

Por biorrefinerías integradas se entienden *aquellas instalaciones, de carácter único, en las que se aprovecharán todos los subproductos y fracciones de la biomasa, para producir gran variedad de productos.*

Con ellas, se busca el desarrollo de biorrefinerías flexibles en cuanto a la biomasa utilizable como sustrato, versátiles para acoger diferentes procesos y susceptibles de proporcionar productos de alto valor añadido.

La gran cantidad de tierras disponibles para cultivos, así como el nivel de energía solar que incide sobre las mismas colocan, en principio, a España en una posición privilegiada para plantearse una política de desarrollo basada en la biomasa. Tal planteamiento ha de incluir una política I+D+i clarividente si se quiere llegar a desarrollos eficientes, competitivos y versátiles.

3.6.2. Comparación de diagramas de flujo de una biorrefinería común y una biorrefinería integrada

La biorrefinería normalmente opera de acuerdo con alguna variante del diagrama mostrado en la Figura 73 (izquierda). Como las variaciones en este diagrama de flujo básico son muchas, conviene examinar los procesos que son compartidos por todos: el suministro de materia prima y el pretratamiento.

En general, si el proceso que se estudia es una biorrefinería regional basada en el bosque, los parámetros más importantes son los honorarios de tonelaje pagados a los proveedores y los gastos operacionales en la refinería involucrados en el tratamiento químico de los materiales lignocelulósicos.

El esquema básico de una biorrefinería capaz del procesamiento variable (Figura 72, derecha) es menos lineal y más complejo que la versión básica. Una disposición de este tipo permite un espectro de opciones para las materias primas, desde la simple co-fusión de aquellas si son de tan baja calidad que el procesamiento adicional no es económicamente viable hasta una catálisis integrada que puede hacer uso de múltiples tecnologías de procesamiento mediante hidrogenación u otras reacciones. El diseño de tal proceso da al biorrefinador una opción para desviar la alimentación a recuperación de calor en casi todos los pasos en el proceso. Alternativamente, la alimentación de alto grado o fácilmente procesada se puede tomar a través de tantas operaciones como los márgenes lo permitan. De esta manera, el impacto tanto de la variación de la materia prima como de las fluctuaciones del mercado puede ser absorbido por el proceso hasta cierto punto.

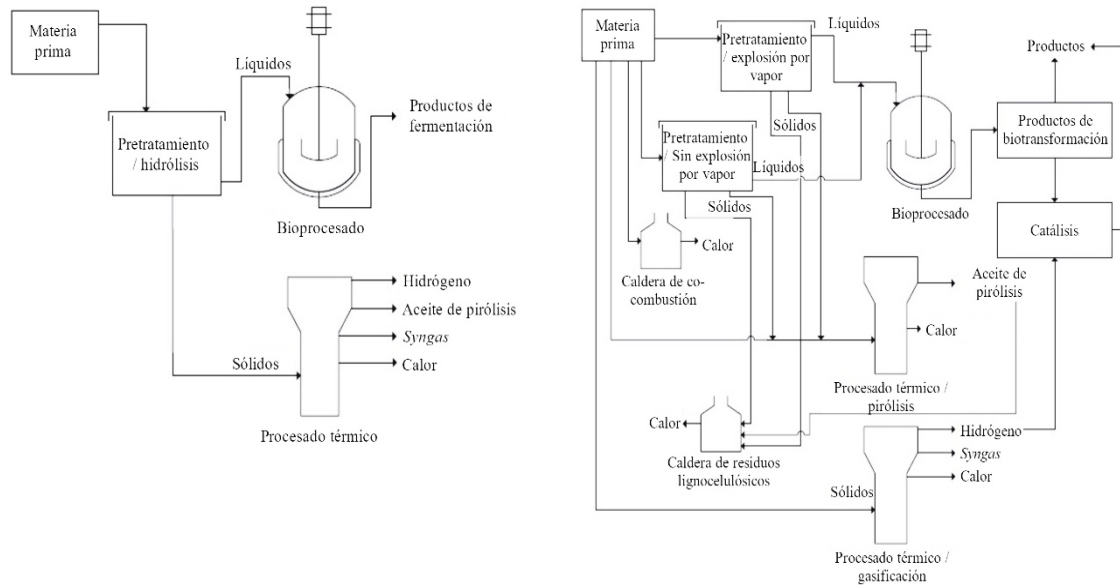


Figura 73. Diagramas de flujo de una biorrefinería común (izquierda) y una biorrefinería integrada (derecha). (adaptados de B.L. Coper *et al.*, 2013)

3.6.3. Plataformas de una refinera integrada

Las biorrefinerías pueden producir reactivos y productos de la biomasa sobre diversas plataformas integradas (Figura 74):

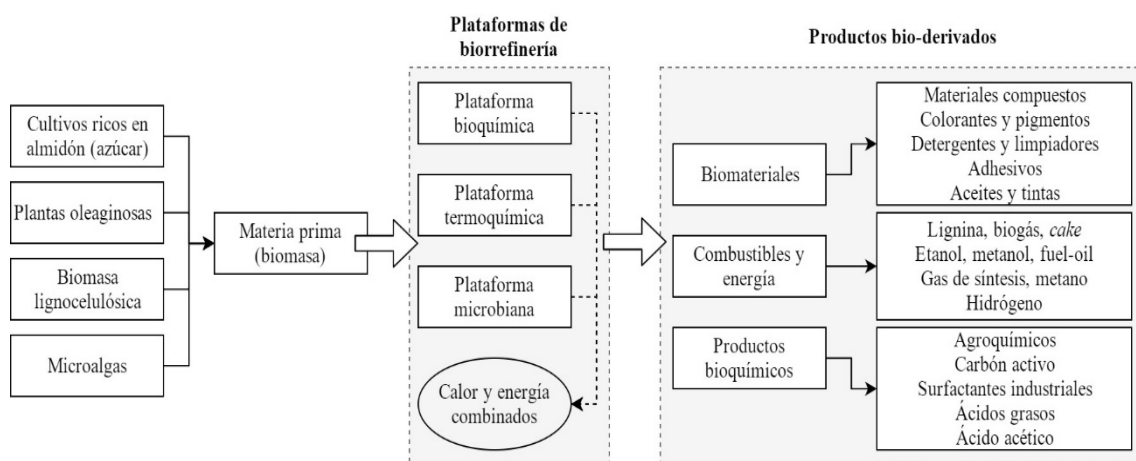


Figura 74. Plataformas de una biorrefinería integrada (adaptado de Kamm *et al.*, 2006)

3.6.4. Límites de un sistema de biorrefinería integrada

Los costos estimados de producción en los sistemas de biorrefinería pueden verse obstaculizados por una serie de fuerzas motrices que pueden cambiar su dirección de acción y/o importancia en el tiempo (desarrollo agrícola, costos de materias primas, escala de producción, evolución de los mercados competidores, demandas y acceso, alternativas de recuperación y reciclaje, costos de almacenamiento y producción, costos de distribución, etc.).

que podrían estar asociados con los componentes de un sistema complejo con varios límites (Figura 75; Demirbas, 2010; Kim and Dale, 2004).

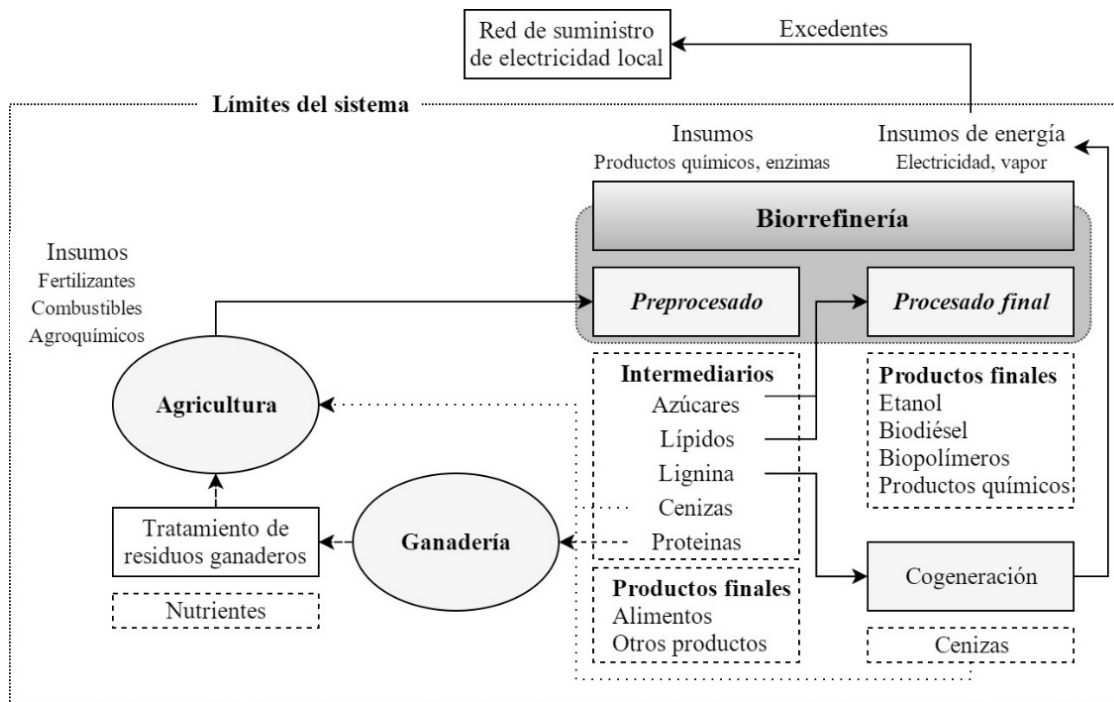


Figura 75. Límites de un sistema de biorrefinería integrada (adaptado de Kim y Dale, 2004)

3.7. Biorrefinerías integradas basadas en explotaciones agropecuarias (IFBBR, *integrated farm-based biorefinery*) y marinas

Se trata de un modelo de biorrefinería (Figura 76) que toma en consideración toda la cadena de valor, desde el aprovisionamiento de los residuos ganaderos hasta la distribución de los bioproductos y cuyo objetivo último es encontrar una solución eficaz y sostenible para los residuos ganaderos que en muchos lugares producen graves problemas de olores, emisiones de gases de efecto invernadero y contaminación por nitratos.

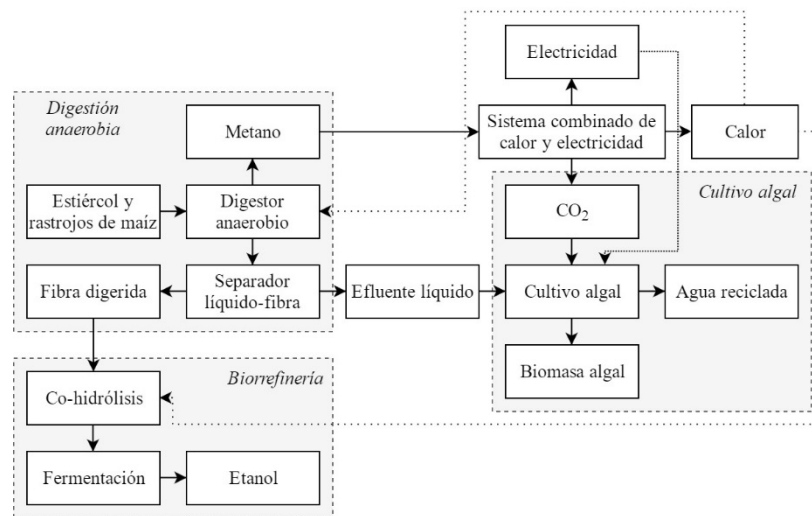
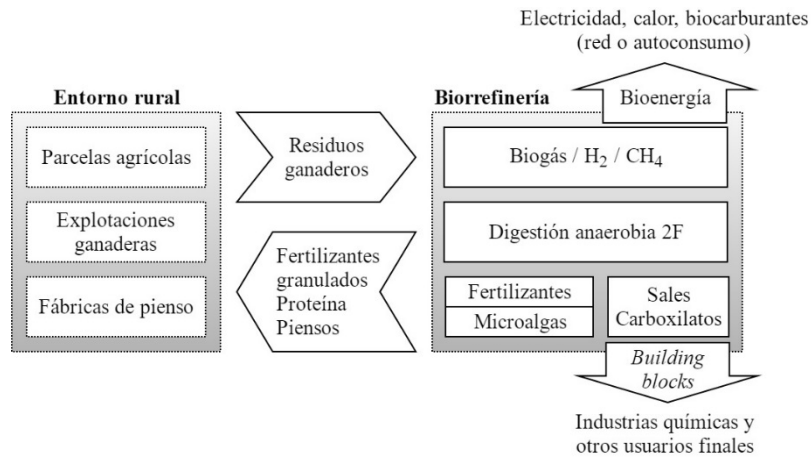


Figura 76. Cuadros con diagramas de flujo ilustrando el funcionamiento de una IFBBR (adaptado de Liao *et al.*, 2014)

3.7.1. Balance de masas de un proceso IFBBR

Los balances de masa y energía para los procesos integrados se calculan sobre la base de 1 kg unitario de la materia prima mixta (Figura 77). La mezcla de estiércol y hojarasca de maíz se basa en la relación C:N óptima de 25:1 para la digestión anaerobia. Una relación en peso del estiércol y de la estera de maíz de, por ejemplo, 80:20, se consigue mezclando 0,2 kg/día (base húmeda) de maíz con 7,3 kg/día de estiércol (base húmeda). La digestión anaeróbica se lleva a cabo con una concentración total de sólidos (TS) del 10%. Suelen generarse 2,5 kg/día de agua a partir del efluente líquido del cultivo de algas. El afluente DA mezclado tiene 29,6 g de celulosa, 21,2 g de hemicelulosa, 13,0 g de lignina y 13,0 g de proteína cruda en 1,0 kg de afluente.

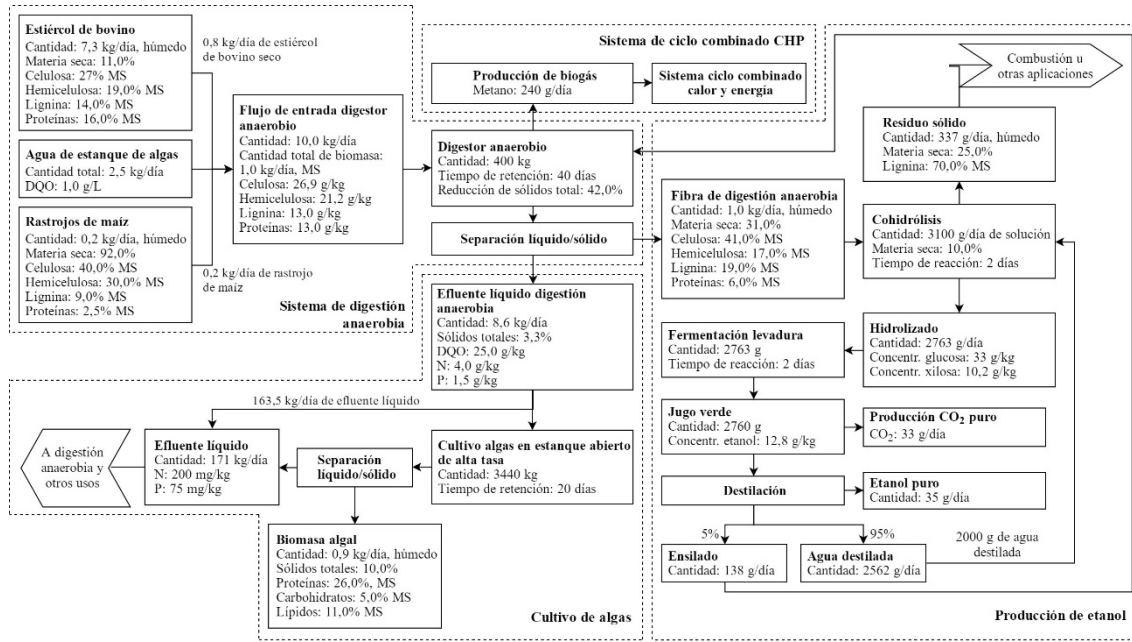


Figura 77. Balance de masas de un proceso IFBBR basado en 1 kg de materia prima (adaptado de Liao *et al.*, 2014)

3.7.2. Balance de energía comparativo IFBBR algas-etanol de rastrojo de maíz

El balance energético se suele analizar en base a los resultados del balance de masa y otros datos de referencia para obtener la producción neta de energía del sistema (Tabla 38). Se utiliza como control el etanol producido a partir del pretratamiento e hidrólisis por ácido diluido de la fibra de maíz. El análisis concluye que la producción neta de energía procedente del proceso IFBBR es del orden de 14.159 kJ/kg de materia seca mezclada, que es mucho más alta que los 3.137 kJ/kg de materia seca de la producción de etanol de maíz (sin DA y cultivo de algas). Los datos muestran que la unidad DA contribuye con una gran parte a la producción neta de energía (12.000.0 kJ/kg de materias primas). Este resultado indica que la DA en el proceso IFBBR hace mejorar significativamente el balance energético de sistema al tiempo que actúa como un pretratamiento biológico para aumentar el contenido de celulosa en la fibra DA y utilizar completamente la hemicelulosa presente en la materia prima.

