

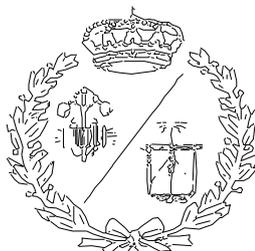


Biblioteca Universitaria

La consulta de este documento, que se lleva a cabo mediante claves de identificación y responsabilidad personal, es posible exclusivamente para fines de estudio personal o investigación. No se autoriza a reproducir su texto más que en forma de breves citas entrecomilladas, indicando el nombre del autor y la fuente. Por tanto, no se permite descargar, copiar, transformar ni grabar su contenido.

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Proyecto Fin de Carrera

**COMBUSTIBLES RENOVABLES. ESTADO DEL ARTE
DE LA PRODUCCIÓN DE BIOETANOL DE PRIMERA
Y SEGUNDA GENERACIÓN**

(Renewable fuels. State of the art in first and second
generation bioethanol production)

Para acceder al Título de

**INGENIERO TÉCNICO INDUSTRIAL ESPECIALIDAD EN
QUÍMICA INDUSTRIAL**

Autor: Óscar Alcaraz Múgica

Directores: Alberto Coz Fernández

Tamara Llano Astuy

Junio-2011

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Dependencia Energética en España	1
1.2. Biocombustibles.....	10
1.3. Producción de biocombustibles. Generaciones de Producción.....	21
1.4. Uso de Biocombustibles.....	25
1.5. Marco Normativo.....	29
1.6. Justificación y Marco del proyecto.....	31
1.7. Objetivos y etapas.....	34
2. DESARROLLO.....	36
2.1. La biomasa como materia prima para los procesos de producción de biocombustibles.....	37
2.1.1. Tipos de Biomasa.....	39
2.1.2. Procesos de conversión de Biomasa en energía.....	42
2.1.3. Aplicaciones.....	43
2.2. Bioetanol de primera generación.....	47
2.2.1. Introducción.....	47
2.2.2. Materias primas.....	50
2.2.3. El proceso.....	61
2.2.3.1. Pretratamiento.....	64
2.2.3.2. Fermentación.....	72
2.2.3.3. Separación.....	96
2.2.4. Producto: Bioetanol.....	103
2.3. Bioetanol de segunda generación.....	111
2.3.1. Materias Primas.....	111
2.3.2. Proceso: producción de bioetanol de segunda generación.....	137
2.3.2.1. Pretratamientos.....	137
2.3.2.2. Fermentación.....	163
2.3.3. Revisión Bibliográfica: casos concretos de producción de bioetanol de primera y segunda generación.....	165
2.3.4. Caso de Estudio: Obtención de bioetanol de segunda generación a partir de licores gastados del proceso al sulfito ácido.....	173
3. CONCLUSIONES.....	179
4. BIBLIOGRAFIA.....	183
ANEXO I: MARCO NORMATIVO	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Importación de Combustibles en España.....	2
Figura 2: Evolución de la Producción Interior de Energía y del Grado de Autoabastecimiento.....	4
Figura 3: Evolución del consumo de energía primaria.....	5
Figura 4: Evolución del consumo de energía por sectores.....	6
Figura 5: Oferta y demanda de Bioetanol para los años 2010 y 2015.....	16
Figura 6: Producción típica de biogás de biogás en un biodigestor.....	18
Figura 7: Evolución de la Producción de Biocombustibles en las diferentes generaciones.....	23
Figura 8: Diferentes formas de obtener Biomasa.....	38
Figura 9: Esquema general tipos de biomasa, procesos de producción y transformaciones.....	40
Figura 10: Tipos de biomasa en función del origen.....	42
Figura 11: Esquema, de Biomasa a Etanol.....	45
Figura 12: Productividad promedio de bioetanol por área para diferentes cultivos.....	53
Figura 13: Distribución de la producción mundial de etanol en el año 2006.....	53
Figura 14: Síntesis del proceso de producción de bioetanol a partir de los diferentes tipos de materias primas.....	62
Figura 15: Rutas tecnológicas para la producción de bioetanol.....	63
Figura 16: Esquema de obtención de etanol a partir de caña de azúcar.....	66
Figura 17: Esquema del proceso de licuefacción de almidón.....	69
Figura 18: Diferentes pasos en la obtención de bioetanol a partir de diferentes materias primas.....	71
Figura 19: Vías de producción de bioetanol.....	78
Figura 20: Hidrólisis enzimática y fermentación separadas.....	79
Figura 21: Configuración del proceso enzimático para sacarificación y cofermentación simultáneas (SSCF).....	81
Figura 22: Destilación y deshidratación azeotrópica ternaria.....	97
Figura 23: Esquema para la destilación extractiva con solvente.....	98
Figura 24: Destilación extractiva salina.....	99
Figura 25: Destilación y deshidratación con tamices moleculares.....	100

Figura 26: Esquema del proceso destilación-pervaporación	101
Figura 27: Esquema convencional de extracción con fluidos supercríticos	102
Figura 28: Esquema de destilación y deshidratación al vacío	103
Figura 29: Distribución nacional de las plantas de biodiesel, en rojo, y bioetanol, en verde.....	110
Figura 30: hebra de celulosa con "n" moléculas de glucosa (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	116
Figura 31. Estructura y detalles de la celulosa.....	117
Figura 32: Estructura de la celobiosa	118
Figura 33: Unidades estructurales presentes en la hemicelulosas.....	120
Figura 34: Estructura del Glucomanano.....	121
Figura 35: Monómeros precursores de la hemicelulosas.....	122
Figura 36: Unidades y monómeros básicos de la lignina	123
Figura 37: Estructura de la lignina.....	125
Figura 38: Hemicelulosa, celulosa y lignina.....	126
Figura 39: Composición general de la madera.....	128
Figura 40: Contenido en los diferentes componentes lignocelulósicos de diferentes materias vegetales.....	129
Figura 41: Diagrama de un pretratamiento para material lignocelulósico.....	141
Figura 42: Esquema de planta piloto de explosión a vapor.....	144
Figura 43: Ilustración de una enzima interaccionando con celulosa.....	150
Figura 44: Hidrólisis enzimática de la celulosa.....	152
Figura 45: Puentes de hidrógeno en estructura de [EMIM ⁺][Cl ⁻].....	161
Figura 46: Rampa típica de presión y temperatura del proceso al sulfito ácido.....	175
Figura 47: Diagrama de bloques del proceso fabricación de celulosa dissolving....	175
Figura 48: Esquema general del proceso de obtención de bioetanol a partir de los licores gastados del proceso al sulfito.....	177

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Dependencia energética. Déficit energético español.....	4
Tabla 2: Tipos de mezclas combustibles que incluyen etanol.....	13
Tabla 3: Diferentes materias primas para la producción de bioetanol.....	17
Tabla 4: Composición del biogás.....	20
Tabla 5: Ventajas e inconvenientes del bioetanol.....	27
Tabla 6; Ventajas e inconvenientes del biodiesel.....	28
Tabla 7: Composición de la caña de azúcar y del jugo de caña.....	51
Tabla 8: Propiedades de distintos combustibles	55
Tabla 9: Eficiencia en la producción de etanol.....	105
Tabla 10: Resumen de las plantas de bioetanol en España.....	110
Tabla 11: Composición química de la madera (% en peso).....	115
Tabla 12: Composición química de diferentes fuentes de biomasa lignocelulósica	128
Tabla 13: Diferentes pretratamientos aplicados a materias primas lignocelulósicas para la producción de bioetanol de segunda generación.....	139
Tabla 14: Materias primas a las que se les aplica el pretratamiento de explosión a vapor.....	146
Tabla 15: Pérdida de componentes estructurales a las cuatro semanas de tratamiento con hongos de pudrición blanca con tallos de bambú como sustrato.....	159
Tabla 16: Composición química de licores gastados de cocción de <i>Eucalyptus globulus</i>	176

1. INTRODUCCIÓN

El aumento de la demanda energética a nivel global es un problema muy serio a tener en cuenta. Según datos recogidos por la Agencia Internacional de Energía (IEA) el consumo de energía mundial en 2030 será aproximadamente un 60% superior al del año 2002. Además los combustibles fósiles continuarán abasteciendo la mayor parte de la demanda energética mundial, cubriendo en 2030 el 82% de la demanda primaria (Abadía, 2006). A este fenómeno habrá que añadir la crisis que atraviesa la energía fósil debido al encarecimiento del petróleo, la vulnerabilidad de suministro y el poder contaminante ocasionado por la emisión de gases de efecto invernadero. El conjunto de todos estos acontecimientos ha dado lugar a una serie de esfuerzos promovidos por el protocolo de Kyoto y encaminados hacia el uso de energías renovables como fuente de energía, el uso de biocarburantes en el sector transporte y el aprovechamiento o valorización energética y/o material de la biomasa.

La Unión Europea consume cada vez más energía, al mismo tiempo que aumenta su dependencia energética. Actualmente importa el 50% de sus necesidades y, según las previsiones que se recogen en el Libro Verde de seguridad del abastecimiento energético (Comisión Europea, 2001) en el año 2030 se acercará al 70%, con una dependencia aún más marcada de los hidrocarburos.

1.1. DEPENDENCIA ENERGÉTICA EN ESPAÑA

A corto plazo, el precio del petróleo se ha convertido en uno de los factores clave para la evolución cíclica de la economía mundial. Desde principios de 2002, el precio del petróleo se ha triplicado, un aumento comparable con la subida de precios de 1974 y de 1979-1980. (Isbell, 2006)

Cada una de las últimas recesiones mundiales (1980-1982, 1991-1993, 2001-2002 y 2009) fue provocada, por lo menos en parte, por un fuerte aumento previo en el precio de este hidrocarburo. La economía mundial ha sido muy vulnerable a la subida del precio del petróleo, provocando un rebrote de la inflación, empujando al alza los tipos de interés, y posiblemente pinchando la burbuja inmobiliaria en los países que registraban más crecimiento (como EEUU, España e incluso China). Una nueva recesión e incluso una ola de crisis financieras en los países emergentes -a los

que España es especialmente sensible- no estarían fuera del abanico de posibilidades a corto plazo de seguir la subida del petróleo, hasta valores incluso por encima de los 110 dólares por barril.

La demanda española de petróleo y gas ha crecido enormemente en los últimos años, como puede apreciarse en la figura 1 en la que se refleja el coste que le suponen a España las importaciones; destaca la subida general de importaciones de combustibles, especialmente de crudos de petróleos.

Desde 1965, el consumo de petróleo en España ha crecido un 4,5% en términos medios anuales, un ritmo bastante más alto que la tasa mundial (2,5%). El diferencial es bastante parecido para el período desde 1980 (1,75% en España frente al 1,2% en el resto del mundo). Pero, durante los últimos 10 años, la diferencia entre España y el resto del mundo se ha ampliado incluso más, con un crecimiento medio anual del 3,5% en España frente a un crecimiento global del 1,8%. (Isbell, 2006)

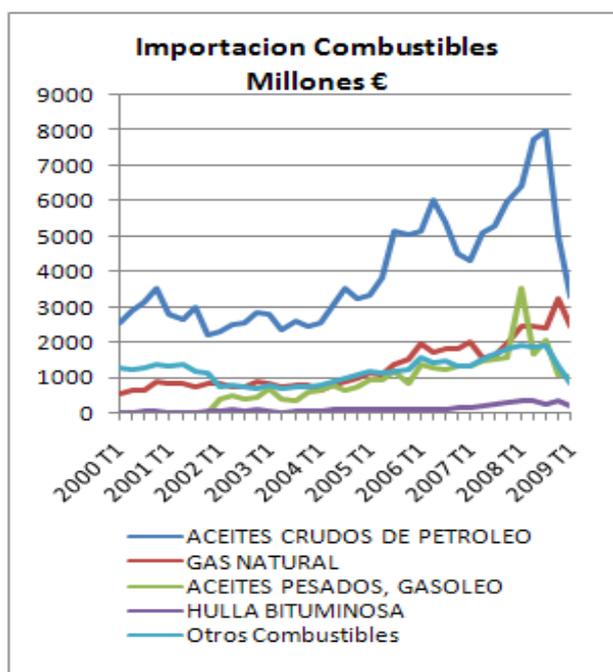


Figura 1: Importación de Combustibles en España.
Fuente: <http://espanaeconomiaynoticias.com>, 2009.

Se observa el mismo fenómeno con la creciente demanda española de gas. Durante los últimos 10 años, el consumo español de gas natural ha aumentado a un ritmo del 15% en términos medios anuales. Desde 1993, el consumo de gas en España ha crecido casi un 275% y ahora constituye más del 16% de la mezcla de energía

utilizada (más que cualquier otra energía tradicional, salvo el petróleo, que representa el 53%). Hoy en día, el petróleo y el gas juntos representan el 70% de la mezcla de energía primaria consumida por España (frente al 62% en 1990), un nivel mucho más alto que el promedio europeo (64%) y un indicador de que España es incluso más dependiente de los principales hidrocarburos que los demás países avanzados (65% en EEUU, 64% en la OCDE y 61% en el mundo). En España, que presenta rasgos energéticos comunes con la UE, la presencia del petróleo y sus derivados en el consumo de energía primaria es notablemente superior a la media europea. Esto, unido a la baja producción interior de energía, prácticamente centrada en los recursos energéticos renovables, en la producción nuclear y en la pequeña contribución del carbón nacional, da lugar a una elevada dependencia exterior, cercana al 80%. (PANER, 2010)

La Unión Europea, cuya dependencia energética alcanza actualmente el 53%, ve como viene aumentando su consumo energético y sus importaciones energéticas y observa con preocupación las tendencias actuales

España ocupa el sexto lugar en dependencia energética de la UE-27 con una tasa de dependencia del 85%, 4,7 puntos porcentuales más que en el año 2000, según los datos del Eurostat referentes al año 2006 recogidos en diciembre de 2009 por el Instituto de Estudios Económicos (IEE, 2009).

España se caracteriza, desde un punto de vista energético, por presentar una estructura de consumo dominada por la presencia de productos petrolíferos, importados en su mayoría del exterior, lo que, junto a una reducida aportación de recursos autóctonos, ha contribuido a una elevada dependencia energética, lo que se traduce en un reducido grado de autoabastecimiento. Esta situación experimenta un cierto cambio de tendencia a partir del año 2005, en el marco de las políticas actuales de planificación en materia de energías renovables y de eficiencia energética, que han posibilitado una mayor penetración de energías renovables en la cobertura a la demanda interior, y con ello, un aumento en el grado de autoabastecimiento. Todo esto se puede observar en la figura 2, en la que se describe la evolución hasta 2009 de la producción de energía y grado de autoabastecimiento.

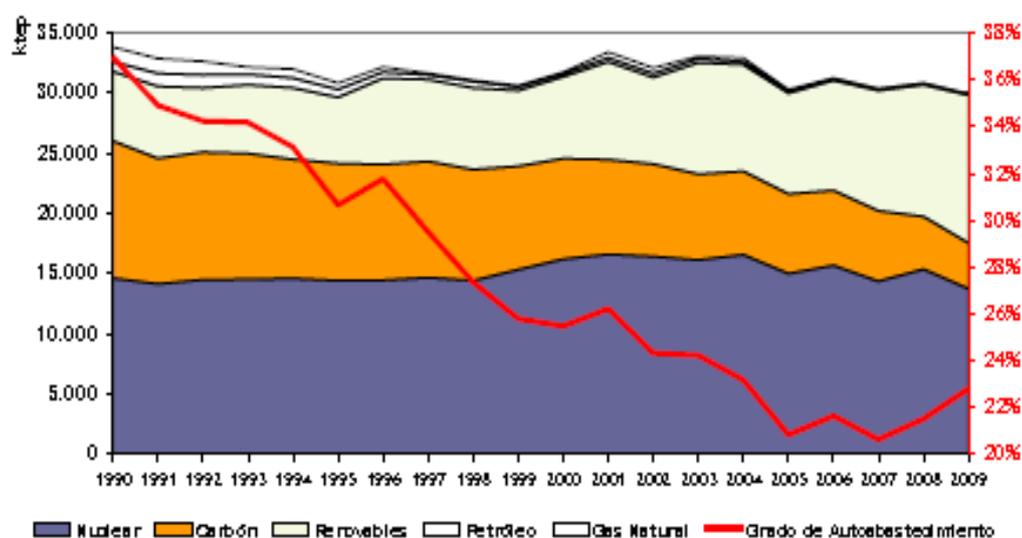


Figura 2: Evolución de la Producción Interior de Energía y del Grado de Autoabastecimiento.
Fuente: PANER, 2010.

En la tabla 1 se puede observar, en porcentajes, la energía consumida en España, en 2004, y al mismo tiempo la cantidad de energía que se produce en el país. Esta tendencia continúa en la actualidad, por lo que se hace necesaria la búsqueda de alternativas en el suministro de energía.

Tabla 1: Dependencia energética. Déficit energético español.
Fuente: DGPEM, 2005.

ENERGÍA PRIMARIA	ESTRUCTURA DEL CONSUMO (%)	% PRODUCCIÓN INTERNA
Carbón	14,5	31,3
Petróleo	49,6	0,2
Gas Natural	19,9	0,5
Nuclear	10,3	100,0
Hidráulica	1,1	100,0
Otras renovables	4,6	100,0
Saldo eléctrico	0,0	0,0
TOTAL	100,0	20,8

En 2004, España consumió energía primaria equivalente a casi 3,0 millones de barriles diarios de petróleo -incluyendo petróleo y sus derivados (49,6 %), gas natural (19.9 %), carbón (14,5 %), energía nuclear (10,3 %) e hidroeléctrica (1,1 %)-, levemente por debajo del 1,5% del total consumido en el mundo (más de 205 millones de barriles diarios *equivalentes* de petróleo). Si consideramos que esta proporción está lejos del peso económico que España tiene en el PIB mundial (más

del 2%), llegamos a la conclusión de que, sin un cambio en la política energética de España y en el comportamiento energético de sus empresas, la demanda energética de España seguirá creciendo a ritmos superiores a la media mundial. Por consiguiente, la cuestión energética es de interés primordial para la mejora de la economía española. (DGPEM, 2005)

En cuanto a la estructura de la demanda nacional de energía primaria, ésta ha experimentado una notable transformación en las últimas décadas, si bien, resulta más evidente, a partir de la segunda mitad de los años 90, en que fuentes energéticas como las energías renovables y, sobre todo, el gas natural han entrado con fuerza en escena, incidiendo en una mayor diversificación energética, con un efecto positivo en la eficiencia del sistema transformador. Esto ha sido posible en gran parte, por las actuaciones recogidas en las distintas *Planificaciones de los Sectores del Gas y Electricidad*, que han supuesto un mayor desarrollo de las infraestructuras energéticas necesarias para la integración de la nueva energía de origen renovable. En la siguiente figura (Figura 3) se expresa la evolución del consumo de energía primaria en las últimas dos décadas donde se refleja la tendencia descrita anteriormente.

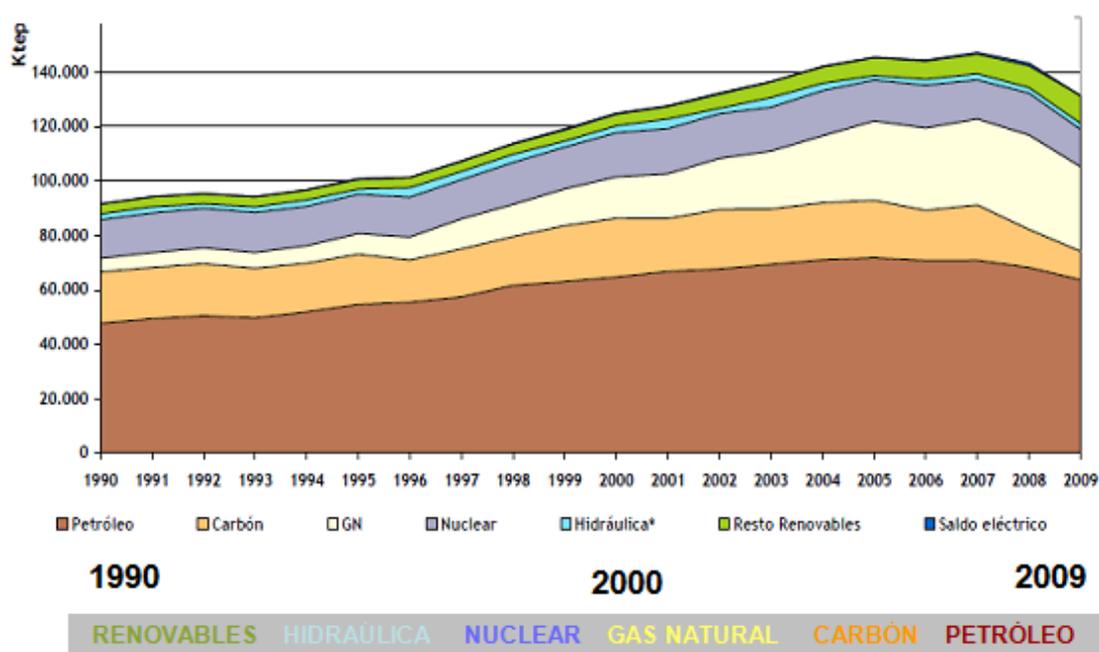


Figura 3. Evolución del consumo de energía primaria.

Fuente: PANER, 2010.

En relación al consumo de energía final, la evolución, que se puede observar en la figura 4, ha seguido una tendencia similar a la observada en la energía primaria, manifestando de igual modo, una tendencia a la estabilización y contracción en la demanda a partir del año 2004. Atendiendo a la distribución sectorial de la demanda, es el sector transporte el mayor consumidor, con el 40% del consumo final total, principalmente basado en productos petrolíferos, lo que en gran parte determina la elevada dependencia energética nacional. Le sigue en orden de importancia, la industria, con un 30% del consumo.

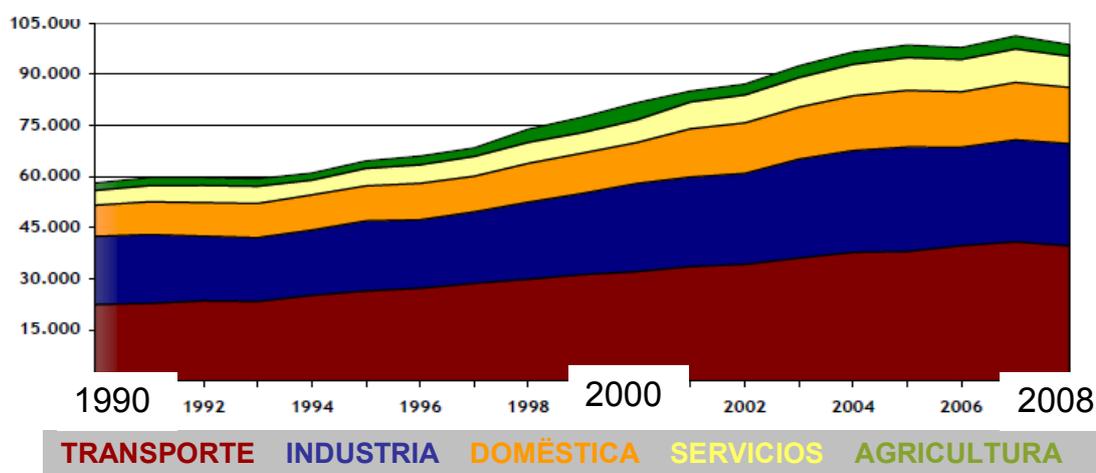


Figura 4. Evolución del consumo de energía por sectores.
Fuente: PANER, 2010.

No obstante, estos sectores han experimentado un leve retroceso en su demanda, a favor de otros sectores como los de residencial y servicios, como consecuencia, en cierta medida, de la tercerización de nuestra economía.

España depende en gran medida de la energía importada, particularmente los hidrocarburos más importantes. Sus reservas de petróleo y gas son testimoniales. Su actual producción anual de petróleo y gas, limitada a un puñado de yacimientos pequeños, cubre menos del 0,4% y del 0,9%, respectivamente, de su consumo interno anual. De los casi 1,6 millones de barriles de petróleo consumidos diariamente en 2004, más del 99,6% fueron importados, (Isbell, 2006), dato que no ha variado en los años sucesivos.

España depende en la actualidad de un grupo reducido de países para sus importaciones de energía, principalmente Rusia, Argelia, Nigeria, Libia, Arabia

Saudí y México. Más del 54% de todas las importaciones energéticas de España proviene de estos seis países, y las cuotas de Rusia y Nigeria han aumentado casi un 75% en los últimos cuatro años.

De Rusia, Arabia Saudí y México, España importa casi exclusivamente petróleo. De Nigeria y Libia, importa petróleo, pero también cantidades importantes de gas. De hecho, alrededor del 65% de todas las importaciones españolas de petróleo provienen de estos cinco países.

Por otro lado, aunque Argelia abastece solo el 2.6% de las importaciones españolas de petróleo, su gran contribución son sus exportaciones de gas natural que –a través del gasoducto Magreb-Europa Gas, que pasa por Marruecos–, constituyen más o menos la mitad del consumo español. Nigeria (15%), Qatar (14%), Egipto (8,5%), Noruega (6,5%) y Libia (2,7%) también son importantes fuentes de gas natural licuado. (Isbell, 2006) (Eurostat, 2008)

En términos generales, se puede decir que las fuentes españolas de petróleo están bastante diversificadas. Dado que el mercado de petróleo es fungible e internacional, España sigue siendo particularmente sensible a choques del precio en un mercado que -debido a su actual escasa producción ociosa (menos del 2% del consumo mundial)- padece una gran volatilidad de precios.

Si consideramos el hecho de que más del 75% del total de las importaciones españolas de petróleo (equivalente al 40% de la energía primaria consumida) viene de regímenes no democráticos o inestables (los de Oriente Medio, África y Rusia), llegamos rápidamente a la conclusión de que la economía española padece un alto grado de riesgo político.

Por otro lado, aunque España está bastante avanzada en el uso de gas licuado, cerca del 60% del total de las importaciones de gas (más del 10% de la energía primaria consumida) proviene de tres países de África del Norte (Argelia, Egipto y Libia, y casi la mitad del total solo del primero). España continuará siendo muy dependiente de Argelia, y en menor medida de Libia, para su suministro de gas natural. A medida que vaya incrementándose el peso del gas dentro de su mezcla energética, esta dependencia subrayará incluso más la importancia que tiene la estabilidad del Magreb –y África del Norte en general– para los intereses fundamentales de España.

A menos que España sufra un cambio significativo en cuestiones de autoabastecimiento energético, con el paso de los años será cada vez más dependiente de importaciones de petróleo de Oriente Medio, y más en particular del Golfo Pérsico, como es el caso de todos los grandes importadores del mundo, sean occidentales u orientales. Esta trayectoria en el patrón de la dependencia energética de España apunta a la prioridad nacional de diversificar la mezcla española de energía primaria y de reducir la alta dependencia que padece la economía española del petróleo y sus productos derivados. Aunque el gas puede todavía aumentar su peso en esta mezcla, la alta dependencia española del Magreb aconseja que se hagan más esfuerzos para potenciar alternativas que no sean hidrocarburos.

De momento, hay margen para aumentar la energía renovable -un sector en el que las empresas españolas están entre los líderes mundiales- e incluso la energía nuclear, si al final resulta ser política y económicamente viable. De todas formas, estas alternativas solo tienen la capacidad a corto o medio plazo de reemplazar al gas y al carbón en la producción eléctrica, y no al petróleo en su uso básico en los sectores del transporte y la agricultura.

Aunque tales alternativas ayudarían a España a cumplir con sus obligaciones dentro del Protocolo de Kyoto, este hecho no tendrá más que un impacto mínimamente reseñable sobre la vulnerabilidad de suministro que padece España en la actualidad, tanto en términos de precios del petróleo en el mercado internacional como en términos de hipotéticos cortes en el suministro de hidrocarburos procedentes de los países políticamente inestables mencionados anteriormente.

Solo el bioetanol y el biodiésel tienen la posibilidad de ayudar en este sentido.

Existen candidatos alternativos a las fuentes de energía primaria que hoy se conocen. Entre ellas se incluyen las futuras generaciones de tecnología nuclear, el hidrógeno y otras fuentes renovables, además de formas no convencionales de utilizar los hidrocarburos. No obstante, hasta la fecha ninguno parece perfilarse como una solución obvia y no problemática a medio plazo, especialmente debido a intereses económicos. De todas formas, la dificultad e inconveniencia que supone este reto no está impidiendo a países como Suecia considerar seriamente un plan para eliminar su consumo de petróleo antes de 2020 (utilizando como punto de partida el diseño de

políticas para incentivar el uso de biomasa para mezclar con, y sustituir, a la gasolina y el diesel).

España debe seguir en esta línea. Aunque el Ministerio de Industria, Turismo y Comercio ha adoptado un nuevo Plan de Energías Renovables en España, los objetivos de la UE siguen sin cumplirse.

La articulación y puesta en marcha de una estrategia energética para diversificar las fuentes energéticas, reducir la intensidad en el uso del petróleo y aumentar la eficiencia en general debe convertirse en una prioridad primordial para España y para Europa.

A medio y largo plazo -es decir, durante las próximas dos décadas- habrá que buscar otras fuentes no tradicionales, renovables, para reemplazar al petróleo en particular e incorporarlas a la base energética de la economía de una forma económicamente racional y no traumática.

El futuro energético de España será un desafío incluso con el desarrollo de una política energética eficaz. Lo mismo se podría decir de Europa, sus aliados tradicionales y el resto del mundo. Pero mientras este panorama plantea grandes retos –e incluso dificultades– para la industria energética española, también ofrece oportunidades.

En primer lugar, hay que destacar la importancia que tiene el sector energético para la economía española. Las grandes empresas de petróleo y gas, junto con las empresas eléctricas, constituyen casi una cuarta parte de la capitalización bursátil del IBEX-35. En segundo lugar, hay que recordar que la industria energética española ha sido relativamente exitosa hasta la fecha.

De todas formas, las empresas de petróleo y gas (como Repsol-YPF, Cepsa y Gas Natural) y las empresas eléctricas (como Endesa, Eón, Iberdrola y Unión Fenosa, entre otras) se enfrentan con los mismos retos que sus homólogas en otros países avanzados y democráticos de occidente. Por un lado, las empresas de petróleo y gas tienen carteras de reservas de hidrocarburos cada vez más restringidas (como se ha demostrado en las últimas revisiones de Repsol-YPF) y las posibilidades de aumentarlas son limitadas, más allá de la posibilidad de operar en países de alto riesgo y con la promesa de solo añadir a sus reservas en cantidades modestas. Por

otro lado, las eléctricas se enfrentan con el reto de Kioto y el espectro del cambio climático. Para el futuro incierto de la industria energética de España, la evolución del escenario energético a escala mundial es de sumo interés.

Por otro lado, estos desafíos podrían representar oportunidades, tanto para las empresas energéticas tradicionales que –además de seguir desarrollando nuevas fuentes de petróleo y gas– podrían posicionarse para liderar una futura transición energética, como para las empresas de la incipiente industria española de energía renovable, una industria que ya tiene una base desde la cual poder expandirse. Empresas como Gamesa, líder en energía eólica, o Abengoa y Ebro Puleva, líderes en el sector de biocombustibles, podrían servir de ejemplos.

Así pues, España es un país fuertemente dependiente de los hidrocarburos tradicionales (petróleo y gas). Lo es en mayor grado que la mayoría de sus socios europeos y aliados transatlánticos. Además, padece un alto grado de dependencia de importaciones energéticas, concentradas principalmente en países no democráticos, inestables o volátiles en sus políticas energéticas. Por lo tanto, la política energética, pensada para reducir la dependencia de los hidrocarburos y aumentar la eficiencia energética, debería perfilarse, a partir de ahora, como una prioridad nacional.

Reducir la alta dependencia energética de los productos petrolíferos, y aumentar la seguridad del suministro de un combustible sostenible en el sector del transporte constituye un objetivo prioritario de la estrategia energética en la Unión Europea. En este sentido, los biocombustibles líquidos suponen una alternativa interesante para contribuir a alcanzar estas metas. (Comisión Europea, 2001)

1.2. BIOCOMBUSTIBLES

A continuación se explicará el concepto de biocombustibles, así como los biocombustibles más comunes de los desarrollados en la actualidad como son, en forma líquida el biodiesel y bioetanol y el biogás en estado gaseoso.

Antes de nada debe quedar claro que este proyecto se centra en el bioetanol, por lo que en este apartado se prestará especial atención al concepto general de biocombustible, biodiesel y biogás ya que del bioetanol se hablará extensamente mas tarde.

Los biocombustibles son combustibles de origen biológico obtenidos de manera renovable a partir de restos orgánicos. Estos restos orgánicos proceden habitualmente del azúcar, trigo, maíz o semillas oleaginosas. (Biodisol, 2010)

El término biocombustible engloba a todos aquellos combustibles derivados de la biomasa vegetal. Se trata por tanto, de combustibles de origen vegetal que tienen características muy similares a las de los combustibles fósiles, lo que permite su utilización en motores sin tener que efectuar modificaciones importantes. Además no contienen azufre, uno de los principales causantes de la lluvia ácida, ni se dice que contribuyan a aumentar la cantidad de CO₂ emitido a la atmósfera, ya que la materia vegetal lo absorbe a medida que crece y emiten prácticamente la misma cantidad que los combustibles convencionales cuando se queman, por lo que se produce un proceso de ciclo cerrado. (Haim, 2007)

No obstante, para que los biocombustibles de origen agrícola sean una alternativa energética real se necesita que estos productos, no sólo presenten características equivalentes a los de procedencia fósil, sino también que, en el conjunto de los procesos de obtención, se consigan balances energéticos positivos y que lleguen al mercado a un coste similar al de los productos derivados del petróleo. Este tipo de cultivos, se conocen con el nombre de cultivos energéticos y, están sujetos a intereses socio-económicos distintos de los meramente energéticos.

Los biocombustibles engloban a todos aquellos productos procedentes de la biomasa, que son utilizados con fines energéticos. Como se verá más adelante, según la Especificación Técnica Europea CEN/TS 14588 (Síntesis de la legislación Europea, www.europa.eu) por biomasa se entiende todo material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización. La biomasa puede ser de tipo residual (subproductos derivados de la transformación de la materia orgánica que carecen de valor para la cadena nutritiva), o cultivos energéticos expresamente orientados a la producción de energía. En función del tipo de biomasa que se utilice en cada caso y atendiendo al estado de agregación de la materia se puede hablar de biocombustibles sólidos (biomasa residual de origen vegetal: leña, paja, astillas y carbón vegetal), líquidos (alcohol y aceites) y gaseosos (biogás).

Dado que en numerosas ocasiones se utilizan conjuntamente, se define también biocarburantes: Por definición los biocarburantes son biocombustibles que pueden utilizarse y sustituir a los carburantes de origen fósil para su utilización en motores de combustión interna. En general, se pueden distinguir dos clases de biocombustibles líquidos para su utilización en el sector del transporte (Ballesteros, 2001):

-Los aceites vegetales (bioaceites), obtenidos a partir de cultivos de semillas oleaginosas como la colza, soja o el girasol. Se pueden utilizar en forma de aceite sin refinar o modificarlos, mediante un proceso químico (transesterificación), para obtener ésteres metílicos o etílicos (biodiesel). Tienen su aplicación en motores diesel, sustituyendo al gasóleo o mezclados con él.

- El alcohol etílico (bioetanol) y su derivado el 5-etil-ter-butyl-eter (ETBE), que pueden utilizarse en motores, sustituyendo a la gasolina o bien mezclado con ella en distintas proporciones.

Los biocombustibles son a menudo mezclados con otros combustibles en pequeñas proporciones, 5 o 10%, con lo que se contribuye a una reducción útil pero limitada de gases de efecto invernadero. En Europa y Estados Unidos, se ha implantado una legislación que exige a los proveedores mezclar biocombustibles hasta unos niveles determinados. Esta legislación ha sido imitada posteriormente por muchos otros países que confían en que este tipo de combustibles ayudarán al mejoramiento del planeta a través de la reducción de gases que producen el denominado ‘Efecto Invernadero’. (Véase Normativa).

En la siguiente tabla (Tabla 2) se describen brevemente las mezclas de biocombustibles que contienen porcentajes, en mayor o menor medida, de etanol.