Tabla 38. Balance de energía en la producción de etanol, energías netas y eficiencias de un proceso reactor de lecho fluidificado inverso (IFBBR) comparado con el de etanol a partir de follaje de maíz

Componentes del sistema	Densidad de energía (kJ/kg de materia prima)	
	IFBBR	Etanol a partir de rastrojos de maíz
Digestión anaerobia		
Energía entrante	-1268	-
Energía saliente	12000	-
Producción de etanol		
Energía entrante	-556	-1699
Energía saliente	2336	4836
Cultivo de algas		
Energía entrante	-193	-
Energía saliente	1840	-
Total de energía entrante	-2017	-1699
Total de energía saliente	16176	4836
Energía saliente neta	14159	3137
Eficiencia energética global (%)	88	65

3.8. Biorrefinerías integradas basadas en explotaciones forestales (IFBRs o BFIs)



Entre las futuras biorrefinerías integradas se incluyen las biorrefinerías forestales integradas (IFBRs), que utilizarán principalmente la biomasa forestal como materia prima y tienen potencial para integrarse con la producción de productos forestales tradicionales.

La perspectiva de las IFBRs es aún más prometedora por varias razones:

- En primer lugar, la madera ha sido y seguirá siendo una importante fuente de energía a nivel mundial. Los combustibles de madera utilizan casi el 60% de la madera en rollo total cosechada en el mundo, siendo la mayoría de los combustibles de madera consumidos en los países en desarrollo. La cantidad de biomasa leñosa disponible para fines de bioenergía en los países desarrollados también es significativa.
- En segundo lugar, la madera y la biomasa leñosa se pueden utilizar para muchos propósitos, incluyendo la producción de energía, materiales de construcción, productos

de papel y celulosa y otros bioproductos. Muchos de estos productos pueden y deben ser producidos conjuntamente para aprovechar los avances tecnológicos y mejorar la eficiencia de utilización de los recursos madereros. Por lo tanto, los sistemas integrados de producción como IFBRs son un buen ajuste.

- En tercer lugar, es económicamente crucial mejorar la utilización eficiente de los recursos madereros de manera sistemática. Las IFBRs junto con las cadenas de suministro de productos forestales tradicionales pueden reducir los costos de la cosecha y el transporte de biomasa forestal. La integración de la producción de biocombustibles con la molienda de papel y celulosa también puede reducir el costo de convertir la biomasa forestal en biocombustibles. Estas ventajas económicas se traducirán en última instancia en la mejora de la competitividad de los costos de los biocombustibles y los bioproductos, así como los productos forestales tradicionales.
- En cuarto lugar, la industria de productos forestales tiene una larga historia de uso de desechos (por ejemplo, residuos de cosecha y molienda) y subproductos de sus procesos de producción. Por ejemplo, muchos productos de madera y fábricas de papel y celulosa utilizan desechos y residuos para generar energía y calor para su propio uso.

Estas prácticas y experiencias, junto con las infraestructuras disponibles de la industria de productos forestales, serán de gran ayuda para el desarrollo de las IFBRs, aunque las IFBRs implican una mayor colaboración entre la industria de productos forestales y otros sectores.

En la Figura 78 se recoge un esquema de una IFBR y en la Figura 79 el cuadro lógico de las cadenas de suministro:

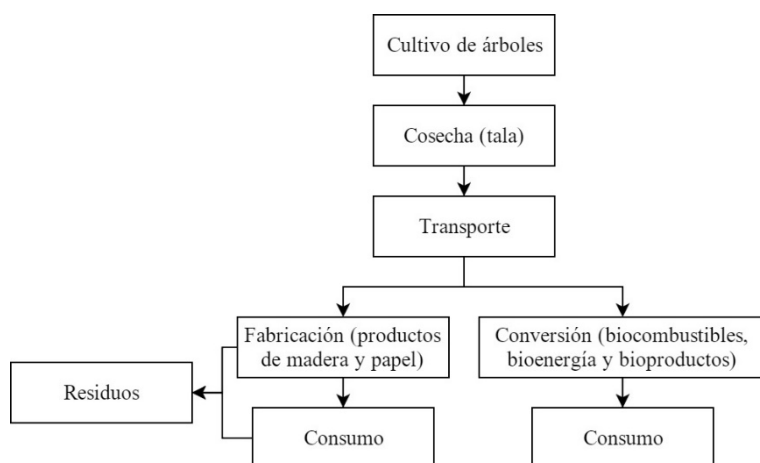


Figura 78. Biorrefinería forestal integrada. Integración de las cadenas de suministro de los productos forestales (adaptado de J. Gan, 2013)

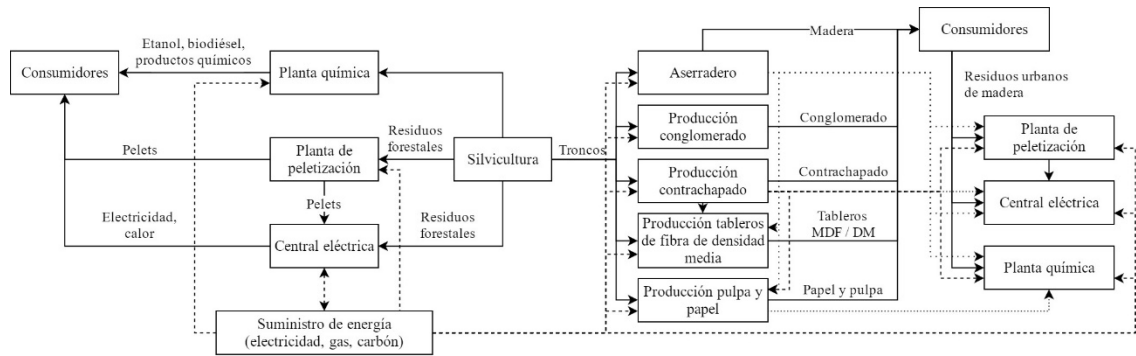


Figura 79. Cuadro lógico de la cadena de suministro en una IFBR (adaptado de Y. Feng *et al.*, 2010)

3.8.1. El concepto IFBR y su desarrollo en plataformas

Una Biorefinería Forestal Integrada (IFBR o BFI) es una biorefinería que puede procesar biomasa forestal, como residuos de madera y forestales, a bioenergía y bioproductos incluyendo fibras celulósicas para la producción de celulosa y papel (Figura 80). Como la lignocelulosa consta de cuatro componentes principales –celulosa, hemicelulosa, lignina y extraíbles– la IFBR tiene cuatro plataformas de producción (Figura 81) que pueden utilizarse de manera integrada para la producción de biocombustibles y bioproductos de alto valor. Una característica única de la IFBR es que la plataforma de celulosa se dedica principalmente a la producción de pasta y papel en lugar de etanol celulósico. El prototipo existente de la futura IFBR son las fábricas de pasta y papel, en particular las fábricas de pasta química. La industria de la pulpa y el papel constituye el sistema de recolección de biomasa no alimentario más grande del mundo en proporcionar una fuente primaria de materias primas celulósicas.

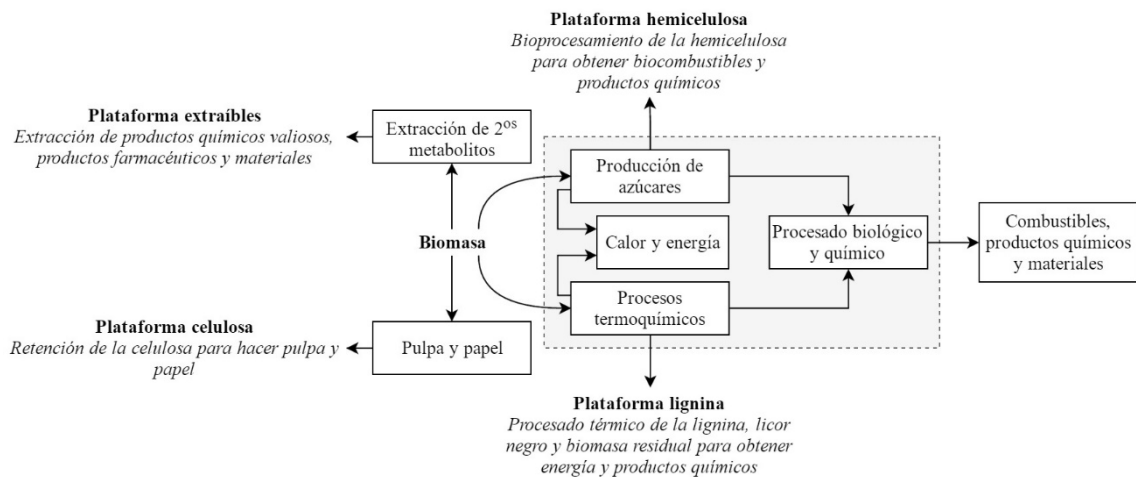


Figura 80. Esquema ilustrativo del concepto IFBR (adaptado de L.P. Christopher, 2013)

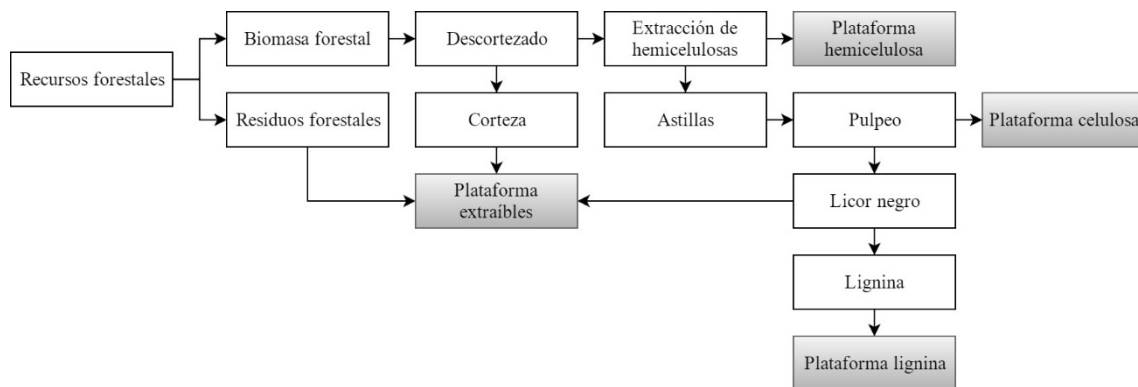


Figura 81. Plataformas de producción IFBR (adaptado de L.P. Christopher, 2013)

Los métodos de deslignificación de madera (pulpa) están bien establecidos. La celulosa se puede fabricar a partir de la madera utilizando materiales mecánicos, semiquímicos o métodos totalmente químicos (procesos kraft y sulfito). Durante los últimos 60 años el proceso kraft ha demostrado ser el más versátil y económico proceso de obtención de pulpa. Por ejemplo, en el año 2000, se produjeron 131 millones de toneladas de celulosa de los cuales 117 millones de toneladas fueron celulosa kraft (89% del total). A efectos de evitar redundancias, no abordaremos la plataforma de celulosa para la producción de pasta y papel y sólo nos ocuparemos de la descripción de las plataformas de hemicelulosa, extractivos y lignina.

3.8.1.1. Plataforma hemicelulosa

Un diagrama simplificado de una IFBR basada en la generación de múltiples productos a partir de hemicelulosa se presenta en la Figura 82. El diagrama de flujo ilustra el enorme potencial que tiene la plataforma de hemicelulosa IFBR para producir una serie de biocombustibles y productos de alto valor, de forma integrada y respetuosa con el medio ambiente. Sin embargo, hay retos tecnológicos que hay que superar para hacer estos procesos económicamente viables. Estos desafíos están relacionados con la optimización de las condiciones del proceso para maximizar el valor derivado de la biorrefinería, tales como:

- mejoras en la eficiencia de extracción de hemicelulosa para una degradación mínima del azúcar, preservando al mismo tiempo las propiedades de la pulpa y del papel; y
- mejoras en la fermentación de las pentosas y tolerancia de los productores microbianos a los inhibidores presentes en los extractos e hidrolizados de hemicelulosa.

El esquema de la Figura 82 muestra algunos de los escenarios posibles de procesos y productos para el desarrollo de la IFBR.

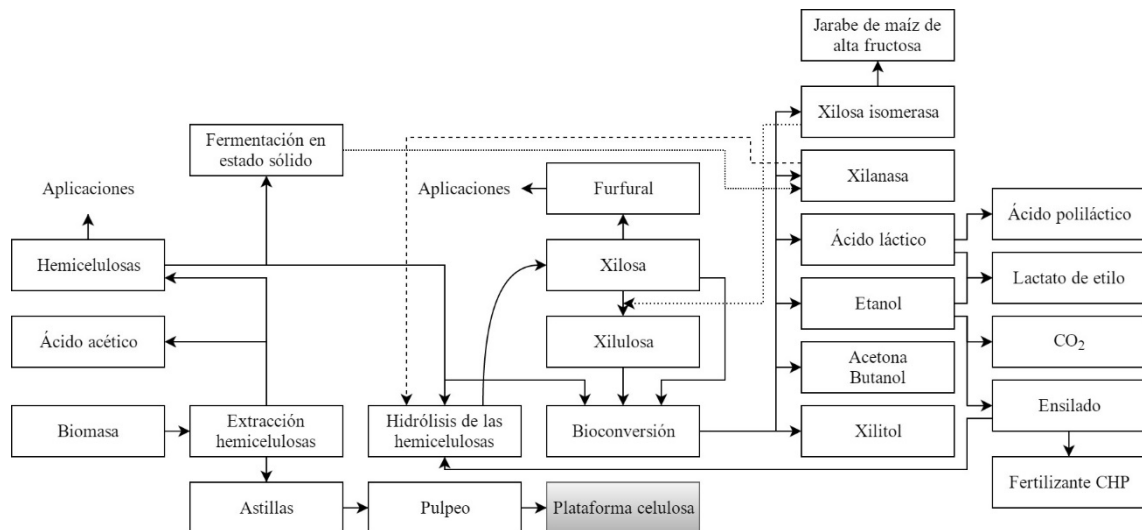


Figura 82. Plataforma hemicelulosa (adaptada de L.P. Cristopher, 2013)

3.8.1.2. Plataforma extraíbles

Con respecto a su influencia en el proceso de fabricación de pasta, los extraíbles se clasifican en dos grupos: saponificables, tales como ácidos grasos y resínicos, glicéridos y algunos ésteres de esteroides que forman jabones solubles con álcali; e insaponificables (también llamados neutros) tales como ceras, alcoholes grasos, esteroides, alcoholes terpénicos, etc. que no forman jabones y pueden producir problemas de brea (*pitch*). Los ácidos grasos (30–60%), los ácidos resínicos (40–60%) y los insaponificables (5–10%) constituyen la fracción *tall oil* del licor negro (Figura 83) que se forma durante el pulpeo kraft por saponificación de extractivos de madera blanda a base de grasas y ceras hasta sales sódicas de ácidos grasos y resínicos. Contienen un extremo hidrófilo polar (carboxílico) y un extremo hidrofóbico (hidrocarburo) no polar, y se asocian para formar un coloide micelar (micela). La carga eléctrica de los grupos polares carboxilo estabiliza la micela y evita su aglomeración. Los neutros (insaponificables) tales como esteroides y ceras se pueden solubilizar dentro del interior no polar hidrocarbonado de la micela. Sin embargo, a medida que aumenta la fuerza catiónica (cationes sódicos), la carga negativa sobre la superficie exterior de la micela disminuye y se neutraliza eventualmente, lo que provoca la agregación y precipitación de las micelas como jabón de colofonia cruda del licor negro.

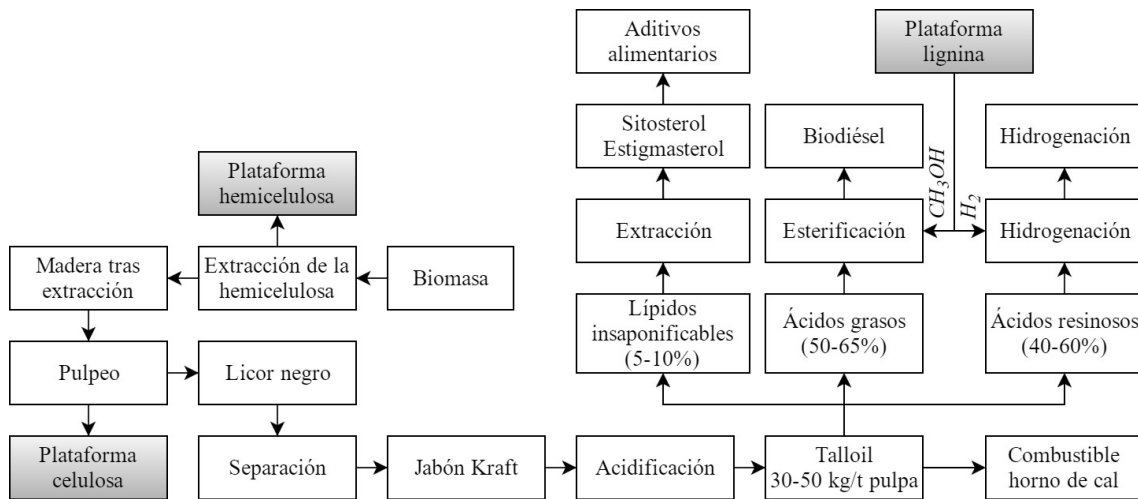


Figura 83. Plataforma extraíbles (adaptada de L.P. Cristopher, 2013)

3.8.1.3. Plataforma lignina

Las oportunidades en aplicaciones comerciales de la lignina pueden agruparse en: energía, combustible y productos de gas de síntesis; macromoléculas; y compuestos de monómeros aromáticos, fenólicos y/o misceláneos de bajo peso molecular. Aproximadamente el 75% de los usos comerciales de lignina como dispersantes, emulsionantes, aglutinantes y secuestrantes se basan en sus propiedades poliméricas y polielectrolíticas. El desafío a gran escala para la aplicación de ligninas industriales es encontrar métodos para su utilización que conlleven beneficios lo suficientemente altos para justificar el desarrollo y la comercialización de las tecnologías de la lignina. Algunas oportunidades para la utilización de lignina en una IFBR se muestran en la Figura 84.

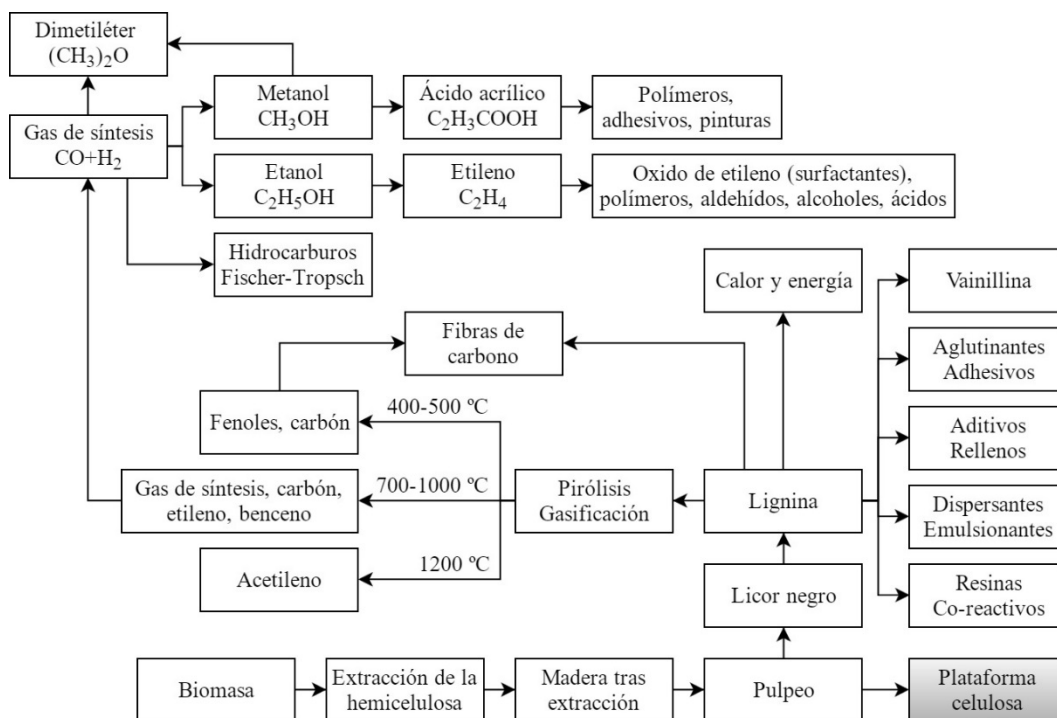


Figura 84. Plataforma lignina de una IFBR (adaptado de L.P. Cristopher, 2013)

3.8.1.4. Gasificación del licor negro

La gasificación de lignina (licor negro) se lleva a cabo a 750–900 °C para convertirlo en un combustible gaseoso (gas de síntesis) mediante oxidación parcial (1,5–1,8 kg de aire/kg de lignina frente a 6–7 kg de aire/kg de lignina en el caso de la combustión). En el caso de la gasificación del licor negro, la concentración de licor negro a 70–80% de sólidos precede a su gasificación (Figura 85). Además del *syngas* o gas de síntesis (una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno), la corriente de gas contiene vapores de agua, dióxido de carbono, nitrógeno, amonio, sulfuro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno y metano.

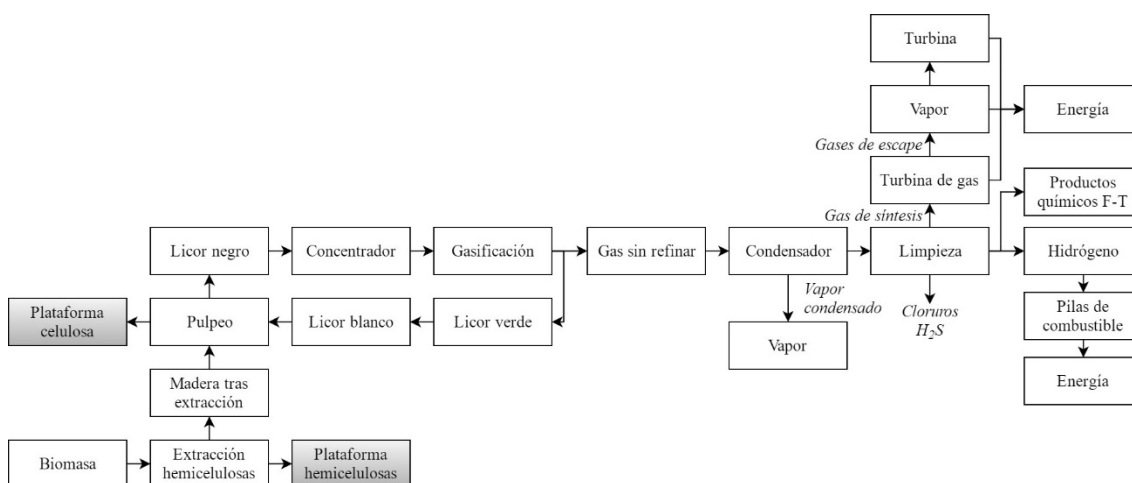


Figura 85. Gasificación del licor negro (adaptada de L.P. Christopher, 2013)

3.8.1.5. Lignina y pirolisis de la biomasa

El bio-aceite es una mezcla multicomponente derivada de reacciones de despolimerización y fragmentación que, dependiendo de la fuente de biomasa y del método de pirólisis, puede estar compuesta de más de 300 especies químicas entre ácidos, aldehídos, cetonas, alcoholes, ésteres, furanos, fenoles, guayacoles, siringoles, compuestos de nitrógeno, oligómeros de hemicelulosa, celulosa y oligonucleótidos.

La pirólisis tiene las ventajas de:

- usar biomasa de tamaño reducido (lo que facilita el transporte) con mayor densidad de energía de bio-aceite (21 MJ/kg de bio-petróleo derivado de la madera) y gases como biocombustibles potenciales;
- reducir la temperatura del proceso en comparación con la combustión y la gasificación, limitando al mismo tiempo los contaminantes del gas, como las dioxinas;
- simplicidad del proceso a pesar de su complejidad química;
- tecnología económicamente viable para la aplicación a pequeña escala (50–100 toneladas/día) de unidades portátiles distribuidas cerca de la fuente de biomasa con potencial para la creación de empleo en las zonas rurales.

El bio-aceite se puede utilizar de tres maneras (Figura 86):

- directamente para la combustión en calderas, motores diésel y turbinas de gas para la generación de CHP;
- mejorado mediante gasificación e hidrogenación a productos químicos, combustibles y energía FT;
- como fuente de compuestos químicos valiosos.

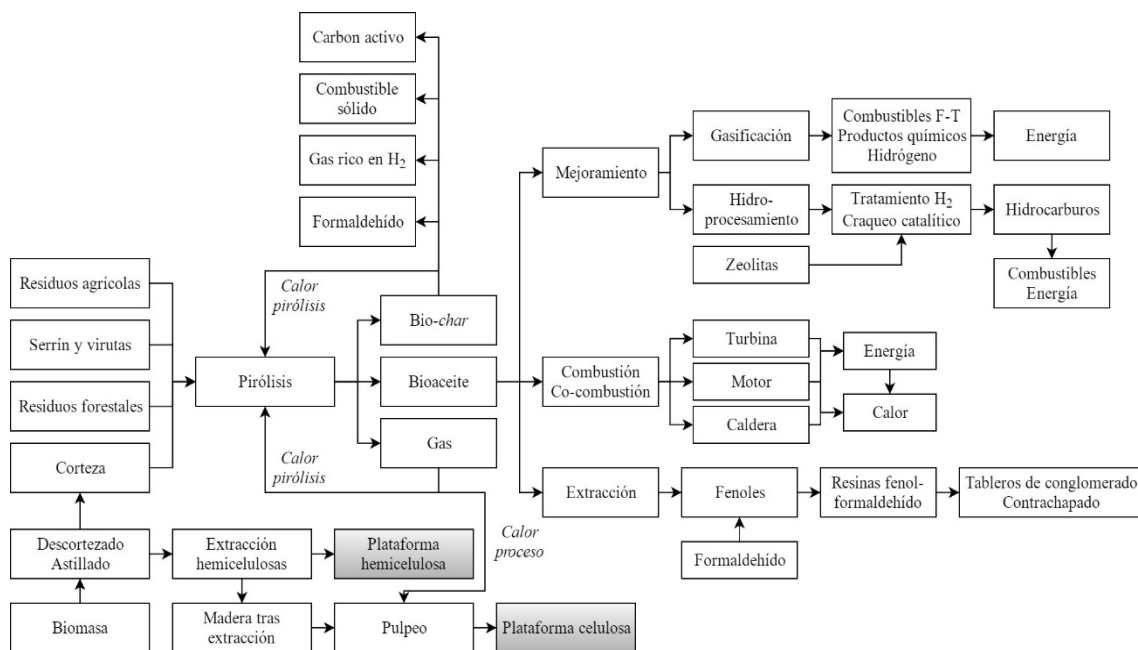


Figura 86. Lignina y pirólisis de la biomasa (adaptado de L.P. Christopher, 2013)

3.8.1.6. Producción de biocarbón activado (bio-char) a partir de lignina

Los productos agrícolas y forestales de desecho tienen poco o ningún valor económico y, a menudo, presentan problemas de eliminación. Sin embargo, su conversión a carbones activados supondría su valorización: no solo ayudaría a reducir el costo de eliminación de este tipo de desechos sino que ofrecería una alternativa más barata a la fabricación de los carbones activados comercializados en la actualidad a partir de lodos residuales municipales (Reddy *et al.*, 2006).

Los carbones activados son materiales carbonosos con elevada superficie específica, distribución de tamaño de poro adecuada y resistencia mecánica relativamente alta (Zanzi, 2001) que los hacen especialmente útiles como adsorbente eficaz en muchas aplicaciones tales como separación y purificación de aire, control de emisiones de escape de vehículos, recuperación de disolventes y soporte de catalizadores.

Para preparar un carbón activado el precursor se debe someter a un proceso de carbonización, eliminando elementos como el oxígeno y el nitrógeno por descomposición pirolítica en atmósfera inerte para deshidratar el material y eliminar sustancias volátiles. En la activación física, la carbonización de la biomasa lignocelulósica precursora se realiza en atmósfera inerte de nitrógeno a una temperatura entre 300°C y 900°C durante un tiempo entre

10 minutos y varias horas, para, posteriormente, activar el carbonizado mediante un agente oxidante.

Respecto a las cinéticas de calentamiento, es bien sabido que la velocidad de calentamiento tiene un efecto significativo sobre la pirólisis del material lignocelulósico: mientras una baja velocidad de calentamiento de la biomasa favorece la formación de volátiles y suprime la deshidratación a anhidrocelulosa (Shafizadeh, 1982), una pirólisis rápida conlleva la desvolatilización y favorece la formación de carbón con mayor porosidad y alta reactividad. No obstante, la mayor velocidad de calentamiento es acompañada por una mayor formación de alquitrán (Freudenberg y Neish, 1968; Domburg *et al.*, 1974).

Para mejorar la capacidad de adsorción del producto de carbonización éste se debe someter a un proceso de activación que permita eliminar los alquitranes y desbloquear los poros. Como se ha dicho anteriormente, los átomos de carbono del carbonizado a activar deben reaccionar con un agente activante (oxígeno, aire, vapor de agua (el más usado) y CO₂) de forma que se produzca un *quemado selectivo* que vaya *perforando* progresivamente al carbonizado, generando poros y aumentando la porosidad hasta transformarlo en un carbón activo. Un proceso de activación eficaz debe conducir a un aumento tanto de la superficie interna como del volumen de poro y de microporos de los carbones para que su capacidad de adsorción encuentre las aplicaciones deseadas.

Un parámetro adicional que también puede tener un efecto sobre la formación de carbón es el contenido de humedad del material lignocelulósico utilizado. Se ha encontrado que la presencia de humedad aumenta el rendimiento de carbón de la pirólisis de residuos de madera a temperaturas entre 660 y 730 K (Demirbas, 2006).

3.9. Anexos

3.9.1. Biorrefinerías integradas de segunda generación de ciclo cerrado

Las biorrefinerías de segunda generación, como hemos visto, son las centradas en la lignocelulosa como materia prima y tienen, de entrada, tres componentes que aprovechar: celulosa, hemicelulosa y lignina. Mientras celulosa y hemicelulosas son susceptibles de sacarificación a azúcares y subsiguiente fermentación con relativamente buena eficiencia, el aprovechamiento de la lignina (15–30% del total) resulta económicamente más problemático.

Desde 2014, viene realizándose un proyecto, conocido como *Valor Plus (Valorising Biorefinery by Products)*, cofinanciado por la UE a través del VII Programa Marco, que tiene como objetivo principal el desarrollo de biorrefinerías integradas de ciclo cerrado. El consorcio está formado por 14 socios, incluidas PYMEs, centros de investigación, universidades y una gran empresa, procedentes de España, Francia, Italia, Alemania, Reino Unido y Austria. Al proyecto se incorporó la Asociación Española de Bioempresas (ASEBIO). El proyecto tiene prevista una duración de 4 años y finalizará en 2018.

El proyecto *Valor Plus* se compone de cinco áreas clave:

- Pretratamiento y fraccionamiento: desarrollo de una nueva metodología para la descomposición controlada, liberación y fraccionamiento de la biomasa lignocelulósica.
- Valorización de hemicelulosa: comprende la ingeniería de nuevas enzimas y microorganismos para la hidrólisis controlada y la transformación de la hemicelulosa en oligómeros de alto valor y productos generados del proceso de fermentación.
- Valorización de lignina: uso de procesos combinados quimio–enzimáticos y quimio–microbianos para la despolimerización controlada y transformación de materias primas de lignina a productos de alto valor añadido.
- Valorización de glicerol: comprende ingeniería de nuevos microorganismos seleccionados para la fermentación de glicerol crudo a distintas variedades de productos de valor.
- Demostración del potencial tecnológico y económico de la integración y escalado dentro de las cadenas de valor de biorrefinerías existentes y futuras

El valor añadido de este proyecto reside en la capacidad de reutilización de productos, lo que hasta ahora era imposible, debido a la imposibilidad de purificación y posterior tratamiento de estos. Tiene, por tanto, una gran relevancia estratégica para muchas industrias que procesan productos de origen biológico, ya que hasta ahora se obstaculizaba su uso e industrialización comercial. Hasta la fecha ha habido muy pocos intentos de realizar estos procesos a gran escala.

Las aplicaciones derivadas de estos procesos de producción son muy diversas, permitiendo generar un amplio abanico de subproductos con posible aplicación o utilización en áreas que van desde los biocombustibles hasta su posible uso para la generación de bioplásticos y biomateriales.

3.9.2. Biorrefinerías de pequeña escala, integradas y modulares

Otro de los conceptos de biorrefinería integrada más reciente (2014) es el recogido en el proyecto ERANET-LAC SMIBIO, liderado por el CIEMAT.

El objetivo principal del proyecto SMIBIO es el desarrollo de biorrefinerías de pequeña escala integradas, capaces de procesar diferentes tipos de biomasa producida en reducidas zonas rurales y urbanas, tanto en Europa como en los países pertenecientes a LAC (América Latina y el Caribe). El concepto de biorrefinería desarrollado en el proyecto responde al de un complejo integrado que incorpore diversas tecnologías (producción de azúcares, fermentación alcohólica, digestión anaerobia, etc.) procesando fuentes de biomasa de diferente origen (residuos agrícolas, agroindustriales, etc.). La finalidad es convertir las fuentes de biomasa residuales húmedas y secas en productos de alto valor añadido comercializables (antioxidante, edulcorantes, prebióticos, etc.), así como vectores energéticos, de manera que puedan suponer una nueva alternativa de negocio en las áreas rurales. El desafío consiste en producir materiales de base biológica agrícola en las cadenas agroalimentarias. Otro importante desafío que presenta el proyecto es el de lograr determinar cómo las biorrefinerías se pueden ir integrando paulatinamente en los procesos agroindustriales y agroenergéticos ya existentes, identificando las barreras a superar para disminuir la incertidumbre producida por la comercialización de nuevos productos, analizando sus consecuencias sociales y ambientales.