Tabla 2: Tipos de mezclas combustibles que incluyen etanol.
Fuente: Elaboración propia

COMBUSTIBLE	DESCRIPCIÓN
Gasolinas oxigenadas	Mezclas de hasta un 5% de etanol en gasolina sin modificaciones en el motor ni aviso a los usuarios
	Mezclas blandas de gasolina con 5 a 20 % d etanol (E5 a E20). Tienen un efecto positivo en la combustión y reduce emisiones de CO ₂ no siendo necesaria la modificación de motores.
	Mezclas de gasolina con un 85% de etanol. Se precisan modificaciones en motores ajustando el sistema de encendido.
Gasohol	Mezclas de hasta 10% (E10) de etanol en gasolina: sistema convencional de motor de gasolina con ligeras adaptaciones.
	Mezclas de alto contenido de etanol donde es necesario usar motores adaptados.
ETBE (Etil terbutil éter)	Producto muy similar a la gasolina y producible en plantas donde se produce MTBE
E100/E95	Etanol casi puro deshidratado o hidratado respectivamente

Biodiesel

El biodiesel es un carburante líquido fabricado a partir de cualquier grasa animal o aceites vegetales cuyas propiedades son similares a las del gasóleo de automoción. Como materia prima pueden utilizarse aceites vegetales convencionales de oleaginosas tales como girasol, colza, soja, coco, palmas, canola, o jatropha, las cuáles, en algunos casos, son cultivadas exclusivamente para producirlo. También puede obtenerse biodiésel a partir de aceites vegetales no convencionales (aceites usados), grasas animales o incluso a partir de microalgas. (Web Biodisol, 2009)

Se puede usar puro o mezclado con gasoil en cualquier proporción en motores diésel. El principal productor de biodiésel en el mundo es Alemania, que concentra el 63% de la producción. Le sigue Francia con el 17%, Estados Unidos con el 10%, Italia con el 7% y Austria con el 3%. (Web Biodisol, 2009)

El sistema más habitual es la transformación de estos aceites tiene lugar a través de un proceso de transesterificación. De este modo, a partir de alcohol metílico, hidróxido sódico (sosa cáustica) y aceite vegetal se obtiene un éster que se puede utilizar directamente en un motor diesel sin modificar, obteniéndose glicerina como subproducto. La glicerina puede utilizarse para otras aplicaciones tales como emulsionante, agente suavizador, plastificante, agente estabilizador y humectante para pastelería, heladería y tabaquería; en lociones corporales, enjuagues bucales e innumerables preparados farmacéuticos y cosméticos; como medio protector para

congelamiento de glóbulos rojos, esperma, córneas y otros tejidos; en tintas de impresión, resinas de pinturas; mezclas anticongelantes; y como materia prima para la nitroglicerina. (University of Strathclyde, Glasgow, 2010)

La principal etapa para la obtención de biodiesel es la transesterificación que consiste en sustituir un alcohol de cadena larga (glicerol), por uno de cadena corta, como metanol, mediante el uso de un catalizador, como hidróxido de sodio, para obtener los ésteres deseados. El catalizador no se recupera sino que produce jabón, debido a una reacción de saponificación. (Universidad Mayor de San Andrés, Bolivia, 2007)

Más adelante se explicarán las diferencias entre las diferentes generaciones en la producción de biocombustibles, pero cabe señalar ahora algunos ejemplos de materias primas utilizadas para producir biodiesel de primera generación como son el aceite de soja (casi la totalidad de la producción nacional), el aceite de colza (usado en la Unión Europea) y aceite de palma (usado en Colombia y Malasia). También se consideran de primera generación las grasas animales y aceites vegetales reciclados. Entre las materias primas para la obtención de biodiesel de segunda generación podemos citar algunos aceites no convencionales como el aceite de *Jatropha*, aceite de semillas, residuos agrícolas y ganaderos o biomasa leñosa.

Bioetanol

El alcohol etílico o etanol es un producto químico obtenido a partir de la fermentación de los azúcares que se encuentran en los productos vegetales, tales como cereales, remolacha, caña de azúcar, sorgo o biomasa. Estos azúcares están combinados en forma de sacarosa, almidón, hemicelulosa y celulosa. (Biodisol, 2009). El etanol puede utilizarse directamente como combustible en motores de automoción, o mediante procesos de transformación directa (reacción catalítica) como aditivo de gasolina para aumentar el índice de octanos.

El azúcar está presente de forma natural en las plantas. Gracias al proceso de fotosíntesis, las plantas son capaces de sintetizar materia orgánica a partir de la luz del sol y nutrientes inorgánicos (CO₂ atmosférico, N, P, etc.). Durante la fotosíntesis se forman moléculas orgánicas complejas como la celulosa (polisacárido compuesto exclusivamente por moléculas de glucosa) y la hemicelulosa (polisacárido formado

por hexosas y pentosas) que se concentran en la parte fibrosa y en la pared celular de la planta respectivamente.

El bioetanol se produce por la fermentación de los azúcares contenidos en la materia orgánica de las plantas. En este proceso se obtiene el alcohol hidratado, con un contenido aproximado del 5% de agua, que tras ser deshidratado se puede utilizar como combustible. El bioetanol mezclado con la gasolina produce un biocombustible de alto poder energético con características muy similares a la gasolina pero con una importante reducción de las emisiones contaminantes en los motores tradicionales de combustión. El etanol se usa en mezclas con la gasolina en concentraciones del 5 o el 10%, E5 y E10 respectivamente, que no requieren modificaciones en los motores actuales.

Brasil debido a sus condiciones climáticas óptimas para el cultivo de caña de azúcar, es el principal productor de bioetanol con un 45% de la producción mundial. Aquí la producción de bioetanol y su uso como combustible data de los años 60. El siguiente productor de etanol es Estados Unidos con un 44% de la producción mundial fundamentalmente a partir de maíz. Finalmente ya con un porcentaje considerablemente menor están China con el 6%, la Unión Europea con un 3%, India el 1% y otros países el restante 1%. (Biodisol, 2009). En el caso particular de España, las materias primas empleadas para la obtención de etanol son la remolacha, el trigo y la cebada. Así pues queda patente que las condiciones de cada zona son determinantes a la hora de producir bioetanol. No en todos los países resulta económicamente rentable producir etanol a partir de este tipo de cultivos. Es por ello que se está trabajando en la obtención de etanol de segunda generación a partir de biomasa lignocelulósica, materia prima de fácil disponibilidad independientemente de la situación geográfica de cada zona concreta. (Ochoa y Miranda, 2008)

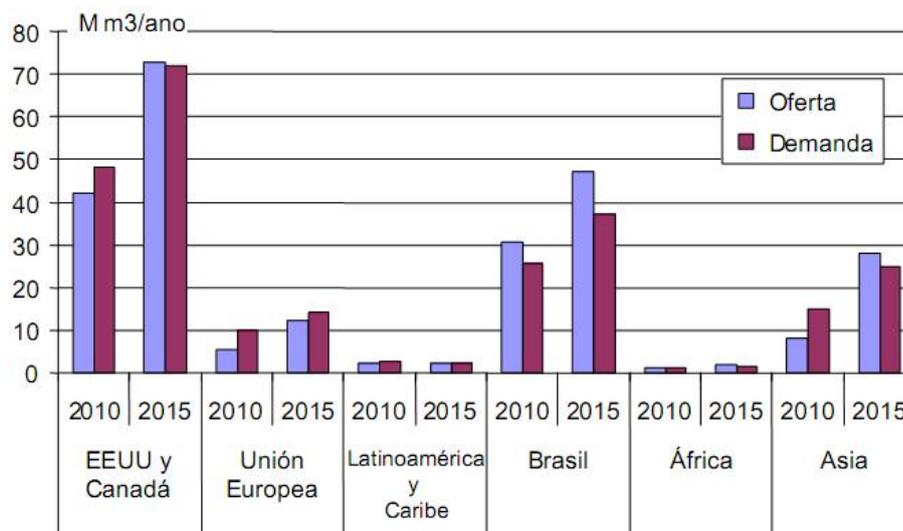


Figura 5. Oferta y demanda de Bioetanol para los años 2010 y 2015.

Fuente: Horta Noriega, 2010

La figura 5 ilustra la oferta y la demanda de bioetanol en diferentes regiones mundiales, y se puede apreciar cómo en general, a corto plazo, la oferta es menor que la demanda por lo que es necesaria una apuesta por los biocombustibles en general, y el bioetanol en particular para que aumente la producción y todo lo que ello conlleva (recursos, investigación, desarrollo, evolución de la tecnología, etc.)

Existen diversas alternativas de origen biológico para la producción de etanol. La caña de azúcar, la remolacha o el maíz no son la única fuente de azúcar. Puede ser utilizada la celulosa para obtener azúcar. La celulosa es una larga cadena formada por “eslabones” de glucosa. De este modo, casi todo residuo vegetal será susceptible de ser transformado en azúcar y luego gracias a la fermentación por levaduras obtener el alcohol destilando el producto obtenido. A continuación en la tabla 3 aparecen distintas materias primas utilizadas mundialmente para la producción de etanol. Cabe señalar que todas ellas a excepción de los residuos lignocelulósicos corresponden a la primera generación. Considerando otras opciones de biomasa para la producción de bioetanol, la situación no es muy distinta, por lo menos en los casos de la remolacha, el trigo y la mandioca, donde los valores de la relación de energía y de las emisiones evitadas son muy modestos (Dai et al., 2006), (EBAMM, 2005), (IEA, 2004), (Macedo et al., 2007) y (Nguyen et al., 2007). Hay que recordar la importancia de esos parámetros: la relación de energía representa la energía

renovable producida en la cadena productiva del biocombustible, dividida por la cantidad de energía no renovable requerida para su producción. Las emisiones evitadas en esa tabla corresponden a la disminución del porcentaje de las emisiones, en relación a las emisiones del ciclo de vida de la gasolina, indicando, respectivamente, la consistencia energética y ambiental de cada ruta tecnológica para la producción de bioetanol.

Tabla 3: Diferentes materias primas para la producción de bioetanol.
Fuente: Dai et al., 2006; EBAMM, 2005; IEA, 2004, Macedo et al., 2007.

MATERIA PRIMA	RELACIÓN DE ENERGÍA	EMISIONES EVITADAS (%)
Caña	9,3	89
Maíz	0,6 - 2,0	-30 - 38
Trigo	0,97 - 1,11	19 - 47
Remolacha	1,2 - 1,8	35 - 56
Mandioca	1,6 - 1,7	63
Residuos lignocelulósicos	8,3 - 8,4	66 - 73

Biogás

“Con el término biogás se designa a la mezcla de gases resultantes de la descomposición de la materia orgánica realizada por acción bacteriana en condiciones anaerobias”. (Web ingenieroambiental, 2007) El biogás se produce en un recipiente cerrado o tanque denominado biodigestor el cual puede ser construido con diversos materiales como ladrillo y cemento, metal o plástico. El biodigestor, de forma cilíndrica o esférica posee un ducto de entrada a través del cual se suministra la materia orgánica (estiércol animal o humano, lodos de depuradora de aguas residuales urbanas, residuos de matadero, residuos ganaderos, agrícolas, así como a los residuos de las industrias de transformación de dichos productos.) en forma conjunta con agua, y un ducto de salida en el cual el material ya digerido por acción bacteriana abandona el biodigestor, como se muestra en la figura 6.

Estos residuos se pueden tratar de forma independiente o juntos, mediante lo que se da en llamar codigestión. La digestión anaerobia también es un proceso adecuado para el tratamiento de aguas residuales de alta carga orgánica, como las producidas en muchas industrias alimenticias.

El proceso de digestión que ocurre en el interior del biodigestor, como se puede apreciar en la figura 6, libera la energía química contenida en la materia orgánica, la cual se convierte en biogás.

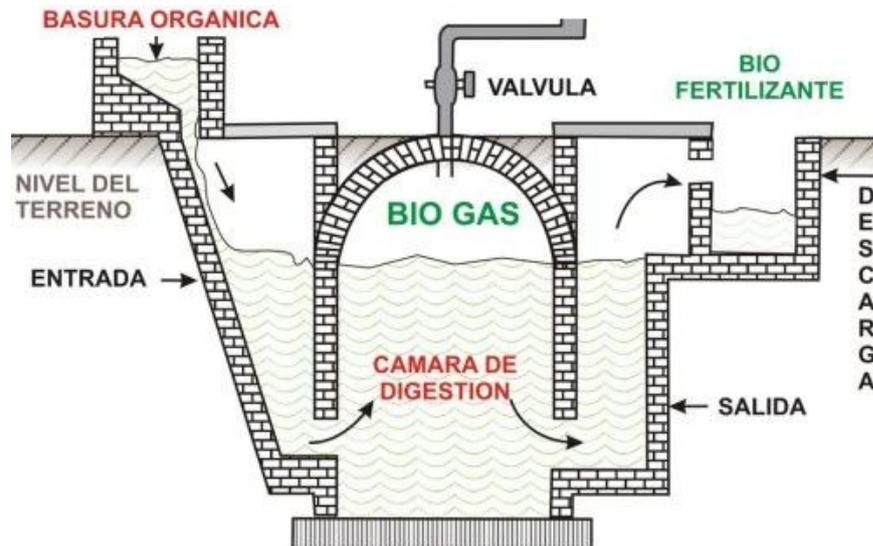


Figura 6. Producción típica de biogás de biogás en un biodigestor.
Fuente: Fuente: Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), 2009.

La biodigestión anaeróbica es un proceso biológico en el cual la materia orgánica, en ausencia de oxígeno, y mediante la acción de un grupo de bacterias específicas, se descompone en biogás (CH_4 , CO_2 , H_2 , H_2S , etc.), y en digestato, que es una mezcla de productos minerales (N, P, K, Ca, etc.) y compuestos de difícil degradación;

El proceso de formación de biogás tiene lugar en cuatro etapas sucesivas en el que intervienen distintas especies de bacterias: inicialmente una de las bacterias desintegra la materia orgánica, interviniendo enseguida un segundo tipo de bacteria, encargada de descomponer la materia orgánica en ácidos grasos; después actúan las bacterias que convierten los ácidos grasos en ácido acético y, finalmente, las bacterias que convierten el ácido acético en biogás.

Los beneficios asociados a la digestión anaerobia son: reducción significativa de malos olores, mineralización, producción de energía renovable si el gas se aprovecha energéticamente y sustituye a una fuente de energía fósil, reducción de emisiones de gases de efecto invernadero derivadas de la reducción de emisiones incontroladas

de CH₄, (que produce un efecto invernadero 20 veces superior al CO₂), y reducción del CO₂ ahorrado por sustitución de energía fósil.

La promoción e implantación de sistemas de producción de biogás colectivos -varias granjas-, y de co-digestión -tratamiento conjunto de residuos orgánicos de diferentes orígenes en una zona geográfica, usualmente agropecuarios e industriales- permite, además, la implantación de sistemas de gestión integral de residuos orgánicos por zonas geográficas, con beneficios sociales, económicos y ambientales. (Biodisol, 2009)

La digestión anaerobia se puede llevar a cabo con uno o más residuos con las únicas premisas de que sean líquidos, contengan material fermentable, y tengan una composición y concentración relativamente estable. La codigestión es una variante tecnológica que puede solucionar problemas o carencias de un residuo, si son compensadas por las características de otro.

El biogás producido en procesos de digestión anaerobia puede tener diferentes usos: En calderas para generación de calor o electricidad; En motores o turbinas para generar electricidad; en pilas de combustible, previa realización de una limpieza de H₂S y otros contaminantes de las membranas; purificándolo y añadiéndole los aditivos necesarios para introducirlo en una red de gas natural; usándolo como material base para la síntesis de productos de elevado valor agregado como es el metanol o el gas natural licuado; como combustible de automoción.

Una aplicación tipo de la digestión anaerobia es en las granjas de ganado bovino y porcino de gran tamaño o como planta de gestión de residuos en zonas de alta concentración de ganado estabulado, por el gran problema que generan los purines. En este caso se puede proponer y proyectar una planta de digestión anaerobia de producción de biogás como auto abastecimiento energético según las necesidades.

Una situación ideal sería implantar un pequeño sistema de cogeneración, que permitiría un ahorro en agua caliente y electricidad en épocas frías, junto con la conexión a la red para la venta eléctrica. En los meses de verano, venta a la red eléctrica o venta de biogás para su embotellado a presión.

Generalmente, los costos asociados a instalaciones de gestión de residuos orgánicos mediante digestión anaerobia son elevados y la productividad es muy baja en

términos de la energía contenida en el biogás respecto a la cantidad de residuo tratado.

Los principales componentes del biogás son el metano (CH_4) y el dióxido de carbono (CO_2), como muestra la tabla 4. Aunque la composición del biogás varía de acuerdo a la biomasa utilizada, su composición aproximada se presenta a continuación (Werner et al., 1989):

Tabla 4. Composición del biogás.
Fuente: Werner et al., 1989

COMPUESTO	PROPORCIÓN EN VOLUMEN (%)
Metano, CH_4	40 – 70
Dióxido de Carbono, CO_2	30 – 60
Sulfuro de hidrógeno, H_2S	0 – 3
Hidrógeno, H_2	0 – 1

El metano, principal componente del biogás, es el gas que le confiere las características combustibles al mismo. El valor energético del biogás por lo tanto estará determinado por la concentración de metano - alrededor de 20 – 25 MJ/m³, comparado con 33 – 38MJ/m³ para el gas natural (Werner et al., 1989).

A pequeña y mediana escala, el biogás ha sido utilizado en la mayor parte de los casos para cocinar en combustión directa en estufas simples. Sin embargo, también puede ser utilizado para iluminación, para calefacción y como reemplazo de la gasolina o el acpm (combustible diesel) en motores de combustión interna.

La mejor tecnología de producción y uso de biogás se ha desarrollado en Alemania donde existen más de 4.000 reactores funcionando en las áreas rurales, donde el gas metano producido es capturado, utilizándolo para generación de energía térmica y eléctrica. Los excedentes de electricidad se pueden vender a la red a un precio fijado por el Estado. El gran desarrollo de la producción de biogás en Alemania, así como del biodiesel, se debe a la política de incentivos y subsidios que contempla la Ley de Energías Renovables de ese país (Cavieres, 2008).

La normativa europea sobre vertederos (directiva 1999/31/CE), y la transposición a la legislación española (Real Decreto 1481/2001) obligan a la recogida y tratamiento del biogás: *“En todos los vertederos que reciban residuos biodegradables se*

recogerán los gases del vertedero, se tratarán y se aprovecharán. Si el gas recogido no puede aprovecharse para producir energía, se deberá quemar”

El biogás es una fuente de energía renovable, según la Directiva 2001/77/CE sobre promoción de electricidad generada a partir de fuentes renovables.

El biogás es un biocombustible, según la Directiva 2003/30/CE de Fomento del Uso de Biocombustibles en el Transporte.

1.3. PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES. GENERACIONES DE PRODUCCIÓN.

En la producción de biocombustibles existen diferentes generaciones. En función del autor, pueden distinguirse dos o tres generaciones, aunque se está contemplando en la actualidad también la existencia de una cuarta. La principal diferencia entre las generaciones estriba en la forma y materia a partir de la cual se obtiene el biocombustible. La clasificación que se ha utilizado en este proyecto fin de carrera es la existencia de dos generaciones, tal y como se explica a continuación, señalándose la “tercera generación” e incluso una “cuarta generación” como comienzo en su investigación. Esta distinción es aceptada por los siguientes autores: Ballesteros, Source, Pelayo, Montoya, Quintero, Demirbas, Fukuda, Latorre, Sheehan, Knock, Vogt, Riviére, Taylor, véase la bibliografía de este Proyecto, así como por organismo oficiales en diferentes publicaciones como Gobierno de Aragón, Ministerio de Agricultura de Chile, Universidad autónoma de Barcelona, Universidad Complutense de Madrid y CIEMAT.

Las diferentes generaciones de biocombustibles se distinguen unas de otras por lo siguiente: (1) la materia prima utilizada, y (2) la tecnología de proceso adoptada.

Los «**biocombustibles de primera generación**» basada en materias primas de uso alimentario (como el maíz, la caña de azúcar o la soja) y tecnologías de proceso como la fermentación (para el etanol) y la transesterificación (para el biodiésel). Los biocombustibles de primera generación (Bioetanol, Biodiesel y Biogás) son aquéllos provenientes de la biomasa, especialmente de cultivos agrícolas destinados a la alimentación humana (biomasa comestible). Las tecnologías de producción de estos de primera generación son más simples y directas y en consecuencia más económicas.

Los «**biocombustibles de segunda generación**» se obtienen a partir de materias primas que no tienen usos alimentarios (el Panicum Virgatum o el álamo, entre otros), residuos y semillas oleaginosas no comestibles (la jatropha) por las vías convencionales antes mencionadas y por medio de procesos termoquímicos (para la producción de «biocombustibles sintéticos» líquidos). Se utilizan tecnologías de transesterificación pero sobre oleaginosas no tradicionales como la jatropha, la camelina o la salicornia, o con variedades nuevas de algas marinas.

Los «**biocombustibles de tercera generación**» emplean tecnologías de vanguardia utilizando celulosas no comestibles como residuos de madera o variedades de pastos. Utilizan métodos de producción similares en cultivos bioenergéticos específicamente diseñados o «adaptados» (a menudo por medio de técnicas de biología molecular) para mejorar la conversión de biomasa a biocombustible. Un ejemplo es el desarrollo de los árboles «bajos en lignina», que reducen los costes de pretratamiento y mejoran la producción de etanol, o el maíz con celulasas integradas.

La producción de biocombustibles está avanzando con tanta rapidez que últimamente se está hablando de los «**biocombustibles de cuarta generación**». Los «biocombustibles de cuarta generación» simplemente llevan la tercera generación un paso más allá. La clave es la «captura y almacenamiento de carbono (CAC)», tanto a nivel de la materia prima como de la tecnología de proceso.

La materia prima no sólo se adapta para mejorar la eficiencia de proceso, sino que se diseña para captar más dióxido de carbono, a medida que el cultivo crece.

Los métodos de proceso (principalmente termoquímicos) también se combinan con tecnologías de «captación y almacenamiento de carbono» que encausa el dióxido de carbono generado a las formaciones geológicas (almacenamiento geológico, por ejemplo, en yacimientos petrolíferos agotados) o a través del almacenamiento en minerales (en forma de carbonatos). De esta manera, se cree que los biocombustibles de cuarta generación contribuyen más a reducir las emisiones de GEI (gases de efecto

invernadero), porque son más neutros o incluso negativos en carbono si se comparan con los biocombustibles de las otras generaciones. Los biocombustibles de cuarta generación encarnan el concepto de «bioenergía con almacenamiento de carbono». (Biopact, 2007)

En la siguiente figura (figura 7) se puede observar la evolución en el desarrollo de biocombustibles a lo largo de la historia, desde los primitivos combustibles fósiles, pasando por las diferentes generaciones, hasta la tercera, que se desarrolla en la actualidad.

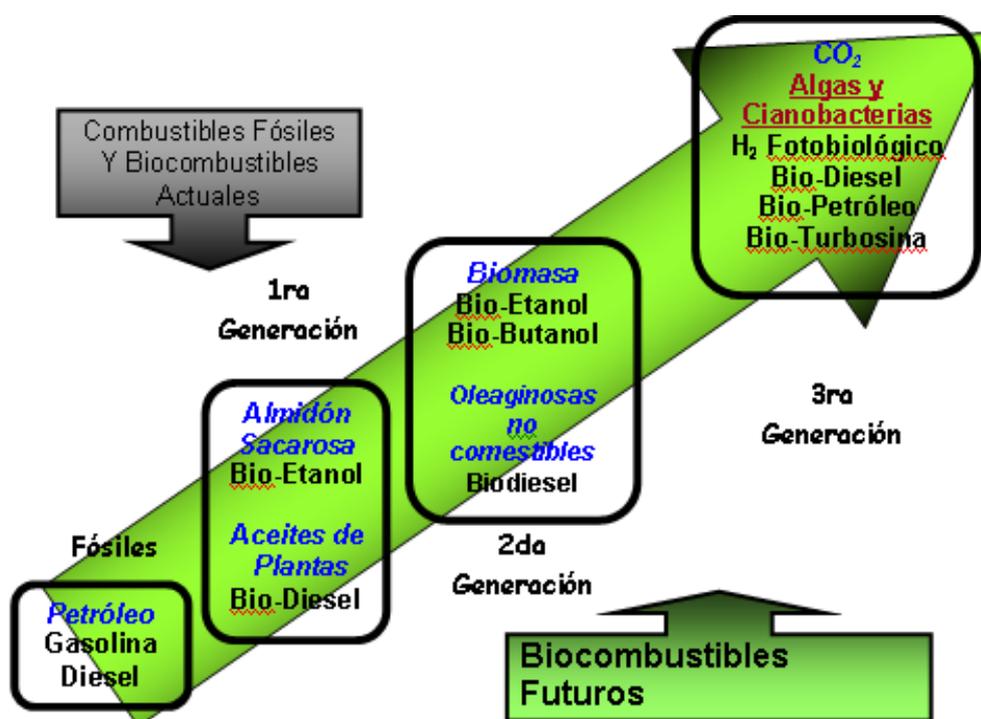


Figura 7. Evolución de la Producción de Biocombustibles en las diferentes generaciones.
Fuente: Gladys Choy, 2008.

Dado que el Proyecto Fin de Carrera se centra en la producción de bioetanol, a continuación se muestran algunas diferencias importantes, información general y ejemplos de las tres generaciones para bioetanol, biodiesel y biogás.

Los biocombustibles de segunda generación se diferencian principalmente de aquellos de primera generación, como veremos más adelante, en el tipo de biomasa de donde se obtienen ya que ésta no compite con la producción de alimentos.

Entre los ejemplos de materias primas utilizadas para la producción de bioetanol de primera generación se puede citar la caña de azúcar (Brasil es el mayor exponente),

el maíz (como en los EEUU), o la remolacha (usada en algunos países de Europa), mientras que para producir bioetanol de segunda generación existe gran variedad de materiales celulósicos: residuos de madera, serrín o el tallo del maíz, y muchísimas variedades de plantas como el pasto varilla (también conocido como *panicum virgatum*, o “switchgrass” en inglés), que no tienen aplicaciones alimenticias y hasta el momento prácticamente no poseen valor comercial. La tecnología utilizada para transesterificar aceites vegetales a biodiesel, o fermentar y destilar azúcares a etanol, es relativamente sencilla y existe hace décadas.

En los biocombustibles en general, y en el bioetanol en particular, no existen diferencias en las propiedades del combustible resultante entre los de primera o segunda generación. La diferencia está en que el etanol de primera generación o convencional, se obtiene a través de productos agrícolas que tienen valor alimenticio, pero su costo de producción es más bajo. Por su parte, el etanol de segunda generación la tecnología de procesamiento de estos materiales es más compleja, por lo que los costos de inversión y producción asociados son elevados, lo que hace inviable su uso a corto plazo.

Los combustibles de segunda generación serán una alternativa muy efectiva para reemplazar a los combustibles fósiles sin utilizar cultivos alimenticios. Además ayudarán a combatir el problema de calentamiento global. (Biodisol, 2009)

Los biocombustibles de tercera generación son aquellos biocombustibles que están cerca de conseguir un ciclo neutro de carbono en el proceso de producción así como una gran producción por hectárea de terreno. Esto es, biocombustibles que se obtienen de materias primas como biomasa microbiana, algas y microalgas, de cultivos que asimilan grandes cantidades de CO₂ o de cultivos transgénicos; Con el tratamiento de estas materias primas y la posterior producción de biocombustible se persigue tanto que el balance de emisiones de CO₂ sea nulo, como aumentar el rendimiento por área cultivada de las mismas. Para la producción de biocombustibles de tercera generación se utilizan tecnologías que, al igual que las de segunda generación, siguen desarrollándose sin haber llegado a ser comercialmente viables aún.

El costo de la inversión y de producción de biodiesel de segunda y tercera generación es bastante más elevado que el de la primera generación, por lo que en la

actualidad no resulta rentable, aunque estas generaciones se están consolidando a buen ritmo. En el caso del bioetanol de segunda generación, por ejemplo, es determinante la etapa de pretratamiento de la materia prima, y a partir de un gran número de estudios y posibilidades en dicha etapa ya se obtienen resultados interesantes, como veremos más adelante.

Por otra parte, se puede producir biodiésel a partir de algas con un alto contenido de lípidos (aceites), para lo cual existen especies y tecnologías apropiadas. El aceite extraído de las algas se puede transformar en biodiésel, mediante el proceso de transesterificación antes mencionado. Se estima que con las tecnologías actuales de una hectárea de algas anualmente se pueden obtener más de 20.000 litros de biocombustible, rendimiento que seguirá mejorando conforme se perfeccionen las tecnologías. Las algas requieren agua, luz y CO₂, que puede ser obtenido de las chimeneas utilizadas en procesos industriales, lo que reduciría en forma significativa uno de los principales gases causantes del efecto invernadero. De las algas también se pueden obtener almidones, los cuales pueden convertirse en etanol. Algunas algas poseen un gran valor nutricional como fertilizante para cultivos y cumplen con las normas de agricultura orgánica que se han establecido. Actualmente los científicos definen a las algas como un “petróleo” biológico, al ser un recurso biológico renovable y que absorbe CO₂ en un ciclo sin fin.

El etanol de primera generación ha sustituido al metil tert-butil éter (MTBE) en el proceso de oxigenación de la gasolina, pues éste último es responsable de la contaminación del suelo y las aguas subterráneas.

1.4. USO DE BIOCOMBUSTIBLES

La mayoría de los biocombustibles en general tienen las ventajas de ser compatibles con motores de los vehículos existentes, en contraste con el gas comprimido o gas natural licuado, y ser susceptibles de mezcla con carburantes convencionales.

La producción de biocombustibles supone una alternativa interesante para aquellas tierras agrícolas que quedan abandonadas como resultado de la limitación de la superficie dedicada a los diversos cultivos herbáceos extensivos que establece la Reforma de la Política Agraria Común (PAC), contribuyendo de forma eficaz a la

generación de empleo en los sectores de la agricultura, industria y servicios, fundamentalmente en el área rural. (Domínguez, 2003)

El principal inconveniente con el que se enfrenta la comercialización de los biocombustibles en el sector de transporte es el alto coste de fabricación. Por ello, en la actualidad su utilización sólo es viable si se aplican sistemas de ayudas, como las de tipo fiscal, que reducen el tipo de impuesto especial aplicable a los biocombustibles de origen agrícola y que ya se aplican en Estados Unidos, Brasil y la Unión Europea.

El conflicto inherente a los biocombustibles de primera generación es justamente que su materia prima es también alimento, y que su utilización en alguna medida afecta el precio de la comida. Según la teoría, al competir en dos mercados (como alimento y como energía) estas materias primas tienen un valor comercial mayor al de biomasa no comestible, lo cual tendería a incrementar su precio. La primera generación no ofrece una solución autosuficiente dado que no hay terrenos suficientes disponibles para abastecer a toda la población de bioetanol o biodiésel si el consumo es equiparable al de la gasolina o el gasóleo en el sector transporte. es una solución que por sí sola no solucionará el problema energético.

Además, la biomasa comestible normalmente requiere de suelos ricos en nutrientes y con abundancia de agua. Contrariamente los biocombustibles de segunda y tercera generación típicamente crecen en suelos marginales.

En las siguientes tablas (tabla 5 y tabla 6) se describen las principales ventajas y desventajas en el uso y desarrollo del bioetanol y biodiésel, los biocombustibles líquidos mas importantes en la actualidad.

Tabla 5. Ventajas e inconvenientes del bioetanol.
Fuente: Elaboración propia.

BIOETANOL	
VENTAJAS	INCONVENIENTES
-Es una fuente de combustible renovable.	-Menor poder calorífico que la gasolina.
-Reduce dependencia del petróleo del extranjero.	-Pérdida de potencia del motor.
-Es una fuente más limpia de combustible.	-Problemas por evaporación en altitud y a elevadas temperaturas.
-Virtualmente utilizable en todos los vehículos con motor de gasolina	-Dificultades de arranque en frío.
-Reduce la formación de la lluvia ácida.	-Incremento de la corrosión en algunas partes metálicas.
-El bioetanol es superior medioambientalmente al resto de los carburantes más importantes.	-Mayor costo que los combustibles fósiles.
-Fácil de producir y almacenar	-Cuanto más alto es su contenido en la gasolina, más perjudicial resulta para los motores de automóvil, pues reacciona o se disuelve ante ciertos materiales plásticos y de goma.
-Los biocombustibles emiten un 40-80% menos de gases invernaderos que los combustibles fósiles.	-Un coche que utilice etanol puro necesita unos carburadores más grandes y presenta un octanaje más elevado que la gasolina común.
-Mejora la calidad del aire en zonas urbanas.	-Aumentar la relación de compresión.
-Reducción de emisiones de NOx, CO y HC.	-Variar la mezcla de combustible / aire.
-Aumento del octanaje de las gasolinas y mejora la combustión.	-Conductos resistentes al ataque de alcoholes.
-Creación de nuevos mercados para productos agrícolas.	-Bujías resistentes a mayores temperaturas y presiones.
-No contamina el agua.	-Se debe agregar un mecanismo que facilite el arranque en frío.
-Con su producción puede reducirse los residuos.	

Tabla 6. Ventajas e inconvenientes del biodiesel.
Fuente: Elaboración propia.

BIODIESEL	
VENTAJA S	INCONVENIENTE S
-Naturaleza líquida: porque es portable.	-Mayor viscosidad: porque la calidad del arranque en frío se degrada a viscosidades elevadas.
-Disponibilidad: porque se cuenta con una vasta cantidad de materia prima.	-Menor volatilidad: porque requiere mayor temperatura de evaporación y esto puede ocasionar problemas en el encendido y/o combustión.
-Renovabilidad: porque proviene de biomasa, la cual se puede renovar	-La reactividad de cadenas insaturadas de hidrocarburos: porque los dobles enlaces se rompen fácilmente, permitiendo que se oxiden.
-Menor contenido de azufre: porque el azufre es un contaminante que contribuye a la generación de lluvia ácida.	
-Menor contenido aromático: porque los compuestos aromáticos son nocivos para la salud, es decir se consideran cancerígenos.	
-Biodegradabilidad: porque se degrada rápidamente.	

1.5. MARCO NORMATIVO

Dado que la tecnología y producción de biocombustibles es un tema candente en la actualidad, la normativa y los textos legales relacionados con el tema son relativamente nuevos. De esta manera se puede hacer un breve recorrido por toda la normativa sobre Biocombustibles y su evolución en los últimos años, así como la situación actual de la misma.

En el Anexo I de este proyecto se realiza un análisis más exhaustivo de las principales normativas y Planes, tanto a nivel Internacional como Europeo, Nacional o Regional.

Tanto en Europa como en España los diferentes textos legales están en constante actualización ya que apostar por las energías renovables y reducir los niveles de contaminación son los principales objetivos mundiales cuando hablamos de producción de energía.

La Normativa Europea marca las pautas a seguir por los países miembros de la Unión Europea que transponen las leyes normalmente con un margen de mejora para lograr los objetivos Europeos a nivel nacional; a priori, las normas nacionales son menos restrictivas que a nivel europeo.

Las directivas europeas 2003/ 96, 2009/28 y 2009/30 constituyen el papel fundamental dentro del cumplimiento actual de los objetivos marcados por la ONU en Kioto en lo correspondiente a biocombustibles. Estas directivas contemplan casi la totalidad de los aspectos más importantes en materia de biocombustibles: hacen referencia al uso de productos energéticos, uso de energía procedente de fuentes renovables, reducción de gases de efecto invernadero, procedencia de las materias primas, sostenibilidad energética y medioambiental, especificaciones de la gasolina, el diésel y el gasóleo, entre otras.

En España cabe destacar que tanto con la Ley de Eficiencia Energética y Energías Renovables como con el Plan de Energías Renovables en España 2011-2020 se espera dar un paso fundamental en reducción de emisiones ya que es necesario tanto a nivel medioambiental como económico que, de una vez por todas, España cumpla lo acordado en el Protocolo de Kioto dejando así de ser uno de los países que más lejos está de cumplir su compromiso.

En cuanto a Cantabria, destaca el “Plan Energético, Energías Renovables y Biocombustibles en Cantabria” cuyos objetivos más importantes son: Propiciar el crecimiento económico, garantizar la seguridad del suministro energético, ahorro y eficiencia energética y protección del medio ambiente.

Además de la normativa propiamente dicha, existen especificaciones técnicas que están estandarizadas, de obligado cumplimiento antes de poner en el mercado los biocarburantes. Estas especificaciones se incorporan para realizar un control técnico de los biocombustibles; en caso contrario no estaría establecido si los procesos de producción son erróneos o inadecuados o no existirían criterios de calidad o de producción definidos.

Con las especificaciones y la regulación de todo el proceso de producción de los biocombustibles se consigue homogeneidad técnica y económica, evitando así grandes monopolios, consiguiendo una competencia equilibrada en el mercado y asegurando combustibles adecuados. Además se consigue que cualquier producto que se ajuste a estas especificaciones pueda ser compatible en cualquier sistema y se puede intercambiar con de iguales características.