La Unidad de Biocarburantes del CIEMAT participa activamente en este proyecto mediante la simulación y análisis tecnoeconómico y ambiental de una biorrefinería basada en residuos producidos en la industria del olivo. Además, es líder de uno de los paquetes de trabajo definidos en el proyecto. En la reunión celebrada en Buenos Aires en noviembre de 2016 cada socio presentó el diseño conceptual de la biorrefinería elegida para sus regiones y se seleccionaron cuatro casos base, dos en Europa y dos en LAC.

Para el caso europeo se han seleccionado una biorrefinería basada en los residuos generados por la industria del aceite de oliva, y otra basada en residuos de cereales y pastos junto con residuos agropecuarios. Para LAC se han seleccionado los residuos de la industria del tequila y del café.

3.9.3. Biorrefinerías integradas de tercera generación

El más reciente concepto en biorrefinerías es el de biorrefinerías integradas de tercera generación, que intentan conjugar la sostenibilidad con la viabilidad económica mediante el uso completo de la biomasa y la generación de productos y energía reciclables a procesos. Son las más ambiciosas porque al extenderse a una mayor diversidad de residuos procedentes de la agricultura, ganadería, residuos sólidos urbanos, papeleras, etc, amplían consecuentemente la gama de productos a obtener. Como ventajas destaca la posibilidad de utilizar casi cualquier residuo orgánico, la no competencia con las formas anteriores de biorrefinería y un indudable ahorro de energía. Su implantación precisará el desarrollo de tecnologías de química verde y métodos biotecnológicos para la conversión y recuperación de subproductos procedentes del

proceso de biorrefinería hasta productos biológicos de alto valor añadido, eliminando los problemas asociados a la generación de residuos y mejorando la eficiencia del proceso.

3.9.4. Tecnologías de química verde para uso en refinerías integradas: extracción supercrítica y procesado por microondas

A mediados de 2017 parece existir consenso en admitir que la integración de plataformas en las biorrefinerías resulta especialmente facilitada: (1) cuando es posible reciclar eficazmente el disolvente de extracción requerido (junto con una recuperación energética aceptable) (Figura 87), y (2) cuando concurren dos técnicas de química verde como son la extracción supercrítica y el procesado por microondas (Figura 88).

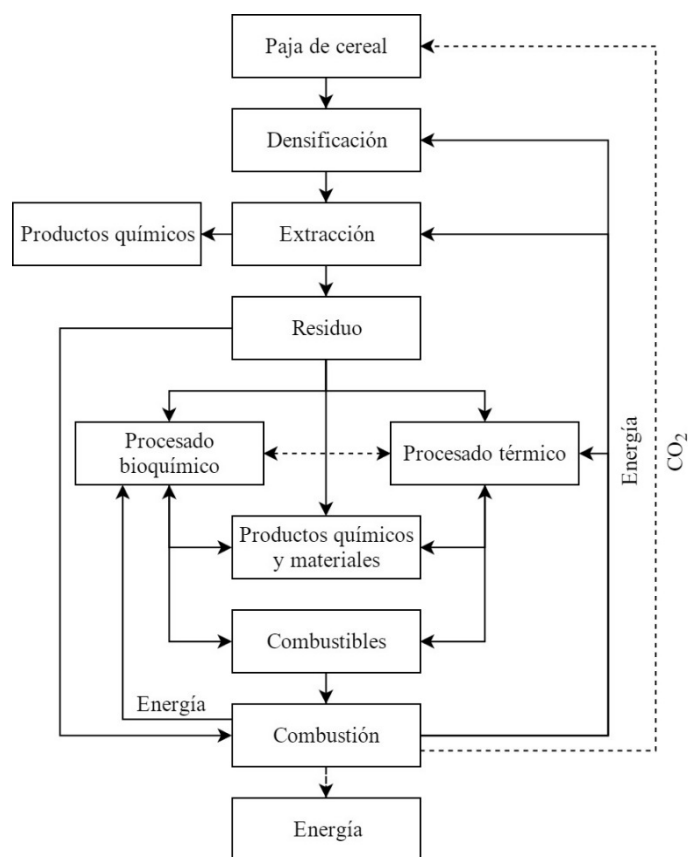


Figura 87. Modelo propuesto para conseguir la integración de los procesos de extracción, bioquímicos y termoquímicos en una biorrefinería, reciclando internamente la energía y el disolvente de extracción requerido. (Adaptado de Budarin *et al.*, 2010)

La combinación de las dos tecnologías verdes seleccionadas, extracción de CO₂ y pirólisis de microondas a baja temperatura, posee la singular y valiosa característica de que conduce a productos, incluyendo energía y CO₂, que pueden ser reciclados internamente para procesos. El CO₂ agrega valor al proceso extrayendo metabolitos secundarios entre los que se encuentran ácidos grasos, cera, ésteres y alcoholes grasos. Por otra parte, ha sido

demostrado que la pirólisis con microondas a baja temperatura (<200 °C) utiliza menos energía y produce aceites y carbones de mayor calidad que la pirólisis convencional.

La principal ventaja de la utilización del scCO_2 frente a los métodos de extracción tradicionales es que no deja residuo de disolvente, con lo que los productos obtenibles pueden ser utilizados de modo seguro para aplicaciones alimentarias, de cuidado personal o farmacéuticas. Nada obsta a que el uso a escala industrial de scCO_2 sea aplicable dentro de la biorrefinería, ya que ya ha sido empleado comercialmente para la extracción de lúpulo, descafeinado de café y limpieza en seco.

El estudio de la extracción de scCO_2 bajo diferentes temperaturas y presiones en comparación con el hexano, un disolvente tradicional de polaridad similar, ha mostrado rendimientos en cera (Figura 89) y composición (Tabla 39) comparables para ambos disolventes.

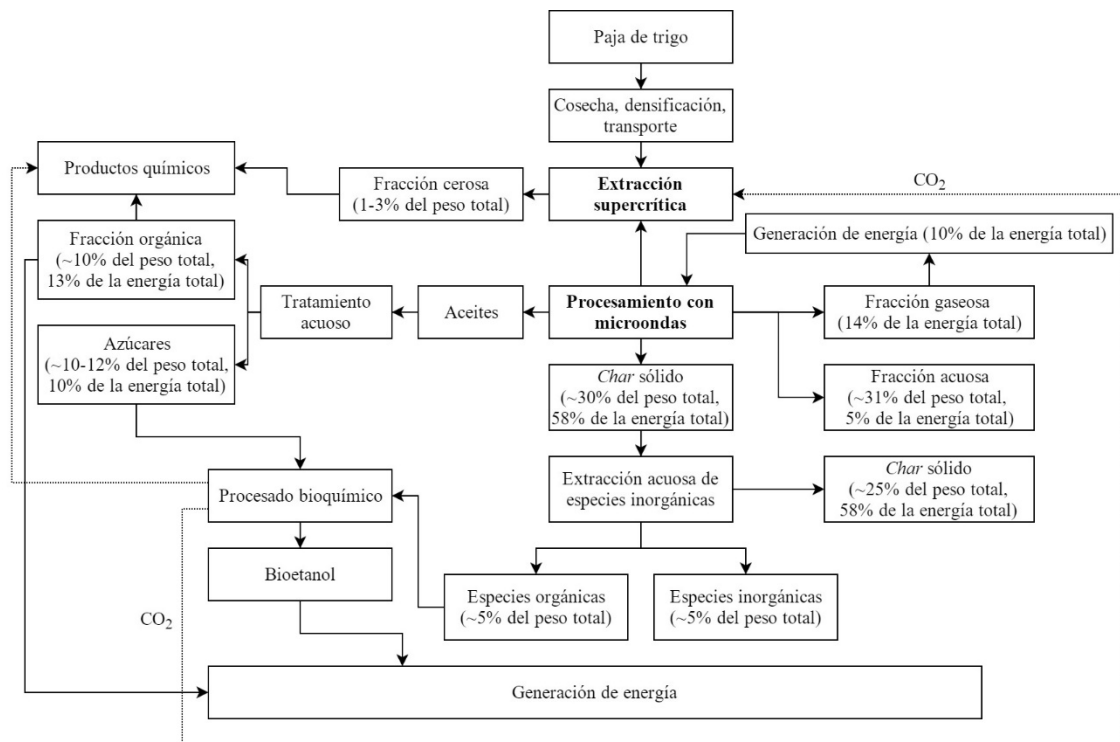


Figura 88. Biorrefinería integrada basada en paja de trigo utilizando CO_2 supercrítico y pirólisis de microondas a baja temperatura para producir una variedad de productos. En el esquema se muestra el balance de masas del Sistema (Adaptada de Budarin *et al.*, 2011)

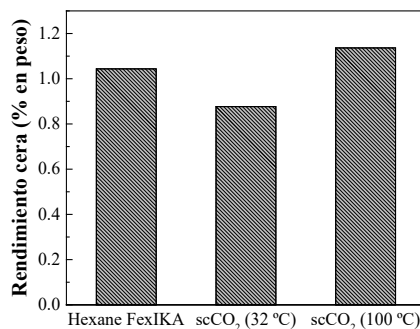


Figura 89. Rendimientos en ceras obtenidos de paja de trigo utilizando diferentes disolventes y condiciones (scCO₂ a 300 bar y 40 g min⁻¹). La utilización de esta tecnología dentro de la biorrefinería también permite el reciclaje del CO₂ limpio generado internamente a partir del tratamiento bioquímico de los azúcares. (Adaptada de Budarin *et al.*, 2010)

Tabla 39. Identificación y aplicaciones de los principales compuestos encontrados en cera tras extracción de paja de trigo extraída con hexano y scCO₂ (adaptada de Budarin *et al.*, 2010)

Identificación	Grupo de compuestos	Aplicaciones
6,10,14-trimetil, 2-pentadecanona Ácido palmítico Ácido linoleico Ácido oleico Ácido esteárico	Ácidos grasos	Jabones, detergentes, aceites/grasas lubricantes, productos de limpieza, ceras
Nonacosano Hentriacontano	Alcanos	Ceras parafínicas (como reemplazo de las derivadas de la industria petroquímica)
Octadecanal	Aldehídos	Saborizante alimentario
Alcoholes grasos (ramificados y/o insaturados)		Surfactantes, cosméticos
14,16-hentriacontanediona 14,18-tritriacontanediona	Dicetonas	Agentes quelantes
Octacosanil hexadecanoato	Ésteres	Ceras duras, recubrimientos, cosméticos, plastificantes

Respecto a la utilización de microondas en la pirólisis de la paja de trigo, uno de los productos más valiosos que resultan es el bio-petróleo, ya que tiene el potencial de reemplazar en parte el crudo para la producción de combustibles para el transporte.

Otro resultado interesante es que el bio-aceite obtenido por microondas a baja temperatura es mucho más similar en composición al petróleo crudo que otros aceites de pirólisis. Tiene un contenido de agua significativamente menor que el observado para los procesos de microondas a temperatura más alta o aceites de pirólisis convencionales (incluyendo la fracción de agua), un valor de ácido mejorado (pH 7) comparado con los aceites de pirólisis típicos (pH 2,9) y una concentración de metal reducida (Figura 90). Esto se debe a que las temperaturas de procesamiento más bajas impiden la evaporación rápida del agua, dando lugar a la deposición de los metales alcalinos en el carbón en lugar de en el aceite orgánico. El poder calorífico (CV) y los contenidos en carbono e hidrógeno del bio-aceite producido durante el proceso MW de baja temperatura se encuentran en la parte superior de la gama de pirólisis típica y bio-aceites de microondas. Aunque el contenido energético todavía no es tan alto como para el aceite procedente del crudo, existe un amplísimo margen de mejora utilizando una selección juiciosa de los parámetros del proceso.

Todos los factores anteriores indican que el bio-aceite de microondas de baja temperatura debería necesitar menos procesamiento en comparación con los aceites de pirólisis por convección térmica para sustituir los obtenidos a partir de crudo para producir combustibles y productos químicos.

Una comprensión de la composición química de los aceites es también esencial para evaluar el potencial para la producción de productos químicos valiosos en la biorefinería. La composición del bio-aceite de MW es significativamente diferente de la pirólisis convencional (Figura 91). En el bio-aceite obtenido por pirólisis rápida, a una temperatura de 600 °C, predominan los furanos y los fenoles.

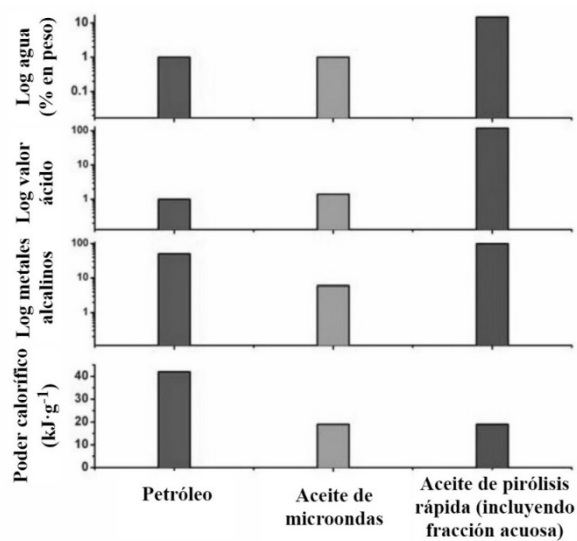


Figura 90. Comparación de las características del aceite de microondas con la de tecnologías en competencia (adaptada de Budarin *et al.*, 2010)

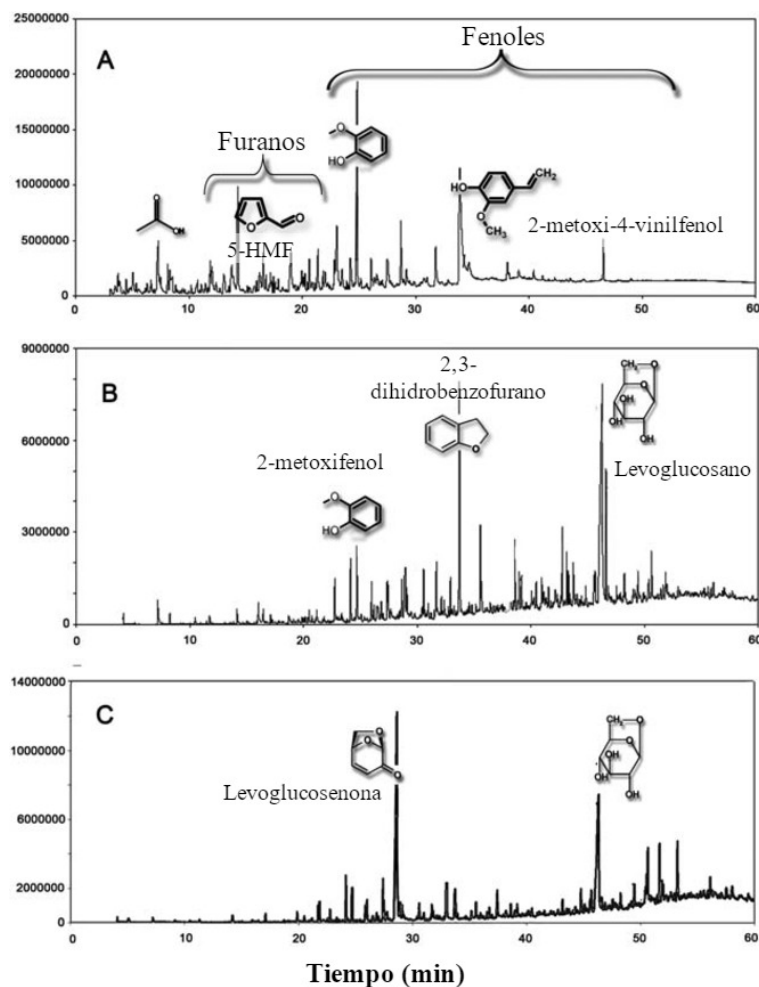


Figura 91. Cromatogramas de gases de aceites generados por pirólisis en un sistema de pirólisis rápida convencional a 600 °C (incluida la fracción de agua) (A) en comparación con un sistema de microondas (B) y pirólisis de microondas en presencia de un 5% de ácido sulfúrico. (Adaptada de Budarin *et al.*, 2010)

Los aceites pueden fraccionarse para producir combustibles para el transporte o productos químicos de la plataforma tales como levoglucosano y levoglucosenona (Figura 91).

El carbón vegetal (*char*) es apropiado para co-combustión (*co-firing*), pero su calidad puede ser optimizada mediante el lavado, eliminando el potasio y el cloro presentes y disminuyendo así su potencial de ensuciamiento. También de gran importancia es la influencia del lavado sobre el valor calorífico de los carbones vegetales (Figura 92). Como era de esperar, los carbones vegetales muestran un valor calorífico mucho mayor que la paja de cereal de partida, pero, adicionalmente, la eliminación de sustancias inorgánicas también contribuye a mejorar el valor de calentamiento (aunque sea ligeramente) toda vez que conlleva un aumento de la concentración de material orgánico combustible en la muestra. (Figura 92).

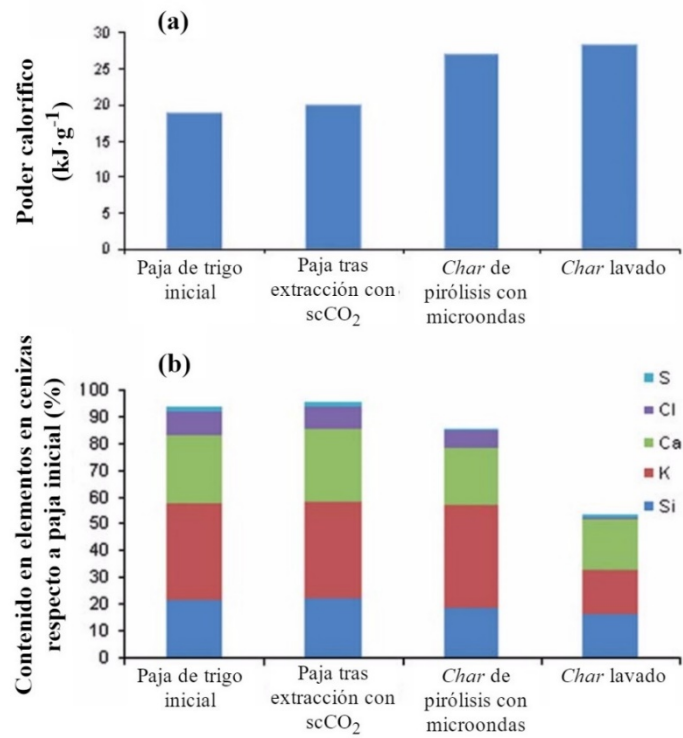


Figura 92. Poder calorífico (A) y contenido en elementos (B) de paja de cereal y carbón vegetal, después de extracción con scCO₂ y lavado. (Adaptado de Budarin *et al.*, 2010)

Bibliografía

- Arifeen, N.; Wang, R.; Kookos, I; Webb, C. y Koutinas, A.A. 2007. Optimization and Cost Estimation of Novel Wheat Biorefining for Continuous Production of Fermentation Feedstock *Biotechnol. Prog.*, 2007, Vol. 23, No. 4
- Badger P.C. 2002. Ethanol from cellulose: a general review. In: Janick J., Whipkey A., editors. *Trends in New Crops and New Uses*. Alexandria, Va, USA: ASHS Press; pp. 17–21.
- Budarin, V.L. *et al.*, Use of green chemical technologies in an integrated biorefinery. *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 471–479
- Çetin, N.S.; Özmen, N. 2002. Use of organosolv lignin in phenol–formaldehyde resins for particleboard production: I. Organosolv lignin modified resins. *Int. J. Adhes. Adhes.*, 22, 477–480.
- Coper, B.L.; London, J.R.; Mellon, R.J. y Behrens, M.A. *Integrated Forest Biorefineries: Product-Based Economic Factors*. RSC Green Chemistry No. 18. *Integrated Forest Biorefineries*. Edited by Lew Christopher. The Royal Society of Chemistry 2013. Published by the Royal Society of Chemistry, www.rsc.org
- Cherubini, F. *et al.* 2009. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* Society of Chemical Industry and John Wiley & Sons, Ltd | DOI: 10.1002/bbb
- Christopher, L.P. *Integrated Forest Biorefineries: Current State and Development Potential*. RSC Green Chemistry No. 18. *Integrated Forest Biorefineries*. Edited by Lew Christopher. The Royal Society of Chemistry 2013. Published by the Royal Society of Chemistry, www.rsc.org
- Datta, R. y Henry, M. 2006. Lactic acid: Recent advances in products, processes and technologies – A review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81:1119–1129
- Demirbas, A. y Ucan, H.I., 1991. Low temperatura pyrolysis of black liquor
- Demirbas, A., 2006. Global biofuel strategies. *Energy Edu. Sci. Technol.* 17:27–63
- Demirbas A. 2006. Production and characterization of bio-chars from biomass via pyrolysis. *Energy Sources Part A*, 28:413–22.
- Demirbas A. 2008. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conversion and Management*, 49:125–130.
- Domburg, G.E.; Rossinskaya, G.; Sergeeva, V.N. 1974. *Thermal Analysis*, vol. 2. H.G. Wiedemann (ed). Birkhausen, Basel, Switzertland, 211–220.
- Feng, Y.; D’Amours, S.; Lebel, L.; Nourelfath. 2010. *Integrated Bio-Refinery and Forest Products Supply Chain Network Design Using Mathematical Programming Approach*. Technical report. CIRRELT–2010–50.
- Freudenberg, K. y Neish, A.C., 1968. *The constitution and biosynthesis of lignin*. Springer-Verlag. New York, Inc. p. 47.
- Gan, J. 2013. *Economic and Policy Aspects of Integrated Forest Biorefineries*. RSC Green Chemistry No. 18. *Integrated Forest Biorefineries*. Edited by Lew Christopher. The Royal Society of Chemistry 2013. Published by the Royal Society of Chemistry, www.rsc.org
- Gracia, C. 2016. *Biocombustibles: ¿energía o alimento?*. http://www.ub.edu/ecologia/carlos.gracia/PublicacionesPDF/Cap%C3%ADtulo%204_Bioetanol.pdf

- Gusakov AV, Salanovich TN, Antonov AI, Ustinov BB, Okunev ON, Burlingame R, Emalfarb M, Baez M, Sinitsyn AP. 2007. Design of highly efficient cellulase mixtures for enzymatic hydrolysis of cellulose. *Biotechnol Bioeng.*, 1; 97(5):1028–38.
- Kamm, B.; Gruber, R. y Kamm (Eds.). 2006. *Biorefineries – Industrial processes and products, status quo and future directions*. Vol 1. Wiley-VCH GmbH, Weinheim
- Kim y Dale, 2004. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. *Biomass and Bioenergy*, 26: 361–375
- Kopf, P.W. y Little, A.D.1991. Phenolic resins. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol 18.
- Koutinas, A.A.; Wang, R-H.; y Webb, C. 2007. The biochemurgist. *Biofuels, Bioproducts and biorefineries*, 1:24–38.
- Kromus, S.; Wachter, B; Koschuh, W. *et al.*, 2004. The Green Biorefinery Austria. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 18(1):7–12.
- Kumar, A.; Cameron, J.B.; y Flynn, P.C. 2005. Pipeline transport and simultaneous saccharification of corn stover. *Biores. Technol.*, 96:819–829.
- Liao, W; Liu, Y; y Lodge, D. 2014. Integrated farm-based biorefinery. En: *Biorefineries*. Elsevier, B.V.
- Liu, Y. y Li, K. 2007. Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood. *Int J Adhesion Adhesives*, 27:59–67.
- Leite, J.L.; Pires, A.T.N.; Ulson de Souza, S.M.A.G.; y Ulson de Souza, A.A. 2004. Characterization of a fenolic resin and sugar cane pulp composite. *Brazilian J. Chem. Eng.*, 21:253–260.
- Lubin, G. 1969. *Handbook of fiberglass and advanced plastic composites*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Martín, M. and Grossmann, I.E. 2010. *Industrial & Engineering Chemistry Research*
- Norton, T.A.; Melkonian, M.; Andersen, R.A. 1996. Algal biodiversity. *Phycologia*, 35, 308–326.
- Ochoa-Gómez *et al.* 2007. *Industria química basada en biomasa*. FEDIT-LEIA. Centros Tecnológicos de España
- Phillips, V.D.; Kinoshita, C.M. *et al.*, 1990. Thermochemical production of methanol from biomass. *Applied Energy*, 35:167–175.
- Priyadarshani, I. y Rath, B. 2012. Commercial and industrial applications of micro algae – A review. *J. Algal Biomass Utiln.* 3 (4): 89–100.
- Reddy, S.S.; Kotaiah, B.; Reddy, N.S.P.; Velu, M. 2006. The removal of composite reactive dye. *Turk J. Eng. Env. Sci.*, 30:367–373.
- Rutkowska, M.; Krasowska, K. *et al.*, 2000. The influence of different processing additives on biodegradation. *Iranian Polymer J.*, 9:221–229.
- Sánchez, O.J. y Montoya, S. 2013. Production of bioethanol from biomass. Capítulo 16 de: *Biofuel Technologies*. Gupta, V.K. y Tuohy, M.G. (eds). Springer-Verlag. Berlin.
- Shafizadeh, F. 1982. Introduction to pyrolysis of biomass. *J Anal Appl Pyrolysis* 3:283–305.
- Sokhansanj, S.; Thurhollow, A.; Cushman, J.; y Cundiff, J. 2002. Engineering aspects of collecting corn stover for bioenergy. *Biomass Bioenergy*, 23:347–355.

- Sorensen, 1983. Energy conversión systems. Wiley, New York.
- Sun, Y y Cheng, J. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. *Bioresource Technology*, 83: 1–11.
- Tabka, M.G. *et al.*, 2006. Enzymatic saccharification of wheat straw for bioethanol production by a combined cellulase xylanase and feruloyl esterase treatment. *Enzyme Microbial Technol.*, 39:897–902
- Thang, V.H. y Novalin, S. 2008. Green biorefinery. *Biores. Technol*, 99:4368–4379
- U.S. DOE 2010: National Algal Biofuels Technology Roadmap. U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Biomass Program.
- VV.AA. 2016. Catabolismo y anabolismo. Aulaabiertasagunto
- VV.AA. 2009. <https://www.slideshare.net/iessantiagoapostol/biodiesel-1151685>.
- VV.AA. 2016. <https://biorrefineria.blogspot.com.es>
- VV.AA. 2017. Páginas web: (<http://www.algaenergy.es>); (<http://www.algamoil.es>) y (<http://www.biopetroleo.com>)
- Zanzi R. Pyrolysis of biomass. Dissertation, Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering and Technology, Stockholm; 2001.
- Zhang, Y.H.P., Himmel, M.E.; Mielenz, J.R. 2006. Outlook for cellulose improvement. *Biotechnol. Adv.*, 34:452–481.

1. 2. 3. 4.

■ **Módulo 4**

MÓDULO 4: CASOS PRÁCTICOS DE CONVERSIÓN DE LA BIOMASA DE VARIAS ESPECIES VEGETALES A BIOPRODUCTOS MEDIANTE PROCESOS DE QUÍMICA VERDE

4.1. Introducción

4.1.1. Sobre casos prácticos de conversión de la biomasa de varias especies vegetales

A fin de completar la información derivada de los módulos anteriores, se ha incluido un módulo final con casos prácticos que ilustran la facilidad de conversión de la biomasa agroforestal en bioenergía y principalmente, bioproductos, mediante ensayos realizados a escala de laboratorio.

Como materias primas objeto de procesamiento se han utilizado hojas, tallos delgados, tallos gruesos y raíces, tanto de jara como de brezo, hojas desecadas de palma de carnauba, y pulpa y cáscara de macaúba.

La jara (*Cistus ladanifer*) y el brezo (*Erica arborea*) son arbustados de amplia distribución en la Península Ibérica que, pese a su potencialidad como sumideros de carbono, combustibles y precursores de productos de alto valor añadido, sólo recientemente han empezado a recibir atención como posible material para biorrefinerías.



Figura 93. Biomasa de arbustados. *Izquierda*. jara (*Cistus ladanifer*). *Derecha*. brezo (*Erica arborea*)

La carnaúba (*Copernicia prunifera* Miller) y la macaúba (*Acronomia aculeata* Jacq) son palmas que se encuentran en el noreste y sur de Brasil, respectivamente. Las hojas de carnauba solo han encontrado aplicación en la extracción de la cera que las recubre. La pulpa de macaúba es utilizada para la fabricación de jabones a cuenta de su contenido en aceite, y

la cáscara del fruto (15–20% en peso) se viene empleando como alimento de ganado y combustible de hornos.



Figura 94. Izquierda. palma carnauba (*Copernicia prunifera*); Derecha. palma macaúba (*Acrónia aculeata*)

Las especies consideradas, fitogenéticamente poco afines, sólo tienen en común un sistema radicular desarrollado y no exhiben más propiedades comunes que una cierta resistencia al fuego, poderes caloríficos altos y ser precursores de aceites o ceras. Su fraccionamiento como biomasa (en lignina y celulosa) y su utilización como precursores de azúcares o de bioproductos como furfural y 5-hidroximetilfurfural (Figura 95) no ha sido objeto de más estudios que los abordados en este módulo. Dichos estudios corresponden a investigaciones objeto de las Tesis Doctorales de Viviana da Silva Lacerda y Paula Carrión Prieto, realizadas bajo nuestra dirección.

La conversión ácida de celulosa y hemicelulosa (fundamentalmente xilano) a azúcares, furfural y 5-hidroximetilfurfural puede ser catalizada por una amplia variedad de ácidos incluyendo sulfúrico, clorhídrico, fluorhídrico y ácido nítrico. El proceso consiste en la transformación de celulosa a glucosa y seguidamente a HMF y material carbonoso de descomposición. Por otra parte, los xilanos procedentes de la hemicelulosa se convierten en xilosa, furfural y posible material carbonoso (humínico) procedente de la descomposición de la materia prima.

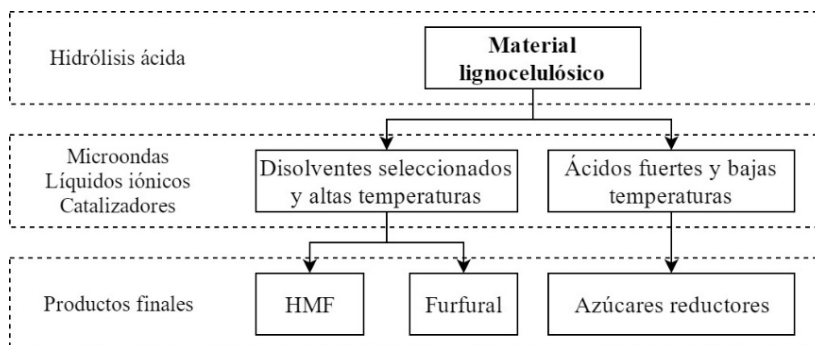


Figura 95. Procesado del material lignocelulósico objeto de estudio.

Para la producción de HMF y furfural se han utilizado diferentes catalizadores (CrCl_3 , TiO_2 , ZrO_2 ,...) con el objetivo de aumentar la velocidad de reacción y mejorar los rendimientos de producción en furanos.

4.1.2. Uso de líquidos iónicos en procesos de Química verde: ventajas de la utilización de los disolventes eutécticos profundos

Los líquidos iónicos son sales con un catión orgánico voluminoso (imidazolio, piridinio, fosfonio o amonio) unido débilmente a un anión inorgánico más sencillo (BF_4^- ; PF_6^- ; CF_3SO_3^- o $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$) que se caracterizan por poseer baja presión de vapor, alta estabilidad térmica, incombustibilidad, miscibilidad con el agua y disolventes orgánicos, todas ellas próximas a las que presentan los compuestos inorgánicos. Sin embargo, el hecho de que la fuerza del enlace iónico sea mucho más débil que en las sales inorgánicas convencionales determina que sean líquidos a temperatura ambiente y que su punto de fusión resulte ser inferior a $100\text{ }^\circ\text{C}$, muy bajo en comparación, por ejemplo, con los $800\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura de fusión del NaCl .

Sus extraordinarias propiedades como disolventes (incluyendo alta polaridad) los hacen mejores en muchas aplicaciones que las actuales alternativas basadas en agua o en disolventes orgánicos.

Sin embargo, los líquidos iónicos presentan dos características que limitan sus aplicaciones: sus altos costes de producción y su toxicidad. Estas dos limitaciones están siendo superadas con la utilización de lo que se denominan Disolventes Eutécticos Profundos (*Deep Eutectic Solvents*, DES). Estos son líquidos iónicos formados por una sal con un enlace iónico débil, pero no lo suficiente para ser líquida a temperatura ambiente. Por tanto, necesitan ser mezclados con otro compuesto que disminuya el enlace catión-anión de la sal a través de la formación de enlaces de puente de hidrógeno. Un ejemplo son los DES formados entre el cloruro de colina (una sal amina cuaternaria) y diversos donores de hidrógeno como aminas, alcoholes o ácidos carboxílicos. Los DES tienen un coste menor, puesto que se pueden formar con compuestos muy comunes para otras aplicaciones, y además tienen mucha menor toxicidad. Más aún, es posible incluso formular DES con compuestos completamente naturales como azúcares y algunos ácidos orgánicos.

Normalmente, el amplio rango de polaridades y propiedades físicas de los compuestos naturales hacen que la extracción de bioproductos desde la biomasa en procesos de un paso con un único solvente sea virtualmente imposible. Por esta razón, la extracción de los compuestos deseados se ha venido realizando con muchos disolventes orgánicos de diferentes polaridades, pese a que su utilización genera problemas medioambientales (principalmente, de toxicidad). En los últimos años, la investigación sobre disolventes alternativos ha conducido al uso de los DES en la extracción de compuestos bioactivos. La característica más importante de los DES como disolventes es que pueden solubilizar tanto compuestos polares como no-polares, lo que lleva a que algunos bioproductos se solubilizan mejor en DES que en agua. Esta capacidad de disolución constituye una poderosa herramienta a la hora de desarrollar

nuevas metodologías de extracción y nuevos modos de procesado de la biomasa. Además, su mezcla con agua mejora sus propiedades (por ejemplo, baja la viscosidad de los DES).

4.1.3. Uso de microondas y ultrasonidos en procesos de Química verde

Existen muchos proyectos de pirólisis de la biomasa que se han llevado a la práctica y que, sin embargo, no han tenido éxito por razones como la baja conductividad térmica de la biomasa o la dificultad para alcanzar y mantener altas temperaturas del material en un proceso continuo.