Se puede ver información más detallada sobre Especificaciones Técnicas de Biocarburantes en el Anexo I.

Por último, es necesario una “estandarización internacional de los biocombustibles” con el fin de acercar posturas para crear unas especificaciones internacionales que permitan facilitar el comercio de biocarburantes; de la misma forma se completa la información en el citado Anexo I.

1.6. JUSTIFICACIÓN Y MARCO DEL PROYECTO

Las reservas de combustibles fósiles en la tierra son finitas, sin embargo España, como la Unión Europea consume cada vez más energía, al mismo tiempo que aumenta su dependencia energética.

Hoy importa la mayor parte de sus necesidades y, según las previsiones que se recogen en el Libro Verde de seguridad del abastecimiento energético (Comisión Europea, 2001) en el año 2030 se acercará al 70%, con una dependencia aún más marcada de los hidrocarburos.

Es necesario reducir la alta dependencia energética de los productos petrolíferos. El desarrollo de las energías renovables será un factor decisivo para la sostenibilidad energética en el momento en que las reservas de combustibles fósiles se agoten, así como resulta fundamental hoy en día en la conservación del Medio Ambiente.

En lo referente al sector transporte, sector que por otra parte es el que más energía consume tanto en España como en la Unión Europea, se hace necesario el suministro de un combustible sostenible.

Los biocombustibles líquidos suponen una alternativa interesante para contribuir a alcanzar estas metas, además, la Directiva Europea Energía Renovable (DER) 2009/28/CE (23/04/2009) establece que en el año 2020, el 10% de la energía consumida en el transporte ha de ser renovable.

La actualización de la normativa en lo que se refiere a combustibles permitirá exonerar de impuestos especiales a este tipo de biocombustibles, pudiendo crearse, de esta manera un mercado competitivo de estos productos en Europa.

El término biocombustible engloba a todos aquellos combustibles derivados de la biomasa vegetal. Se trata por tanto, de combustibles de origen vegetal que tienen características parecidas a las de los combustibles fósiles, lo que permite su utilización en motores sin tener que efectuar modificaciones importantes. Además no contienen azufre, uno de los principales causantes de la lluvia ácida, ni contribuyen a aumentar la cantidad de CO₂ emitido a la atmósfera.

En general, los principales factores que impulsan el desarrollo tecnológico para el aprovechamiento de la biomasa energética, y en el caso de estudio biomasa transformada en etanol, son:

- Creciente preocupación del cambio climático;

- La importancia de la energía de biomasa para efectuar una transición para una nueva matriz energética y sustituir el petróleo como materia prima en el uso para combustible o para la industria química;

- La creciente demanda de energía y las altas tasas recientes de uso de biomasa energética. Los países de desarrollo demandarán 5TW de energía nueva, en los próximos 40 años, siendo imposible imaginar que esa energía sea proveniente de fuentes fósiles por su alto impacto ambiental, por el costo financiero creciente y por el agotamiento de las reservas;

- Los costos ambientales serán paulatinamente incorporados al precio de los combustibles fósiles, a través de tributos punitivos (tasas de contaminación), tomándose progresivamente mas caros, factor que será agravado con un aumento natural de precios, debido a un agotamiento de las reservas y a los conflictos bélicos.

- El precio también oscilará, manteniendo una tendencia creciente, en función de las disputas políticas y bélicas por las últimas reservas disponibles, tornando inseguro los flujos de abastecimiento y de cumplimiento de contratos de abastecimiento de petróleo.

- Crece, en relación logarítmica, la inversión pública y privada en desarrollo de innovaciones que viabilicen las fuentes renovables y sustentables de energía, con énfasis en el aprovechamiento de biomasa.

- También crece el número de inversores internacionales interesados en contratos a largo plazo, para el fortalecimiento en biocombustibles, especialmente en alcohol, y en menor proporción, en biodiesel y otros derivados de biomasa.

- La energía pasará a ser un componente importante de costo de producción agropecuario y de agroindustria

En la actualidad los biocombustibles líquidos se obtienen a partir de productos agrícolas tales como el azúcar, los cereales y semillas oleaginosas, que se producen principalmente para el sector alimentario. Estos cultivos crecidos sobre tierras agrícolas, particularmente tierras de retirada, están sujetos a fuerzas socioeconómicas distintas de las meramente energéticas.

El principal inconveniente con el que se enfrenta la comercialización de los biocombustibles en el sector de transporte es el alto coste de fabricación. Por ello, en la actualidad su utilización sólo es viable si se aplican sistemas de ayudas, como las de tipo fiscal, que reducen el tipo de impuesto especial aplicable a los biocombustibles de origen agrícola y que ya se aplican en Estados Unidos, Brasil y la Unión Europea. En España los biocarburantes gozan de una exención total sobre los impuestos especiales desde el pasado 1 de enero de 2003, conforme dispone la Ley 53/2002 de 30 diciembre de 2002.

Otra forma de hacer económicamente viable la utilización de biocombustibles es la investigación en nuevas formas de obtención como en algunas de las que se describen en este proyecto; estas formas se basan en la obtención de biocombustibles a partir de materiales de desecho, o de materias producidas para este objetivo. De esta manera, y haciendo un balance incluyendo en él factores como pueden ser los medioambientales, sociales, tecnológicos y económicos, se podría llegar a fabricar un biocombustible económicamente válido.

Además este Proyecto Fin de Carrera, se ha llevado a cabo simultáneamente con otro proyecto titulado “Obtención de bioetanol de segunda generación a partir de residuos lignocelulósicos”, enmarcado dentro del proyecto I+D+i EUCAFUEL centrado en el desarrollo de cultivos energéticos no alimentarios a partir de los licores gastados de cocción procedentes de los procesos de pasteado químico. Dicho proyecto está siendo desarrollado en el Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria así como en la empresa Sniace.

Uno de los objetivos del proyecto EUCAFUEL es la puesta a punto de un laboratorio de digestión e hidrólisis ácida para el estudio de la modificación del proceso “al sulfito” con vistas a la obtención no sólo de pasta de papel y lignosulfonatos sino también de azúcares fermentables para su uso como biocombustibles.

Este proyecto fin de carrera sirve de apoyo al proyecto EUCAFUEL en la comprensión de los procesos generales de obtención de biocombustibles en general y bioetanol en particular.

1.7. OBJETIVOS Y ETAPAS

Objetivos

El objetivo principal de este Proyecto de Fin de Carrera es realizar una revisión bibliográfica y un análisis exhaustivo sobre la documentación relativa a procesos de producción de Bioetanol en los últimos años, el estado actual del arte, y su proyección en el futuro.

Se analizan la tecnología y los sistemas empleados para obtener los diferentes tipos de bioetanol, de primera y segunda generación, la viabilidad actual, económica, medioambiental y tecnológica, de cada una de dichas generaciones y la forma en la que se está trabajando de cara a obtener mayor eficiencia en un futuro a corto y medio plazo.

Paralelamente, ligado a este objetivo, se plantean otros objetivos secundarios:

- Realizar un análisis sobre los métodos que se han empleado en la obtención de biocombustibles en general, y de bioetanol en particular. Se lleva a cabo un estudio exhaustivo de las diferentes etapas en la producción de bioetanol y las diferencias en función de la materia prima utilizada en cada una de ellas.
- Estudiar las diferencias entre las distintas generaciones de bioetanol, las ventajas e inconvenientes de cada una, y el por qué de su evolución. El proyecto se ha centrado en la primera y segunda generación. Además, se evalúan las principales contribuciones científicas en ambas generaciones.
- Dado que el estudio de la obtención de bioetanol se centra en la materia prima biomasa, en el proyecto se estudiará, de forma resumida, las alternativas energéticas que ofrece la biomasa y su explotación. Se entenderá la importancia de este recurso para lograr un abastecimiento energético sostenible y limpio.
- Con todo ello, se entenderán las ventajas y los inconvenientes del uso de biocombustibles en general, y bioetanol en particular, frente a los combustibles fósiles.

Etapas

Para lograr dichos objetivo, podemos diferenciar distintas etapas, que se enumeran a continuación, en el desarrollo de este Proyecto Fin de Carrera. En dichas etapas se han incluido también los hitos que han sido necesarios para la elaboración de la introducción como base del proyecto:

1. Búsqueda bibliográfica de la situación energética Nacional y Europea. Dependencia energética; importaciones y exportaciones de energía primaria; productores de energía.
2. Búsqueda bibliográfica de normativa en la producción de biocombustibles en general y bioetanol en particular. (Normativa mundial (Protocolo de Kioto), Normativa europea, Normativa nacional y regional)
3. Búsqueda bibliográfica de sistemas de obtención de bioetanol, de cada una de las generaciones existentes o en investigación.
4. Búsqueda bibliográfica de sistemas obtención y tratamiento de materias primas útiles en la producción de bioetanol.
5. Análisis de la documentación obtenida en las búsquedas bibliográficas. A partir de la información reunida se estudian los diferentes procesos de producción, desde el tratamiento de las materias primas hasta la obtención del bioetanol, en cada una de las generaciones. Se analizan todos los factores a tener en cuenta en este proceso, los subproductos, rendimientos y balances.
6. Estudio de un caso práctico: Obtención de bioetanol de segunda generación a partir de licores gastados del proceso al sulfito ácido.

2. DESARROLLO

El suministro mundial de energía depende en gran medida de los productos derivados del petróleo. Además, la mayoría de los aumentos previstos en la demanda de petróleo a medio plazo provendrán del sector transporte. De esta manera, el sector transporte se convertirá en el responsable de aproximadamente un tercio de las emisiones de gases efecto invernadero en el mundo (IEA, 2004).

Mejorar la seguridad energética y reducir las emisiones de CO₂ son objetivos primordiales para el desarrollo de políticas de combustibles alternativos. En muchos países en desarrollo, el ahorro del petróleo y la independencia de éste, pueden anteponer los recursos propios de la tierra a las importaciones de productos petrolíferos. Grandes reservas de gas natural o la disponibilidad de tierras para cultivos energéticos en una región determinada pueden suponer el desarrollo de un combustible de influencia y, en consecuencia, un aumento de las opciones tecnológicas de la zona.

Entre las fuentes de energía renovable, la biomasa parece ser la más importante en términos de economía y viabilidad. Es por tanto, considerada hoy en día como una de las fuentes de energía con más futuro para el desarrollo y la industria. Despertando especial interés en todo el mundo, y no solo en el sector transporte.

La biomasa es un recurso local que puede contribuir a la diversificación del suministro de energía y pueden crear empleo para el cultivo, recolección, transporte y preparación de combustible. Además, el empleo de biomasa puede suponer el ahorro de emisiones al sustituir a los combustibles fósiles.

El mundo en desarrollo incluye países de muy heterogéneas características, especialmente cuando a oportunidades de producción de biocombustibles se refiere. De hecho, la población, la densidad y la dinámica, las condiciones climáticas, la infraestructura disponible y el capital, los patrones de propiedad de la tierra, etc., varían ampliamente de un país a otro. No obstante, como argumentan Girad y Fallot, en 2006, una serie de características comunes son la base potencial de la producción de biocombustibles y de las opciones tecnológicas de los países en desarrollo: gran productividad de biomasa, países donde el desarrollo pasa por la agricultura; aumento del consumo de energía en estos países en desarrollo y saturación de los

combustibles fósiles; y el desafío de la pobreza, ya que no están en condiciones de invertir en I+D.

2.1. LA BIOMASA COMO MATERIA PRIMA PARA LOS PROCESOS DE PRODUCCION DE BIOCOMBUSTIBLES

Comenzaremos definiendo el concepto de biomasa:

Se conoce por el término biomasa a todo material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización. Hace referencia a la materia viva producida por plantas, animales, hongos o bacterias (Lavandero J.C., 2010).

La biomasa es toda sustancia orgánica renovable de origen tanto animal como vegetal. La energía de la biomasa proviene de la energía que almacenan los seres vivos. En primer lugar, los vegetales al realizar la fotosíntesis, utilizan la energía del sol para formar sustancias orgánicas. Después los animales incorporan y transforman esa energía al alimentarse de las plantas. Los productos de dicha transformación, que se consideran residuos, pueden ser utilizados como recurso energético. (Miliarium, 2010)

Las plantas transforman la energía radiante del Sol en energía química a través de la fotosíntesis, y parte de esa energía química queda almacenada en forma de materia orgánica (Ver figura 8); la energía química de la biomasa puede recuperarse quemándola directamente o transformándola en combustible.

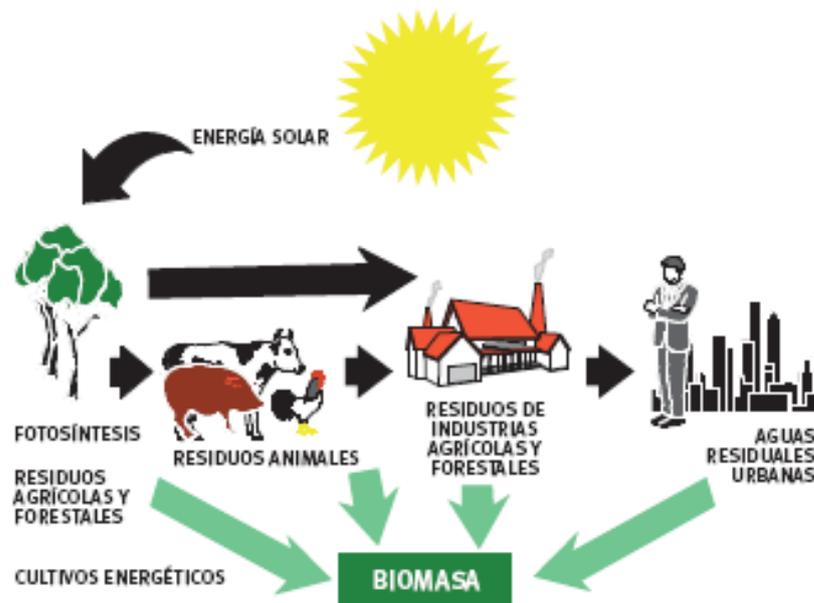


Figura 8: Diferentes formas de obtener Biomasa.

Fuente: Lavandero, 2010.

En Europa, Francia es el país que mayor cantidad de biomasa consume (más de 9 millones de toneladas equivalentes de petróleo (tep) seguido de Suecia. España ocupa el cuarto lugar dentro de esta lista con 3,6 millones de tep. (Botero, 2006)

Un equívoco muy común es confundir 'materia orgánica' con 'materia viva', como muestra esta apreciación de Margalef (1980:12): “Otro equívoco muy común es utilizar 'biomasa' como sinónimo de la energía útil que puede extraerse de ella, lo que genera bastante confusión debido a que la relación entre la energía útil y la biomasa es muy variable y depende de innumerables factores. Para empezar, la energía útil puede extraerse por combustión directa de biomasa (madera, excrementos animales, etc.), pero también de la combustión de combustibles obtenidos de ella mediante transformaciones físicas o químicas (gas metano de los residuos orgánicos, por ejemplo), procesos en los que 'siempre' se pierde algo de la energía útil original. Además, la biomasa puede ser útil directamente como materia orgánica en forma de abono y tratamiento de suelos (por ejemplo, el uso de estiércol o de coberturas vegetales). Y por supuesto no puede olvidarse su utilidad más común: servir de alimento a muy diversos organismos, la humanidad incluida.”

Los factores que condicionan el consumo de biomasa en Europa son:

- **Factores geográficos:** debido a las condiciones climáticas de la región,
- **Factores energéticos:** por la rentabilidad o no de la biomasa como recurso energético,
- **Disponibilidad del recurso:** este es el factor que hay que estudiar en primer lugar para determinar el acceso y la temporalidad del recurso. . (Grupo AINYMA, 2010)

2.1.1. Tipos de biomasa.

Existen diferentes tipos de biomasa que pueden ser utilizados como recurso energético y los autores hacen múltiples clasificaciones, así por ejemplo, según Philippe Girard y Abigaïl Fallo, 2006, “la Biomasa que se puede convertir en biocombustible tiene dos orígenes diferentes: a) Los productos agrícolas convencionales, como plantas oleaginosas y de azúcar o cultivos ricos en almidón, y b) los productos y residuos lignocelulósicos.” En la figura 9 se representan de forma general los distintos tipos de biomasa y las transformaciones que esta sufre para su aprovechamiento energético.

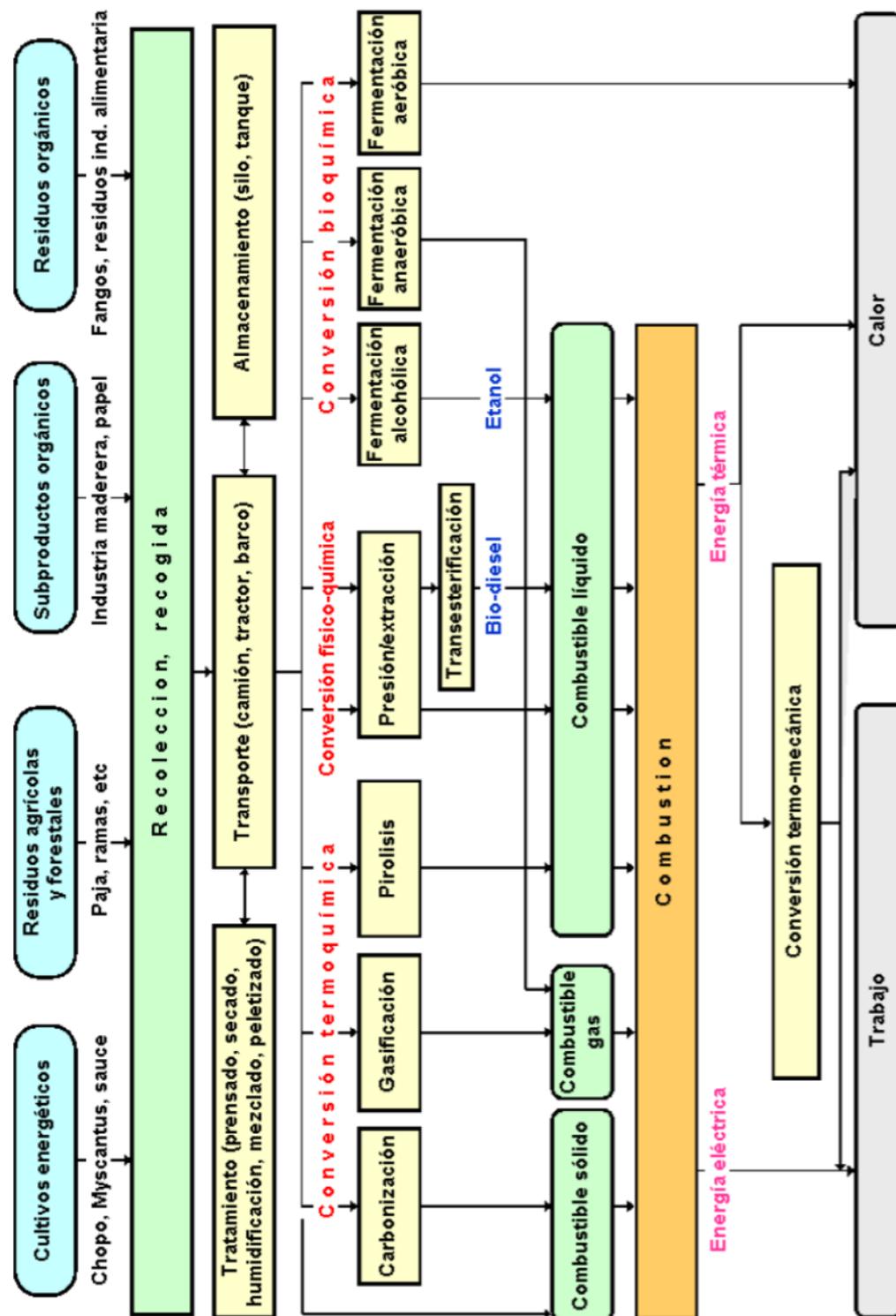


Fig. 9: Esquema general tipos de biomasa, procesos de producción y transformaciones.

Fuente: Ollero, 2006.

Sin embargo, la clasificación más aceptada es aquella que divide la biomasa en cuatro tipos diferentes: biomasa natural, residual seca y húmeda y los cultivos energéticos.

Biomasa natural: La que se produce en la naturaleza sin intervención humana. El problema es la necesaria gestión de la adquisición y transporte del recurso al lugar de utilización. Esto puede provocar que la explotación de esta biomasa sea inviable económicamente.

Biomasa residual seca: Son los residuos que se generan en las actividades de agricultura (leñosos y herbáceos) y ganadería, en las forestales, en la industria maderera y agroalimentaria, entre otras y que todavía pueden ser utilizados y considerados subproductos como el serrín, la cáscara de almendra, el orujillo o las podas de frutales.

Biomasa residual húmeda: Vertidos biodegradables, es decir, las aguas residuales urbanas e industriales y los residuos ganaderos (principalmente purines).

Cultivos energéticos: Son cultivos de especies vegetales destinados específicamente a la producción de biomasa para su uso energético (Lavandero J.C., 2010). Entre ellos podemos clasificar lignocelulósicos forestales tales como chopo, sauces o eucaliptos y lignocelulósicos herbáceos (cardo, sorgo y colza entre otros). En España no se ha pasado del campo de la experimentación. Existen experiencias en diversos lugares asociadas a distintos proyectos.

Gran parte de la biomasa utilizada con fines energéticos proviene del aprovechamiento de distintos tipos de residuos, como se puede observar de forma clara en la figura 10.

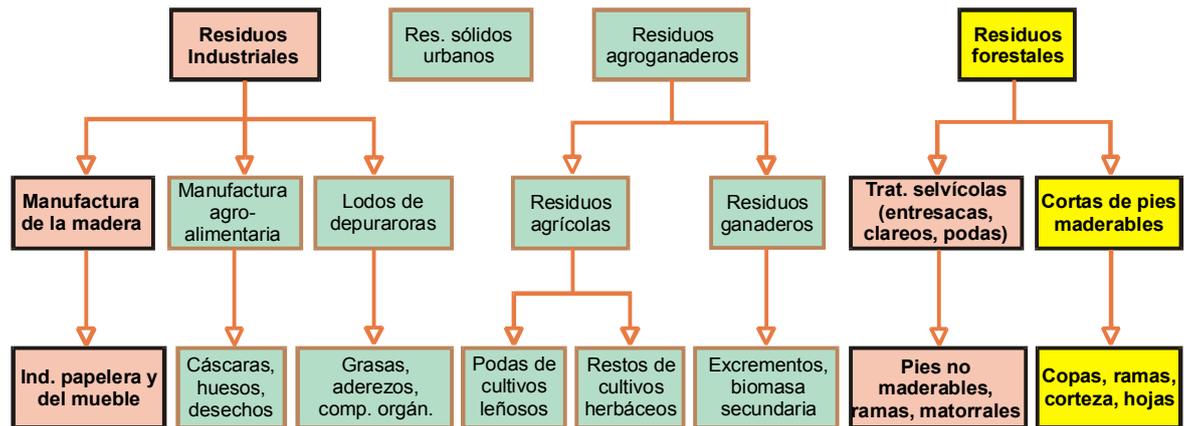


Fig. 10. Tipos de biomasa en función de su origen.

2.1.2. Procesos de conversión de la Biomasa en energía.

Existen diferentes métodos de transformación la biomasa en energía aprovechable. Los dos métodos más utilizados son los termoquímicos y los biológicos.

MÉTODOS TERMOQUÍMICOS

Se basan en la utilización del calor como fuente de transformación de la biomasa. Están muy desarrollados para la biomasa seca, sobretodo paja y madera. Las tecnologías descritas a continuación, se engloban dentro de los métodos termoquímicos de tratamiento de la biomasa:

Combustión: reacciones químicas entre un combustible (orgánico) y un comburente (oxígeno) con desprendimiento de calor (San Miguel G., 2010)

Pirólisis: descomposición o transformación de un compuesto debido a la aplicación de calor. La aplicación de calor tiene lugar en condiciones inertes (nitrógeno) para evitar las reacciones de oxidación que tendrían lugar en un medio oxidante (oxígeno, aire o vapor de agua). Se produce a temperaturas en torno a los 500-800°C (San Miguel G., 2010).

Gasificación: Oxidación parcial de material carbonoso a elevadas temperaturas (1000-1200°C) en presencia de agente gasificante (vapor de agua, oxígeno subestequiométrico) para producir gas de síntesis (CO+H₂) (San Miguel G. 2010).

MÉTODOS BIOLÓGICOS

Utilizan microorganismos como fuente de transformación y resultan óptimos para biomasa con alta humedad –líquidos–.

El más común es la *fermentación alcohólica* que transforma la biomasa en etanol (biocombustible). Este alcohol se produce por la fermentación de azúcares

Otro método biológico es la *fermentación metánica*, que es la digestión anaerobia de la biomasa por bacterias. Se suele utilizar para la transformación de la biomasa húmeda. Este proceso tiene lugar en fermentadores, o digestores. A modo de ejemplo, la celulosa es la se degrada en un gas, el cual contiene alrededor de 60% de metano y 40% de gas carbónico. Para este proceso se requiere una temperatura entre 30-35 ° C. Estos digestores por su gran autonomía presentan una opción favorable para las explotaciones de ganadería intensiva. (Ramos y Guerra, 2008)

2.1.3. Aplicaciones.

La gran variedad de biomasa existentes unida al desarrollo de distintas tecnologías de transformación de ésta en energía (Combustión directa, Pirólisis, Gasificación, Fermentación, Digestión anaeróbica) permiten plantear una gran cantidad de posibles aplicaciones entre las que destacan la producción de energía térmica y electricidad.

1.- Producción de Energía Térmica

Aprovechamiento convencional de la biomasa natural y residual. Los sistemas de combustión directa son aplicados para generar calor o se puede aprovechar en la producción de vapor para procesos industriales y electricidad.

Los procesos tradicionales de este tipo, generalmente, son muy ineficientes porque mucha de la energía liberada se desperdicia y pueden causar contaminación cuando no se realizan bajo condiciones controladas.

2.- Producción de Energía Eléctrica

Obtenida minoritariamente a partir de biomasa residual (restos de cosecha y poda) y principalmente a partir de cultivos energéticos leñosos, de crecimiento rápido (Chopo, Sauce, Eucalipto, Robinia, Coníferas, Acacia o Plátano) y herbáceos (Cardo

lleno, Miscanto, Caña de Provenza, Euforbias o Chumberas). También se utiliza el biogás resultante de la fermentación de ciertos residuos (lodos de depuradora, Residuos Sólidos Urbanos) para generar electricidad.

El rendimiento neto de la generación de electricidad en las plantas de biomasa es bajo, del orden del 20% referido a su poder calorífico inferior.

Una posibilidad de incrementar el rendimiento energético en el uso de la biomasa es la cogeneración de calor y electricidad. La condensación del vapor supone una evacuación de calor cercano a la mitad de la energía contenida en la biomasa; la recuperación de parte de ese calor de condensación en forma de vapor de baja temperatura o agua caliente, para usos industriales o domésticos, supone un aumento de la eficiencia energética.

La gasificación es una alternativa con mejores rendimientos que la combustión en calderas. El empleo de motores diesel o de turbinas de gas para quemar el gas producido puede elevar el rendimiento a valores por encima del 30%, sin embargo ésta es una opción poco extendida.

3.- Producción de Biocombustibles.

Esta aplicación se verá de forma detallada más adelante, no obstante en la figura 11 se muestra el esquema para transformar los diferentes tipos de biomasa en etanol.

Una vez comentada brevemente la biomasa, a continuación se desarrollarán las diferentes generaciones de obtención de bioetanol como principal objetivo de este proyecto.

Hay que indicar que este desarrollo se centra en la descripción únicamente del bioetanol de primera y de segunda generación, por ser las generaciones más avanzadas; la llamada tercera generación se encuentra en una etapa joven de su desarrollo y los resultados obtenidos hasta la fecha deben de ser revisados, clarificados y mejorados por lo que únicamente se comentará alguna puntualidad.

2.2. BIOETANOL DE PRIMERA GENERACIÓN

Como se ha expuesto en la introducción, existen diferentes generaciones de biocombustibles; Sin embargo no existe unanimidad en la comunidad científica a la hora de tener claro las características propias de cada generación, no existe consenso con respecto a la línea divisoria que establecen algunos autores en lo concerniente al significado de las distintas generaciones de biocombustibles. Debido a estas discrepancias, en este proyecto fin de carrera se diferencia la primera y la segunda generación de la siguiente manera: Se considera biocombustibles de primera generación a todos aquellos provenientes de materias primas destinadas a la alimentación humana o que pueden competir con la alimentación humana. Siendo los biocombustibles de segunda generación los que se obtienen a partir de materias primas que no son destinadas a la alimentación. Dicha diferencia está de acuerdo con la mayor parte de autores consultados, cuyas referencias se pueden encontrar en la bibliografía de este Proyecto, Knocke, Vogt, C. Riviere, G. Marlair, Leonardo D. Gomez, Clare, G. Steele-King, Simon, J. McQueen-Mason y Domínguez. Además, también señalan dicha diferencia los siguientes organismos oficiales y empresas consultados: Universidades (Nacional de Colombia, Universidad Complutense de Madrid, Universidad de Cantabria), Biofuels, Biodisol, Biocarburantes Mexicanos, Elsevier, GCE Bioenergía.

2.2.1. Introducción

El bioetanol de primera generación proviene fundamentalmente de cultivos agrícolas destinados a la alimentación humana. Esta es la diferencia más notable que se establece entre la primera y la segunda generación. De aquí en adelante se seguirá este criterio de acuerdo con los autores citados previamente. Actualmente a escala industrial, los biocombustibles de primera generación son los únicos eficientes y viables económicamente. No obstante el desarrollo de este mercado ha provocado el aumento del precio de los alimentos, y con ello numerosos problemas entre la demografía en vías de desarrollo. Otro problema asociado es que los cultivos necesarios para abastecer esta industria, únicamente crecen en ciertas zonas que se corresponden con climas tropicales. Puede observarse que es una solución parcial y a corto plazo que por sus propios medios no resolverá el problema de déficit energético. Por estos motivos entre otros, se está fomentando ampliamente la

investigación y el desarrollo de tecnologías competitivas capaces de sintetizar biocombustibles a partir de corrientes residuales (véase aptdo. Biomasa) abundantes en cualquier zona independientemente de sus condiciones climatológicas, creencias culturales, etc. desarrollándose así los biocombustibles de segunda y tercera generación.

Entre los ejemplos de materias primas más utilizadas a nivel mundial para la producción de etanol se encuentran la caña de azúcar (Brasil es el mayor exponente), el maíz (como en los EEUU), o la remolacha (usada en algunos países de la Unión Europea).

En todos los casos, el procesamiento industrial consiste en la conversión bioquímica de los carbohidratos en alcohol. Si bien esta tecnología se utiliza desde la antigüedad, ésta ha evolucionado enormemente gracias al desarrollo de la industria.

La tecnología más eficaz para obtener etanol de caña de azúcar se ha desarrollado en Brasil, debido a la implantación del Programa Nacional de Alcohol (Pro-Álcohol) en 1975 para aumentar la producción de etanol como un sustituto para la gasolina: Brasil es uno de los países del mundo que reúne la mayor cantidad de ventajas competitivas para liderar la agroenergía. La primera ventaja que se destaca es la perspectiva de incorporar áreas para la producción de cultivos energéticos, sin competir con los cultivos que producen alimentos. La segunda ventaja es la posibilidad de sembrar múltiples cultivos dentro del año calendario. Por situarse en la faja tropical y subtropical del planeta, Brasil recibe una intensa radiación solar a lo largo del año. La energía solar es la base de la producción de agroenergía, y la densidad de esta por unidad de área depende la cantidad de energía incidente. En correspondencia con la extensión y la localización geográfica, Brasil presenta diversidades de clima, exuberancia de biodiversidad y un cuarto de las reservas superficiales y subsuperficiales de agua dulce.

Las condiciones favorables de Brasil y su tradición de cultivar caña de azúcar -la materia prima más eficiente para la producción de etanol- fueron esenciales para desarrollar el sector. El gobierno invirtió de forma masiva para aumentar la producción agrícola, modernizar y expandir las destilerías, y establecer nuevas plantas de producción. También introdujo subsidios para bajar los precios y redujo

los impuestos para los productores de etanol permitiendo así que el país se transformara en un líder en el mercado del etanol. (Almeida y Scidev, 2007).

En el caso de etanol de maíz, la tecnología óptima ha sido desarrollada en Estados Unidos desde la década del 90, tanto para la producción de alcohol como de distintos subproductos. Este desarrollo se ha producido a través de la mejora de la tecnología aplicada a los cultivos, creando híbridos de maíz que aumentan el rendimiento por tonelada procesada; además se obtienen coproductos de mayor valor (Maíces de alto contenido en aceites). Se han conseguido maíces con tolerancia a la sequía, maíces eficientes en el uso del nitrógeno y se están desarrollando maíces tolerantes al frío, aumentando con todo ello las posibilidades geográficas y temporales para el cultivo. Gracias también al desarrollo de la biotecnología se controlan las plagas y al maleza y se desarrollan características propia. También son importantes las mejoras aplicadas a los procesos industriales: a través de la evolución de los procesos enzimáticos se ha buscado mejorar la eficiencia en la conversión; además se logra un menor consumo de energía y se generan menos efluentes. Entre las mejores en los procesos industriales podemos citar: -Fraccionamiento del maíz (extracción de aceites): proceso por el cual se remueve el germen antes de la conversión del almidón al azúcar y la subsiguiente fermentación para etanol. –Hidrólisis fría del almidón: disminuye el uso de energía y los costes de producción; actualmente se usa en Europa en plantas pequeñas. –Gasificación de la Biomasa y –Extracción de la proteína Zein.

Es importante señalar que, al contrario de lo que se piensa, en el proceso de producción de etanol de maíz se obtiene un subproducto que por su contenido proteico tiene una amplia utilización en alimentación de vacunos, cerdos y aves, lo que no ocurre con el de caña de azúcar.

Además, es conveniente destacar que una tonelada de maíz tiene un rendimiento de etanol de 402 litros, mientras que una tonelada de caña de azúcar de 85 litros. Es decir, el maíz tiene un rendimiento 4,7 veces superior a la caña de azúcar. (Quito, 2010)

Actualmente en Chile, el costo de producción de etanol de caña de azúcar es inferior al de maíz, que a su vez, tiene un menor costo que la gasolina, lo que permite su

implantación a corto plazo. En la medida que el valor del petróleo continúe aumentando, el costo del etanol proveniente de maíz será cada vez más favorable, ya que el menor valor del etanol permitirá reducir el precio de las mezclas con gasolina, especialmente a partir de 10% (E10). (Electroindustria, 2008).

En el caso de bioetanol, no existen diferencias en las propiedades en el combustible resultante entre los de primera o segunda generación, ya que en ambos casos se obtiene alcohol etílico. La diferencia reside en el tipo de materias primas y el pretratamiento que se le dé a estas, así como el rendimiento final obtenido.

Según Jennefer Vogt, 2009, el bioetanol de primera generación es económicamente más interesante. Según el autor “el objetivo detrás del desarrollo de los biocombustibles de primera generación es acelerar el proceso natural de producción de combustibles a partir de la biomasa, de aprox. 1000 mil años (a través de petróleo) a una escala de tiempo más eficiente de 1 a 10 años con la ayuda de la optimización de los procesos bioquímicos y la conversión de los hidratos de carbono de la biomasa”.

A continuación se describirá el proceso de obtención de bioetanol de primera generación.

2.2.2. Materias primas

En la producción de bioetanol de primera generación el maíz y la caña de azúcar son las materias primas más utilizadas en todo el mundo junto con la remolacha azucarera en la Unión Europea.

Caña de Azúcar

Las condiciones agroecológicas ideales para la producción de caña son: Una altura entre 500 y 1.500 msnm; entre 25 y 26°C, aunque entre 20 a 30 °C permite buenos rendimientos del cultivo. Si los cambios de temperatura entre el día y la noche son superiores a 8 °C se favorece la formación de la sacarosa. Se considera una luminosidad adecuada a una media entre 5 y 8 horas diarias de brillo solar.

En cuanto a las condiciones climáticas podríamos decir que unas precipitaciones anuales de 1.500 a 1.750 mm serían lo ideal; además vientos cálidos y secos aumentan la transpiración de la planta.