La tecnología de calentamiento por microondas soluciona estos problemas, ya que las microondas provocan la excitación de las moléculas presentes en el material orgánico, es decir, el calentamiento no se produce por convección. Esto permite un control preciso del proceso de calentamiento.

Las microondas, en tanto pueden transferir energía directamente a las especies reactivas (el llamado “calentamiento molecular”), promueven transformaciones que no son posibles empleando calentamiento convencional.

Las microondas también proporcionan la opción de llevar a cabo “reacciones frías”. La energía se aplica directamente a los reactivos. Sin embargo, el calentamiento global es minimizado por el uso simultáneo de enfriamiento. Esto permite mejorar las reacciones de moléculas más grandes y más sensibles al calentamiento como proteínas o mezclas de aceites esenciales.

Otra ventaja de la pirólisis inducida por microondas, comparada con la incineración, es que resulta fácilmente controlable y evita la emisión de componentes tóxicos como las dioxinas.

Por otra parte, la tecnología de ultrasonidos, como pretratamiento para la hidrólisis enzimática a partir de la celulosa, facilita su conversión en glucosa. Esto se debe a que la introducción de ultrasonidos durante el pretratamiento reduce significativamente el tamaño de la celulosa microcristalina y la hace más accesible para su conversión a HMF (Toma *et al.*, 2001).

4.1.4. Condiciones operativas para la producción de azúcares, furfural y 5-hidroximetilfurfural

En la Tabla 40 se recogen las condiciones operativas que han conducido a los mejores resultados.

Tabla 40. Condiciones operativas seguidas en el procesado de la biomasa objeto de estudio. ChCl = cloruro de colina; TEAC = cloruro de tetraetilamonio; TEAB = bromuro de tetraetilamonio; TsOH = ácido p-toluenosulfónico.

Parámetros	Producción de HMF / furfural	Producción de azúcares reductores	Comentarios
Líquidos iónicos	ChCl:urea (1:1), ChCl:ácido oxálico (1,5:1); CHCl:betaína (3:1) y TEAC	ChCl:urea (1:1), ChCl:ácido oxálico (1,5:1); TEAB y TEAC	Buen disolvente de la biomasa. Las mezclas eutécticas son más económicas que los líquidos iónicos convencionales.
Ácido	-	H ₂ SO ₄ (5%), HCl /6%), HNO ₃ (10%), H ₃ PO ₄ (10%) y TsOH (5%) Dosis: 5-15%	Importante catalizador de la reacción, ampliamente usado en la producción de azúcares.
Dosis de agua	1, 2, 3 y 5 mL	-	La dosis óptima de agua es importante debido a que su uso influencia el rendimiento de la producción de compuestos furanos.
Temperatura	120, 140, 160, 180 y 200 °C	120, 130 y 140 °C	Un aumento de temperatura aumenta la velocidad de reacción. Es importante conocer la temperatura para la que se producen los mejores rendimientos.
Tiempo	5, 15, 30, 45 y 60 minutos	5, 15, 30, 45 y 60 minutos	Es importante conocer el tiempo para el que se producen los mejores rendimientos y la menor degradación del producto.
Cinética	Modelo de Seaman	Modelo de Seaman	Se trata de un modelo simplificados muy utilizado en el seguimiento de las cinéticas involucradas en la producción de biocombustibles.
Pretratamiento	Ultrasonidos	-	Reduce significativamente el tamaño de la celulosa cristalina, incrementa la velocidad de reacción, mejora los rendimientos y reduce el gasto de energía.
Microondas con agitación	Microondas con agitación al 50% del máximo permitido	-	La agitación hace que la solución sea más homogénea y que los sustratos sean más fácilmente atacables.

La principal diferencia en la producción de furanos respecto de la de azúcares reductores totales se encuentra en la temperatura de reacción. De acuerdo con los resultados de nuestros ensayos, cuando se opera a altas temperaturas (>140°C), la producción de compuestos furanos es elevada y no se producen apenas azúcares reductores totales. Cuando se opera a temperaturas inferiores a 120°C, la producción de azúcares es elevada y la producción de furanos resulta baja. Por consiguiente, mientras la reacción de producción de furfural y HMF debe ser realizada en el intervalo de 120°C a 200°C, la de azúcares reductores totales ha de ser llevada a cabo en el intervalo de 120 °C a 140 °C. En ambos casos se elige un tiempo de tratamiento de entre 5 y 60 min.

Otro aspecto objeto de estudio ha sido el estudio cinético, que es importante debido a que modelos simplificados pueden determinar la cinética de reacción y así verificar la temperatura y los tiempos óptimos de producción de los biocombustibles. El modelo de Saeman es ampliamente estudiado para el ajuste cinético de la producción de HMF/furfural o azúcares reductores totales en función del tiempo de reacción (Chin *et al.*, 2014; Guerra-Rodríguez *et al.*, 2012; Rodríguez-Chong *et al.*, 2004). Se caracteriza por presentar dos reacciones de primer orden pseudo-homogéneas, irreversibles y consecutivas (Rodríguez-Chong *et al.*, 2004) y en

las que aparecen dos fases: una primera fase, representada por la producción de azúcares o compuestos furanos, y una segunda fase, que representa la degradación de estos productos a HMF/furfural o ácido levulínico/fórmico, respectivamente.

Finalmente, la incorporación de la agitación a la tecnología de microondas es un factor importante debido a que hace que la solución sea más homogénea y que los sustratos sean más fácilmente atacables. Por consiguiente, la agitación influye notablemente en la disponibilidad del agua para la deshidratación de la fructosa y la rehidratación del HMF (Jiang *et al.*, 2014).

4.2. Procesado de biomasa de arbustados en DES asistido por microondas

4.2.1. Caracterización de las especies bajo estudio a efectos de su procesado: Distribución de la biomasa, contenidos en C y N, relaciones root-to-shoot y contenidos caloríficos para jara y brezo

La Figura 96 muestra cómo se distribuye la biomasa en cada planta: *C. ladanifer* tiene un 20,7% de hojas y cápsulas, un 28,5% de ramas finas, un 32,6% de ramas gruesas y un 18,2% de raíces; frente a *E. arborea* con un 3,8% de hojas, un 19,9% de ramas finas, un 40,9% de ramas gruesas y un 35,4% de raíces (representadas en la figura según la dirección horaria). Es por ello que en *C. ladanifer* la biomasa aérea (3,98 g) supone aproximadamente el 81,8% de la masa seca total, mientras que la parte subterránea –raíces– (0,89 g), representa un 18,2%. Por otro lado, la biomasa radical de *E. arborea* (8,06 g) representa el 35,3% de la masa seca total, siendo el 64,6% restante (14,72 g) la parte correspondiente a la biomasa aérea.

La distribución de la biomasa –y por ende de absorción de carbono– difiere en las dos especies bajo estudio: mientras que en *C. ladanifer* la biomasa y el carbono asimilado son aproximadamente similares en cada una de las fracciones, en *E. arborea* se observan diferencias significativas entre las diversas fracciones. Este hecho se hace evidente a partir de los valores de *R*. mientras que la parte aérea de la primera representa más del 80% del peso seco de la planta, en la segunda representa el ~65%, enteramente acorde con el desarrollo de su sistema radicular capaz de sostener un porte arbóreo.

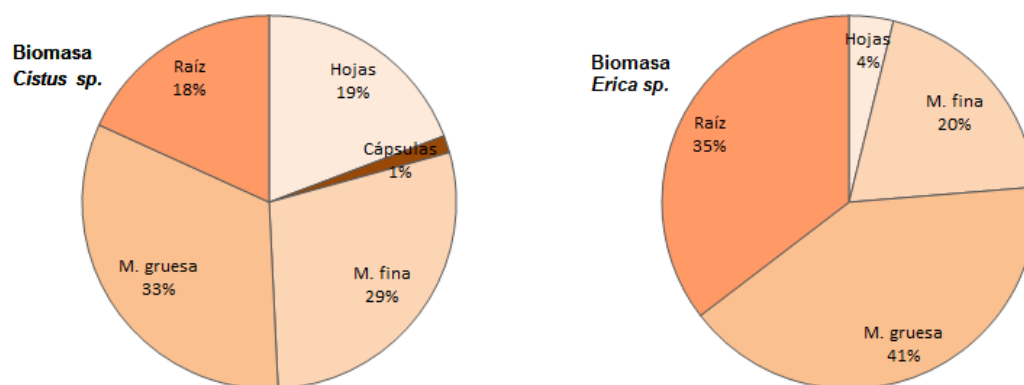


Figura 96. Distribución de la biomasa de *Cistus ladanifer* L. y *Erica arborea* L.

Los contenidos de carbono de las partes aérea y radical de *C. ladanifer* y *E. arborea* aparecen recogidos en la Tabla 41 y son acordes con los publicados por Montero *et al.* ($49,70 \pm 0,66\%$ y $51,43 \pm 1,17\%$, respectivamente) y con los que aparecen en el Mapa Forestal Español 1:25.000 (MFE25) ($49,64 \pm 1,04\%$ y $50,57 \pm 1,62\%$, respectivamente), muy cercanos, pues, al 50% propuesto por el IPCC.

Tabla 41. Contenidos de C y N y relaciones C:N de *C. ladanifer* y *E. arborea*.

	<i>Cistus ladanifer</i> L.				<i>Erica arborea</i> L.			
	Hojas	Ramas delgadas	Ramas gruesas	Raíces	Hojas	Ramas delgadas	Ramas gruesas	Raíces
Contenido en C ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	500,72 (0,37)	481,20 (0,27)	475,60 (0,59)	477,76 (0,47)	528,20 (0,22)	493,38 (0,13)	502,62 (0,31)	498,24 (1,23)
Contenido en N ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	18,89 (0,02)	8,42 (0,00)	2,66 (0,18)	3,62 (0,02)	10,46 (0,03)	3,41 (0,18)	3,78 (0,04)	3,40 (0,16)
Relación C:N	26,50 (0,05)				50,52 (0,14)			

Todos los valores se corresponden con la media \pm desviación estándar (en paréntesis) de cinco réplicas. Se ha omitido el valor de las cápsulas de *Cistus ladanifer* dada su baja representatividad y con el fin de permitir las comparaciones entre componentes de ambas especies.

El contenido de nitrógeno por unidad de masa en las hojas en ambas especies es alto y significativamente mayor en *C. ladanifer* ($18,89 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y $10,46 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para *C. ladanifer* y *E. arborea*, respectivamente). Esto es debido a que, al final de la primavera, la fotosíntesis neta es tres veces mayor en las especies del género *Cistus* que en las especies del género *Erica*, de acuerdo con Catoni y Gratani. La distribución del contenido de nitrógeno va disminuyendo paulatinamente a medida que nos acercamos a la raíz. Para *C. ladanifer*, los valores obtenidos oscilan entre el 0,91% informado por García Rosa y el 1,8% obtenido por nosotros.

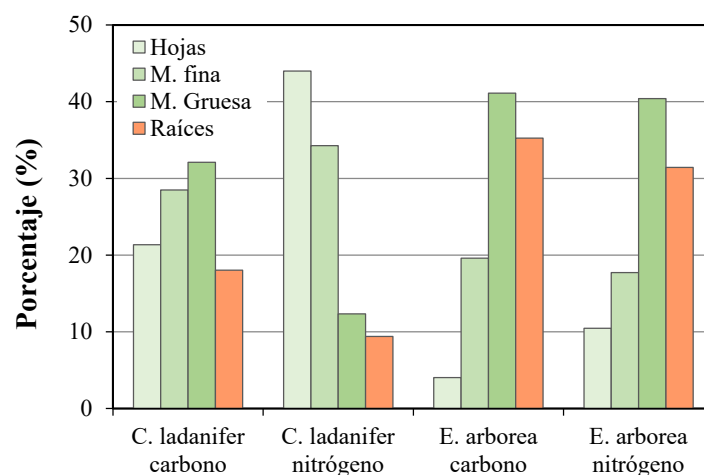


Figura 97. Contribución de los distintos componentes a los reservorios de carbono y nitrógeno, para *C. ladanifer* and *E. arborea*, partiendo de la distribución de biomasa.

Ahora bien, al analizar el contenido en nitrógeno teniendo en cuenta la biomasa de cada fracción, se ha observado que el comportamiento es muy diferente en ambas especies: para *C. ladanifer* sigue el orden hojas > tallos delgados > tallos gruesos > raíces, mientras para *E. arborea* es tallos gruesos > raíces > tallos delgados > hojas.

En base a la información de contenidos de carbono y distribución de la biomasa, ha sido posible estudiar el comportamiento como sumideros de carbono de estos arbustados. Se ha estimado que *C. ladanifer* and *E. arborea* almacenarían 12,27 y 19,86 tC·ha⁻¹, o 44,97 y 72,80 tCO_{2eq}·ha⁻¹ (Tabla 42), valores sustancialmente más altos que los de otros arbustos, evidenciando la importancia de estas dos especies para la mitigación del cambio climático.

Tabla 42. Biomasa estimada (materia seca), *stock* de carbono y equivalente de dióxido de carbono.

	Biomasa (t DW·ha ⁻¹)			Stock de carbono (tC·ha ⁻¹)			CO _{2eq} (t CO _{2eq} ·ha ⁻¹)		
	Shoot	Root	Total	Shoot	Root	Total	Shoot	Root	Total
<i>C. ladanifer</i>	20,86	4,59	25,45	10,07	2,19	12,27	36,94	8,04	44,97
<i>E. arborea</i>	25,61	14,09	39,70	12,84	7,02	19,86	47,07	25,73	72,80

El aprovechamiento como combustible de *E. arborea* cumple los requerimientos EN 14961-2, pues los contenidos caloríficos de núcleo y corteza son muy altos y no significativamente diferentes y el contenido en cenizas para ejemplares con diámetro >2,8 cm es admisible. Otro es el caso de *C. ladanifer*, que se encuentra en el límite permitido de la normativa y sólo cumple los requerimientos para ejemplares añosos, cuando el diámetro de la madera es bastante grande (>3,4 cm) y el porcentaje de corteza es inferior al 16%. Sólo en esas condiciones los porcentajes de cenizas resultan aceptables (≤2%) y el conte
 alcanza un valor admisible para su uso como combustible (18 kJ·g⁻¹). En consecuencia, mientras la cosecha de *E. arborea* para utilización como fuel no tiene por qué resultar selectiva, la de *C. ladanifer* debería limitarse a los ejemplares más robustos.

4.2.2. Obtención de furfural, hidroximetilfurfural, azúcares y lignina a partir de la biomasa de jara y brezo

4.2.2.1. Pretratamiento de la biomasa

La biomasa a tratar son distintas fracciones de *Cistus ladanifer* y *Erica arborea*. corteza de tallo, tallo interno, tallo externo, corteza de raíz, raíz interna y raíz externa, con sus respectivas réplicas.

En primer lugar, se separan las huminas dada su insolubilidad en medio alcalino. Para ello, se preparan las disoluciones con 20 mg de cada muestra y 2 mL de NaOH 0,1 M, dejándolas 24 h en un agitador (Figura 98). Para obtener las huminas, se decanta y se lava el sólido obtenido (material A). Del residuo correspondiente a las muestras de tallo de ambas especies (las de mayor interés para la obtención de microfibras de celulosa) se han obtenido imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM).

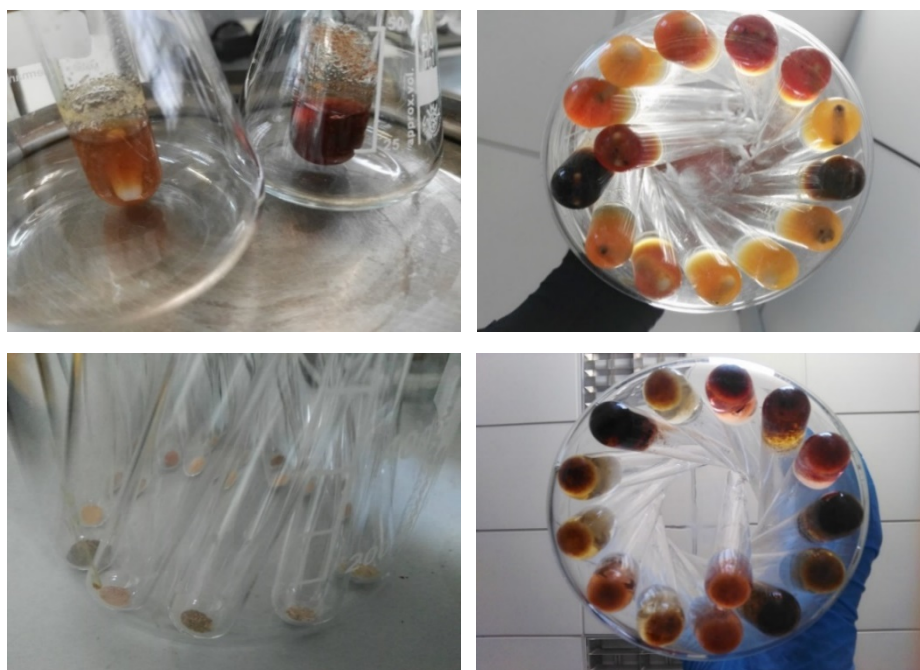


Figura 98. Secuencia del tratamiento con NaOH: pesado de muestras, adición de la base, proceso de agitación con la ayuda de imanes y resultado tras la digestión.

De las disoluciones anteriores se extraen 0,3 mL por muestra y se diluyen en matraces de 10 mL, aunque al ser la concentración elevada para su registro en el espectrofotómetro, se llevaron a 25 mL (Figura 98). El pH debe ser neutro, por lo que se debe neutralizar con HCl si así fuese necesario. Si al añadirlo aparece precipitado, la muestra contiene ácidos húmicos, que, al ser insolubles en medio ácido, precipitan. En cambio, los ácidos fúlvicos sí son solubles (material B). Para la obtención del patrón se emplea glucosa, preparándose varias disoluciones de distintas concentraciones que abarquen el rango de absorciones más amplio posible (30–200 mg).

4.2.2.2. Tratamientos de hidrólisis

El tratamiento de hidrolización de la biomasa del material B se ha llevado a cabo en los siguientes disolventes y medios de reacción:

En disolvente eutéctico profundo con digestión asistida por microondas. Para la hidrólisis de la biomasa de *C. ladanifer* y *E. arborea* se utilizó un DES, un líquido iónico con base de cloruro de colina-urea (Figura 99 y Figura 100). Se preparó agitando la mezcla de cloruro de colina y la urea (relación molar de 1:2) a 80 °C hasta que se formó un líquido incoloro homogéneo, para almacenarlo después en un desecador al vacío. Posteriormente, se añadió a las muestras de biomasa (200 mg) cloruro de colina/urea (1 mL) y ácido nítrico al 10%, con óxido de titanio como catalizador (20 mg) y se trataron en un sistema de digestión por microondas –un horno microondas Ethos-One de la casa Milestone (Sorisole, BG, Italy), equipado con un sistema de agitador magnético– a 120 °C durante un tiempo comprendido entre 1 y 60 min. Las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente. A continuación, el DES se eliminó mediante lavado con agua.

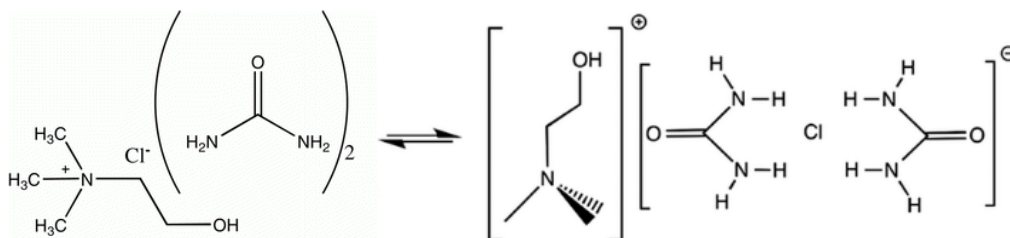


Figura 99. DES a base de cloruro de colina y urea donde el catión [colina] es energéticamente competitivo con $[\text{Cl}(\text{urea})_2]^-$

En disolvente polar aprótico DMAc, con bicarbonato de sodio y aplicación de microondas. Como método alternativo al anterior, se utilizaron 8 mL de N,N-dimetilacetamida (DMAc), un líquido de alto punto de ebullición, incoloro y miscible en agua, con 40 mg de hidrógenocarbonato de sodio (NaHCO_3) como agente para el tratamiento de la madera de *C. ladanifer* y *E. arborea*, siendo sendas muestras de biomasa de 200 mg. Se aplicó el mismo procedimiento que con el disolvente anterior: se le aplicaron microondas con un agitador magnético a 120 °C entre 1 y 60 min, las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se eliminó la DMAc mediante lavado con agua.

En DMAc como disolvente y metóxido de potasio asistido con microondas. En este tercer método de tratamiento hidrolítico, se procesaron 200 mg de biomasa de *C. ladanifer* y *E. arborea* con una mezcla de 8 mL de DMAc y 40 mg de metóxido de potasio (utilizado comúnmente como catalizador en la transesterificación en la producción de biodiesel). El ion metóxido se preparó en laboratorio haciendo reaccionar metanol e hidróxido. Seguidamente, se trató la solución como en los métodos previos.

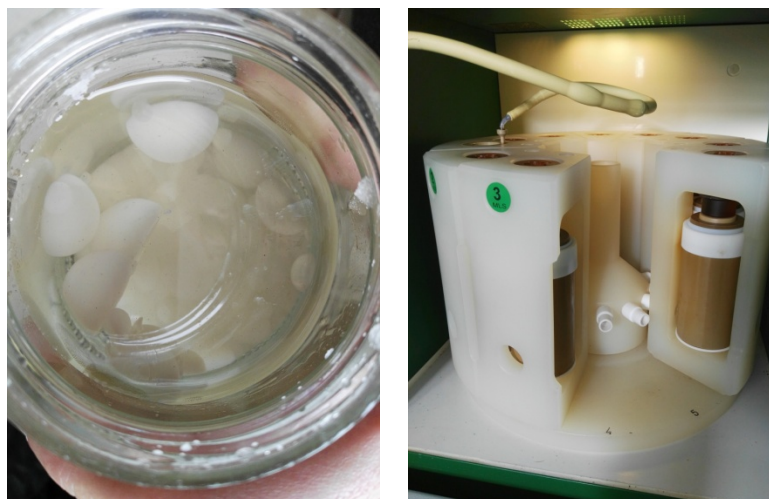


Figura 100. DES cristalizado a temperatura ambiente y preparación de muestras en horno microondas

4.2.3. Métodos de determinación de azúcares, lignina, furfural 5- hidroximetilfurfural

La cuantificación de azúcares reductores se ha realizado mediante el método de Miller utilizando el ácido 3-amino 5-nitrosalicílico (DNS) como reactivo más específico de una disolución que contiene hidróxido sódico y tartrato sódico potásico (Figura 101). La disolución se prepara mezclando 0,8 g de NaOH, 15 g de tartrato sódico potásico y 0,5 g de DNS y se completa con agua destilada hasta 50 mL. Para asegurar su homogeneidad, se la mantiene 5 minutos en ebullición. Después, es enfriada con agua y hielo, se le añaden 5 mL de agua para compensar el volumen evaporado y se deja 15 min de reposo. Con esta disolución, que llamaremos DNS, se preparan mezclas 1:1 con las muestras y disoluciones patrón a analizar: usualmente, 0,5 mL de DNS y 0,5 mL, tanto de cada muestra como a las disoluciones patrón. La determinación de azúcares reductores en estas mezclas se realiza a través de la medición de sus absorbancias por lectura espectrofotométrica a 540 nm (rango visible del espectro).

La determinación de azúcares totales se ha llevado a cabo por el método de Dubois *et al.* (Figura 101). Este método es llamado “fenol-sulfúrico” porque en la preparación de las soluciones de medida se mezclan, en tubos de ensayo, 1-2 mL de muestra, 1 mL de fenol (5%) y 5 mL de ácido sulfúrico concentrado (95,5%). Los tubos de ensayo que contienen estas soluciones se colocan en una gradilla que se mantiene en baño termostático, entre 25-30 °C, durante 10-15 min. Como muestra patrón, se ha utilizado glucosa a distintas concentraciones. La medida espectrofotométrica de azúcares totales se realiza a 490 nm (rango visible del espectro), longitud de onda a la que las hexosas y sus derivados metilados presentan absorción máxima.

El contenido de azúcares no reductores fue calculado por diferencia entre los porcentajes de azúcares totales y azúcares reductores.



Figura 101. Extracto de la disolución en NaOH en matraces para su registro espectrofotométrico (imagen superior); distintas coloraciones tras los métodos descritos por Miller (azúcares reductores), Dubois *et al.* (azúcares totales) y Chi *et al.* (lignina), de izquierda a derecha, respectivamente (imágenes inferiores).

Para determinar lignina ácida soluble, furfural e hidroximetil furfural (HMF), se ha seguido la metodología utilizada por Chi *et al.* (2009) con borohidruro como reductor (Figura 101). En primer lugar, se analizan los ácidos fúlvicos en la región ultravioleta del espectro entre 200 y 400 nm con el fin de obtener las relaciones E2:E3, utilizadas en la estimación de la aromaticidad y el peso molecular, E2:E4, como medida de la humificación y E4:E6, como medida para determinar el carácter del carbón orgánico disuelto (Peacock *et al.*, 2013). Después de ello, se adicionan 30 mg de borohidruro de sodio y tras 5 min, una pequeña cantidad de HCl. Las muestras patrón consideradas son lignina, furfural y HMF, que presentan absorbancias máximas a longitudes de onda de 205 nm, 277 nm y 285 nm, respectivamente. No obstante, si las concentraciones de furfural e hidroximetilfurfural son elevadas, resulta más idóneo medir la lignina ácido-soluble a 280 nm. El valor de la lignina será el registro previo a la reducción de borohidruro, mientras que el del furfural y HMF será el de la diferencia entre el valor previo y el posterior.

4.2.3.1. Resultados

De los sistemas de hidrólisis y extracción utilizados para la conversión de la biomasa de *C. ladanifer* y *E. arborea* en productos derivados, el sistema cloruro de colina/urea-HNO₃, 10% asistido por microondas ha proporcionado mejores resultados en lignina, furfural,

hidroximetilfurfural y azúcares que los sistemas DMAc/NaHCO₃ y DMAc/CH₃OK, también asistidos por microondas.

Sin embargo, si el objetivo de tratar la biomasa de *C. ladanifer* y *E. arborea* es recuperar azúcares para subsiguiente sacarificación enzimática, los muy bajos contenidos en HFM obtenidos con los sistemas dimetilacetamida (especialmente, CH₃OK) hacen de estos unos procedimientos ventajosos en comparación con el método tradicional que utiliza NaOH.

4.2.4. Procesos de Química verde para la cristalinización de la celulosa a partir de la biomasa de jara y brezo

4.2.4.1. Tratamientos y medidas de accesibilidad y cristalinidad

Muestras de tallo de *C. ladanifer* y de *E. arborea* (200 mg), secadas previamente a 70 °C, fueron trituradas en un molino de cuchillas y tratadas con un disolvente eutéctico profundo con base de cloruro de colina y urea (relación molar de 1:2) para la fibrilación de la celulosa. La mezcla de cloruro de colina/urea y HNO₃ (1,8 mL) y TiO₂ como catalizador (20 mg) se procesó en un sistema de digestión por microondas a 120 °C durante 30 min. Las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente. A continuación, el DES se eliminó mediante lavado con agua.

A efectos comparativos, muestras como las anteriores se sumergieron en 4 mL de una solución de NaOH (25% p/v) durante 24 h a temperatura ambiente con agitación magnética vigorosa. Posteriormente, se lavaron las fibras alcalinizadas, primero con agua corriente y más tarde con agua destilada hasta eliminar toda presencia alcalina en el lavado y finalmente, fueron dejadas en un desecador al vacío hasta tener un peso constante. El lavado alcalino fue reciclado para evitar contaminación ambiental.

Para determinar la cristalinidad a través de difracción de rayos X (XRPD), se utilizó un difractómetro D8 Advance Bragg-Brentano de Bruker (Billerica, MA, EE.UU.) en geometría de reflexión empleando radiación CuK_α ($\lambda=15406 \text{ \AA}$). Los difractogramas se recogieron mediante exploración continua en el intervalo 2θ 5–80°. El índice de cristalinidad (*CrI*) se calculó a través de la ecuación de Segal *et al.*, $CrI=[1-l_{am}/l_{002}] \times 100$, donde l_{002} es la intensidad máxima de la dispersión cristalina en la reflexión 002 (2θ 22,3° en la celulosa) y l_{am} se corresponde con la intensidad mínima o “valle” entre los picos a 2θ 18° y 22°. El índice de amorficidad (*AmI*) es, evidentemente, $AmI=1-CrI$.

Los espectros vibracionales de los materiales fueron analizados en el rango 400–4000 cm⁻¹ mediante un espectrómetro Nicolet iS50 FT-IR, de Thermo Scientific (Waltham, MA, EE.UU.), equipado con un sistema incorporado de reflexión total atenuada (ATR) con diamante. Las bandas de absorción a 1430 y 890 cm⁻¹ fueron las utilizadas en el cálculo del índice de orden lateral (*lateral order index, LOI*).

Las micrográficas SEM fueron tomadas con un microscopio Quanta 200FEG de FEI (Hillsboro, OR, EE.UU.) con detectores de electrones retrodispersados y emitidos (BSE y S, equipado con un espectrómetro Genesis dispersivo de energía de rayos X (EDS). Las muestras analizadas no habían sido metalizadas.

Las mediciones de absorción de yodo se llevaron a cabo para comprobar la accesibilidad de la celulosa, según el método ASTM D4607-94. Se calculó el *ISV* o valor de absorción de yodo (mg) mediante la ecuación $ISV = [(a-b) \times c \times 254] / w$, donde *a* es el volumen de solución de hiposulfito de sodio control (mL) utilizado, *b* es el volumen de solución de hiposulfito de sodio consumido con las muestras (mL), *c* es la concentración molar de hiposulfito de sodio (mol/L), y *w* es el peso seco de la muestra (g).

4.2.4.2. Resultados

Los índices de cristalinidad del residuo celulósico que resulta tras tratamiento por cloruro de colina/urea asistido por microondas son mejores que los que resultan del tratamiento alcalino. La información obtenida de los espectros ATR-FTIR (Figura 102), imágenes SEM (Figura 103) y datos de accesibilidad (Tabla 43) permite establecer que las cristalinidades de las fibras de celulosa procedentes de *E. arborea* y *C. ladanifer* se encuentran dentro del intervalo establecido para pulpa de madera y, por consiguiente, pueden ser de aplicación en la industria del empaquetado y como reforzantes en materiales compuestos.

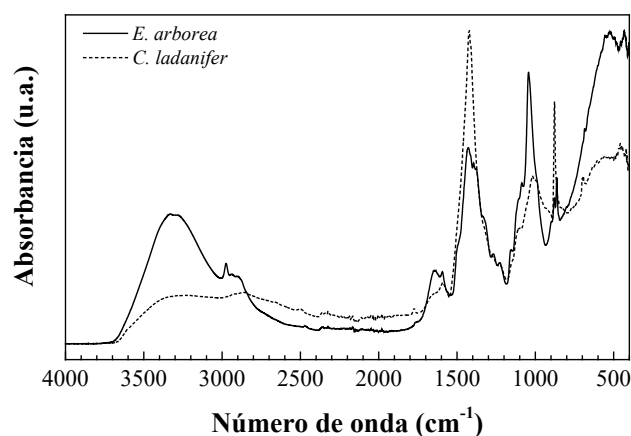


Figura 102. Espectros ATR-FTIR de fibras de celulosa de *E. arborea* (línea continua) y *C. ladanifer* (línea a puntos) después de tratamiento del tallo interno con microondas en DES. A partir de las intensidades de las bandas los valores LOI calculados para *C. ladanifer* y *E. arborea* han resultado ser de 2,2 y 2,9, respectivamente, sugiriendo una mayor cristalinidad para la celulosa tratada procedente de *E. arborea* que para la procedente de *C. ladanifer*.

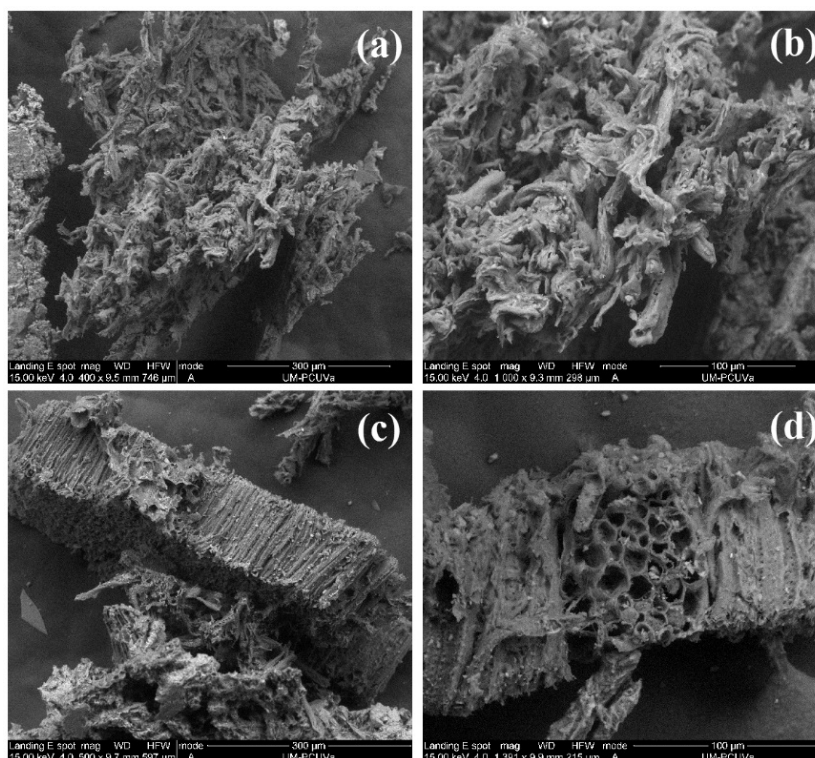


Figura 103. Micrografías SEM de las fibras después de tratamiento basado en DES asistido con microondas: tallo interno de *C. ladanifer* [ampliaciones $\times 400$ (a) y $\times 1000$ (b)] y tallo interno de *E. arborea* [ampliaciones $\times 500$ (c) y $\times 1400$].