El suelo de cultivo recomendado es del tipo franco arcillosos, con buen drenaje y pH entre 5,5 y 7,5 y una humedad relativa: 75-80%. (FAO, 2010; Montoya, 2005)

Una vez cortada, la caña se altera y el contenido de azúcares empieza a decrecer rápidamente dada una fermentación espontánea de los azúcares reductores a las 6 horas del corte, por lo que debe trasladarse inmediatamente a la fábrica y comenzar el proceso en el menor tiempo posible. Actualmente solo se permite un transcurso máximo de 24 horas entre el corte de la caña y su entrada a proceso.

El contenido de la caña en azúcar, así como su composición, varía mucho de un país a otro y dentro de cada uno según la variedad y el cultivo que ha tenido. A continuación (Tabla 7) se presenta el promedio de composición de la caña de azúcar y del jugo de caña. (Palacio, 2004).

Tabla 7: Composición de la caña de azúcar y del jugo de caña.
Fuente: Palacio, 2004.

COMPOSICIÓN DE LA CAÑA DE AZÚCAR (%)		COMPOSICIÓN DEL JUGO DE CAÑA (%)	
Agua	74,5	Agua	81 – 85
Azúcares	14	Sólidos solubles	15 – 19
Sacarosa	12,5	Azúcares	
Glucosa	0,9	Sacarosa	12,5 – 16,72
Fructosa	0,6	Glucosa	0,3 – 0,76
Fibra	10	Fructosa	0,3 – 0,76
Cuerpos Nitrogenados	0,4	Sales	0,23 – 0,67
Cenizas	0,5	Proteínas	0,08 – 0,11
Grasas y cera	0,2	Gomas-Almidones	0,05 – 0,11
Gomas	0,2		
Ácidos Combinados	0,12		
Ácidos Libres	0,08		

Cabe señalar, por futuras alusiones, que, “un ingenio” es aquel lugar donde se procesa la caña para obtener azúcar así como el conjunto de las instalaciones que tiene ese fin.

El rendimiento promedio mundial de caña de azúcar por hectárea es 65,29 ton/Ha (FAOSTAT, 2005) para calidades de jugo que presenten una cantidad de azúcares reductores superior a 17% y grados brix superiores a 19. **Grados Brix** (°Bx) es una medida del cociente total de azúcar en agua en un líquido. Una solución de 25 °Bx es del 25% con 25 gramos de azúcar por 100 gramos de la solución.

En función de las diferencias en las productividades agrícola e industrial, los volúmenes de bioetanol producido por unidad de área cultivada varían bastante, de acuerdo con la figura 12. En el caso de la caña de azúcar, son valores representativos una productividad agrícola de 80 toneladas de caña de azúcar por hectárea y un rendimiento industrial de 85 litros de bioetanol, resultando en una producción de 6.800 litros de bioetanol por hectárea cultivada.

En este gráfico, para la caña de azúcar, se considera además la producción de etanol de los residuos celulósicos, tecnología aún en desarrollo, asumiendo la utilización del 30% del bagazo disponible y mitad de la paja, convertida en bioetanol a razón de 400 litros por tonelada de biomasa celulósica seca.

Los resultados del gráfico corresponden a labranzas en condiciones de buena productividad. Las tecnologías industriales implícitas en el gráfico, para la conversión de azúcares y almidón en bioetanol, se pueden considerar maduras y disponibles, con excepción de las relacionadas a la hidrólisis de materiales lignocelulósicos, ahora en desarrollo, adoptadas también para la obtención de bioetanol de la parte celulósica de la caña.

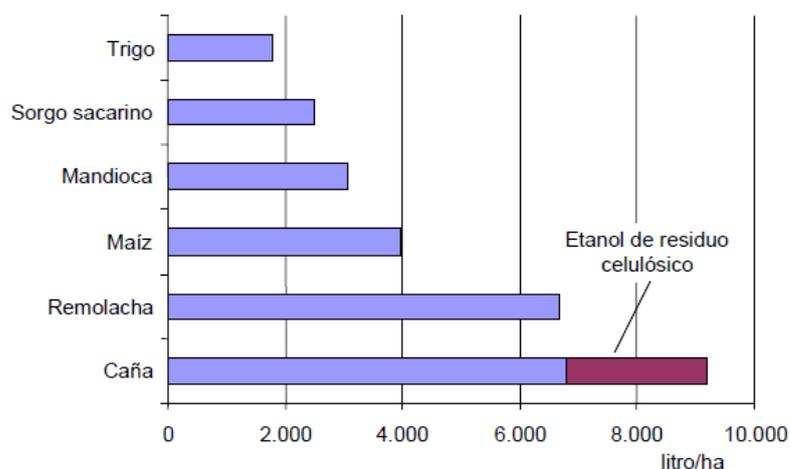


Figura 12: Productividad promedio de bioetanol por área para diferentes cultivos.
Fuente: BNDES, CGEE, FAO y CEPAL, 2008.

De los 51 mil millones de litros de bioetanol producidos en 2006, la producción norteamericana, a base de maíz, y la brasileña, a base de caña, representaron un 70% del total como se representa en la Figura 13. Los otros grandes productores de bioetanol son India, China y la Unión Europea, pero en escala mucho menor. (BNDES, FAO et al ,2008)

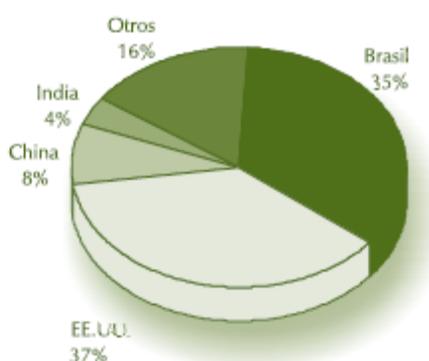


Figura 13: Distribución de la producción mundial de etanol en el año 2006.
Fuente: BNDES, CGEE, FAO y CEPAL, 2008.

Maíz

De todas las materias primas utilizadas en la producción de bioetanol existe una gran cantidad de variedades cultivables en los diferentes países productores; de la misma forma existen variedades cruzadas y/o híbridos mejorados de todas las materias primas.

En Colombia, por ejemplo, el maíz se cultiva en todo su territorio, pero sólo un 17% de la producción total se hace de forma industrial, mientras que el restante 83% lo cultivan pequeños agricultores en forma tradicional, generando empleo para unas 190 mil familias (Corpoica Ecoregion Caribe, 2004).

Dentro de las condiciones agroecológicas ideales para la producción de maíz se puede destacar que las épocas de siembra están bien definidas en todas las regiones y generalmente coinciden con la iniciación de las lluvias. Es necesario un suelo profundo, permeable, con buena disponibilidad de nutrientes, buena capacidad de retención del agua, libre de inundaciones o encharcamientos; poca pendiente para evitar la erosión (entre un 3 y un 10%) y con pH de 5.5 a 7.0. La temperatura óptima oscila entre 24°C y 26°C con una temperatura mínima de 13°C y máxima de 30°C. Son convenientes las noches con bajas temperaturas, los días soleados y las temperaturas moderadas para lograr altos rendimientos por unidad de superficie. Además se demanda alta luminosidad (luz incidente) y las precipitaciones deben ser superiores a los 450 mm para alcanzar rendimientos superiores a los 4.000 kg/Ha. En términos generales el maíz requiere 750 litros de agua por kilogramo de grano producido. Un déficit de agua de uno a dos días puede reducir los rendimientos en un 22% y del 50% cuando la sequía es de 6 a 8 días. (Corpoica Ecoregión Caribe, 2004).

En las regiones en las que se cosecha el grano a gran escala, gran parte del maíz se deja secar hasta cuatro meses, para venderlo desgranado por quintales. El maíz se recoge por pilas sin descascarar en el campo y es transportado en costales y almacenado en sitios especiales de madera y palma.

La composición promedio del grano de maíz y la distribución de sus componentes en las cuatro partes de su estructura se muestran en la tabla siguiente (tabla 7). La mayoría del almidón y la proteína se encuentran en el endosperma, mientras que el

germen contiene la mayor cantidad de lípidos y azúcares solubles. Más del 50% de la fibra (hemicelulosa, celulosa y lignina) están presentes en el pericarpio y fracciones de germen.

Tabla 8. Distribución de componentes en las partes del grano de maíz (peso en base seca).
Fuente: Rodríguez, 2005

Parte	Almidón	Azúcares Solubles	Hemicelulosa + celulosa + lignina	Lípidos	Proteína	Cenizas	Balance	Porcentaje del total en peso
Porcentaje del grano de maíz (peso seco)	717	26	81*	43	103	14	16	100
<i>Capa terminal</i>	0,1	0,7	0,1	0,7	0,8	0,9	-	0,9
<i>Pericarpio</i>	0,5	1,0	51,0	1,1	2,0	2,9	-	5,3
<i>Endosperma</i>	98	28,2	27,0	14,5	74,8	16,5	-	81,9
<i>Germen</i>	1,4	70,2	16,0	83,7	22,4	79,7	-	11,9
<i>Total</i>	100	100,1	94,1	100	100	100	-	100

En Colombia, por ejemplo, el rendimiento en el 2.003 fue de 2,1 ton/Ha y el promedio en la última década fue de 1,8 ton/Ha (FAOSTAT, 2004). A escala mundial Estados Unidos es el país con el mayor rendimiento (8.9 ton/Ha) (FAOSTAT, 2004), el bajo rendimiento en Colombia explica el hecho de que se importe el 75% del maíz requerido para la industria avícola y porcícola.

En cuanto a los rendimientos de etanol, los procesos modernos de molienda en húmedo y molienda en seco poseen eficiencias superiores al 95% en la producción de etanol a partir de almidón con rendimientos entre 419,4- 460,6 l/ton de maíz con moliendas en seco y de 403,1 l/ton de maíz con molienda en húmedo (Madson et al, 2001).

Remolacha

La remolacha azucarera es otra materia prima que se utiliza para la producción de bioetanol, especialmente en la Unión Europea.

La cosecha se extiende desde los 65 a los 80 días después de la siembra. Se considera una hortaliza de clima fresco, pero crece satisfactoriamente en climas calientes sembrándose por encima de 500 msnm. Resiste medianamente a las heladas y requiere de una temperatura alrededor de 21°C durante al época de crecimiento. Se

puede sembrar en suelos que varían desde el franco arenoso hasta el franco arcilloso, pero deben tener un buen contenido de materia orgánica. Existe gran cantidad de variedades pero la mejor manera de dividir las es según su uso. Entre estas tenemos las remolachas forrajeras, las remolachas silvestres o de jardín y las remolachas azucareras, las cuales son las más ampliamente cultivadas. (FAO, 2006)

Puede alcanzar índices de productividad agroindustrial bastante elevados, del orden de los 7.500 litros de bioetanol por hectárea cultivada, similares a la caña. El procesamiento industrial de la remolacha comienza con su limpieza y fraccionamiento en trozos finos, que siguen hacia un difusor, en el cual son lavados en agua caliente para liberar su azúcar. El líquido resultante de esa operación contiene, aproximadamente, el 16% de sólidos solubles extraídos de la remolacha, y se procesa de forma análoga al jugo de caña, para azúcar o para bioetanol. Con una tonelada de tubérculos se producen, normalmente, 86 litros de bioetanol y 51 kg de una torta fibrosa que se puede utilizar para la alimentación animal (El Sayed et al., 2005). Se nota que, aunque la remolacha presenta una alta productividad, depende de energía externa (electricidad y combustibles) para su procesamiento.

La empresa GCE Bioenergy, está desarrollando un proyecto consistente en la puesta en marcha de una biorefinería basada en un sistema patentado por esta empresa, en la que se producen piensos y bioetanol a partir de remolacha alcohólica (algo diferente de la remolacha azucarera), así como otros derivados de la propia materia prima o de los residuos de los procesos principales.

Una biorefinería se puede entender como un análogo a la refinería de petróleo, pero en este caso, de naturaleza biológica, y por ende limpia. Se puede definir como una instalación que a través de procesos de separación biológicos (fermentaciones a través microorganismos), bioquímicos (enzimas), termoquímicos (pirólisis, gasificación: plataforma synthetic gas SNG, gas to liquids GTL, biomass to liquids BTL), químicos, físicos..., busca transformar materia prima de bajo costo (biomasa) en un espectro de productos biobasados útiles con valor en la industria (de mayor a menor cotización: químicos para cosméticos, farmacia y suplementos alimenticios o nutraceúticos, pasando por bioplásticos, biopolímeros, hasta biocombustibles, biocrudo,...). En este sentido, se estaría maximizando el valor derivado de la materia

prima aprovechando las ventajas de los diferentes componentes y productos intermedios del proceso de biorefinación. El tipo de producto y su calidad dependerán especialmente de la fuente de la biomasa aprovechada. (Mindreau, 2010)

La biorefinería de etanol estaría en producción durante 11 meses al año dejando 1 mes para tareas de mantenimiento.

Además produciría piensos, que pueden entrar en el proceso de producción de etanol o ir destinados al consumo ganadero.

Un factor importante es que el CO₂ producido en el proceso de fermentación del azúcar se capturaría para cultivar algas para la producción de biocombustibles (Tercera generación de biocombustibles.), logrando con ello un ciclo cerrado de carbono y la reducción de emisiones de CO₂. Los residuos se podrían utilizar para la producción de biogás y abonos aumentando así el rendimiento productivo y económico.

GCE Bioenergy que ahora vio cómo las decisiones de la Unión Europea les pueden perjudicar ya que quieren eliminar la remolacha y la colza del proceso productivo de los biocombustibles en el 2017 (biocarburante.com, 2008).

D.Vicente Merino Febrero, Co-Director General de GCE Bioenergy, en una entrevista concedida a la web www.biocarburante.com, que “Con las decisiones de la Unión Europea se intenta desvincular a los cultivos de la segunda (pirólisis, gasificación) y tercera generación (utilizando microorganismos) de la primera cuando todas las generaciones pueden funcionar co-relacionadas perfectamente.”

Defiende que en el proyecto que ellos llevan a cabo, “se puede utilizar todo el CO₂ de salida de los fermentadores para derivarlo al cultivo de microalgas con lo cual ya se está incorporando tercera generación. Además se producen gran cantidad de piensos que pueden utilizarse en parte para el canal ganadero y en parte para la segunda generación en procesos de pirólisis o gasificación, también dichos piensos pueden ser transformados en biometanol por microorganismos modificados genéticamente o por gasificación y síntesis.”

No terminan aquí las posibilidades, las vinazas se pueden utilizar para producir biogás ya sean solas o en codigestión con otros residuos. Además en esta planta

junto al jugo de remolacha pueden entrar residuos de queserías, jugos azucarados provenientes de biomasa, jugo de cereales (excedentes) o alcoholes vínicos en destilación.

Según Merino, “una planta que quiera producir 200.000 m³ de bioetanol a partir de cereales sembrados en secano o tierras degradadas necesitaría entre 180.000-200.000 ha de trigo o cebada aproximadamente, pues bien con remolacha alcoholígena en España esto se puede conseguir en 18.000 ha de regadío, por cada ha se puede obtener entre 12.000-14.000 litros de bioetanol además entre 9-10 toneladas de pienso, unas 180.000 – 200.000 toneladas de CO₂ para alimentar biorreactores y cultivar microalgas con las cuales se puede producir bioetanol, biodiésel, bioquerosenos, otros hidrocarburos, vinazas para producir biogás.”

Todo ello en solo 18.000 ha con lo cual las fincas de cultivo estarán más cerca de las fábricas y el transporte será desde una distancia más corta con lo que las emisiones de transporte serán menores.

Además en esas 200.000 ha de tierras degradadas se podrían obtener aproximadamente 400.000 toneladas de cereal para el canal alimentario que si se compara con las 18.000 ha de remolacha sembradas en lugar de este cultivo con cereal darían aproximadamente 108.000 t (6t cereal regadío/ha).

Por otro lado, se ha visto un crecimiento constante en las áreas destinadas al cultivo de remolacha azucarera en la UE, particularmente en los últimos 10 años. Hoy en día, el rendimiento por hectárea en la UE de remolacha azucarera es superior al rendimiento promedio mundial de azúcar de caña.

El proyecto de biorefinería multifuncional de la empresa GCE Bioenergy se ha modificado por la actual situación de crisis económica, y se ha dimensionado para cubrir aproximadamente un tercio de la capacidad planteada inicialmente. El proyecto es algo más complejo, ya que según informa la empresa, el objetivo es producir en la misma instalación biodiésel, etanol, hidrógeno, ésteres, alcoholes, piensos, azúcares, productos químicos, etc. Con el nuevo proyecto la empresa espera producir 42.000 m³ de etanol al año y 32.000 toneladas de pienso.

Este es un ejemplo de una empresa que produce bioetanol a partir de remolacha. Si bien la remolacha alcohólica que esta empresa utiliza no compite con la alimentación humana, la mayor parte de empresas que han producido etanol hasta ahora a partir de esta materia prima lo han hecho valiéndose de remolacha azucarera. Por esta razón consideramos esta materia prima, salvo excepciones, como producción de primera generación.

Bioetanol de otras materias primas

La mandioca (*Manihot esculenta*) es una planta originaria de Brasil y bastante cultivada en regiones tropicales de África y Asia. Además de su amplia utilización como alimento básico en la dieta humana y animal, en Tailandia y China la mandioca es semi-industrializada para exportación (como la tapioca) y utilizada localmente para producir bioetanol para bebidas.

Como ventajas principales, presenta un elevado contenido de almidón en sus raíces, entre el 20% y el 30%, es fácil de cultivar, presenta baja exigencia edafoclimática y se puede producir a lo largo de casi todo el año. Esas características motivaron en 1970 algunos intentos concretos para su uso como materia prima para bioetanol en la primera fase del Proalcohol, el programa brasileño de bioetanol. Sin embargo, estos proyectos no tuvieron éxito, principalmente a causa del elevado precio del etanol resultante, comparado con el bajo costo del bioetanol de caña de azúcar y debido a las discontinuidades en el suministro de las raíces para la industria. En los últimos años, principalmente en países asiáticos, la mandioca ha sido propuesta para producción de bioetanol combustible (Howeler, 2003) y se ha empleado en destilerías en Tailandia (Koisumi, 2008).

Para la producción de bioetanol, las raíces de mandioca se deben pelar, lavar y moler, pasándolas luego a cocederos y, sucesivamente, a los tanques para sacarificación del almidón, en procesos similares a los empleados en el bioetanol de maíz. Con índices de productividad industrial semejantes a los analizados para el maíz, una tonelada de mandioca *in natura*, con cerca de 25% de almidón, permite producir 170 litros de bioetanol. En esas condiciones, considerando la productividad agrícola promedio encontrada en plantaciones bien cuidadas en Brasil, se obtienen alrededor de 18 toneladas por hectárea (Mandioca Brasileña, 2008), lo que resultaría en una productividad agroindustrial de 3.060 litros de bioetanol por hectárea. (Bioetanoldecana, 2008)

Además de la vinaza, efluente del proceso de destilación, no existen coproductos de valor significativo en ese proceso (Trindade, 1985).

La batata, a pesar de tener un mayor costo que la mandioca, también se podría procesar en bioetanol y ha sido evaluada como materia prima potencial, aunque con resultados limitados.

El trigo (*Triticum spp.*), otro cultivo que posee almidón, también es utilizado en la producción de bioetanol en algunos países europeos, como Inglaterra y Alemania, mediante un proceso industrial bastante similar al utilizado para el maíz. En ese caso, la productividad agrícola y la productividad industrial típicas son, respectivamente, 7,5 toneladas por hectárea y 240 litros de bioetanol por tonelada de granos procesados (Low CVP, 2004), resultando en una producción de 1.800 litros por hectárea cultivada. Similar al maíz, se obtienen cerca de 320 kg de coproductos por tonelada de trigo procesada, los cuales son muy valiosos para la alimentación animal. Semejantes al trigo, las plantaciones de cebada y de centeno han sido utilizadas, en pequeña escala, para la producción de bioetanol combustible en países de Europa.

Aunque no exista aún una producción significativa de bioetanol a base de sorgo sacarino (*Sorghum bicolor (L.) Moench*), ese cultivo ha sido frecuentemente propuesto como una potencial fuente de materia prima. En particular, la utilización del sorgo para la fabricación de bioetanol se podría eventualmente integrar a la agroindustria de caña. Para esto, se extendería el período usual de cosecha con este cultivo relativamente más rústico que la caña y con diversas semejanzas en cuanto al procesamiento. Los tallos de sorgo dulce se pueden procesar en molindas, produciendo un jugo azucarado, con un contenido de sacarosa inferior al jugo de caña, que puede, a su vez, someterse a un proceso industrial similar para producir miel y bioetanol.

Considerando una productividad industrial de 40 litros de bioetanol por tonelada de sorgo procesado y los valores de productividad agrícola de 50 toneladas por hectárea observados en áreas plantadas con el “Cultivar BR 505” se obtiene una productividad agroindustrial de 2.000 litros de bioetanol por hectárea. Sin embargo, el empleo del sorgo aún presenta dificultades que deben ser superadas antes de su

efectiva adopción, como su reducida resistencia a la degradación tras la cosecha, la limitada base de germoplasma, la poca adaptabilidad ambiental y la baja resistencia a plagas y enfermedades. Como consecuencia, los experimentos realizados en plantas de São Paulo con sorgo y caña, no produjeron resultados motivadores. (Bioetanoldecana, 2008).

La materia prima representa entre el 60% y el 70% del costo final del bioetanol y la búsqueda de alternativas de bajo costo es fundamental. La existencia de coproductos y subproductos, de valor alimenticio, industrial o energético, es igualmente importante, en la medida en que pueden otorgar una flexibilidad deseable en la producción bioenergética, al asociar la disponibilidad de biocombustibles a otras fuentes de valor económico.

Otro punto relevante para la adecuada selección de materias primas potencialmente útiles para la producción de bioetanol, es el balance energético de cada una de ellas, es decir, la relación entre la energía producida y la demanda de energía directa e indirecta para producir esa energía.

2.2.3. El proceso

Tecnologías para la producción de etanol

Actualmente el etanol se obtiene por fermentación de los azúcares presentes en la biomasa para utilizarlo como combustible y como materia prima química. La materia vegetal usada en la producción de etanol se puede clasificar en: amilácea (alto contenido en almidón, p.ej. maíz, soja), alto contenido en azúcares (alto contenido en mono y disacáridos: sacarosa, glucosa, fructosa y maltosa, ej. caña de azúcar, remolacha) y lignocelulósica (hemicelulosa y celulosa, ej. corteza de árboles, residuos orgánicos, bagazo, papel). En la figura 14 observamos el proceso de producción de bioetanol a partir de las diferentes materias primas utilizadas.

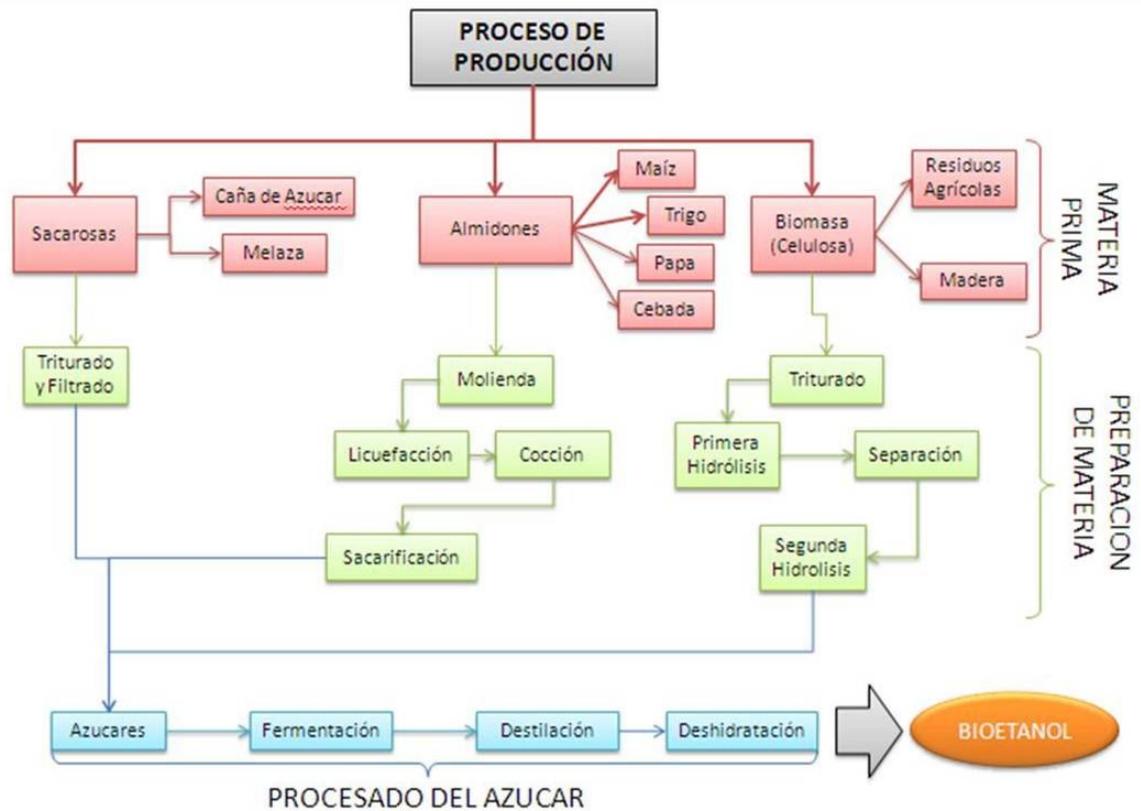


Figura 14. Síntesis del proceso de producción de bioetanol a partir de los diferentes tipos de materias primas.

Los pasos básicos de la conversión de biomasa a bioetanol son:

1. *Producción de biomasa*, resulta de la conversión de dióxido de carbono de la atmósfera en materia orgánica por medio de la fotosíntesis.
2. *Pretratamiento de la biomasa*, es la conversión de la biomasa en una materia prima adecuada para la fermentación (azúcares fermentables). En este paso es donde encontramos las diferencias principales entre el proceso de producción de bioetanol de primera y de segunda generación y además las diferencias entre las diferentes materias primas entre sí, tal y como puede observarse en la figura 14.

Las materias con alto contenido de azúcares requieren, por lo general, poco o ningún tratamiento preliminar a parte de la dilución; mientras las materias amiláceas y celulósicas deben ser hidrolizadas antes de que actúen sobre ellas las levaduras en la fermentación.

3. *Fermentación*, consiste en una secuencia de reacciones donde se libera energía y se obtiene etanol y dióxido de carbono a partir de azúcares por medio de la acción de un biocatalizador (microorganismos como levaduras y bacterias).

La reacción general que tiene lugar durante la fermentación es:



4. *Separación*, consiste en el tratamiento del producto resultante de la fermentación con el que se obtienen de etanol grado carburante y otros subproductos que puedan ser usados en la obtención de químicos, combustibles, calor o electricidad.

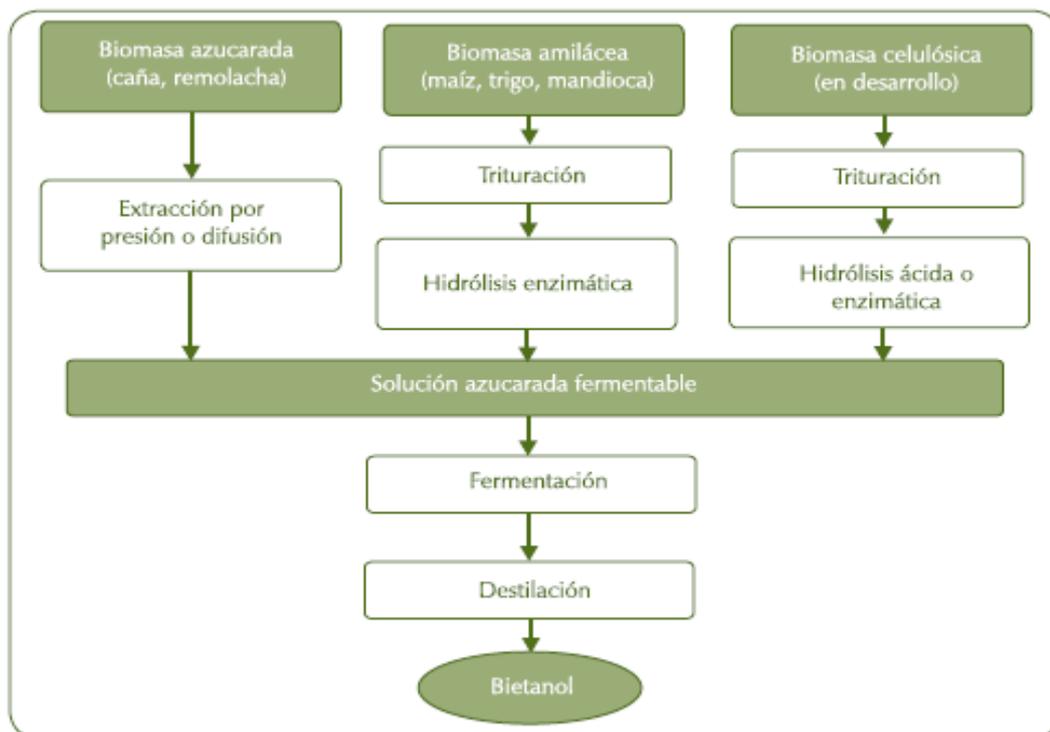


Figura 15. Rutas tecnológicas para la producción de bioetanol.

Fuente: (BNDES y CGEE, 2008)

La Figura 15 sintetiza las rutas tecnológicas para la producción de bioetanol, considerando las diferentes materias primas de interés. La producción de bioetanol a partir de celulosa está aún en un nivel de laboratorio y plantas piloto, con obstáculos

tecnológicos y económicos que se deben superar. Las materias primas utilizadas en la producción de bioetanol de segunda generación son ricas en celulosa por lo que los procesos de transformación en bioetanol se explicarán más adelante.

2.2.3.1. Pretratamiento

En este apartado, se pueden distinguir básicamente tres tipos de materiales:

- Material con alto contenido de azúcares.
- Material amiláceo.
- Material lignocelulósico.

El primero de ellos se basa principalmente en materias primas de base alimentaria que se corresponden con la primera generación. El segundo de ellos se basa tanto en la primera como en la segunda generación y el último es principalmente de segunda generación. Por tanto, en este apartado se realizará únicamente la descripción del primero, viéndose algunas aplicaciones del primer caso y sobre todo los dos restantes en el apartado de segunda generación.

a) Material con alto contenido de azúcares.

Dentro de este tipo de materias primas encontramos la caña de azúcar y la remolacha, principalmente. En este caso el pretratamiento comprende solamente la extracción del jugo azucarado y su clarificación que se realizan de igual manera que en los ingenios azucareros.

La forma más antigua de producir el etanol es la fermentación de la glucosa recuperada por remojo, trituración o extracción química de una materia prima rica en azúcar. La glucosa es fermentada con el alcohol con levaduras y otros microorganismos. El paso final purifica el alcohol por destilación hasta la concentración deseada. En la mayoría de los países en la producción de etanol, toda el agua que se extrae para producir etanol anhidro (99,3% de etanol) que puede ser mezclado con gasolina. En Brasil el 60% del etanol se vende en forma hidratada (93% de etanol en volumen, 7% de agua) para su uso como combustible limpio. (Girard y Fallot, 2006)

El proceso de extracción y clarificación del jugo a partir de caña de azúcar (11-15% en peso de sacarosa) consta de los siguientes pasos:

1. La caña recolectada es lavada con agua a 40°C y llevada a unas desfibradoras que se encargan de cortar los tallos y desfibrar la caña, para facilitar la extracción de una mayor cantidad de jugo.
2. La caña pasa luego a un grupo de molinos, donde se exprime por presión para extraer el jugo. En el recorrido de la caña por los molinos se agrega agua caliente para extraer el máximo de cantidad de sacarosa.
3. El jugo obtenido es sometido a un proceso de depuración. Se realiza un precalentamiento entre 65-70°C, luego se adiciona SO₂ (etapa de sulfitación) con el fin de disminuir el color, aumentar el brillo, eliminar microorganismos y disminuir viscosidad; posteriormente se hace una neutralización adicionando CaO y finalmente se lleva a los clarificadores donde se elimina arena, arcilla, silicatos, cal y Mg por medio de una floculación y una sedimentación. De los clarificadores se obtiene el jugo claro y unos lodos que deben ser filtrados.
4. El lodo sedimentado en los clarificadores, se extrae de ellos utilizando bombas y se pasa por un filtro rotatorio al vacío de los que se obtiene un jugo filtrado que se lleva de nuevo a los clarificadores.

Todo el proceso de producción de bioetanol a partir de caña de azúcar se muestra en la figura 16.

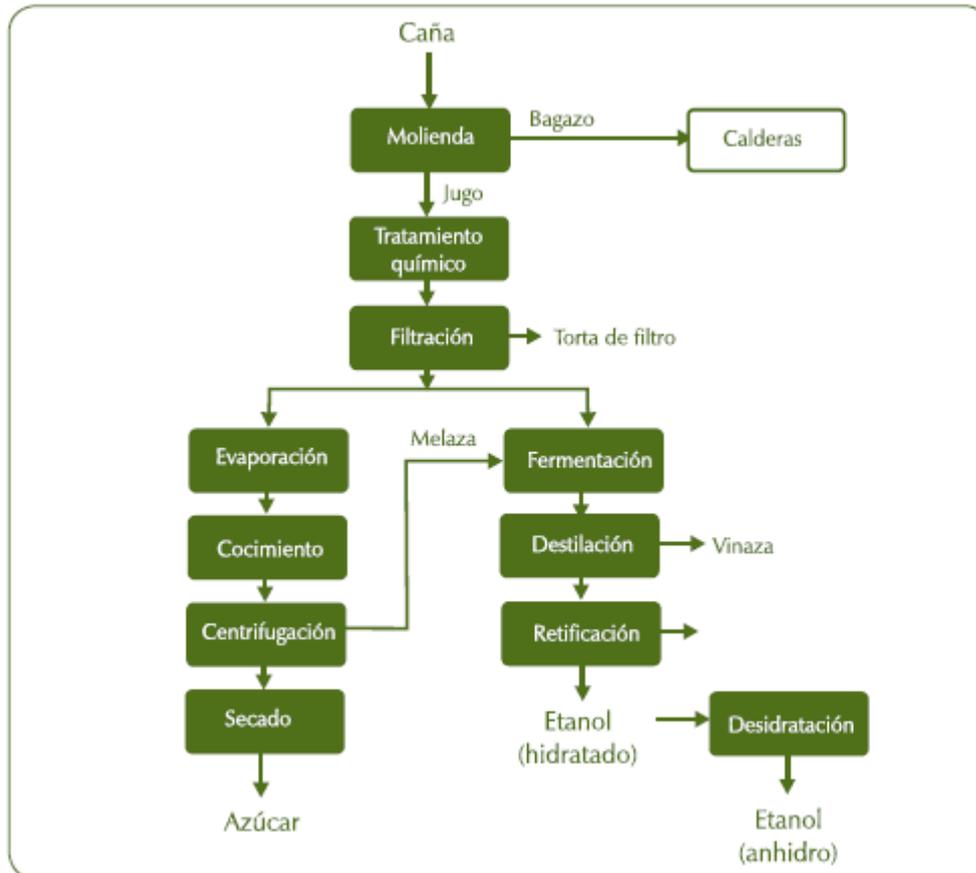


Figura 16. Esquema de obtención de etanol a partir de caña de azúcar.
Fuente: (BNDES y CGEE, 2008)

b) Material amiláceo.

Se puede considerar el material amiláceo como materia prima de bioetanol de primera o de segunda generación, en función de su procedencia y a tenor, como siempre del criterio que se sigue en este Proyecto. Se explica a continuación las características de esta materia prima, pero se ha de tener en cuenta que también podría tratarse de segunda generación, en función de la procedencia de la misma y su usos.

Actualmente, el 75% del almidón producido en el mundo proviene del maíz mientras el 25% restante se encuentra distribuido entre la papa, la yuca y el arroz. Las causas de que el maíz sea la materia prima amilácea más usada para la producción de almidón y etanol son muchas, entre ellas la más importante, la alta eficiencia del proceso de molienda, del cual se puede obtener un almidón de 98% de pureza y varios subproductos (Montoya y Quintero, 2005).

El almidón está formado por una larga cadena de moléculas de glucosa que tienen que dividirse en azúcares más simples por hidrólisis antes de su fermentación. El primer paso del proceso de hidrólisis consiste en moler el grano para liberar el almidón de la materia prima. Este paso puede ser seco o húmedo. El almidón se convierte en azúcar en caliente fase diluida para disolver el almidón soluble en agua y mantener la actividad de la levadura. El material de almidón se convierte continuamente en hidratos de carbono de cadena corta. Para el desarrollo de la levadura necesaria para el proceso de fermentación, la solución debe ser ligeramente ácida (pH ~ 5.0). Por lo tanto, la hidrólisis se puede lograr mediante la adición de ácido mineral diluido a la mezcla de granos antes de la cocción (proceso de hidrólisis ácida).

Debido a la presencia de agua, el etanol producido es diluido. A través de una serie de medidas de destilación y deshidratación del etanol se purifica hasta la concentración deseada. (Girard y Fallot, 2006)

Molienda

Industrialmente existen dos tipos de molienda para la producción de etanol a partir de maíz, la molienda en húmedo y la molienda en seco. Los rendimientos alcanzados son 419,4-460,6 l/ton de maíz en plantas de molienda en seco y 403,1 l/ton con molienda húmeda (Montoya y Quintero, 2005). En los procesos con molienda en húmedo la mayoría del consumo energético es debido a otros productos diferentes al etanol, mientras que con molienda en seco se considera que todo el consumo de energía es debido a la producción de etanol carburante aunque mucha esté asociada con la producción de DDGS (Madson y Moceaux, 2001).

En Norte América, la tecnología que más se ha desarrollado y la más utilizada es la molienda en seco, que aunque genera subproductos de menor valor agregado, tiene un mayor rendimiento, menor costo de capital y requiere menos operarios.

-Molienda en húmedo.

En este proceso el grano se separa en sus componentes, almidón, fibra, gluten, germen y aceite, los cuales se convierten en subproductos de alto valor agregado. En la producción de etanol por molienda en húmedo se emplea solamente el almidón y

no el grano entero como sucede en el proceso en seco, lo que es una ventaja, sin embargo debe tenerse en cuenta que la recuperación del almidón en este proceso no es de un 100%.

-Molienda en seco.

El proceso de molienda en seco comprende la limpieza y molienda del grano hasta un polvo fino, comprendido entre 1/8 y 3/16 de pulgada, que luego pasa a hidrólisis. En él no se fracciona el grano en sus componentes, por lo que todos los nutrientes (proteína, grasa, minerales y vitaminas) quedan dentro del proceso y pueden ser concentrados en granos secos de destilería, un subproducto utilizado para alimento animal; el cual generalmente se conoce como DDG (Dried distillers grain) cuando se presenta en forma seca o como DDG5 (Dried distillers grain with solubles) cuando involucra los granos solubles.

Hidrólisis

La hidrólisis de almidón se lleva a cabo mediante procesos ácidos o enzimáticos. Los primeros fueron ampliamente usados hasta los años 60 cuando se dio la inmersión de las enzimas en este campo, introduciéndose primero la amiloglucosidasa en la parte de sacarificación y luego la α -amilasa en la licuefacción. Son muchas las ventajas obtenidas con el proceso enzimático y es por ello que hoy es la opción técnica más adecuada en la hidrólisis de almidón, abarcando un 30% del mercado mundial de enzimas (Haki y Rakshit, 2003); entre dichas ventajas están: un mejor control de la reacción, mayor especificidad en el tipo de productos obtenidos, eliminación de subproductos de oxidación, menores requerimientos energéticos, rendimientos superiores al 95% y menores tiempos de reacción

La reacción general para la producción de glucosa a partir de almidón por medio enzimático es:



La primera parte se conoce como proceso de licuefacción previa gelatinización, cuyo objetivo es solubilizar el almidón a través de la enzima α -amilasa y la segunda

como sacarificación, donde se llevan las dextrinas intermedias hasta glucosa (glucoamilasa).

-Licuefacción

En este paso se fraccionan las cadenas de amilosa y amilopectina (que forman el almidón) en oligosacáridos de menor peso molecular (dextrinas intermedias), que van desde maltosas hasta maltopentosas principalmente. Anteriormente en la licuefacción se empleaban α -amilasas de *Bacillus subtilis* que a pesar de operar a altas temperaturas requerían de un etapa previa de enfriamiento, actualmente existen α -amilasas de *Bacillus licheniformis* que permiten efectuar la gelatinización y la licuefacción simultáneamente.

En la figura 17 se describe el proceso de licuefacción, generalmente llevado a cabo en un cocedor jet donde el calentamiento inicial se realiza mediante vapor directo. Las altas temperaturas y las fuerzas mecánicas permiten una rápida gelatinización y el proceso opera prácticamente en continuo. La pasta de almidón al 40-45% en sólidos es mantenida solo unos segundos (10 a 15) a 105.110 °C, para posteriormente pasar durante poco mas de 2 horas a 90-95°C, esto con el fin de continuar la acción de la enzima (Montoya y Quintero, 2005). El hidrolizado así obtenido, con un equivalente de dextrosa, ED (unidades masa de glucosa requeridas para reducir la misma cantidad de reactivo *Fehling* que 100 unidades masa de hidrolizado seco), entre 12 y 15 contiene como productos principales, además de α -dextrinas, maltosa, maltotriosa y maltopentosas.

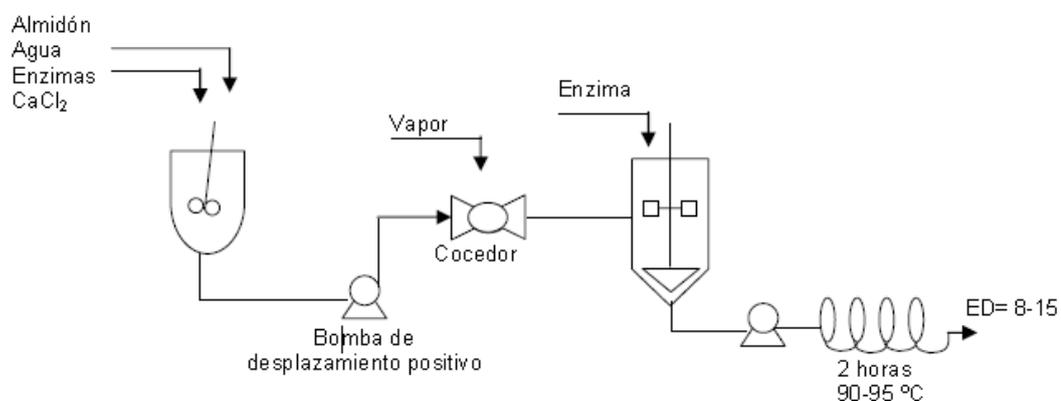


Figura 17. Esquema del proceso de licuefacción de almidón
Fuente: García et al, 1998

-Sacarificación

Los procesos enzimáticos para la producción de glucosa requieren de una segunda etapa después de la licuefacción del almidón, para hidrolizar a glucosa las dextrinas formadas por la α -amilasa. Este paso se lleva a cabo en tanques agitados por lotes, con amiloglicosidasa o glucoamilasa, y se ha propuesto su uso combinado con la enzima desramificante pululanasa para acelerar la hidrólisis de los enlaces de carbonos.

Para la producción de etanol, no solo con almidón, sino a partir de cualquier materia prima se emplea la combinación de la sacarificación (obtención de azúcares a partir del producto hidrolizado) y la fermentación en un solo paso. Esta alternativa se explicará más adelante.

c) Material lignocelulósico.

Las materias primas ricas en material celulósico son propias de los biocombustibles de segunda generación como veremos más adelante por lo que los pretratamientos necesarios les explicaremos en el apartado de segunda generación.

Para la conversión de materias celulósicas en etanol, son necesarios dos pasos clave. En primer lugar, la celulosa, hemicelulosa y celulosa se debe dividir en pequeñas carbohidratos dando como resultado una mezcla compleja de una amplia variedad de azúcares. Y en segundo lugar, donde reside la dificultad, los carbohidratos son fermentados a etanol en el proceso de fermentación propiamente dicho.

Es decir, será necesario pasar por las siguientes etapas:

Deslignificación → Depolimerización → Fermentación

El primer paso es actualmente objeto de intensa actividad de I+D en todo el mundo y especialmente en los EE.UU., ya que sigue siendo el cuello de botella importante en el desarrollo de esta ruta.

Actualmente la degradación de celulosa, lignocelulosa y hemicelulosa a azúcares se soporta principalmente en el desarrollo de las siguientes tecnologías: hidrólisis ácida concentrada, hidrólisis ácida diluida e hidrólisis enzimática. También existe la hidrólisis alcalina y neutra, pero es menos común su uso en la producción de biocombustibles.

La hidrólisis enzimática de la celulosa es claramente preferible a la hidrólisis ácida tanto desde el punto de vista del proceso como medioambiental. Sin embargo, esta ruta está todavía en desarrollo. (Sun y Cheng, 2002).

En la figura 18 se muestran las diferencias entre los procesos de obtención de bioetanol, según sea su materia prima de origen, tanto de primera como de segunda generación.

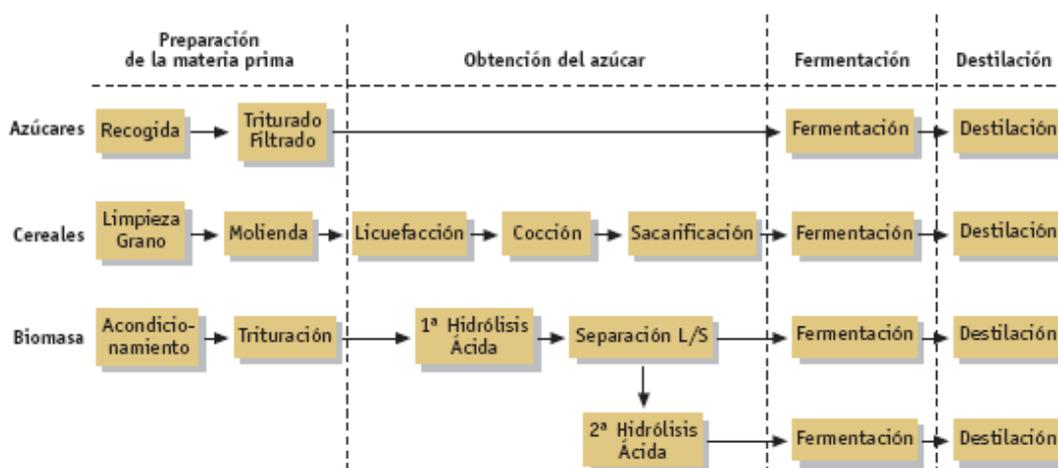


Figura 18. Diferentes pasos en la obtención de bioetanol a partir de diferentes materias primas
Fuente: Miliarium, 2004.

2.2.3.2 Fermentación

La fermentación es un tipo de catabolismo parcial, que se caracteriza por ser un proceso de oxidación incompleta, típico de los organismos anaeróbicos. Se realiza, pues, sin la intervención del oxígeno. Durante la fermentación, la energía obtenida procede, igual que en la respiración aerobia, de las reacciones de oxido-reducción habidas durante el catabolismo de la glucosa (glucólisis), pero en la fermentación las coenzimas reducidas no ceden sus electrones a una cadena cuyo aceptor final es el oxígeno, sino que los ceden directamente a un compuesto orgánico que se reduce y forma el producto característico de cada fermentación (láctica, alcohólica...). (Alén et al., 2007)

La revista electrónica Science define Fermentación como el proceso metabólico que transforma los hidratos de carbono (carbohidratos) en alcoholes, ácidos orgánicos, aldehídos o cetonas con la formación de dióxido de carbono. (www.sciencemag.org, 2010) Hoy día el término fermentación se hace extensivo a los cultivos de microorganismos en general. La fermentación alcohólica es un proceso anaeróbico realizado por las levaduras.

Así pues, la fermentación consiste en la degradación de las moléculas combustibles mediante las cuales los seres vivos obtienen energía.

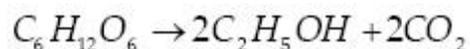
La fermentación es una de las biotecnologías aplicadas más antiguas, se ha utilizado para conservar alimentos durante más de seis mil años. Es una técnica de conservación de alimentos barata y fácil, muy adecuada donde otros métodos son inaccesibles o no existen, como las conservas y la congelación.

a) Tipos de fermentación

Los tipos más comunes de fermentación son los siguientes: Fermentación acética; Fermentación alcohólica; Fermentación butírica y Fermentación láctica. Dadas las características de este PFC a continuación solo se explicarán las características más importantes de la fermentación alcohólica, dejando al margen el resto de tipos de fermentación.

De, básicamente la fermentación alcohólica se obtienen un gran número de productos, entre ellos el alcohol, de ahí que a partir de ahora nos referiremos únicamente a ella. (Navarro, 2009)

La fermentación alcohólica es una bioreacción que permite degradar azúcares en alcohol y dióxido de carbono. La conversión se representa mediante la ecuación:



Las principales responsables de esta transformación son las levaduras. La *Saccharomyces cerevisiae*, es la especie de levadura usada con más frecuencia. Existen estudios para producir alcohol con otros hongos y bacterias, como la *Zymomonas mobilis*, pero la explotación a nivel industrial es mínima.

A pesar de parecer, a nivel estequiométrico, una transformación simple, la secuencia de transformaciones para degradar la glucosa hasta dos moléculas de alcohol y dos moléculas de bióxido de carbono es un proceso muy complejo, pues al mismo tiempo la levadura utiliza la glucosa y nutrientes adicionales para reproducirse. Para evaluar esta transformación, se usa el rendimiento biomasa/producto y el rendimiento producto/ sustrato.

- Rendimiento biomasa/sustrato ($Y_{x/s}$): es la cantidad de levadura producida por cantidad de sustrato consumido.
- Rendimiento sustrato/producto ($Y_{p/s}$): es la cantidad de producto sintetizado por cantidad de sustrato consumido.

El rendimiento teórico estequiométrico para la transformación de glucosa en etanol es de 0.511 g de etanol y 0.489 g de CO_2 por 1 g de glucosa. Este valor fue cuantificado por Gay Lussac. En la realidad es difícil lograr este rendimiento, porque como se señaló anteriormente, la levadura utiliza la glucosa para la producción de otros metabolitos. El rendimiento experimental varía entre 90% y 95% del teórico, es decir, de 0.469 a 0.485 g/g. Los rendimientos en la industria varían entre 87 y 93% del rendimiento teórico (Boudarel, 1984). Otro parámetro importante es la

productividad (g/h/l), la cual se define como la cantidad de etanol producido por unidad de tiempo y de volumen. (Vázquez y Dacosta, 2007)

Los parámetros aquí mencionados se definen con relación a la fase y al modo de funcionamiento del bioreactor o fermentador. Por lo general, un bioreactor es un recipiente cilíndrico de doble pared, de vidrio o de acero inoxidable (para el control de la temperatura y esterilización en línea), cubierto de una platina de acero inoxidable. La platina está dotada de entradas y salidas que permiten agregar substratos, nutrientes y sustancias como ácidos o bases, extraer productos, o bien, hacer mediciones en línea. La platina permite acoplar un sistema de agitación para mantener la homogeneidad y facilitar, en su caso, la transferencia de oxígeno y nutrientes.

El Bioreactor es el elemento central para la realización de la fermentación alcohólica. Existen diversas opciones para disponer de esta tecnología; por ejemplo, construir una instalación simple (Make your own fuel, 2006) hasta la adquisición de una instalación completa con especificaciones técnicas adecuadas a las características concretas del proceso. Entre estas dos opciones existen múltiples posibilidades caracterizadas por diferentes precios, volúmenes, tecnologías, modos de funcionamiento (discontinuo, fed batch, continuo, cascada), etc. (Monte et al., 2003). La elección depende de los recursos económicos disponibles y del interés por desarrollar una tecnología propia.

La fermentación alcohólica es el proceso principal para obtener alcohol etílico. Este proceso puede ser: Continuo, discontinuo, sólido, sumergido e inmovilizado.

1. Fermentación continua (método Melle – Boinot).

Este sistema concibe la idea de extraer la levadura contenida del fermentado y utilizarlas en fermentaciones posteriores.

Se previene la contaminación bacteriana al tratar la crema centrifugada con ácido sulfúrico a pH 1.5 – 2.0 durante 2 horas.

Se requiere una temperatura de 32 °C en fermentadores.

Si se compara este sistema con el tratamiento Jackemine posee una mayor productividad y además permite la recuperación de levaduras que pueden ser destinadas a la alimentación animal y la recirculación de la misma.

Este sistema resulta peligroso y caro ya que el riesgo de la contaminación siempre está presente y esto equivale a pérdidas sustanciosas en tiempo y dinero. Por otro lado es un sistema caro ya que para mantener la temperatura de los fermentadores en 32°C se requiere de una planta de refrigeración que es sumamente costosa, si a esto le sumamos la centrifugación y separación de levaduras, entonces se encarece aún más. (David, 1986, Sánchez, 1996; Navarro, 2003; Navarro, 2009)

2. Fermentación discontinua (Sistema tradicional Jackemine)

El proceso de fermentación discontinua consiste en realizar las fermentaciones en fermentadores independientes unos de otros mediante la adición en cada uno de ellos del fermento y la miel diluida. La etapa inicial del ciclo es la necesaria limpieza del fermentador.

En la etapa de llenado del fermentador como un paso más en el desarrollo y multiplicación de las levaduras los podemos acometer de 3 formas diferentes:

1. De modo lento y continuo.
2. En tres o más etapas de llenado llamadas "refrescos".
3. De modo rápido y continuo.

La elección del método depende fundamentalmente de los recursos de refrigeración disponibles, ya que el propósito es evitar la elevación de la temperatura más allá de los niveles aceptados por nuestros microorganismos.

3. Fermentación sólida.

Este tipo de fermentación ocurre en ausencia de líquido y generalmente en frutas, materias azucaradas y materiales lignocelulósicos, puede ocurrir espontáneamente o mediante el empleo de levaduras, hongos o enzimas. Ocurre generalmente en bandejas. (Dustet, 2006; Navarro, 2009)

4. Fermentación sumergida.

Este tipo de fermentación, es la que se realiza dentro de los fermentadores en presencia de líquido. (Navarro, 2003; Navarro, 2009)

5. Fermentación inmovilizada.

Este es un tipo de fermentación novedosa, y dentro de ella las células inmovilizadas son las más empleadas. Este es un proceso más eficiente donde se han variado las levaduras y los azúcares a fermentar con la finalidad de obtener alcohol etílico.

Se han utilizado las células de *Saccharomyces cerevisiae* inmovilizadas en alginato para producir etanol a partir de glucosa. (Biotech y Bioeng. 1995)

En 1994 Sauroman ha utilizado células de *Pichia stipitis* inmovilizadas para producir etanol a partir de xilosa. (Sánchez, 1996)

En 1992 Iconomou, en Grecia ha utilizado células de *Saccharomyces cerevisiae* en gamma – alumina Houndry Ho 415 pellets cilíndricos para reducir los costos de producción del etanol a partir de melazas. (Sánchez, 1996)

Se ha desarrollado la sacarificación con células inmovilizadas de hongos *Aspergillus awamori* y comparado lo resultados con los de la sacarificación con células de *Saccharomyces pastorianus* para producir etanol a partir de celulosa. (Fujii N et al., 2001, Navarro; 2003, Navarro, 2009)

En Brasil se está utilizando la tecnología Lentikats para la inmovilización de células de *Zymomonas mobilis* en gel PVA (alcohol polivinílico), el cual es más barato, no es tóxico, no es biodegradable y posee una buena estabilidad mecánica, entre otras propiedades. (Rebros et al., 2006; Navarro, 2009)

b) Productos de la fermentación alcohólica

A parte del etanol y el carbónico, también se forman otras sustancias generadas en la fermentación alcohólica, estas son: glicerol, ácido acético, ácido láctico, ácido pirúvico, acetaldehído, ácido succínico, acetoína, diacetilo, 2-3 butanodiol (butilenglicol), alcoholes superiores, ésteres, acetatos, vinil-fenoles y etil-fenoles principalmente.

Productos del metabolismo de los azúcares por la levadura:

De forma resumida, se presentan a continuación los productos principales y los subproductos que se generan cuando se transforma el azúcar del licor hidrolizado y otros componentes al ser metabolizados por las levaduras fermentativas:

- Etanol: El etanol representa el producto principal de la fermentación alcohólica. Es corriente admitir que un grado de etanol (1% vol.) en fermentación alcohólica representa un consumo comprendido entre 16,5 y 17 gramos por litro de azúcares reductores (glucosa o fructosa) dependiendo de las condiciones.
- Carbónico: representa el segundo producto principal de la fermentación alcohólica. Según las cepas utilizadas en condiciones enológicas, se puede considerar un rendimiento medio de 0,4 a 0,5 gramos de CO₂ por gramo de azúcares fermentados.
- Glicerol: Las concentraciones finales en condiciones enológicas de glicerol, varían de 5 a 11 g/L según la cepa de levadura. La producción de glicerol sirve a *Saccharomyces cerevisiae* para hacer frente a las fuertes presiones osmóticas, abandonando la célula posteriormente por difusión pasiva a través de la membrana.
- Ácidos orgánicos (grasos): desde la fermentación alcohólica se forman ácidos orgánicos que pueden ser liberados al medio. Una gran parte de ellos derivan por un funcionamiento limitado del ciclo de los ácidos tricarboxílicos. El ácido succínico representa, como el glicerol, uno de los subproductos mayoritarios de la fermentación alcohólica.
- Alcoholes superiores y ácidos cetónicos: La mayor parte de estos compuestos derivan de los aminoácidos asimilados durante la fermentación alcohólica. El grupo amino es eliminado por transaminación y el ácido cetónico es enseguida descarboxilado para convertirse en un aldehído, conduciendo a la formación de un alcohol superior que posee un carbono menos que el aminoácido de origen.
- Ésteres: son producidos por reacciones enzimáticas donde entra en juego los derivados acil grasos del Coenzima A y los alcoholes libres.
- Acetoína, 2,3-butanodiol y diacetilo: La acetoína es un compuesto originado durante la fermentación alcohólica y se forma en condiciones muy reductoras, transformándose finalmente en butanodiol.

- Crecimiento y biomasa: durante la fase de crecimiento exponencial, las levaduras se multiplican durante 6 ó 7 generaciones, generando una población máxima de 120-130x10 células por mililitro. Esta biomasa solo representa 3 gramos de peso seco por litro.

c) Procesos de la fermentación.

Los procesos conversión en etanol de materias primas en general, y de material lignocelulósico en particular (segunda generación), pueden dividirse en dos grandes grupos como se observa en la siguiente figura (figura 19):

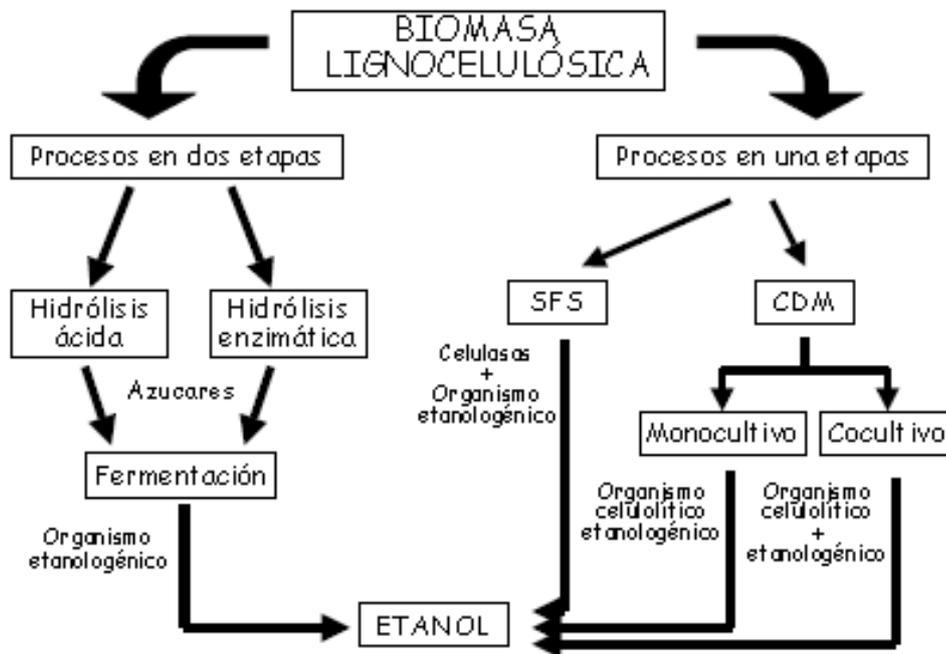


Fig. 19: Vías de producción de bioetanol.

Fuente: Oliva, 2003

1. Procesos en dos etapas.

En los procesos en dos etapas la hidrólisis (ácida o enzimática) y fermentación se realizan por separado (HFS). Esta configuración se muestra en la figura 20.

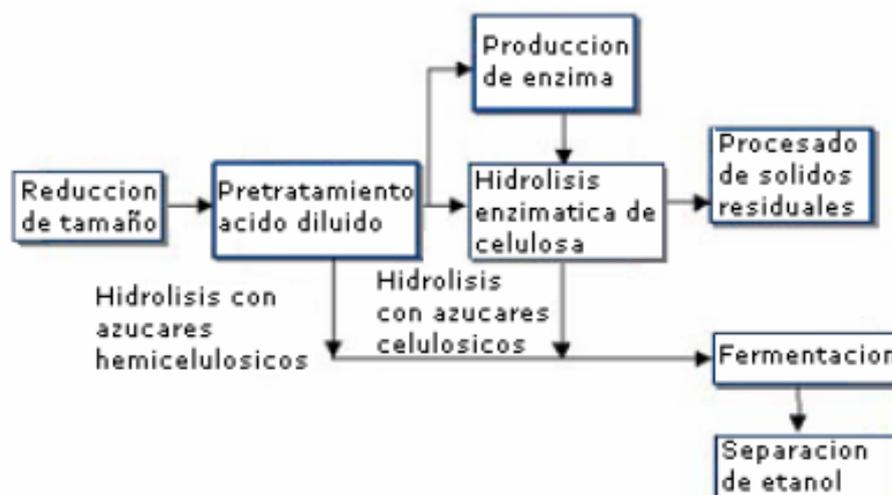


Figura 20. Hidrólisis enzimática y fermentación separadas
Fuente: Montoya, 2005

En los procesos que utilizan la vía enzimática, especialmente en los procesos de segunda generación, una parte de la biomasa pretratada se utiliza como sustrato para la obtención de los enzimas. Una vez producidos los enzimas se extraen del medio y se añaden al resto del material pretratado en un reactor de hidrólisis. La glucosa obtenida en este reactor pasa a otro, donde se realiza la fermentación mediante la acción de los microorganismos. La ventaja de este proceso es que, al estar separadas la etapa de hidrólisis y de fermentación, ambas pueden realizarse en sus condiciones óptimas. La etapa de hidrólisis se realiza a la temperatura óptima del enzima (en torno a los 50 °C), mientras que la de fermentación se realiza a la temperatura óptima del microorganismo productor de etanol. La principal desventaja del proceso de HFS es que, la glucosa y celobiosa liberadas durante la etapa de hidrólisis enzimática, inhiben las enzimas implicadas en el proceso, obteniéndose bajos rendimientos.

Si en lugar de enzimas como catalizadores de la hidrólisis se emplea una hidrólisis ácida es necesario neutralizar los hidrolizados antes de la fermentación.

Además, la generación de productos de degradación durante la hidrólisis, puede afectar al microorganismo encargado de realizar la fermentación.

2. Procesos en una etapa.

En los procesos en una etapa la hidrólisis y fermentación se realizan en el mismo reactor (SSF). La principal ventaja de estos procesos, es que se reduce la inhibición por producto final que se produce en la operación en dos etapas, ya que la presencia de microorganismos fermentadores, junto con los enzimas celulolíticos reducen la acumulación de azúcar en el fermentador. Por ello se consiguen mayores tasas de hidrólisis que en el proceso de hidrólisis y fermentación por separado, necesitándose una menor cantidad de enzimas y obteniéndose como resultado un aumento de los rendimientos de etanol (Ballesteros, 2000).

Los procesos de SSF requieren condiciones similares de pH, T° y concentración óptima de sustrato, tanto para la hidrólisis como para la fermentación. Uno de los problemas asociados a la SSF es la diferencia de temperatura óptima para cada proceso; Puesto que la temperatura óptima de hidrólisis está próxima a los 50 °C y que las levaduras productoras de etanol convencionales trabajan en torno a los 37 °C, es aconsejable la utilización de microorganismos termotolerantes cuando se quieran realizar procesos de obtención de etanol en una sola etapa. (Mejía et al, 2009)

Otras ventajas de la SSF es que disminuye los costos del proceso debido a la eliminación de una etapa, y presenta menor riesgo de contaminación, ya que la concentración de glucosa es reducida. (Mejía et al, 2009)

Otra ventaja es que se realiza en un mismo reactor con lo cual se reducen los costes de inversión. La principal desventaja de este proceso es las diferentes condiciones óptimas de pH y temperatura de la etapa de hidrólisis y fermentación. Por ello es necesario realizar el proceso en unas condiciones que sean compatibles con ambas etapas.

Los procesos en una etapa se pueden dividir en dos grupos:

-Procesos en los que el mismo microorganismo produce los enzimas y realiza la fermentación, proceso conocido como conversión directa por el microorganismo (CDM);

-y procesos sacarificación y fermentación simultánea (SFS), en los que se emplean celulasas provenientes de un microorganismo celulolítico (normalmente un hongo), junto con la presencia de un microorganismo productor de etanol.

En los procesos CDM se pueden emplear monocultivos, en los que un único microorganismo hidroliza y fermenta los azúcares a etanol. Se han empleado bacterias del género *Clostridium* (Zeikus 1980; Ng et al. 1981, 1982; Ahring et al. 1996). Los rendimientos en etanol son bajos debido a la formación de subproductos, a la baja tolerancia del microorganismo al etanol y al crecimiento limitado del microorganismo en los hidrolizados debido a la existencia de productos tóxicos.

También pueden emplearse cocultivos, en los que se utilizan dos microorganismos. Uno de ellos realiza la hidrólisis de la celulosa (*Clostridium thermocellum*) y una bacteria etanolégena fermenta los azúcares producidos (Zeikus y col. 1983).

En la actualidad el proceso de SFS es el que ofrece las mejores expectativas. Las celulasas provienen de hongos celulolíticos, normalmente *Trichoderma reesei*, y el microorganismo fermentador es una levadura.

El proceso SSF ha sido mejorado recientemente con la cofermentación de diferentes azúcares; esta nueva variante del SSF se conoce como SSCF y se muestra esquemáticamente en la figura 21.



Figura 21. Configuración del proceso enzimático para sacarificación y cofermentación simultáneas (SSCF)

Fuente: Fuente: Montoya, 2005

d) Microorganismos utilizados en la fermentación

Los microorganismos utilizados para la etapa de fermentación dependen principalmente del tipo de azúcares disponibles para la transformación. Tales azúcares son mezclas de sacarosa, glucosa, fructuosa, maltosa, xilosa, galactosa y arabinosa, dependiendo del tipo de materia prima utilizada.

Hoy, el 95% del alcohol mundial obtenido por fermentación se produce a partir de hexosas mediante *Saccharomyces cerevisiae*.

Ya que las cepas convencionales de *Saccharomyces cerevisiae* no están en la capacidad de fermentar los azúcares de pentosas (xilosa, arabinosa), que comprenden una parte apreciable de los hidrolizados de materias celulósicas y lignocelulósicas, se han estudiado otras levaduras, particularmente las especies *Candida* y *Pichia* (y ahora organismos recombinantes), capaces de utilizar los abundantes azúcares de pentosas derivados de la hemicelulosa para la producción de etanol. La primera levadura identificada como productora de etanol a partir de xilosa fue *Pachysolen tannophilus* cepas NRRL Y-2460, posteriormente se encontró que varias levaduras tenían alguna capacidad para llevar a cabo esta conversión, entre estas se incluyen las especies *Candida shehatae* y *Pichia stipitis*, de las cuales se reporta una producción de etanol de aproximadamente 0,3-0,5 g/g de xilosa, considerada como la máxima productividad a partir de xilosa generada por microorganismos (Gulati et al, 1996). Desafortunadamente estas levaduras requieren condiciones de crecimiento aerobio, y las velocidades máximas de producción (0,3-0,4 g/l*h) son consideradas decepcionantes (Leathers, 2003).

Actualmente es de interés el empleo de especies de *Clostridium* termorresistentes, como *C. thermocellum* y *C. thermohydrosulfuricum*, que convierten la celulosa en etanol, y bacterias *Zymomonas mobilis* que convierten la glucosa en etanol con un rendimiento del 5 al 10% mayor que la mayoría de las levaduras; sus desventajas son su baja tolerancia al alcohol, su inhabilidad para fermentar maltosa y su pequeño tamaño, que hace difícil la separación de las células.

Otros organismos utilizados tradicionalmente en la fermentación alcohólica son: *Saccharomyces anamensis*. *Saccharomyces cerevisiae* var. *ellipsoideus*. *Candida*

seudotropicalis. *Kluyveromyces marxianus*. *Kluyveromyces fragilis*. *Saccharomyces carlbergensi* y *Saccharomyces uvarum* .

La producción de etanol es un proceso exergónico. En un proceso industrial de producción de etanol, el empleo de levaduras termotolerantes evitaría problemas asociados con el sobrecalentamiento de los fermentadores y evitaría el enfriamiento con la consiguiente reducción de los costes de producción (Gera et al., 1997), y las paradas debidas a este sobrecalentamiento que a menudo se producen en países donde la temperatura ambiente es alta y el enfriamiento de los fermentadores no es posible (Kiran Sree et al., 2000). Otras ventajas de la utilización de altas temperaturas en el proceso de producción de etanol son el aumento de la productividad, la reducción de los riesgos de contaminación y una mayor facilidad en la recuperación del producto.

Además de las ventajas mencionadas, la utilización de levaduras termotolerantes en un proceso de producción de etanol sería muy ventajosa en un proceso de SFS ya que esto permitiría trabajar cerca de la temperatura óptima de la enzima. Entre las levaduras más citadas en la bibliografía, como capaces de realizar la fermentación alcohólica por encima de los 40 °C, se encuentran especies pertenecientes a los géneros *Candida* (Ghose et al., 1984), *Saccharomyces* (Hacking et al., 1984; Kiran Sree et al., 2000) y *Kluyveromyces* (Banat et al., 1992; Ballesteros et al., 1991; Farrell et al., 1998; Banat et al., 1998).

K. marxianus ha sido una de las levaduras más utilizadas en los procesos de Sacarificación y Fermentación Simultánea (SFS), (Barron et al., 1995; Nilsson et al., 1995; Boyle et al., 1997; Lark, et al., 1997), utilizando diferentes sustratos como madera de chopo (Ballesteros et al., 1998), abeto (Bollók et al., 2000) residuos de la industria olivarera y residuos de papeleras (Ballesteros et al., 2001; 2002).

En la actualidad hay una gran tendencia a la utilización de bacterias:

Sé está empleando la bacteria *Zymomona mobilis* en la producción de etanol. Al comparar la *Zymomona mobilis* con la *Saccharomyces cerevisiae* se obtiene una productividad tres veces mayor para la *Zymomona mobilis* usando concentraciones de glucosa de 150 g/l o más bajas (Skory et al., 2000), ofreciendo resultados en cuanto a:

Al utilizar la *Zymomonas mobilis* en fermentaciones a temperaturas más bajas donde se mantiene la viabilidad de la bacteria, durante la producción de etanol hay:

- Buen rendimiento.
- Acortamiento en los ciclos de fermentación:

Comparándose con las fermentaciones de las levaduras.

También existe una tendencia al emplear hongos, en los últimos años se han descubierto hongos filamentosos que pueden ser utilizados en la producción de alcohol etílico a partir de materiales celulósicos. Algunos hongos filamentosos son capaces de convertir los azúcares simples en etanol, así como, son capaces de convertir materiales complejos como fibra de avena, germen y fibra de maíz directamente en etanol.

Estos hongos filamentosos pueden ser mejorados genéticamente para obtener mejores resultados. (Skory et al., 2000)

e) Inhibidores de la fermentación

1. Tipos y origen.

Dependiendo del pretratamiento que se realice así como la naturaleza de las materias primas se distinguen una serie de compuestos considerados “inhibidores” de la fermentación, ya que impiden que ésta se lleve a cabo de la manera deseada. Es decir, influyen negativamente en el rendimiento de la misma bloqueando el proceso fermentativo.

Es necesario aclarar que estos inhibidores se presentan sobre todo en el bioetanol de segunda generación debido a la naturaleza de las materias primas (por ejemplo, residuos orgánicos, residuos agroindustriales) y a las condiciones de los pretratamientos que reciben dichas materias (por ejemplo, pretratamientos de materias lignocelulósicas).

A continuación se explican los inhibidores más comunes y los métodos para eliminarlos; se hace en este momento del proyecto para no dividir el apartado de fermentación, pero es menester hacer especial hincapié en que estos inhibidores son más comunes en la producción de bioetanol de segunda generación.