Tabla 43. Valores de absorción de yodo y estimaciones de accesibilidad y cristalinidad para fibras de celulosa tratadas, de diferente origen.

	Valor de sorción de yodo (mgI ₂ /g celulosa)	Accesibilidad (%)	Cristalinidad (%)
<i>C. ladanifer</i>	103,5	25,1	74,9
<i>E. arborea</i>	113,9	27,6	72,4
Avicel®	78,3	19,0	81,0

4.2.5. Hidrodestilación como procedimiento de extracción de aceites esenciales de jara y brezo

La investigación de *C. ladanifer* y *E. arborea* como precursores de productos de alto valor añadido ha conducido al estudio de sus aceites esenciales, que alcanzan precios de mercado superiores a 200 €/L en el caso de *C. ladanifer*. La caracterización de sus componentes químicos principales, realizada en comparación con otras partes de las plantas y con aceites, gomas y resinas de otras especies, ha sido llevada a cabo por FTIR (Carrión Prieto et al., 2016). La localización específica de las bandas de absorción para grupos oxo α,β saturados ha sido relacionado con el diferente contenido en terpenoides de los aceites: mono- y sesquiterpenoides para *C. ladanifer* y triterpenoides para *E. arborea*.

El análisis térmico ha evidenciado una mayor estabilidad del aceite de *C. ladanifer* frente al de *E. arborea*. Pese a que la termolabilidad de los terpenoides, la turbo hidrodestilación (Figura 104) ha resultado ser un procedimiento adecuado para su extracción, al no afectar a su persistencia.

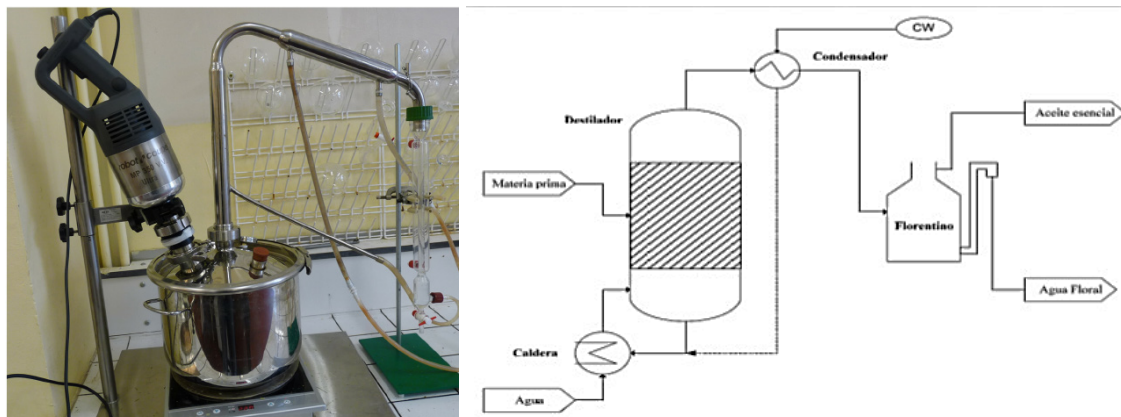


Figura 104. Extracción de aceites esenciales por turbo hidrodestilación. Equipamiento (Mnayer *et al*, 2014) y esquema básico del proceso.

4.3. Procesos de Química verde para la producción de furfural, HMF y azúcares a partir de hojas de palma de carnaúba y pulpa y cáscara de macaúba

4.3.1. Caracterización química de las hojas de palma de carnaúba y de la pulpa y cáscara de macaúba

Los contenidos en CHON de las hojas de carnauba y la pulpa de macaúba son relativamente próximos, como así los contenidos en celulosa y hemicelulosa. Sin embargo, los contenidos en lignina de la pulpa de macaúba casi triplican los de las hojas de carnauba.

Las mayores diferencias entre las fracciones de carnauba y macaúba son las que se derivan de la comparación de los cocientes C/N: relativamente bajos para carnauba y muy altos para macaúba (si bien estos últimos están afectados de imprecisión).

A efectos de utilización como combustibles, la pulpa de macaúba resulta una fracción de biomasa altamente deseable en tanto en cuanto su contenido en cenizas apenas alcanza el 2%.

Tabla 44. Caracterización química de componentes de la biomasa de las palmas carnaúba y macaúba

	Composición aproximada (%)		
	Carnaúba	Macaúba	
	Hojas	Pulpa	Cáscara
C	45,40	52,60	75,92
H	2,50	5,90	11,63
O	48,70	41,20	12,45
N	3,40	0,30*	
C/N	13,3	175*	
Celulosa	37,5±3,6	29,7±2,1	
Hemicelulosa	29,6±1,1	29,5±2,7	
Lignina	12,9±2,3	35,1±1,6	
Materia seca		42,65 ±0,27	
Cenizas		2,03±0,26	
Proteínas		1,15±0,65	1,30
Lípidos		32,05±1,73	
Fibra cruda		51,70±4,31	
Materia mineral		0,66±0,09	
Carbohidratos		18,10±1,78	
Humedad		45,42±0,00	
Índice de iodo (mg·g ⁻¹)	524	367	340

4.3.2. Producción de HMF y furfural a partir de hojas de palma de carnaúba y pulpa y cáscara de macaúba

Se ha ensayado a escala de laboratorio la producción de HMF y furfural a partir de hojas de palma de carnaúba y pulpa y cáscara de macaúba como sustratos, haciendo uso de diferentes líquidos iónicos, catalizadores, disolventes orgánicos y dosis de agua, mediante tratamiento en un horno de microondas convencional (Da Silva Lacerda *et al.*, 2015).

El sistema que resulta más adecuado es el de cloruro de colina/ácido oxálico asistido con microondas y, en concreto, la mezcla: 5 mL de cloruro de colina/ácido oxálico, 2 mL de sulfolano, 2 mL de agua, 0,02 g de TiO₂ y 0,1 g de sustrato.

La eficiencia de esta mezcla ha dado lugar a la realización de estudios cinéticos a diferentes tiempos de reacción (5–60 min) y diversas temperaturas (120–200 °C). Mientras los rendimientos más altos para la producción de furfural han sido obtenidos a 140 °C, los de HMF lo han sido trabajando a 200 °C.

Los mejores rendimientos de producción de HMF+furfural han sido del 53,24% utilizando un pretratamiento ultrasónico antes del tratamiento mediante microondas con agitación. A título comparativo, el rendimiento alcanzado cuando se emplea un horno de microondas convencional sin agitación es del 24,53%.

4.3.3. Producción de azúcares a partir de hojas de palma de carnaúba y pulpa y cascara de macaúba

Los medios de reacción ensayados han sido: dos disolventes eutécticos profundos (DES), como son cloruro de colina/ácido oxálico y (ChCl/ox) y cloruro de colina/urea (ChCl/ urea), y dos líquidos iónicos convencionales, como son cloruro de tetraetilamonio (TEAC) y bromuro de tetraetilamonio (TEAB). También se evaluaron cinco ácidos (H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , H_3PO_4 y ácido p-toluensulfónico) en concentraciones variables (5–30%) en un intervalo de tiempo (0–60 min), a diferentes temperaturas (100–140 °C).

Los mejores rendimientos de producción se obtienen cuando se emplean DES como disolventes, en combinación con HNO_3 al 10%, a una temperatura de 120°C durante 30 min (azúcares reductores totales del 83,7% en CHCl/ox para las hojas de carnauba), con la ventaja añadida de una baja producción de furfural y HMF.

4.3.4. Extracción de aceites de macaúba con prensa hidráulica

La palma macaúba es rica en aceite, que se concentra en la pulpa y el hueso del fruto. La planta de macaúba es altamente productiva y sus frutos pueden generar más de 5000 kg de aceite por hectárea y año, que puede ser utilizado en las industrias cosmética y farmacéutica y también puede ser una alternativa a la producción de biodiesel (Motoike y Kuki, 2009; Ferrari y Filho, 2012).

Varios artículos han informado sobre la composición de los aceites de la pulpa de macaúba, pero se han centrado principalmente en el perfil de ácidos grasos después de la saponificación de los triglicéridos (Ferrari y Filho, 2012; Del Río *et al.*, 2016). Estos estudios indican que el aceite extraído de la pulpa está compuesto predominantemente de ácidos grasos insaturados (74–81%), siendo el ácido oleico (63–65%) su principal constituyente, mientras que el aceite extraído del núcleo presenta un alto contenido de ácido láurico (38–45%) y es de mayor aplicación en la producción de cosméticos.

La extracción de los aceites de macaúba se lleva a cabo en una prensa hidráulica de acero inoxidable.

Los análisis térmicos que hemos realizado sobre estos aceites indican su alta estabilidad térmica, especialmente alta en el caso del aceite de pulpa (Del Río *et al.*, 2016).

4.4. Conclusiones

- De los procedimientos ensayados a escala de laboratorio para el tratamiento de la biomasa, el que conduce a mayores rendimientos en furfural y HMF es el que utiliza la mezcla de cloruro de colina y ácido oxálico y es asistido por microondas a temperaturas de 140 °C para furfural y de 200 °C para HMF, durante 30 min.
- El tratamiento que conduce a mayores rendimientos en azúcares es el que utiliza la mezcla de cloruro de colina y ácido nítrico al 10% como medio de reacción y es asistido por microondas a una temperatura de 120 °C durante 30 min. En el caso de hojas de macaúba, la producción de azúcares totales por este procedimiento alcanza el 84%. El proceso presenta, además, la ventaja de una baja producción de furfural y 5-HMF.
- Los sistemas DMAc/NaHCO₃ y DMAc/CH₃OK asistidos por microondas presentan peores resultados en furfural e HMF que el sistema cloruro de colina/ácido lo cual se traduce en evidente ventaja cuando el objetivo de tratar la biomasa es recuperar azúcares para subsiguiente sacarificación enzimática. Los muy bajos contenidos en 5-HFM obtenidos con los sistemas dimetilacetamida (especialmente, CH₃OK) hacen de estos unos procedimientos ventajosos en comparación con el método tradicional que utiliza NaOH.
- Los índices de cristalinidad del residuo celulósico que resulta tras un tratamiento por cloruro de colina/urea asistido por microondas son mejores que los que resultan del tratamiento alcalino, se encuentran dentro del intervalo establecido para pulpa de madera y pueden ser de aplicación en la industria del empaquetado y como reforzantes en materiales compuestos.
- Aun cuando la turbo hidroddestilación no es estrictamente una técnica de Química verde, su utilización en el procesado para la obtención de aceites esenciales de *Cistus ladanifer* y *Erica arborea* resulta especialmente idónea. En el caso de los aceites de macaúba, el prensado hidráulico es la técnica de elección.

Bibliografía

- Carrión-Prieto, P.; Martín-Ramos, P.; Teresa M.R. María; Hernández-Navarro, S.; Garrido-Laurnaga, F.; M. Ermelinda S. Eusebio; Martín-Gil, J. 2016. Vibrational and thermal studies of essential oils derived from *Cistus ladanifer* and *Erica arborea*. *Natural Product Communications*, 12(1): 119–122.
- Carrión-Prieto, P.; Hernández-Navarro, S.; Martín-Ramos, P.; Sánchez-Sastre, L.F.; Garrido-Laurnaga, F.; Marcos-Robles, J.L.; Martín-Gil, J. 2017. Mediterranean shrublands as carbon sinks for Climate Change mitigation: new root to shoot ratios. *Carbon Management*, 8(1): 67–77.
- Carrión-Prieto, P.; Martín-Ramos, P.; Hernández-Navarro, S.; Sánchez-Sastre, L.F.; Martín-Gil, J. 2017. On the crystallinity of cellulose microfibrils from alkaline and ionic liquids treatments of *C. ladanifer* and *E. arborea* stems. En prensa.
- Carrión-Prieto, P.; Martín-Ramos, P.; Hernández-Navarro, S.; Sánchez-Sastre, L.F.; Marcos-Robles, J.L.; Martín-Gil, J. 2017. Valorization of *Cistus ladanifer* and *Erica arborea* shrubs for fuel: wood and bark thermal characterization. En prensa.
- Catoni, R.; Gratani, L. 2014. Variations in leaf respiration and photosynthesis ratio in response to air temperature and water availability among Mediterranean evergreen species. *Journal of Arid Environments*, 102: 82–88.
- Chi, C.; Zhang, Z.; Chang, H.M.; Jameel, H. 2009. Determination of furfural and hydroxymethylfurfural formed from biomass under acidic conditions. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 29: 265–276.
- Chin, S. X.; Chia, C. H.; Fang, Z.; Zakaria, S.; Li, X. K.; Zhang, F. 2014. A kinetic study on acid hydrolysis of oil palm empty fruit bunch fibers using a microwave reactor system. *Energy and Fuels*, 28: 2589–2597.
- Da Silva Lacerda, V.; López-Sotelo, J.B.; Correa-Guimarães, A.; Martín-Ramos, P.; Hernández-Navarro, S.; Sánchez-Bascones, M.; Navas-Gracia, L.M. 2016. Efficient microwave-assisted acid hydrolysis of lignocellulosic materials into total reducing sugars in ionic liquids, *Cellulose, Chemistry and Technology*, 50: 761–770.
- Da Silva Lacerda, V.; López-Sotelo, J.B.; Correa-Guimarães, A.; Hernández-Navarro, S.; Sánchez-Bascones, M.; Navas-Gracia, L.M.; Martín-Ramos, P.; Pérez-Lebeña, E.; Martín-Gil, J. 2015. A kinetic study on microwave-assisted conversion of cellulose and lignocellulosic waste into hydroxymethylfurfural/furfural, *Bioresource Technology*, 180: 88–96.
- Del Río, J.C.; Evaristo, A.B.; Marquesa, G.; Martín-Ramos, P.; Martín-Gil, J.; Gutiérrez, A. 2016. Chemical composition and thermal behavior of the pulp and kernel oils from macauba palm (*Acrocomia aculeata*) fruit. *Industrial Crops and Products*, 84: 294–304.
- Dubois, M.; Gilles, K.A.; Hamilton, J.K.; Rebers, P.A.; Smith, F. 1956. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, 28: 350–356.
- Ferrari, R.A., Filho, J.A.A. 2012. Macauba as promising substrate for eructe oil and biodiesel production. *J. Agríc. Sci. Technol. B*, 2: 1119–1126.
- García Rosa, M. 2013. Estudio de la biomasa de *Cistus ladanifer* L. y *Retama sphaerocarpa* L. como sumidero de CO₂: existencias y potencialidad. Departamento de Biología Vegetal, Ecología y Ciencias de la Tierra, Universidad de Extremadura, Universidad de Extremadura. España (<http://hdl.handle.net/10662/577>).

- Guerra-Rodríguez, E.; Portilla-Rivera, O.M.; Jarquín-Enriquez, L.; Ramírez, J.A.; Vázquez, M. 2012. Acid hydrolysis of wheat Straw: a kinetic study. *Biomass Bioenergy*, 36: 346–355.
- IPCC. 2006. IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories – Agriculture, Forestry and Other Land Use. Edited by H.S. Eggleston, L. Buendia, K. Miwa, T. Ngara and K. Tanabe. Vol. 4, Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Hayama, Japan: IPCC National Greenhouse Gas Inventories Programme – Institute for Global Environmental Strategies.
- Jiang, N.; Qi, W.; Huang, R.; Su, R.; He, Z. 2014. Production enhancement of 5-hydroxymethylfurfural from fructose via mechanical stirring control. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 89: 56–64.
- Machado, W.; Guimarães, M.F.; Lira, F.F. et al. 2015. Evaluation of two fruit ecotypes (total and sclerocarpa) of macaúba (*Acrocomia aculeata*). *Industrial Crops and Products* 63: 287–293.
- Montero, G.; Muñoz, M.; Agudo, R. 2005. Cuantificación del CO₂ fijado por las principales especies arbóreas de Andalucía. IV Congreso Forestal Español. Zaragoza.
- Mnayer, D. *et al.* 2014. Chemical composition, antibacterial and antioxidant activities of six essential oils from the *Alliaceae* family. *Molecules*, 19(12):20034–53
- Motoike, S.Y.; Kuki, K.N., 2009. The potential of macaw palm (*Acrocomia aculeata*) as source for biodiesel in Brazil. *Int. Rev. Chem. Eng.*, 1: 632–635.
- Peacock, M.; Burden, A.; Cooper, M.; Dunn, C. et al. 2013. Quantifying dissolved organic carbon concentrations in upland catchments using phenolic proxy measurements. *J. Hydrol.*, 477: 251–260.
- Toma, M., Vinatoru, M., Paniwnyk, L., Mason, T.J., 2001. Investigation of the effects of ultrasound on vegetal tissues during solvent extraction. *Ultrason. Sonochem.*, 8: 137–142.
- Rodríguez-Chong, A., Ramírez, J.A., Garrote, G. and Vázquez, M. 2004. Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment. *Journal of Food Engineering*, 61: 143–152.