Durante el pretratamiento de las materias primas lignocelulósicas (Véase apartado 2.3.3.1.) no sólo se obtienen los azúcares provenientes de la hidrólisis y solubilización de la celulosa y hemicelulosa sino que, debido a las altas temperaturas y condiciones ácidas en las que se desarrollan estos pretratamientos, se originan una serie de compuestos que pueden actuar como inhibidores potenciales de la fermentación.

La naturaleza y concentración de estos compuestos depende del tipo de materia prima (maderas duras, blandas o herbáceas), del pretratamiento utilizado, de las condiciones del proceso (temperatura y tiempo) y de la utilización o no de catalizadores ácidos (Olsson y Hahn-Hägerdal, 1996). Además, si existen corrientes de recirculación para minimizar el uso de algunas entradas, tales como agua o enzimas, estas pueden provocar la acumulación de inhibidores.

Los productos de degradación, que son potenciales inhibidores de la fermentación, pueden dividirse en tres grupos (Larsson, 2000): derivados del furano, ácidos alifáticos de bajo peso molecular y derivados fenólicos.

Se ha considerado que el ácido acético y los productos de la degradación de la lignina presentan mayor efecto de inhibición sobre los microorganismos (Montoya y Quintero, 2005).

Como consecuencia de las altas temperaturas empleadas en los pretratamientos, los azúcares originados en la hidrólisis, principalmente de la hemicelulosa, se degradan originando dos compuestos derivados del furano: el furfural, formado a partir de la degradación de las pentosas (xilosa y arabinosa) y el 5-hidroximetilfurfural (HMF), formado como consecuencia de la degradación de las hexosas (glucosa, manosa y galactosa). A su vez, estos dos compuestos se pueden degradar a otros productos. El furfural puede degradarse a ácido fórmico o bien polimerizarse. El HMF origina cantidades equimoleculares de ácidos fórmico y levulínico. Además de estos dos ácidos alifáticos (fórmico y levulínico), se origina ácido acético procedente de la hidrólisis de los restos acetilos de la hemicelulosa. La composición de la fracción líquida obtenida tras el pretratamiento depende del tipo de madera del que provenga. Los hidrolizados procedentes del pretratamiento de maderas duras tienen una mayor concentración de furfural y ácido acético que el hidrolizado obtenidos en el

pretratamiento de maderas blandas, debido al mayor contenido en pentosas y restos acetilados de las hemicelulosas de las maderas duras.

Entre ellos, se encuentran ácidos, aldehídos y alcoholes aromáticos. Durante el pretratamiento, una parte de la lignina también se degrada originando una gran variedad de compuestos fenólicos. Se trata de un grupo de compuestos muy heterogéneo que se pueden encontrar en forma de monómeros, dímeros y polímeros con una gran variedad de sustituyentes (Larsson, 2000). Los fenoles originados en el pretratamiento varían según el tipo de biomasa, ya que existe una gran diferenciación de la lignina atendiendo al grupo taxonómico al que pertenezca la especie vegetal. Un derivado fenólico muy abundante en los hidrolizados de maderas duras es el ácido 4-hidroxibenzoico. Se origina por la rotura de los enlaces éster que lo unen a los grupos hidroxilos de los alcoholes cinámicos que forman la lignina (Sjöström, 1993). Otros derivados fenólicos abundantes en los hidrolizados de maderas duras son el siringaldehído y el ácido siringico, procedentes de la degradación de las unidades siringilpropano de la lignina (Ando et al., 1986; Jönsson et al., 1998). El 4-hidroxibenzaldehído y los ácidos genticónico, salicílico y protocatéquico han sido identificados también en hidrolizados procedentes de maderas duras (Jönsson et al., 1998).

Otros derivados fenólicos identificados tanto en maderas blandas como el pino y abeto (Nilvebrant et al., 2001), como en maderas duras como el chopo (Ando et al. 1986) roble (Tran y Chambers, 1985) y sauce (Jönsson et al., 1998), han sido la vainillina y el ácido vainílico originados como consecuencia de la degradación de las unidades guayacilpropano de la lignina.. Además de los compuestos anteriormente citados, otros derivados fenólicos detectados en el hidrolizado de diferentes tipos de maderas han sido el catecol (Buchert et al., 1990; Jönsson y col., 1998), guayacol (Buchert et al., 1990), hidroquinona, (Palmqvist, 1998), aldehído coniferílico y ácido homovainílico (Larsson et al., 1999).

Un tipo de compuestos que se liberaran durante el pretratamiento son los extractivos. Entre ellos se encuentran diferentes tipos de resinas (ácidos grasos, terpenoides, esteroides y ceras) y compuestos fenólicos (flavonoides, taninos, etc.) (Ekman y Holmbom, 2000). Estos compuestos, a pesar de su baja concentración, también pueden actuar como inhibidores de los microorganismos empleados en la

fermentación de los hidrolizados procedentes de materiales lignocelulósicos (Larsson, 2000).

1. Efectos de los compuestos tóxicos sobre los microorganismos.

Furfural e hidroximetilfurfural (HMF).

Entre los efectos producidos por el furfural sobre los microorganismos citados en la bibliografía se encuentran:

- Reducción de la tasa específica de crecimiento
- Disminución de la productividad volumétrica de etanol
- Descenso de la productividad específica de etanol
- Disminución de la producción de biomasa

Los efectos producidos por el HMF aunque menores ya que la toxicidad mostrada por este compuesto sobre los microorganismos es menor que la del furfural son los mismos .

El efecto tóxico ocasionados por los furanos parece deberse a que, al ser aldehídos, son compuestos químicamente reactivos que pueden formar compuestos con determinadas moléculas biológicas como lípidos, proteínas y ácidos nucleicos (Singh y Khan, 1995), o bien producir daños sobre la membrana plasmática (Zaldivar et al., 1999). Además, el furfural produce la inhibición de enzimas glicolíticos y fermentativos (Zaldivar et al., 1999; Modig et al., 2002). La inhibición que el furfural ejerce sobre la alcohol deshidrogenasa podría explicar la excreción de acetaldehído observada durante las primeras horas de la fermentación en presencia de este derivado del furano (Palmqvist et al., 1998).

El furfural y el HMF son metabolizados tanto por bacterias como levaduras (Villa, 1992; Delgenes et al., 1996; Palmqvist et al., 1999b; Taherzadeh et al., 2000; Larsson et al., 2000; Gutiérrez et al., 2002). En condiciones de anaerobiosis, como consecuencia del metabolismo del furfural, se produce principalmente alcohol fufurílico y, en menor concentración, ácido furoico. La hipótesis de que la reducción de furfural a alcohol fufurílico está catalizada por una alcohol deshidrogenasa dependiente de NADH está prácticamente aceptada (Diaz de Villegas et al., 1992; Taherzadeh et al., 2000).

En condiciones de anaerobiosis, durante la fermentación se produce glicerol para regenerar el exceso de NADH producido en la biosíntesis y mantener el balance redox intracelular (Albers et al., 1996). En fermentaciones en presencia de furfural no se observa producción de glicerol, lo que sugiere que la reducción del furfural a alcohol furfurílico oxida el NADH en condiciones de anaerobiosis (Palmqvist et al., 1998). Sin embargo, esta hipótesis puede ser refutada por algunos argumentos. La especificidad de una enzima por un sustrato viene dada por la forma y tamaño del centro activo. El centro activo de la alcohol deshidrogenasa de *S. cerevisiae* es demasiado pequeño para aceptar moléculas mayores que el acetaldehído. Además, la mayoría de experimentos en relación con la especificidad de este enzima se han realizado con preparaciones comerciales, que por un lado son una mezcla de isoenzimas y por otro lado difieren en algunos aminoácidos con la alcohol deshidrogenasa clonada de *S. cerevisiae*, lo cual puede influir en la especificidad del enzima por el sustrato (Reid y Fewson, 1994).

Ácidos alifáticos.

Aunque está bien documentado en la bibliografía que los ácidos alifáticos débiles producen descenso del rendimiento en etanol (Pampulha y Loureiro-Dias, 1989) y disminución de la producción de biomasa (Taherzadeh et al., 1997a), el mecanismo por el que se produce la inhibición no está completamente aclarado.

Uno de los mecanismos propuesto para explicar el efecto inhibitorio de los ácidos alifáticos es la teoría del desacoplamiento. Según esta, el efecto tóxico depende del pKa de los ácidos y del pH del medio. Únicamente la forma no disociada de los ácidos penetra en la célula por difusión (Verduyn et al., 1992), donde, debido al mayor pH intracelular se disocia, provocando un descenso del pH (Pampulha y Loureiro-Dias, 1989) que debe ser compensado por una ATPasa de membrana que bombea protones al exterior a costa de la hidrólisis de ATP. La menor cantidad de ATP disponible para la formación de biomasa celular, explicaría la disminución del crecimiento observada cuando hay en el medio ácidos alifáticos. Cuando la concentración de ácido es suficientemente alta, se supera la capacidad de bombeo de protones, lo que origina la acidificación del citoplasma y la posterior muerte celular (Imai y Ohono, 1995).

Otro mecanismo propuesto, para explicar este efecto inhibitorio de los ácidos es la acumulación intracelular de aniones (Russel, 1992). Según esta teoría, mientras que los protones son excretados al exterior los aniones son capturados en la célula produciéndose una acumulación de los mismos en el interior de esta. La inhibición podría estar relacionada con la toxicidad del anión.

Aunque no se conoce con certeza el mecanismo de inhibición de los ácidos alifáticos, el efecto tóxico mostrado por estos compuestos puede deberse tanto al desacoplamiento como al efecto inhibitorio de la acumulación de aniones. (Palmqvist et al., 1998). Probablemente, el efecto de los ácidos alifáticos de cadena corta también se deba a un efecto directo de estos compuestos sobre la integridad de la membrana (Heipieper et al., 1994). La inserción de las cadenas alifáticas en la membrana puede alterar su estructura e hidrofobicidad, produciendo un aumento de la permeabilidad de la misma y afectar a su función de barrera selectiva.

Compuestos fenólicos.

De los inhibidores identificados en los hidrolizados de los materiales lignocelulósicos, los compuestos aromáticos de bajo peso molecular son los que se han mostrado como los más tóxicos para los microorganismos (Tran y Chambers 1986; Buchert et al., 1989; Palmqvist, 1998; Zaldivar et al., 2001). Aunque, el mecanismo de inhibición no se conoce completamente, se ha estudiado el efecto de los derivados fenólicos sobre procariotas como *Klebsiella pneumoniae* (Tran y Chambers, 1986; Nishikawa et al., 1988) y *Escherichia coli* (Zaldivar et al., 1999, Zaldivar e Ingram, 1999). El efecto tóxico de los aldehídos aromáticos puede deberse a una interacción con determinadas zonas hidrofóbicas de las células y causar pérdida de la integridad de la membrana afectando a su capacidad de actuar como una barrera selectiva (Heipieper et al. 1994). (Zaldivar et al., 2000) demostraron que el efecto tóxico de los alcoholes aromáticos se debía al daño ocasionado por estos alcoholes sobre la membrana plasmática. El efecto inhibitorio mostrado por los ácidos aromáticos puede basarse en mecanismos semejantes al de los ácidos alifáticos descritos anteriormente (Larsson, 2000).

Aunque se han realizados diversos estudios sobre el efecto de los derivados fenólicos sobre levaduras (Mikulášová et al., 1990; Delgenes et al., 1996) y especialmente sobre *Saccharomyces cerevisiae* (Jönsson et al., 1998; Palmqvist et al., 1996, 1998; Larsson et al., 1999, 2000). El mecanismo de inhibición sobre los eucariotas no está completamente aclarado. Sin embargo, debido a que la estructura de la membrana plasmática es similar a la de procariontes, se postula que los mecanismos de inhibición pueden ser similares (Larsson, 2000).

Al igual que con el furfural e HMF, existen datos en la bibliografía que demuestran la capacidad de determinados microorganismos, tanto bacterias como *K. pneumoniae* (Nishikawa et al., 1988) o *Z. mobilis* (Delgenes et al., 1996), como levaduras pertenecientes a los géneros *Saccharomyces*, *Pichia*, *Pachysolen* y *Candida* (De Wulf et al., 1986; Delgenes y col., 1996; Larsson et al., 2000) de metabolizar los aldehídos aromáticos. Sin embargo, los datos ofrecidos por la bibliografía sobre el papel de la alcohol deshidrogenasa de *S. cerevisiae* en la conversión de estos compuestos resultan contradictorios (Bowen et al., 1986; Long et al., 1989). Otras enzimas, que pueden estar implicadas en el metabolismo de los aldehídos aromáticos son la vainillina oxidoreductasa (De Wulf et al., 1986), aldosa reductasa (Khun et al., 1995) o la arilalcohol deshidrogenasa (Delnieri et al., 1999).

2. Aumento de la fermentabilidad de los hidrolizados obtenidos tras el pretratamiento.

Con objeto de aumentar la fermentabilidad de los hidrolizados obtenidos tras el pretratamiento es necesario reducir la concentración, o eliminar totalmente del medio, los compuestos tóxicos generados en dicho pretratamiento. La eliminación de productos del fermentador conlleva al mantenimiento de una alta productividad durante la fermentación, con este fin se han propuesto varios métodos para evitar la inhibición; sin embargo el mayor limitante de estos métodos es su bajo nivel de desarrollo.

Dependiendo de los mecanismos empleados para la eliminación de los inhibidores, estos métodos se pueden agrupar en: biológicos y químicos y físicos.

i) Métodos biológicos.

Consiste en utilizar microorganismos capaces de metabolizar algunos de los compuestos tóxicos presentes en los hidrolizados. Un ejemplo de tratamiento biológico es la **detoxificación** de hidrolizados de sauce utilizando micelios de *Trichoderma reesei* (Palmqvist et al., 1997). Este microorganismo es capaz de metabolizar las pentosas y

oligómeros presentes en el hidrolizado sin verse afectado por los productos tóxicos presentes en el mismo. Durante el tratamiento con este hongo se han eliminado compuestos como el ácido acético, el furfural y el ácido benzoico.

También pueden utilizarse enzimas (lacasa y peroxidasa) procedentes de hongos ligninolíticos. Se han utilizado enzimas procedentes de *Trametes versicolor* para la eliminación completa y selectiva de los monómeros fenólicos presentes en hidrolizados de sauce (Jönsson y col., 1998). Basado en los espectros de absorción, parece que el mecanismo por el que estas enzimas reducen el efecto tóxico de los hidrolizados es una polimerización oxidativa de los compuestos fenólicos de bajo peso molecular a compuestos aromáticos de mayor peso molecular menos tóxicos.

ii) Métodos químicos y físicos.

-Tratamientos con hidróxidos.

El tratamiento de hidrolizados lignocelulósicos con diferentes hidróxidos ha sido uno de los métodos más empleados para la eliminación de los compuestos tóxicos generados en el pretratamiento (Van Zyl et al., 1988). Consiste en añadir hidróxido cálcico (ó cualquier tipo de hidróxido, como hidróxido sódico, magnésico) al medio hasta alcanzar un pH de 10. Como consecuencia se produce un precipitado formado por sales de calcio de muy baja solubilidad que arrastra alguno de los compuestos tóxicos presentes en el hidrolizado como furfural e HMF (Larsson et al., 1999) y ácido acético (Perego et al. 1990; Amarte y Jeffries 1996). Este precipitado debe ser eliminado del medio antes de la fermentación. El tratamiento puede ser combinado con la adición de sulfito, el cual de por sí es un eficiente método de detoxificación (Parajó et al., 1997).

Mediante el tratamiento de los hidrolizados del material lignocelulósico con hidróxido cálcico se han conseguido aumentos significativos en el rendimiento en etanol y en la productividad volumétrica de diferentes microorganismos como *E. coli* (Barbosa et al., 1992; Lawford y Rousseau, 1992; Olsson et al., 1995; Martinez et al. 2000), *Z. mobilis* (Ranatunga et al., 2000), *P. stipitis* (Van Zyl et al., 1988; Amartey y Jeffries, 1996), y *S. cerevisiae* (Larsson et al., 1999).

-Evaporación.

Este tratamiento persigue la eliminación de compuestos volátiles como el furfural, ácido acético y ácido fórmico. Sin embargo compuestos como el ácido levulínico, el hidroximetilfurfural y los compuestos fenólicos no son eliminados. El tratamiento debe realizarse a un pH bajo ya que compuestos como el ácido acético y fórmico sólo son volátiles en la forma protonada (Larsson, 2000).

Este método se ha aplicado a hidrolizados de chopo (Wilson et al., 1989), y de abeto (Larsson et al., 1999), consiguiéndose, en ambos casos, aumentar parcialmente la fermentabilidad. El limitado aumento de la fermentabilidad de los hidrolizados con este tratamiento puede deberse a la menor toxicidad de los compuestos volátiles eliminados en este método comparado con los compuestos fenólicos que no son eliminados (Palmqvist y col., 1996).

-Carbón activo.

La utilización de carbón activo en la destoxificación de hidrolizados muestra resultados contradictorios. Así, mientras que la aplicación de carbón activo a hidrolizados de pino antes de la fermentación con *C. acetobutylicum* no obtuvo buenos resultados (Maddox y Murray, 1983), tratamiento con carbón activo de hidrolizados de eucalipto y fermentados posteriormente con *Debaromyces hansenii* resultó muy efectivos (Pajaró et al., 1997).

-Carbón vegetal.

Mediante la aplicación de carbón vegetal, preparado a partir de madera de abeto tratado a temperaturas superiores a 600 °C, se ha conseguido un aumento de la fermentabilidad de los hidrolizados mediante la eliminación selectiva de compuestos

tóxicos como el furfural, HMF y derivados fenólicos, sin afectar a la concentración de azúcares fermentables (Miyafuji et al., 2003).

-Resinas de intercambio iónico.

Aunque algunos autores han encontrado efectiva la utilización de resinas de intercambio catiónico para la destoxificación de hidrolizados (Buchert et al., 1990), los mejores resultados se han obtenido con las resinas de intercambio aniónico a un pH de 10 (Nilvebrant et al., 2001). Con estas resinas se consigue principalmente la eliminación de los compuestos fenólicos, debido a la formación de fuertes enlaces entre los grupos amonio cuaternarios de la resina (cargados positivamente) y los fenoles (cargados negativamente). Por el contrario los grupos sulfónicos con carga negativa de las resinas catiónicas originan unos efectos de repulsión con los inhibidores presentes en el hidrolizado.

Al tratar los hidrolizados con resinas de intercambio iónico, también se ve afectada la concentración de los furanos (debida en este caso a interacciones hidrofóbicas) y de los ácidos alifáticos. A pesar de los buenos resultados en la eliminación de productos tóxicos que se obtienen con el tratamiento con estas resinas, su alto coste y el descenso de azúcares fermentables observado en el tratamiento hacen inviable la utilización de estas resinas en los procesos industriales (Larsson, 2000).

-Lignina residual.

Un nuevo método propuesto para la detoxificación de hidrolizados de lignocelulosa (Björklund et al., 2002), consiste en utilizar la lignina que se produce como residuo en el proceso de obtención de etanol y, utilizarla como absorbente en una extracción en fase sólida aprovechando sus propiedades hidrofóbicas. Las ventajas de utilizar como agente destoxicador la lignina residual frente a resinas cromatográficas, son principalmente económicas y hace que se reduzcan en gran medida los costes del tratamiento. Además, la lignina es un subproducto del proceso de obtención de etanol y después de utilizarse en el proceso de destoxificación, puede ser empleada como combustible sólido.

-Utilización de zeolitas.

El término zeolita engloba a un gran número de minerales, tanto naturales como sintéticos, compuestos de un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 (T= Si, Al, B, Ga,) unidos entre sí a través de átomos de oxígeno comunes. Esta estructura confiere a las zeolitas una serie de propiedades entre las que se encuentran: importante capacidad de intercambio iónico, una notable superficie específica y la existencia de lugares activos que permiten una importante actividad catalítica (López et al., 2000):

Aunque su mecanismo de actuación es desconocido, las zeolitas se han aplicado con éxito en numerosos procesos. Se han utilizado como catalizadores de reacciones de hidrólisis de diferentes disacaridos como la celobiosa, maltosa, lactosa, etc. (Shukla y col., 1985), con un importante papel en el control ambiental de residuos industriales en la eliminación de metales tóxicos (cromo, cobalto, níquel), (Rodríguez et al., 2001), para aumentar el rendimiento del cultivo en piscifactorías (Voltolina et al., 1997; López et al., 2000).

Las zeolitas también se han utilizado para mejorar los procesos de obtención de etanol con levaduras. En los procesos de obtención de etanol a partir melazas, la adición de zeolitas a los medios de fermentación, produjo aumentos de la tasa de fermentación.

Se han postulado distintos mecanismos para explicar este aumento de la tasa de fermentación, la disminución de los niveles de sodio de las melazas, la posible inmovilización de las levaduras sobre las zeolitas (Roque-Malherbe et al., 1987) o la disminución de la concentración de los compuestos tóxicos presentes en las melazas (SivaRaman et al., 1994). La aceleración de la fermentación de glucosa observada al añadir zeolitas a levaduras floculantes puede deberse a una disminución del tamaño del flóculo con la consiguiente disminución de las restricciones en la difusión (Prabhune et al., 1996). Otros autores (Eken-Saraçoglu y Arslan, 2000) han conseguido un aumento de la fermentabilidad de hidrolizados de maíz mediante un tratamiento combinado de neutralización y adición de zeolitas y posterior fermentación con *Candida shehatae*.

-Procesos de oxidación avanzada.

Los procesos de oxidación avanzada se basan en la generación de radicales hidroxilo. Entre ellos podríamos citar la reacción de Fenton. Esta se basa en la combinación de peróxido de hidrógeno y sales de hierro (II) para generar radicales hidroxilo que actúan como especies oxidantes (Safarzadeh-Amiri et al., 1997)



En esta reacción los iones Fe^{3+} se van acumulando en el sistema a medida que los iones Fe^{2+} se consumen hasta que la reacción se detiene.

Aunque la oxidación avanzada mediante la reacción de Fenton no ha sido aplicada en el tratamiento de hidrolizados de biomasa lignocelulósica, su utilización ha dado buenos resultados en el tratamiento de aguas contaminadas ya que permite aunar costes razonables de tratamiento y una versatilidad suficiente para realizar tratamientos *in situ* (Legrini et al., 1993). Por ello, en este trabajo se ha utilizado como método de destoxificación de los hidrolizados de chopo antes de la fermentación.

Como puede observarse, existen numerosos resultados en la bibliografía sobre diferentes tratamientos para aumentar la fermentabilidad de los hidrolizados obtenidos en el pretratamiento. La elección del tipo de destoxificación más adecuado para tratar la fracción líquida obtenida tras el pretratamiento va a depender de la composición del hidrolizado, del tipo de materia prima a pretratar y del microorganismo utilizado en la fermentación. Así por ejemplo, la evaporación es un método más efectivo para el tratamiento de los hidrolizados de maderas duras que un hidrolizado procedente de maderas blandas debido a su mayor concentración de ácido acético y furfural (Taherzadeh et al., 1997).

Un parámetro que debe considerarse en la elección del método de destoxificación es el coste del proceso. Deben realizarse análisis económicos para evaluar el coste adicional que, sobre el proceso global de producción de etanol, supone el método de destoxificación seleccionado. La combinación de una neutralización con hidróxidos y la adición de sulfito incrementa en un 22% el coste de la producción de etanol a

partir de un hidrolizado de sauce utilizando como microorganismo fermentador una cepa recombinante de *E. coli* (Von Sivers ey al., 1994).

Es difícil establecer comparaciones entre los resultados obtenidos en la bibliografía empleando diferentes métodos de destoxificación, ya que, en la mayoría de los casos, se emplean diferentes hidrolizados y diferentes microorganismos. Estos hidrolizados varían en su grado de toxicidad y cada microorganismo presenta un distinto grado de tolerancia a los inhibidores (Palmqvist, 1998). No obstante, un método de destoxificación apropiado debería eliminar selectivamente los inhibidores, ser barato y fácil de integrar en el proceso de producción de etanol sin que fuera necesario introducir nuevas etapas en el proceso.

Una vez realizados estos tratamientos se fermenta como se ha comentado en los apartados anteriores.

2.2.3.3 Separación

La separación de etanol carburante a partir del licor fermentado, se lleva a cabo por técnicas similares a las encontradas en las industrias de etanol para bebida (destilación convencional), sin embargo el etanol debe ser deshidratado posteriormente para usarse como carburante. Esta etapa de deshidratación se puede realizar mediante varios métodos: Destilación azeotrópica, destilación extractiva, tamices moleculares, destilación a vacío, pervaporación, extracción con fluidos supercríticos y procesos híbridos.

Se puede definir la destilación como la operación de separación de uno o varios componentes de una mezcla líquida por diferencia de volatilidades por medio de adición de calor. 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. (Castillo, 2008)

a) Destilación azeotrópica.

Para la deshidratación de la mezcla azeotrópica etanol-agua se usa ampliamente esta tecnología, con agentes como benceno, pentano, ciclohexano y dietil-eter. Sin embargo su alto costo de capital, sus altos requerimientos energéticos, su gran sensibilidad a impurezas en la alimentación y el uso de químicos tóxicos como el benceno, ha causado su eliminación en las plantas modernas de etanol y su reemplazo en las ya existentes.

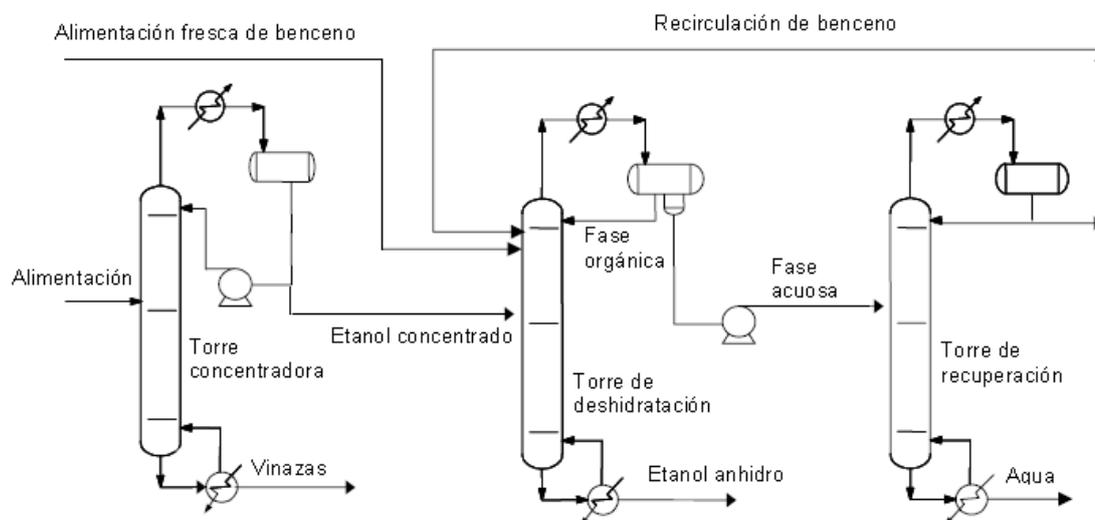


Figura 22. Destilación y deshidratación azeotrópica ternaria
Fuente: (Mortaheb, 2004)

En la figura 22 se muestra un esquema de destilación azeotrópica para la deshidratación de etanol con benceno o agentes similares. El caldo proveniente de la fermentación (8-10% de etanol en peso) es alimentado a una columna de destilación donde se concentra hasta un 93%, este destilado es luego llevado a la columna de deshidratación donde se obtiene por fondos etanol anhidro. El producto de cima, con una composición cercana a la del azeótropo ternario, es condensado en dos fases líquidas, la fase orgánica, rica en el agente separador se devuelve a la torre como reflujo, mientras la fase acuosa es decantada y alimentada a una columna de recuperación, donde se obtiene benceno y la mayor parte del etanol restante como destilado, para ser recirculados a la columna de deshidratación, la cual a su vez debe contar con una corriente de alimentación fresca de benceno.

b) Destilación extractiva.

Una de las técnicas usadas en la industria para separar la mezcla azeotrópica etanol agua es la destilación extractiva, que puede llevarse a cabo con agentes de separación líquidos como glicoles, glicerol, furfural, etilenglicol y tolueno, ó agentes de separación sólidos como sales solubles.

-Destilación con agentes separadores líquidos

La destilación extractiva convencional con solventes líquidos requiere como mínimo una secuencia de 3 pasos, tal como se muestra en la figura 23. El primer paso consta de una destilación para llevar el etanol hasta una concentración cerca a su punto azeotrópico, en el segundo se realiza la destilación extractiva obteniéndose etanol anhidro como destilado y el tercero comprende la recuperación del solvente por destilación para ser recirculado al proceso. (Uyazán et al, 2004)

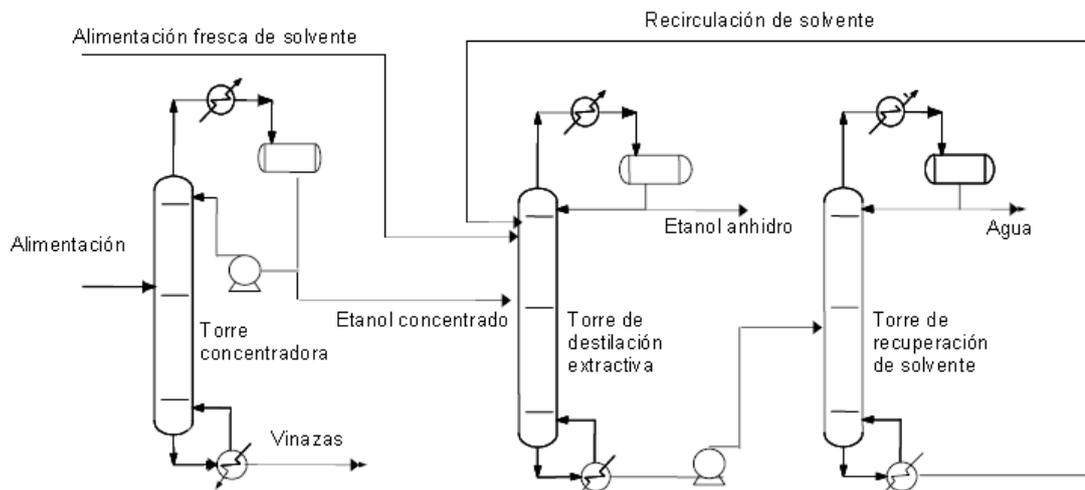


Figura 23. Esquema para la destilación extractiva con solvente

Fuente: Uyazan, 2004.

-Destilación con sales

La destilación extractiva con sales es similar a la destilación extractiva con agentes líquidos; la sal (componente no volátil) es alimentada por la cima de la columna (preferiblemente disuelta en la corriente de reflujo), fluye a lo largo de esta y es completamente removida en los fondos, haciéndose mas fuerte su efecto en la sección de rectificación que en la de agotamiento (Pinto, 200). La sal es posteriormente reconcentrada para ser recirculada al proceso, la técnica de recuperación consiste generalmente de un tren de evaporadores para concentrar la solución salina y un secador spray para completar la purificación de la sal como se muestra en la figura 24. Entre las sales estudiadas para la deshidratación de etanol se encuentran el cloruro de sodio (NaCl), el cloruro de potasio (KCl), el cloruro de calcio (CaCl_2), el yoduro de potasio (KI) y el acetato de potasio. Una de las principales ventajas de esta tecnología es su bajo consumo energético. (Montoya y Quintero, 2005)

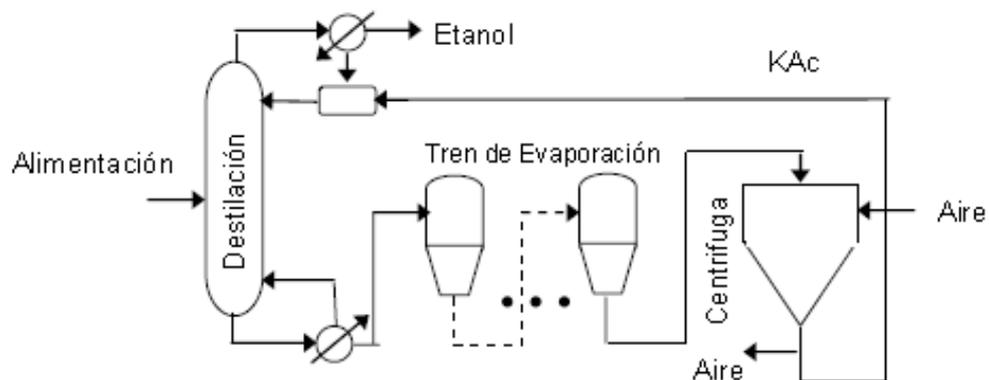


Figura 24. Destilación extractiva salina.
Fuente: Montoya and Quintero, 2005.

c) Tamices moleculares

Los tamices moleculares son sustancias granulares, duras, esféricas o cilíndricas fabricadas a partir de materiales tales como potasio y aluminosilicatos. Se clasifican de acuerdo al diámetro nominal del poro interno, que provee el acceso al volumen intersticial libre encontrado en la estructura microcristalina. Para la deshidratación de etanol se utiliza un tamiz Tipo 3Á, lo que significa que el diámetro medio de los

caminos intersticiales es de 3Å , esto debido a que la molécula de agua tiene un diámetro medio menor a este valor, mientras que la del etanol es mayor (Madson y Monceaux, 2001). Además, las moléculas de agua pueden ser adsorbidas sobre la superficie interna de los poros del tamiz. Estas razones son las que hacen útiles los tamices moleculares para la separación de la mezcla etanol agua.

Este proceso puede realizarse para mezclas etanol-agua tanto en fase vapor como en fase líquida; en esta última se requiere aplicar gas caliente para regenerar el tamiz desplazando al agua de este, sin embargo, el tamiz se deteriora rápidamente (vida media 6 meses) por el choque térmico.

La integración de este sistema con la tecnología PSA (pressure swing, vacuum purge adsorption) consta de dos lechos de deshidratación, mientras uno opera a presión produciendo etanol anhidro, el otro es regenerado con el reciclo de una porción de etanol anhidro sobrecalentado y presiones de vacío (figura 25); de esta manera el tiempo de vida medio se prolonga a varios años. (Guan, 2003)

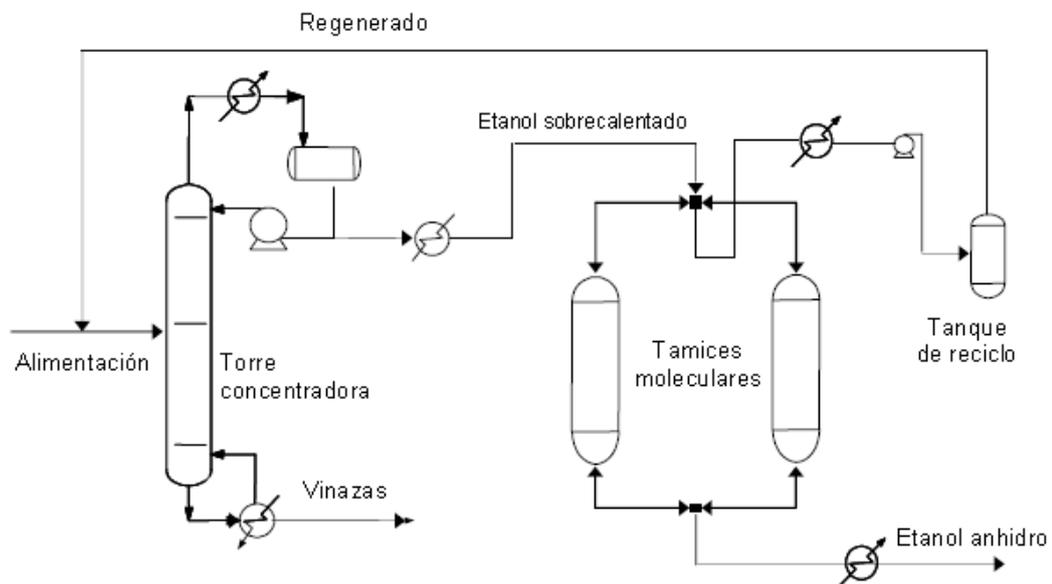


Figura 25: Destilación y deshidratación con tamices moleculares.
Fuente: Montoya and Quintero, 2005.

d) Sistema de destilación-pervaporación (proceso híbrido)

Para la deshidratación de etanol los procesos híbridos son las tecnologías más prometedoras, especialmente el sistema destilación-pervaporación. Este sistema consiste en una columna de destilación para llevar la mezcla a su punto azeotrópico y una unidad de pervaporación para deshidratar el etanol.

La estructura general de los sistemas de destilación pervaporación se presenta en la figura 26. El producto de cima de la columna se bombea a la primera sección del tren de membranas, en cada sección el producto retenido (corriente de etanol) es recolectado y llevado a un intercambiador de calor para recalentarlo y enviarlo a la siguiente sección. Del lado del permeado opera un sistema de vacío, el permeado retirado puede ser recirculado a la columna de destilación en su totalidad o parcialmente.

Según simulaciones realizadas por Z. Sztikai, 2002, para un caso industrial se puede obtener un retenido con un 99,7% en peso de etanol y un permeado con alrededor de 30%.

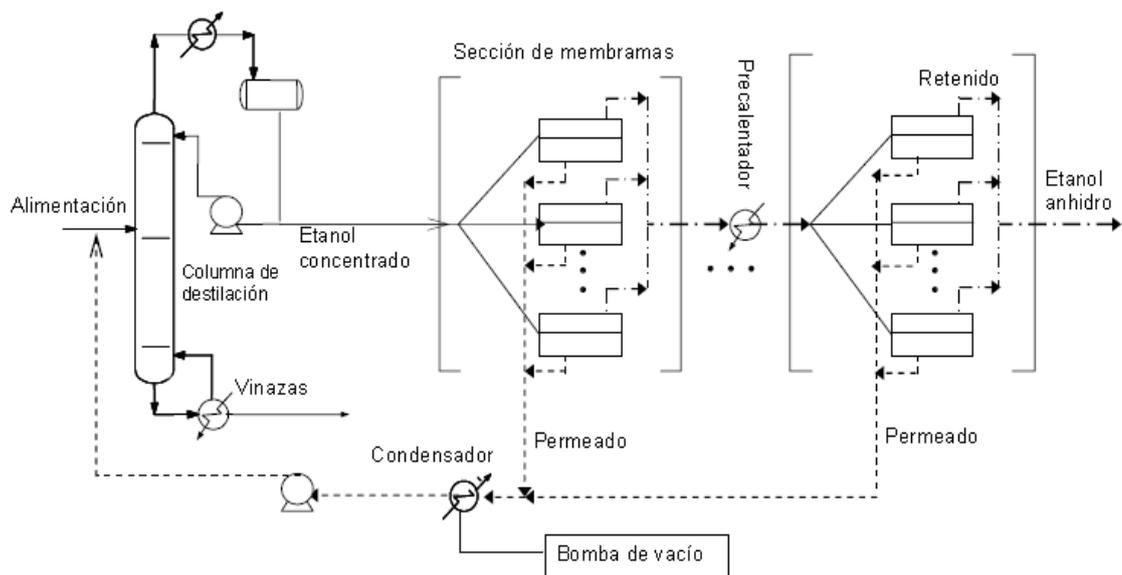


Figura 26: Esquema del proceso destilación-pervaporación.
Fuente: Montoya and Quintero, 2005. Sztikai, 2002.

e) Extracción con fluidos supercríticos

La extracción con fluidos supercríticos o cercanos a su punto crítico ha sido propuesta como una tecnología de bajos requerimientos energéticos para la separación de mezclas azeotrópicas acuosas. Para la recuperación de etanol se han probado solventes como el CO₂, pero debido a que el etanol obtenido solo está deshidratado parcialmente, se ha propuesto el uso de hidrocarburos ligeros (propano, propileno) como solventes supercríticos para esta separación (Gross et al, 1998).

El esquema típico de extracción se muestra en la figura 27, consta de un extractor de alta presión y un tren de deshidratación y recuperación de solvente. La alimentación es puesta a contracorriente con el solvente en el extractor de alta presión; el extracto obtenido, que contiene el etanol y una pequeña cantidad de agua es enviado previa reducción de presión a una torre de destilación, donde se retira el solvente gracias a su alta volatilidad. En esta unidad también se lleva a cabo la deshidratación del alcohol, siempre y cuando la volatilidad relativa agua- solvente sea mayor que uno a las condiciones de la columna. Bajo estas condiciones, el agua y el solvente son obtenidos como producto de cima y una mezcla etanol-solvente es retirada en los fondos. La separación entre el etanol y el solvente toma lugar en la segunda columna de destilación, siempre que no se forme azeótropo entre estos componentes.

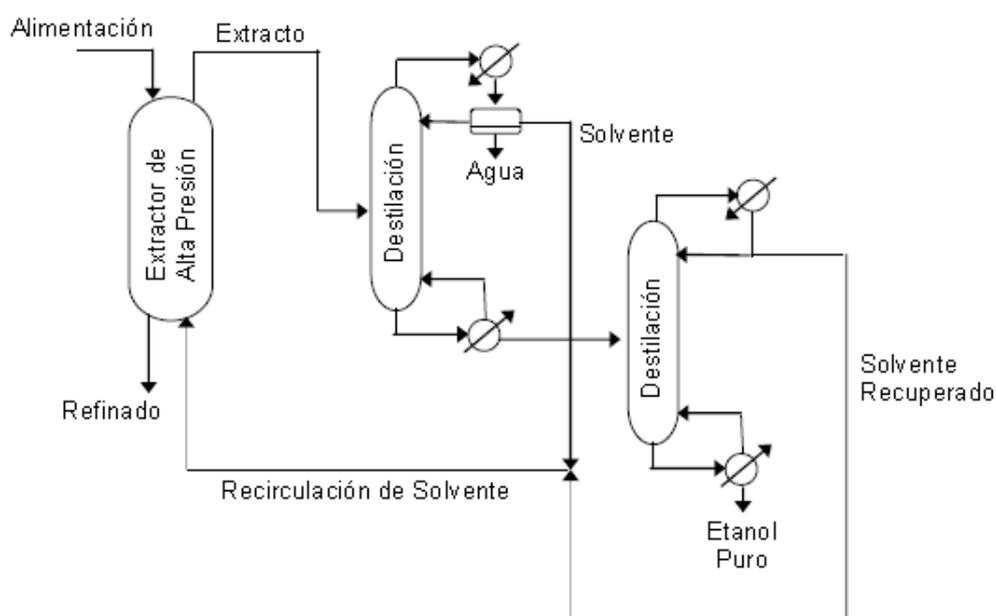


Figura 27: Esquema convencional de extracción con fluidos supercríticos.

Fuente: Montoya and Quintero, 2005.

e) Destilación a vacío

Por debajo de los 6 kPa el azeótropo agua-etanol desaparece y la separación de los componentes se hace teóricamente posible. El sistema para obtener etanol anhidro por destilación a vacío consta de dos columnas consecutivas, en la primera se alimenta la solución diluida para llevarla hasta una composición cercana a la azeotrópica, el producto de esta columna es llevado a la segunda, que opera a vacío, para deshidratar el etanol y obtener una composición por encima del 99% en volumen.

Para obtener un producto de alta pureza es necesario utilizar columnas de deshidratación con un gran número de etapas (por encima de 40) y con altas relaciones de reflujo, incurriéndose así en elevados consumos energéticos y altos costos de capital (diámetros grandes) (Uyazan, 2003). En la figura 28 se muestra un esquema del proceso de destilación y deshidratación al vacío.

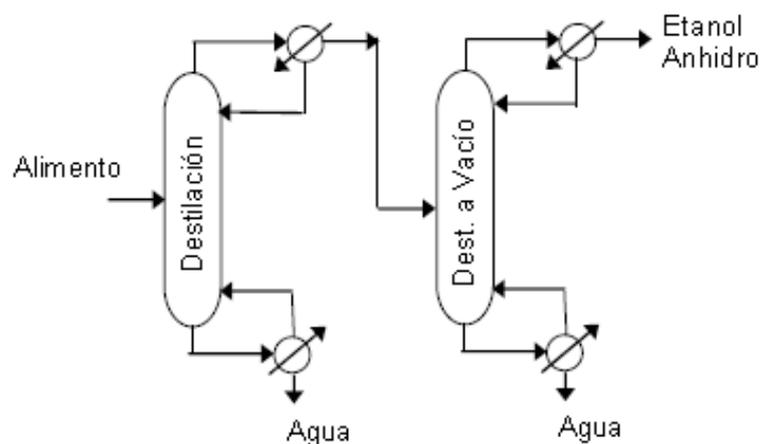


Figura 28: Esquema de destilación y deshidratación al vacío.
Fuente: Uyazán, 2003.

2.2.4. Producto: bioetanol

El bioetanol es alcohol etílico, o químicamente C_2H_5OH o $EtOH$. Se ha utilizado en Alemania y Francia ya en 1894 por la entonces incipiente industria de la combustión interna (CI) a los motores (Demirbas y Karslioglu, 2007). Brasil ha utilizado bioetanol como combustible de transporte desde 1925. El uso de bioetanol como combustible se había extendido en Europa y Estados Unidos hasta principios de

1900. Debido a que se hizo más caro de producir que el combustible derivado del petróleo, sobre todo después de la Segunda Guerra Mundial, el potencial de bioetanol fue ignorado en gran medida hasta la crisis del petróleo de los 70 (Balat, M. y Balat, H., 2009). Desde la década de 1980, ha habido un creciente interés en el uso de bioetanol como un combustible de transporte alternativo. Países como Brasil y Estados Unidos desde hace tiempo promueven la producción nacional de bioetanol. El bioetanol también tiene valor como oxigenante en la gasolina de combustión limpia para reducir las emisiones de gases de los vehículos (Demirbas, 2005).

Las desventajas con respecto a la gasolina son: el bioetanol tiene baja densidad de energía comparado con la gasolina (un 66% de la energía que tiene la gasolina), es corrosivo, combustión con poca velocidad de llama, baja presión de vapor (con el frío comienza a ser difícil su combustión), miscibilidad con agua, toxicidad para la los ecosistemas (McLean y Lave, 2003), el aumento de emisiones de escape de acetaldehído, y el aumento de la presión de vapor (y las emisiones de evaporación) cuando se mezcla con la gasolina. En la tabla 8 se puede apreciar lo anterior, vemos una temperatura de auto ignición más alta para el etanol que para la gasolina, así como un poder calorífico más contenido.

Tabla 8: Propiedades de distintos combustibles
Fuente: Balat, M. y Balat, H., 2009

Propiedades del combustible	Gasolina	Metanol	Etanol
Número de octano	100	112	108
Temperatura de auto-ignición (K)	530	737	606
Calor latente de vaporización (MJ/Kg)	0,26	1,18	0,91
Valor calorífico neto (MJ/Kg)	44,4	19,9	26,7

En cuanto a la eficiencia del procesos de producción de bioetanol, un gran número de estudios han sido realizados en los últimos 15 años, produciendo una amplia gama de resultados, porque: -el grado de madurez de la tecnología no es lo mismo y es muy difícil comparar las cifras reales con los resultados previstos para "las tecnologías prometedoras" experimentado sobre una base a escala piloto; -las metodologías de evaluación han evolucionado desde el primer trabajo realizado sobre el tema; -todos los estudios no tienen en cuenta los mismos factores, y -el contexto del estudio también puede afectar considerablemente el impacto sobre el

proceso, por ejemplo, el combustible utilizado para la generación de la electricidad utilizada (ya sea a partir del carbón, la energía nuclear o cualquier otra fuente).

Para limitar las distorsiones causadas por las diferentes razones mencionadas anteriormente, la información proporcionada en la Tabla 9 proviene de los estudios más recientes.

Tabla 9. Eficiencia en la producción de etanol.
Fuente: adaptado de IEA, 2004; Moreira, 2003; Wang, 2001; Levelton, 2000

PRODUCCIÓN DE ETANOL DE BIOMASA	CAÑA	REMOLACHA	MAÍZ	TRIGO	BIOMASA CELULÓSICA		
RUTA TECNOLÓGICA	Fermentación, destilación		Hidrólisis/fermentación, destilación		Madera	Paja	Residuos de Maíz.
Eficiencia del proceso (energía entra/ energía sale)	0.12 0.098	0.64 0.56	0.54 (m seca) 0.75(m hum.)	0.98 0.81	1.90 1.20	1.12	1.10
Eficiencia en la producción de etanol (l / t de biomasa como materia prima seca)	73 90	54.1 101.3	387.7 372.8	348.9 346.5	N.a. 288	330	345
Emisión de gases de efecto invernadero en comparación a la gasolina (% de reducción / km recorrido)	N.a.	50	32	29	51	57	61
	92	56	25	47	107		

Esto demuestra que una unidad de energía de etanol requiere, respectivamente, 0,5 a 0,6 y 0,9 a 1,0 unidades de energía fósil para su producción de maíz y trigo, respectivamente. La eficiencia de la producción oscila entre 346 y 398 l de etanol / t de materia prima seca. Que representa, para el maíz, la productividad entre 2570 y 3113 l / ha, con rendimientos de los cultivos considerados entre 5,65 y 7,97 t / ha.

El etanol de la caña de azúcar en Brasil muestra el mejor rendimiento en términos de eficiencia energética y las emisiones netas de gases de efecto invernadero. Esto se debe a la alta productividad de los cultivos tropicales y el alto grado de integración de la planta donde el bagazo puede cubrir en gran medida la energía que la planta necesita.

El aumento de los precios del petróleo han impulsado a los países a elaborar políticas a favor de los biocombustibles. En la India, el gobierno declaró el uso de 5% de etanol en la gasolina mezcla obligatoria en nueve estados y cuatro territorios de la Unión (zonas administradas por el gobierno federal) a finales de 2003. Hay pocas oportunidades para seguir mejorando el balance de energía o la reducción de costos.

La mayor parte de la investigación y desarrollo en la actualidad se centra en la ruta lignocelulósica, donde se espera, como en la conversión de la caña de azúcar, que la lignina y otros productos no convertidos, pasen a formar parte del suministro de energía y poder producir más electricidad.

El principal inconveniente que puede afectar a esta opción es tipo de materia prima utilizada y el total de combustibles fósiles necesarios para la recogida y el transporte de grandes volúmenes de biomasa (paja, por ejemplo), o en fertilizantes, en función del tipo de biomasa, la situación y el tamaño de las plantas.

Propiedades

El etanol puede ser utilizado en los actuales motores de explosión. El bioetanol tiene un número mayor de octanaje (108), temperatura de inflamabilidad más amplias, mayor velocidad de la llama y calores de vaporización más altos. Estas propiedades permiten una mayor relación de compresión y menor duración de la combustión, que conducen a las ventajas teóricas sobre la eficiencia de la gasolina en un motor de combustión interna (Balat, M, 2007). El número de octano es una medida de la calidad de la gasolina. Los combustibles con un mayor número de octano se prefieren en motores de explosión de combustión interna. Un combustible oxigenado como el bioetanol proporciona un valor antidetonante razonable. De esta forma, el combustible puede ser explotado sólo si la relación de compresión de los motores se ajusta en consecuencia.

El contenido de oxígeno del etanol también conduce a una mayor eficiencia, logrando una combustión más limpia a temperaturas relativamente bajas. Los problemas de compatibilidad entre el etanol y algunos componentes de los motores, tales como algunos tipos de plásticos o metales han sido resueltos progresivamente.

Si aumenta la concentración de etanol, los problemas de adaptación también pueden aumentar, dependiendo tanto del tipo de biocombustible como de las características específicas del motor: En Brasil los coches nuevos pueden funcionar indistintamente con combustibles con etanol de 0 a casi el 100%. También es posible mezclar un poco de etanol en el diesel.

Sin embargo, su número de cetano bajo ha limitado su uso en los motores de compresión. (El número de cetano es una característica que interviene en el inicio de la combustión. Las emisiones (tras un arranque en frío) mejoran con altos cetanos. La incorporación al gasóleo de mejoradores de cetano, tiene como objetivo reducir el tiempo de retraso de ignición del combustible, facilitando su autoinflamación en el menor tiempo posible y conseguir una combustión más suave (dpto. ingeniería Repsol, 2010).

El objetivo principal de la investigación en la tecnología de diesel-etanol es la identificación de los aditivos que ayudan al etanol a encender por la compresión. En EEUU se avanza deprisa en este ámbito.

En cuanto a emisiones de los motores, las emisiones de CO se puede reducir en un 25% o incluso más cuando el etanol se mezcla en un 10% con la gasolina (USEPA, 2002).

Aplicaciones

El bioetanol ofrece diversas posibilidades de mezclas para la obtención de biocombustibles, así como la opción de utilizarlo como un aditivo de la gasolina, a continuación se encuentran los diferentes biocombustibles que pueden obtenerse del bioetanol con sus propiedades. (García, 2006)

Biocombustibles obtenidos a partir de bioetanol

- E5: El biocombustible E5 significa una mezcla del 5% de bioetanol y el 95% de gasolina normal. Esta es la mezcla habitual y mezcla máxima autorizada en la actualidad por la regulación europea, sin embargo, es previsible una modificación de la normativa europea que aumentará este límite al 10% (E10) ya que diferentes estudios constatan que los vehículos actuales toleran sin problemas mezclas hasta el 10% de bioetanol y los beneficios para el medioambiente son significativos.

- E10: El biocombustible E10 significa una mezcla del 10% de bioetanol y el 90% de gasolina normal. Esta mezcla es la más utilizada en EEUU ya que hasta esta proporción de mezcla los motores de los vehículos no requieren ninguna modificación y e incluso produce la elevación del un octano en la gasolina

mejorando su resultado y obteniendo una notable reducción en la emisión de gases contaminantes.

- E85: Mezcla de 85% de bioetanol y 15 % de gasolina, utilizada en vehículos con motores especiales. En EEUU las marcas más conocidas ofrecen vehículos adaptados a estas mezclas. También se comercializan, en algunos países (EEUU, Brasil, Suecia) los llamados vehículos FFV o Vehículos de Combustibles Flexibles con motores adaptados que permiten una variedad de mezclas.

Los "Fuel Flexible Vehicles" (FFV) son vehículos de turismo que pueden utilizar como combustible tanto gasolina convencional derivada del petróleo como bioetanol en mezclas de hasta un 85% (E85). Por tanto, son vehículos totalmente polivalentes, que ofrecen la posibilidad de utilizar energía renovable en su máximo estado de mezcla sin la necesidad de consumir más energía. Debido al respaldo de los gobiernos e instituciones hacia el desarrollo de las energías renovables aplicadas en el sector de la automoción, cada vez son más los fabricantes que investigan y desarrollan vehículos de este tipo. (García, 2006)

- E95 y E100: Mezclas hasta el 95% y 100% de bioetanol son utilizados en algunos países como Brasil con motores especiales.

- E-DIESEL: El bioetanol permite su mezcla con gasoil utilizando un aditivo solvente y produciendo un biocombustible diesel el E-Diesel, con muy buenas características en cuanto a combustión y reducción de contaminación ofreciendo así otras alternativas al bioetanol en el campo de los vehículos diesel. El E-Diesel ya se comercializa con éxito en EEUU y Brasil y pronto hará su aparición en España y Europa.

- ETBE: No se comercializa como un biocombustible, sino que se utiliza como un aditivo de la gasolina. El ETBE (etil terbutil éter) se obtiene por síntesis del bioetanol con el isobutileno, subproducto de la destilación del petróleo. El ETBE posee las ventajas de ser menos volátil y más miscible con la gasolina que el propio etanol y, como el etanol, se aditiva a la gasolina en proporciones del 10-15%. La adición de ETBE o etanol sirve para aumentar el índice de octano de la gasolina, evitando la adición de sales de plomo.

El ETBE presenta dos grandes ventajas sobre el bioetanol, como son su menor afinidad con el agua y una presión de vapor más adecuada que el alcohol, además de no requerir modificaciones en los motores actuales. Por estas razones su uso se está imponiendo en Europa, prevaleciendo sobre la mezcla con la gasolina. En España todo el etanol dedicado a la automoción es convertido a ETBE.

El ETBE se obtiene por reacción catalítica de isobuteno y etanol, en una proporción de 1:0,8, resultando un compuesto con unas cualidades superiores al MTBE y los alcoholes. Entre sus ventajas destacan:

- Baja solubilidad en el agua, menor que el MTBE (metil tercbutil éter, aditivo más usado hasta la fecha)..
- Menor contenido de oxígeno (15,7%) que el MTBE (18,2%), por lo que no se necesita modificar el carburador.
- Menor RVP (Reid vapor pressure) (0,27 bar) que el MTBE (0,54 bar) y el etanol (1,22 bar).
- Reducción en la emisión de monóxido de carbono e hidrocarburos inquemados.
- Menor poder corrosivo que los alcoholes.
- Mayor poder calorífico.
- Mayor resistencia a la “separación de fase” que el MTBE.
- Mayor rendimiento de fabricación que el MTBE, a partir de isobuteno.

Plantas de producción de Bioetanol en España

En la figura 29 se muestra las plantas de producción de bioetanol existentes en la actualidad en España, en verde, mientras que en rojo se muestran las de biodiesel.

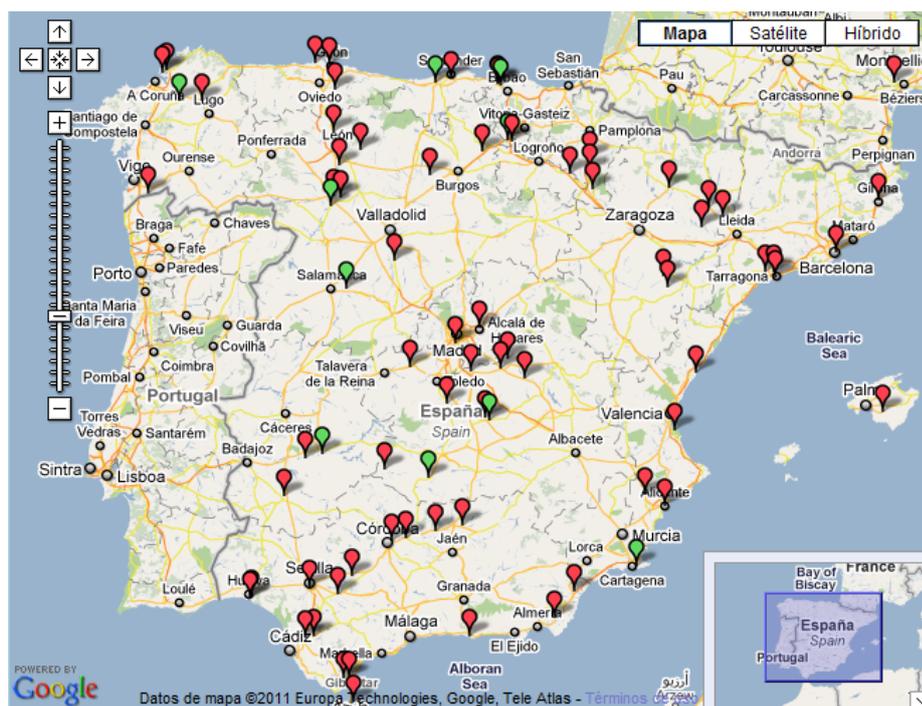


Figura 29: Distribución nacional de las plantas de biodiesel, en rojo, y bioetanol, en verde.
Fuente: Web BiodieselSpain, 2010.

En la tabla 10 se recogen el lugar de dichas plantas de bioetanol, el estado en que se encuentran actualmente (en proyecto, construcción o produciendo) y la cantidad de biocombustible que producen o producirán al año.

Tabla 10: Resumen de las plantas de bioetanol en España.
Fuente: Web BiodieselSpain, 2010.

Nombre	Localidad	Provincia	Prod. (Tn)	Estado
Albiex	Villanueva de la Serena	Badajoz	110.000	Construcción
Ecobarcial	Barcial del Barco	Zamora	145.000	Construcción
Sniace Biofuels	Torrelavega	Cantabria	126.000	Construcción
Biocarburantes Castilla y León	Babilafuente	Salamanca	158.000	Producción
Bioetanol de la Mancha	Alcázar de San Juan	Ciudad Real	26.000	Producción
Bioetanol Galicia	Teixeiro	A Coruña	139.000	Producción
Ecocarburantes Españoles	Cartagena	Murcia	118.000	Producción
Villarejo Bioetanol (Experimental)	Villarejo de Orbigo	León	200	Producción
Bio Europa 2	Puertollano	Ciudad Real	150.000	Proyecto
Bioener Energía (EVE y Abengoa)	Zierbana	Vizcaya	126.000	Proyecto
Bioetanol DosBio 2010 (Miranda)	Miranda de Ebro	Burgos	65.000	Proyecto
Total			1,363,000	

2.3. BIOETANOL DE SEGUNDA GENERACIÓN

Como se ha visto, el bioetanol de primera generación no resulta viable para cumplir todos los objetivos que se le proponen. Especialmente, tiene dos desventajas que, hasta la fecha, resultan insalvables: en primer lugar las materias primas que utiliza compiten con la alimentación humana, encareciendo los precios de estas; en segundo, dados los rendimientos por hectárea que han conseguido a día de hoy, serían necesarias grandes superficies de terreno dedicadas únicamente a cultivos destinados a la producción de bioetanol, hecho que no es posible, por un lado por límites geográficos y por otro porque igualmente encarecería el valor del suelo destinado a cultivos alimenticios.

Para solucionar estos conflictos, surgen nuevas alternativas de estudio. Comienza la búsqueda de otras materias primas, la adaptación de la tecnología y el desarrollo de nuevas formas de producción de bioetanol. De esta manera nace el bioetanol de segunda generación.

2.3.1. Materias primas

Productos y residuos lignocelulósicos.

La mayor cantidad de etanol de segunda generación se obtiene a partir de biomasa rica en celulosa y hemicelulosa sin valor alimenticio. Los materiales lignocelulósicos son considerados una alternativa sostenible del medio ambiente para producir bioetanol. Se trata de una fuente apropiada de bajo costo, que no compite con las cadenas alimentarias y que puede contribuir a reducir el uso de combustibles fósiles, reduciendo al mismo tiempo las emisiones de dióxido de carbono y el calentamiento global.

Algunos ejemplos de materiales lignocelulósicos son maderas duras y blandas, desechos de la industria maderera como serrín o astillas, desechos agroindustriales como cáscara de arroz o residuos de maíz, etc.

De entre la gran variedad de fuentes de biomasa lignocelulósica disponible, la madera es el material más abundante y ampliamente utilizado a escala mundial, a causa de su utilización para múltiples aplicaciones entre ellas producción de combustibles.

Los principales componentes de una planta no son ni azúcar ni almidón, sino celulosa, hemicelulosa y lignina.

En principio, hay numerosos beneficios en la mejora y la producción de biocombustibles de segunda generación a partir de celulosa: los conflictos con el uso de la tierra para la producción de alimentos se reducen, ya que pueden ser utilizados los residuos o tierras en barbecho; los ingresos de los agricultores pueden aumentar mediante una mejor utilización de los subproductos y el potencial y el rendimiento se puede aumentar; así mismo puede contribuir a reducir el uso de combustibles fósiles, reduciendo al mismo tiempo, las emisiones netas de gases de efecto invernadero. Existen oportunidades reales de utilizar tierras en barbecho y los suelos más pobres como plantaciones energéticas de ciclo corto y rápido crecimiento con especies como sauce, álamo, eucalipto... además de la posibilidad de utilizar residuos industriales y residuos sólidos urbanos.

Madera

Toda la biomasa leñosa que engloba la madera propiamente dicha, bosques y residuos de la industria maderera, representa la mayor fracción de energía renovable utilizada a nivel mundial hoy en día. Ello supone más del 60% del consumo de la energía primaria total de muchos países en desarrollo y puede llegar hasta un 80% o más de los países más pobres de África (Malí, Níger, etc). La madera presenta características interesantes, tales como relativamente alta densidad y bajo nivel de impurezas en comparación con otros tipos de biomasa. Por lo tanto constituye una materia prima ideal para la producción de biocombustibles. Sin embargo, debido en parte a estas propiedades, también es ampliamente utilizada para hacer otros productos, por ejemplo, papel, tableros de partícula, tableros de fibra, y por consiguiente constituye una de las materias primas más caras.

La madera, además de ser muy abundante, está disponible en cualquier zona independientemente de las condiciones climatológicas, circunstancia decisiva cuando se pensó en la madera como materia prima para biocombustibles.

Los residuos de madera, compuestos de residuos de la tabla (puntas, corteza) y los residuos del proceso (recortes, serrín) de industrias de la madera, y madera de demolición, constituyen un gran grupo interesante de materias primas que podrían estar disponibles a precios más bajos que la madera “pura”.

La producción típica de residuos de un aserradero (tropical) para la exportación de madera es de entre 15 y 20 % de la biomasa total (árbol completo), o de 30 a 45 % de la biomasa real (registrada) entregada al aserradero.

Dependiendo del tamaño de partícula la densidad también puede variar considerablemente, lo que a menudo requiere un pre-tratamiento preliminar con el fin de que sea apropiada para su tratamiento. (Girard y Fallot, 2006)

La madera es uno de los recursos más antiguos en la historia del ser humano, e inclusive en la prehistoria. No hay diferencia importante entre la madera en general. Según Tsoumis, los principales elementos químicos de la madera son carbono (C = 49-50 %), hidrógeno (H = 6 %) y oxígeno (O = 44-45 %); pequeñas cantidades de nitrógeno (N = 0.1-1 %) también están presentes. Algunos minerales, en pequeña cantidad, que se encuentran en la madera son calcio (Ca), potasio (K) y magnesio (Mg), encontrados en las cenizas; también se cuenta con fósforo (P), azufre (S) y sodio (Na).

Los elementos de carbono, hidrógeno y oxígeno se combinan para formar los componentes principales de la madera, siendo celulosa, hemicelulosas (poliosas) y lignina, que conforma la pared celular; también contiene pequeñas cantidades de sustancias pécticas. Cada uno de los componentes mencionados consta de un gran número de compuestos químicos.

La madera está formada por componentes estructurales, que componen la pared celular, y no estructurales, denominados como sustancias extraíbles.

Según Fengel, entre los compuestos orgánicos extraíbles se pueden encontrar hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes, fenoles, aldehídos, cetonas, ácidos alifáticos, ceras, glicéridos, y compuestos nitrogenados.

-Clasificación

Las maderas se clasifican en dos: Las denominadas maderas blandas y las maderas duras.

A. Las maderas blandas.

Son fundamentalmente las coníferas. Maderas de estructura sencilla, ligeras y blandas, aunque la dureza y pesadez pueden diferir bastante en una misma clase de maderas. Son maderas muy fáciles de trabajar y conservan su verdor todo el año por tratarse de hojas perennes. Las formas de estos árboles son altos, espigados y en punta. Son árboles de crecimiento rápido y escasa densidad, dando lugar a troncos rectos y largos que pueden ser cultivados rentablemente en bosques particulares (por ejemplo, las choperas). Son maderas bastante más económicas que las duras. Los colores de estas maderas son siempre claros, pero con la exposición al aire y a la luz tienden a oscurecer.

Asimismo, dentro de la tipología de maderas blandas podemos encontrar:

- a) maderas blandas (por ejemplo: el abeto, el pino)
- b) muy blandas (por ejemplo: el chopo, el sauce).

A la que podríamos llamar 'familia de maderas blandas' pertenecen, entre otras, Pino Oregón; Pino Tea; Tejo; Abedul. (Nutsch, 2000)

B. Las maderas duras.

También llamadas frondosas (ó latifoliladas). Están constituidas por células de paredes gruesas, con pequeños espacios huecos, con lo cual son más pesadas que las de coníferas y tienen el tejido leñoso más compacto. Esta complejidad de su estructura influye tanto en su aspecto exterior como en su valor decorativo, como es su vetado brillo, nudos, etcétera. Estas maderas son más difíciles de trabajar que las anteriores. Son de hoja caduca. Son de crecimiento lento y mayor densidad. Se puede decir sin ánimo de errar que las maderas duras son el resto de los árboles, aunque sólo algunos se utilizan con fines comerciales. Están pues distribuidas por todos los lugares del mundo. Son bastantes más caras que las maderas blandas, contando con una mayor gama de colores, granos y vetados.

Las maderas duras, a su vez, se clasifican en:

- i) durísimas (por ejemplo: el ébano, el boj, la encina).
- ii) duras (por ejemplo: el cerezo, el olmo, el roble).
- iii) semiduras (la haya, el castaño).

Algunas de las maderas pertenecientes a la 'familia' de las consideradas duras son: Fresno; Balsa; Haya americana; Tilo; Roble; Sicomoro; Olmo; Haya europea; Boj; Bubinga; Nogal blanco americano; Nogal europeo; Castaño; Teca; Cerezo. (Nutsch, 2000)

Según Tsoumis, como se aprecia en la tabla siguiente, la proporción de los componentes de la madera en base a 153 especies botánicas a temperatura ambiente es la siguiente:

Tabla 11. Composición química de la madera (% en peso).
Fuente: Escobar, 2005,

COMPONENTES	CONÍFERAS	FRONDOSAS
Hemicelulosa	59.8-80.9	71.0-89.1
Celulosa	30.1-60.7	31.1-64.4
Poliosas	12.5-29.1	18.0-41.2
Pentosas	4.5-17.5	12.6-32.3
Lignina	21.7-37.0	14.0-34.6
Extractivos. (agua caliente)	0.2-14.4	0.3-11.0
Extractivos (agua fría)	0.5-10.6	0.2-8.9
Extractivos (éter)	0.2-8.5	0.1-7.7
Cenizas	0.02-1.1	0.1-5.4

La proporción y composición química de la lignina y las poliosas difiere para las maderas de coníferas y latifolias, mientras que la celulosa es uniforme en composición en todas las maderas. (Browning, 1971;Fengel, 1983).

Según Díaz, a modo de resumen, podemos añadir que en las coníferas la relación lignina-hemicelulosa-celulosa es de 30:20:50 % en masa y en las latifoliadas la relación es en igual orden, de 20:30:50. (Escobar, 2005)

Los parámetros edafoclimáticos influyen en la composición química, así, se presentan diferencias entre maderas que provienen de zonas templadas con las que provienen de zonas tropicales (Fengel, 1984).

-Componentes de las materias lignocelulósicas (madera)

La celulosa

La celulosa es un polímero compuesto por unidades de glucosa ($C_6H_{12}O_6$)_n, monosacárido formado por fotosíntesis de dióxido de carbono (CO_2) atmosférico, enlazadas por un tipo de unión covalente fuerte. La n representa el grado de polimerización o número de monómeros de glucosa por cadena de celulosa y en promedio se encuentra entre 8,000 y 10,000 monómeros por cadena. El número de azúcares de cadena grado de polimerización (G.P.), varía en los diferentes materiales celulósicos.

La celulosa es el polisacárido que se encuentra en mayor proporción en la madera, en la figura 30 se puede observar su estructura. Es una estructura básica de las células de las plantas y la sustancia más importante producida por este organismo, siendo el principal componente de la pared celular (Fengel, 1984).

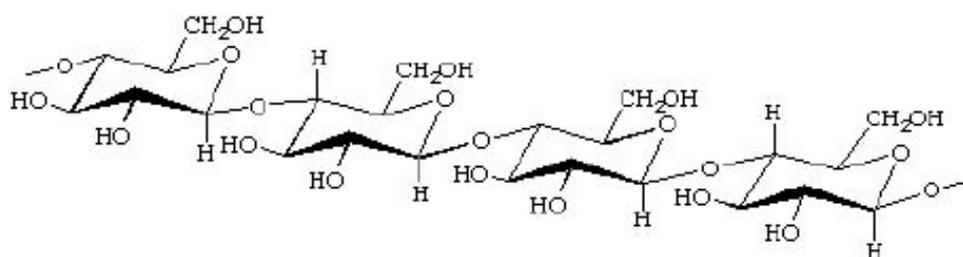


Figura 30: Estructura hebra de celulosa con "n" moléculas de glucosa ($C_6H_{10}O_5$)_n.

Fuente: escobar, 2005.

La celulosa consiste en unidades de anhidro-β-D(+) glucopiranosas en conformación C₁, unidas por enlaces glicosídicos β-1-4, por lo que se puede describir como un polímero lineal de glucanos. La unidad estructural de la celulosa es la celobiosa (disacárido), como se muestra en la figura 31, con una longitud de 1,03nm (Fengel, 1984). Su fórmula empírica es ($C_6H_{10}O_5$)_n, con el valor mínimo de n = 200.

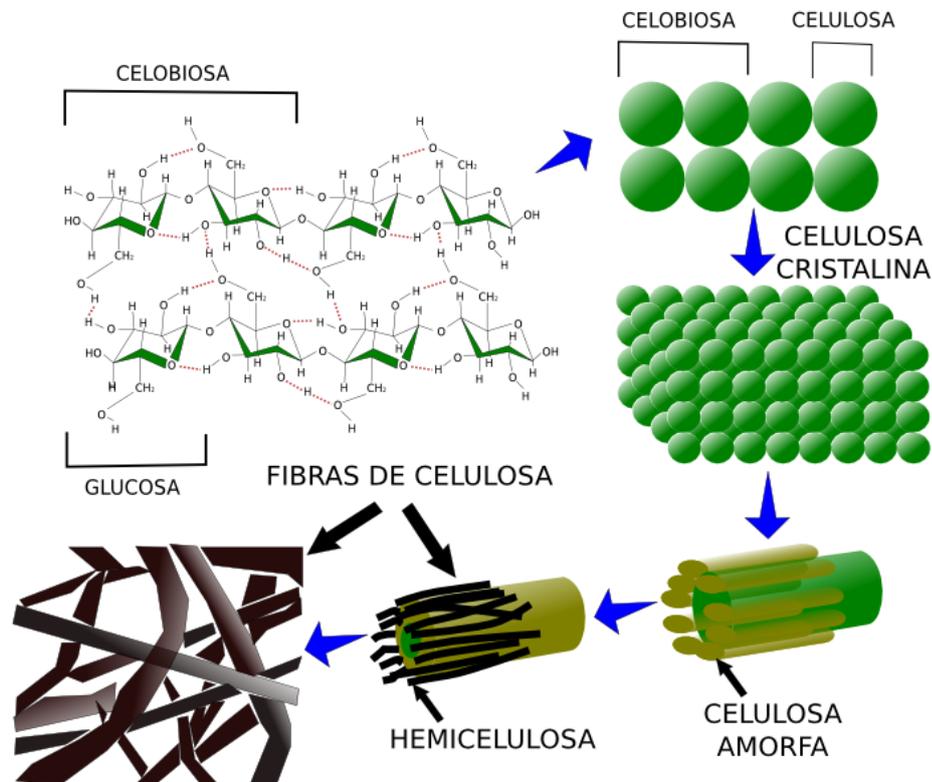


Figura 31. Estructura y detalles de la celulosa.
Fuente: Adaptado de Escobar, 2005.

Debido al tipo de enlace la molécula de celulosa tiene una forma lineal, estabilizada por la formación de numerosos puentes de hidrógeno intracadenales e intercadenales. Entre 40 y 70 moléculas se encuentran agrupadas en fibrillas elementales de un espesor de 3,5 y 7,5 nm y una longitud de varios μm . (Guardiola y Amparo, 1995).

Las moléculas de celulosa están orientadas longitudinalmente formando un agregado cristalino fuertemente ordenado, en el que todas las moléculas presentan la misma polaridad, lo que indica que tienen su extremo reductor orientado hacia el mismo extremo de la microfibrilla. En estos agregados las moléculas de celulosa no están unidas covalentemente, estabilizándose su estructura solamente por puentes de hidrógeno (C3-C6) y (C2-C5), que aunque muy débiles individualmente, su elevado número hace de la fibra de celulosa una estructura muy firme y poco sensible a la degradación. (Guardiola y Amparo, 1995).

Según Coronel, E. Q., la celulosa está constituida por varias cadenas de celobiosa, formada por agrupaciones beta glucosa, cada una de las cuales contiene tres oxidrilos (OH) eterificables por los alcoholes o esterificables por los ácidos. La celulosa presenta un alto grado de cristalinidad, dependiendo de la materia prima de donde proviene. La cristalinidad de la celulosa se encuentra en función de la gran cantidad de puentes de hidrógeno, hecho que además explica por qué la celulosa no es soluble en los sistemas de solventes usuales. Ella es la responsable de determinadas propiedades físicas y mecánicas de las maderas por constituir el material de sostén del árbol, dándole resistencia y tenacidad.

En el proceso de sacarificación de la celulosa con enzimas celulolíticas, una de las últimas unidades antes de poder obtener la glucosa como monómero final, es una molécula que está conformada por dos moléculas de glucosa (dímero) llamada como se ha dicho celobiosa. Esta molécula tiene un enlace β -glucosídico entre los carbonos 1 y 4 de cada molécula, como se aprecia en la Figura(32) siguiente.

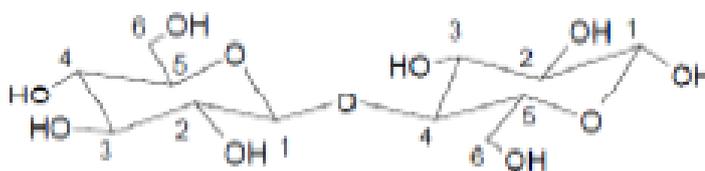


Figura 32: Estructura de la celobiosa.
Fuente: Coronel, 1994.

Cuando la molécula de celulosa está completamente extendida y toma forma de cinta aplanada, con los grupos -OH sobresaliendo lateralmente, se pueden formar puentes de hidrógeno inter e intramoleculares. La superficie de la cinta, compuesta por átomos de hidrógeno unidos directamente a carbono, es hidrofóbica. Estas dos características de la estructura molecular son las responsables de su estructura supramolecular, y determina muchas de las propiedades físicas y químicas de la celulosa.

Las propiedades más importantes de la celulosa se relacionan, en primer lugar, con la susceptibilidad de la molécula a la hidrólisis y, en segundo lugar, con su capacidad de absorber agua. La celulosa puede presentarse en dos variedades: la celulosa ordinaria que es la natural, y la celulosa mercerizada que resulta de tratar la celulosa ordinaria por álcalis concentrados eliminando luego por loción el álcali fijado.

Por la acción de la sosa cáustica sobre la celulosa en disolución concentrada y fría, la masa se hincha y se vuelve transparente, formándose la llamada sodiocelulosa que por la acción del agua en abundancia se transforma en hidrocelulosa, propiedad que se usa en la mercerización del algodón.

Los usos de la celulosa son muy importantes, en donde se emplea para fabricar papel, diferentes tejidos, explosivos, celuloide, cera artificial, piezas para maquinaria, eléctrica y general, barnices, impermeables etc., pero para llegar a ser tan versátil se requirieron varios años de investigación y mejoramiento no solo de los métodos de obtención sino también y muy importantemente de las materias primas.

La hemicelulosa

Las hemicelulosas están constituidas por polímeros de unidades de anhidroazúcares unidas por enlaces glucosídicos, formadas por más de un tipo de azúcar (hexosas o pentosas), (ver figura 33), y además presentan ramificaciones y sustituciones.

Su papel es suministrar la unión entre la lignina y la celulosa tal vez facilitando la incrustación de las microfibrillas. Probablemente no exista enlace químico alguno entre las hemicelulosas y la celulosa, es suficiente una adhesión mutua que es fortalecida por los puentes de hidrógeno y las fuerzas de Van der Waals (Fueller, 1996). Si son muy ricas en ácidos urónicos se llaman hemicelulosas ácidas; si no lo son, se denominan hemicelulosas neutras. En estado natural existe en forma amorfa con un grado de polimerización que no excede de 200.

Las poliosas o hemicelulosas son heteropolisacáridos de alta masa molar, que se encuentran constituidos por diferentes unidades de monosacáridos: pentosas, hexosas y ácidos urónicos, enlazados entre sí por enlaces glicosídicos, formando estructuras ramificadas y en general amorfas. De esta manera, pueden ser

clasificadas como pentosanos y hexosanos, aunque también se clasifican en dependencia de su origen, su composición estructural y solubilidad en álcalis (Tanner y Loewus, 1981).

Las hemicelulosas se encuentran asociadas con la celulosa mediante fuertes interacciones polisacárido-polisacárido. El contenido de poliosas varía radialmente en la madera aumentando hacia el centro y variado en su composición de azúcares (Fengel, 1984). El tipo y contenido de hemicelulosas presentes en la madera varía con la especie, la edad, parte del árbol, y en muchas especies su regularidad está relacionada con criterios taxonómicos.

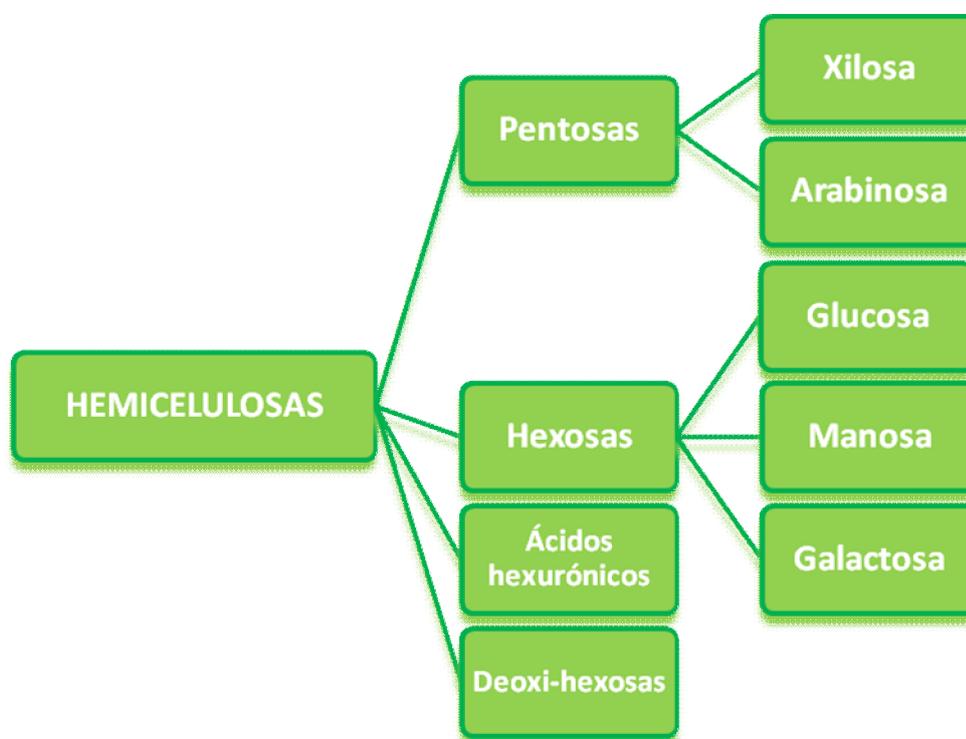


Figura 33: Unidades estructurales presentes en la hemicelulosas.
Fuente: adaptadao de Pezoa, 2010

En las maderas de fibra corta o latifolias, sólo pueden separarse dos tipos de hemicelulosa en cantidades significativas y por extracción alcalina directamente de la madera, ellas son los xilanos y los arabinogalactanos (Sjöström, 1993).

En las latifolias puede encontrarse el O-acetil- 4-O- metilglucuronoxilano que son las más abundantes, cantidades de glucomananos, entre 1-3% de arabinogalactano, y aparecen glucanos entre 0-3% con enlaces β 1-3 (Guardiola y Amparo, 1995).

Las hemicelulosas son importantes en la fabricación de pulpa ya que aumenta su rendimiento y aumentan la resistencia del papel.

Existen dos tipos de hemicelulosas que se encuentran tanto en las maderas duras como en las blandas: los xilanos y los glucomananos. La estructura de estos últimos se muestra en la figura 34.

En las maderas duras, las hemicelulosas predominantes son los xilanos, un polímero de unidades de-xilopiranosas unidas por enlaces $-(1,4)$, que presenta ligeras ramificaciones. En los xilanos los grupos hidróxilo pueden estar sustituidos por grupos 4-O-metilglucurónico unidos por enlaces $-(1,2)$, y por grupos acetilo unidos a través de enlaces éster a posiciones 2 y 3 del anillo de pentosa.

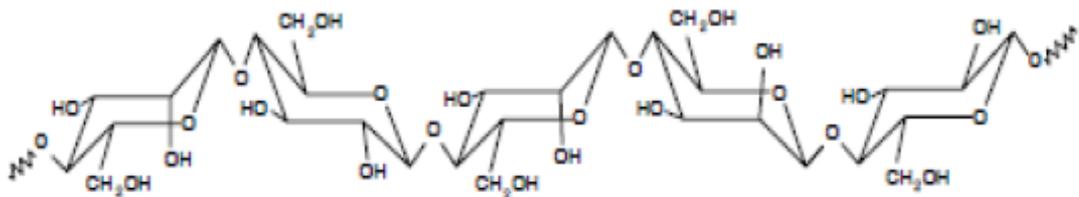


Figura 34. Estructura del Glucomanano.
Fuente: Oliva, 2003.

En la figura 35 se pueden observar los diferentes monómeros precursores de las hemicelulosas.

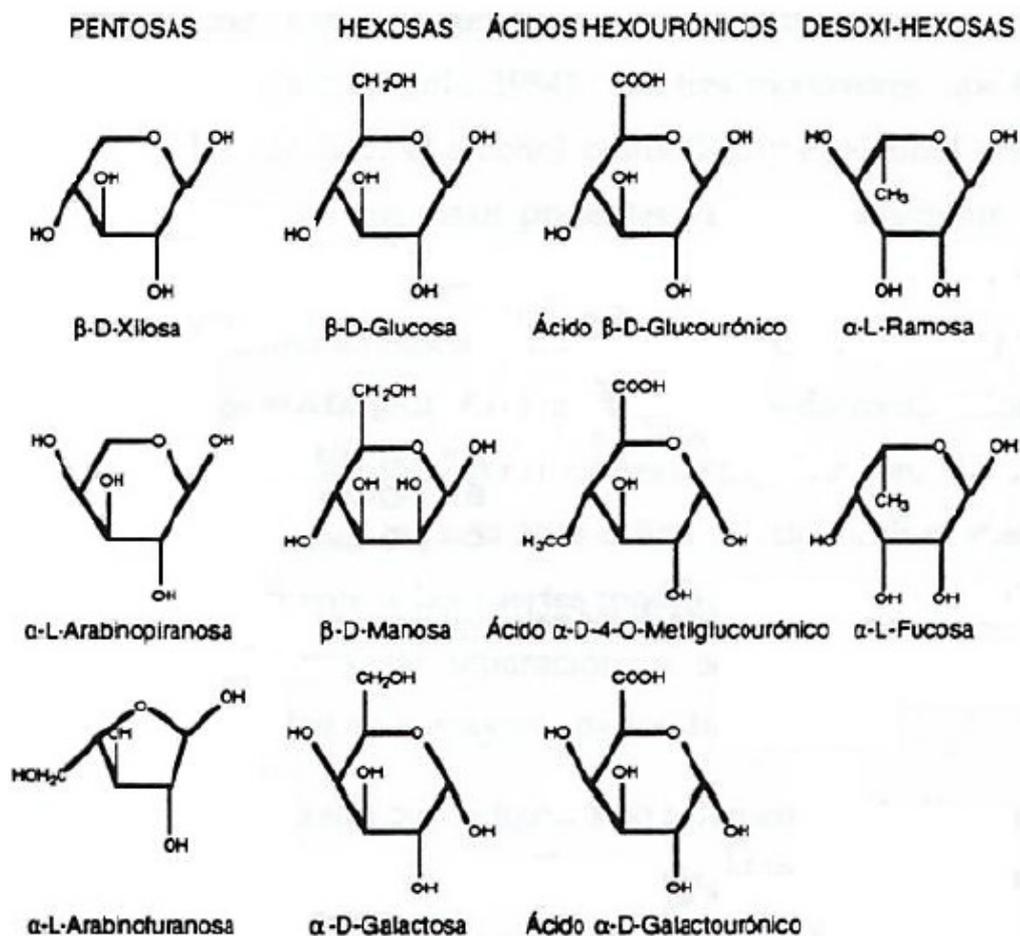


Figura 35. Monómeros precursores de la hemicelulosas.

Fuente: Fengel y Wegener.

La lignina

Es un polímero recalcitrante que actúa como agente cementante entre las fibras de celulosa y protege las plantas del ataque microbiano. Las plantas que contienen gran cantidad de lignina se las denomina leñosas.

La lignina es una macromolécula componente de la madera, de naturaleza polímera especial. Las unidades de fenil propano (C₉) se unen por enlaces C-O-C y C-C, presentando en su estructura grupos hidroxilos, carbonilos, metoxilos y carboxilos. Después de la celulosa, la lignina se considera como el material orgánico de origen natural más abundante en el planeta. (Rubin, 2008)

Durante el desarrollo de la célula, la lignina es incorporada como último componente de la pared celular interpenetrando las fibrillas y fortaleciendo la pared celular.

Se caracteriza por ser un complejo aromático del que existen muchos polímeros estructurales (ligninas) (figura 36). Después de los polisacáridos, la lignina es el polímero orgánico más abundante en el mundo vegetal. Es importante destacar que es la única fibra no polisacárido que se conoce.

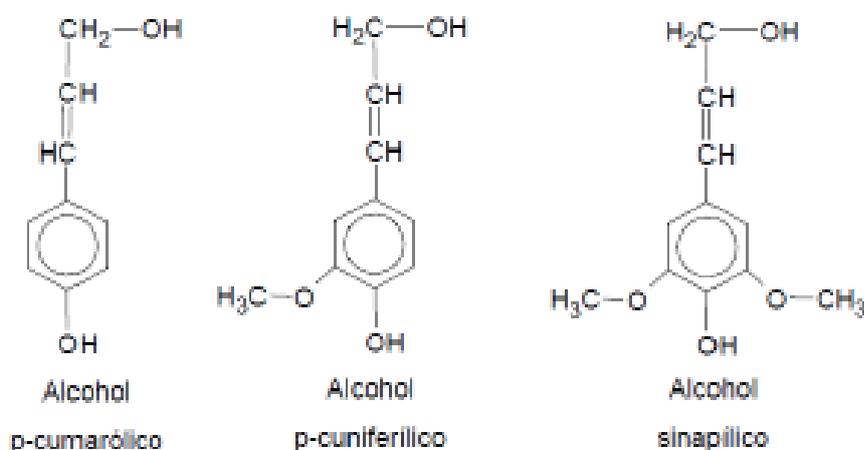


Figura 36: Unidades y monómeros básicos de la lignina.
Fuente: Pezoa, 2010.

Este componente de la madera realiza múltiples funciones que son esenciales para la vida de las plantas. Por ejemplo, posee un importante papel en el transporte interno de agua, nutrientes y metabolitos. Proporciona rigidez a la pared celular y actúa como puente de unión entre las células de la madera, creando un material que es notablemente resistente a los impactos, compresiones y flexiones. Realmente, los tejidos lignificados resisten el ataque de los microorganismos, impidiendo la penetración de las enzimas destructivas en la pared celular.

La separación de la lignina conlleva una degradación de su estructura por lo que resulta difícil obtener una lignina idéntica a la que se encuentra en la madera (lignina nativa) aunque la separación cuidadosa de la lignina se considera representativa de la lignina total en la madera. Los contenidos de lignina varían con la morfología de la fibra.

El interés de los investigadores se centra en buscar qué microorganismos y en qué condiciones, realizan eficientemente la degradación de la lignina. En particular, el objetivo es acceder al más importante recurso de la pared de la célula vegetal, la celulosa. La primera etapa, y sin duda la más importante, es penetrar una gran barrera constituida por dos estructuras, la lignina y la hemicelulosa, las cuales forman una matriz amorfa que "encadena", progresivamente, a las fibras de celulosa desde la diferenciación celular. Esto impide, justamente, poder llegar con facilidad hasta este principal recurso. También es difícilmente atacable, por el hecho de que sus enlaces necesitan una alta energía de activación para la despolimerización en sus unidades. Esta última característica, junto a la gran diversidad de la lignina, son las dos razones que hacen que muy pocos microorganismos sean capaces de atravesarla. (Pezoa, 2010)

En la madera, su contenido varía entre 19 y 35% (Dence y Lin, 1992).

Las ligninas son fracciones no carbohidratadas de la madera libre de extraíbles, extremadamente complejas y difíciles de caracterizar. Constituyen un polímero aromático, heterogéneo, ramificado, donde no existe ninguna unidad repetida definitivamente. Las ligninas de la madera se clasifican en lignina de madera de coníferas y lignina de madera de latifolias. (Carballo, 1990).

Existen algunas diferencias entre la lignina procedente de coníferas y la procedente de frondosas. La primera contiene unidades guayacilpropano, siendo el monómero básico el alcohol coníferilico. La segunda contiene junto a las unidades guayacilpropano otras de siringilpropano, en proporciones que varían desde 4:1 hasta 2:1, siendo los alcoholes coníferilico y sinapílico los monómeros básicos.

Estas estructuras sirven para definir el modelo básico de distintos tipos de ligninas basándose en lo que se conoce como la fórmula C₉, correspondiente a los seis carbonos del anillo aromático y los tres de la cadena alifática. La madera de coníferas presenta ligninas del tipo G-H con 85-90% de unidades aromáticas mientras que la madera de las latifolias presenta ligninas del tipo G-S en razón de 1:5 aproximadamente (Carballo, 1990).

Poseen propiedades aglutinantes que conforman la consistencia fibrosa de las maderas (revistiendo las células del xilema), donde realizan la función mecánica de

sostén. Su composición depende de muchos factores, entre ellos, el método utilizado para aislarlas, la especie que se estudie, la edad, parte del árbol, condiciones ambientales en que se ha desarrollado el árbol, etc. (Browning, 1967).

La lignina no puede ser descrita como una simple combinación de uno o varios monómeros o uno o varios tipos de cadenas como es el caso de la celulosa. Su estructura es rígida. Se describió un modelo (Sakakibara, 1980) para la lignina de maderas blandas. Este demuestra una sección con 28 unidades de C₉ con elementos estructurales alternativos avalados por datos analíticos.

El mas reciente modelo de lignina comprende 94 unidades correspondiendo a la masa molar total de más de 17000 y está basado en un amplio rango de determinaciones analíticas (Escobar, 2005)

En la figura 37 se muestra la estructura aceptada actualmente para la lignina

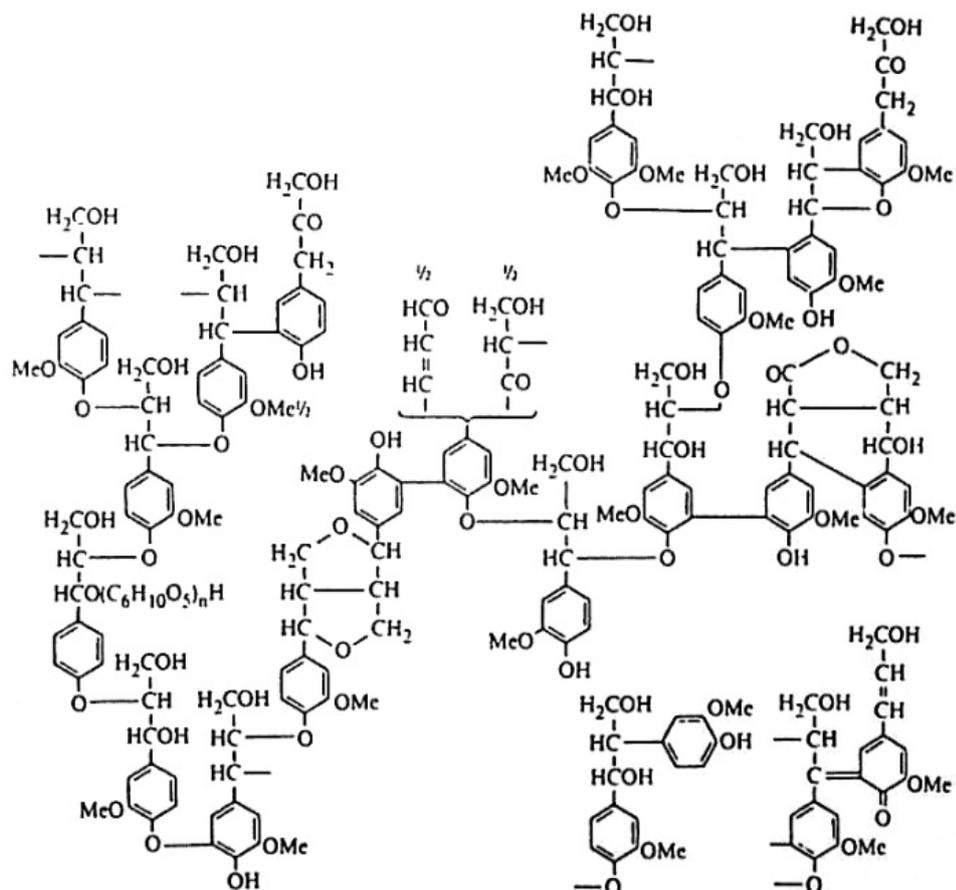


Figura 37: Estructura de la lignina.
Fuente: Oliva, 2003.

Dentro de las ligninas comercializadas señaladas anteriormente, el lignosulfonato se encuentra en grandes cantidades a nivel comercial (hasta 1.000.000 de toneladas de sólido por año), y la lignina Kraft está disponible comercialmente en cantidades moderadas de hasta 100.000 toneladas de sólido al año (Gosselink et al., 2004). Hoy en día los lignosulfonatos se consideran como la lignina disponible en mayor cantidad y la más comercializada en el mundo.

La hidrólisis de los polisacáridos se ve obstaculizada por la presencia de lignina y la arquitectura compacta de la pared celular que las hace mucho más difícil que el almidón de degradar enzimáticamente a azúcares fermentables.

Por lo tanto, es necesario suprimir o alterar la lignina con el fin de mejorar la velocidad de la hidrólisis enzimática de la celulosa o hemicelulosa y aumentar los rendimientos de los azúcares fermentables (Wyman et al., 2005).

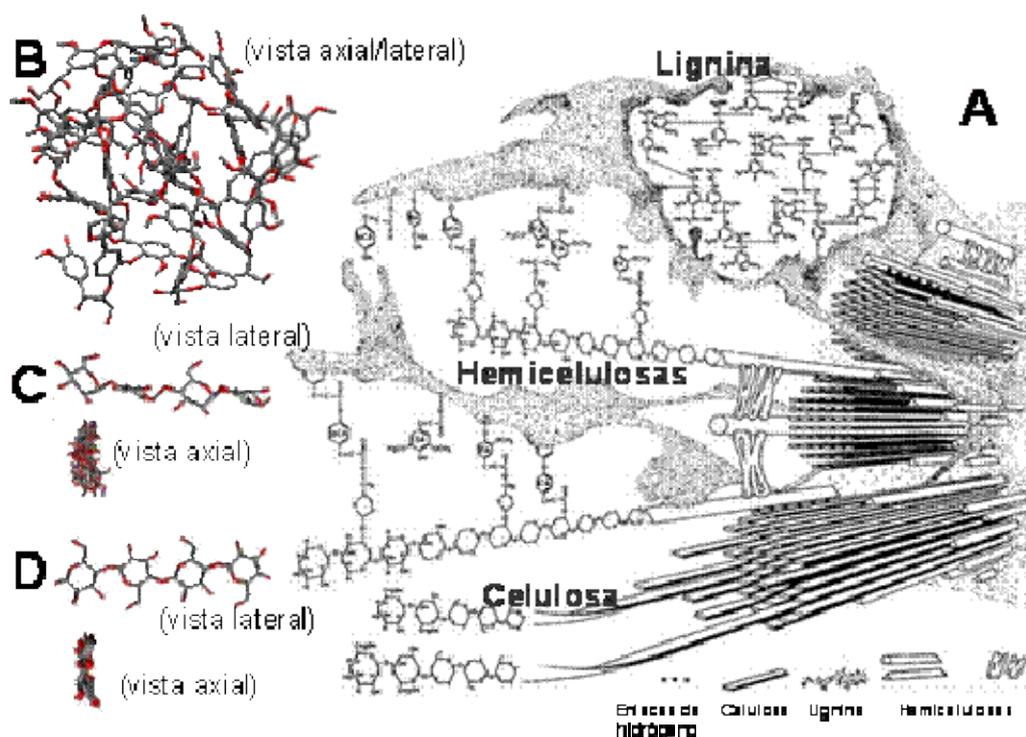


Figura 38: Hemicelulosa, celulosa y lignina.

Fuente: C. del Rio, 2003.

En la figura 38 se puede observar, para finalizar, las diferencias más importantes de todo lo descrito anteriormente sobre la celulosa, hemicelulosa y lignina.

-Componentes extraíbles de la madera

Existen numerosos compuestos que pueden tener gran influencia en las propiedades y calidad de la madera, aunque ellos contribuyan sólo en algún porcentaje en la masa total de la madera. No forman parte de la estructura de la pared vegetal, y la mayoría son solubles en solventes neutros.

Los componentes solubles en solventes neutros, representan entre el 4-10% del peso seco de la madera. Hay una gran variedad de compuestos orgánicos, grasas, ceras, alcaloides, proteínas, fenoles simples y complejos, azúcares simples, pectinas, mucílagos, gomas, resinas, terpenos, etc. Actúan como intermediarios metabólicos, reserva de energía o parte de los mecanismos de defensa contra los ataques microbianos. Contribuyen al color, olor y resistencia al marchitamiento. Las cenizas, son residuos inorgánicos que permanecen después de quemar la biomasa a altas temperaturas, suelen ser menos del 2% de peso seco de la madera.

Entre los compuestos orgánicos se pueden encontrar hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes, fenoles, aldehídos, cetonas, ácidos alifáticos, ceras, glicéridos, y compuestos nitrogenados (Fengel, 1984).

-Componentes inorgánicos de la madera

Los componentes inorgánicos o sustancias minerales, varían en el árbol dependiendo de la parte que se estudie: altos contenidos pueden encontrarse en las hojas, ramas, corteza, raíces, por lo que es común encontrar diferencias entre las maderas de latifolias y las de coníferas. Las condiciones del suelo y la edad influyen en los contenidos de sustancias minerales (Carballo, 1990).

Como resumen, se puede observar en la figura 39 la composición general de la madera. En dicha figura se distinguen los diferentes componentes descritos en los apartados anteriores.

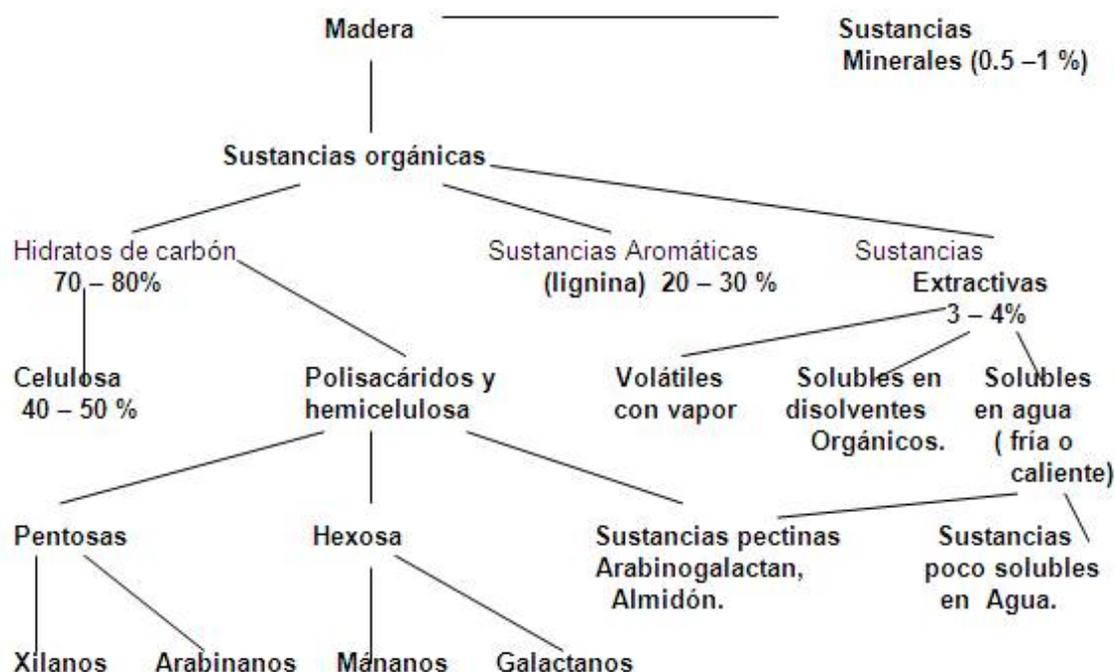


Figura 39: Composición general de la madera
Fuente: Leonovitch y Obolenskaja, 1988

La tabla 12 muestra la composición mayoritaria de diferentes compuestos de biomasa lignocelulósica. Se puede observar que la madera lleva aproximadamente un 50% de celulosa, 23% de hemicelulosa y 17% de lignina.

Tabla 12. Composición química (%) de diferentes fuentes de biomasa lignocelulósica.
Fuente; elaboración propia, adaptado de Wyman, 2005 Y Pezoa, 2003

FUENTE	CELUOSA	HEMICELULOSA	LIGNINA
Paja de cebada	40-44	28-30	20-22
Madera	44-50	20-26	17-30
Bagazo de caña	50	20	30
Tallos de maíz	36	23	17
Paja de trigo	33	25	23
Paja de arroz	34	25	23

Por último, en la figura 40 se explica gráficamente el contenido en los diferentes componentes lignocelulósicos de diferentes materias vegetales. En general, se observa que en el caso del maíz el almidón es el componente mayoritario (de ahí que se considere un material amiláceo por excelencia). En el resto de materias primas se observa como los porcentajes de celulosa son similares siendo ésta la fracción más importante en cada uno de ellos.

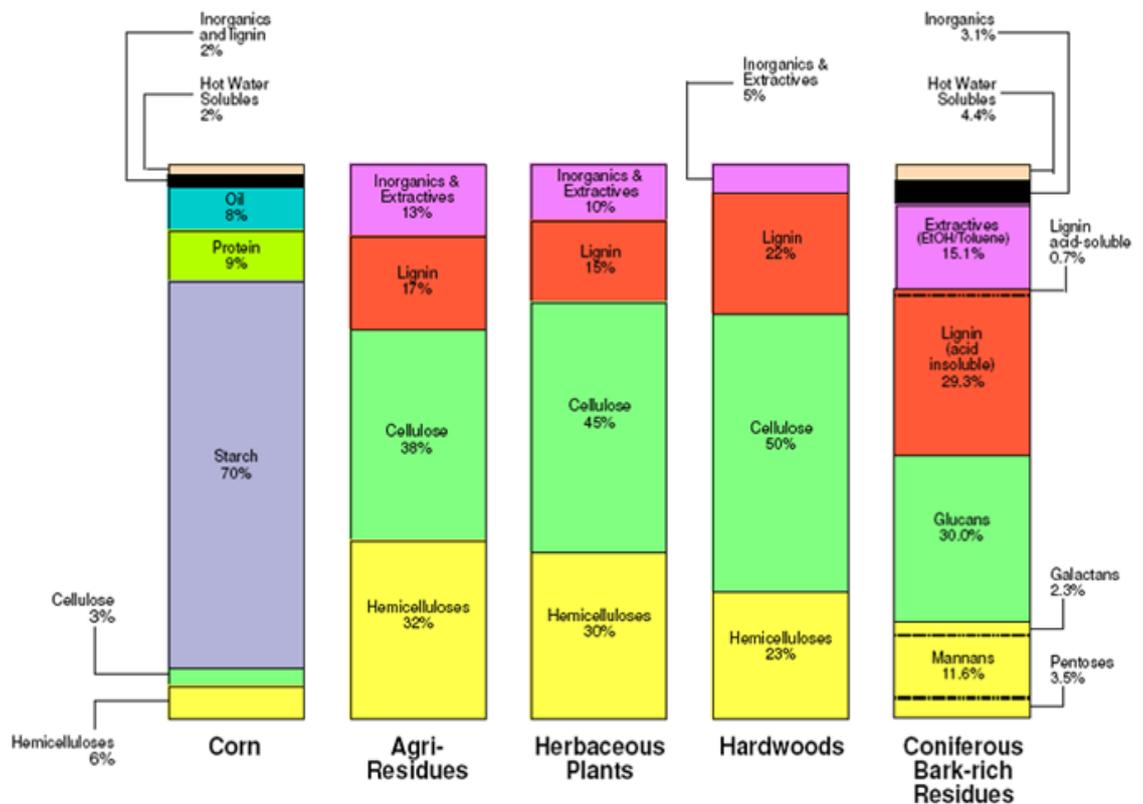


Figura 40: Contenido en los diferentes componentes lignocelulósicos de diferentes materias vegetales.

Fuente: Conferencia "Biomasa y Biorrefinerías", Chornet, 2010.

Cultivos ricos en azúcar.

Aunque las materias primas ricas en azúcar son típicas de biocombustibles de primera generación como ya se vio, existen otras fuentes ricas en azúcar que se pueden considerar como materias primas para la segunda generación.

Dentro de las materias azucaradas más favorables para la fermentación está la miel final de caña o melaza (Líquido más o menos viscoso, de color pardo oscuro y sabor muy dulce, que queda como residuo de la fabricación del azúcar de caña o remolacha). También son usados el jarabe, es decir, jugo de caña concentrado a 60°Brix y jugos de corrientes intermedias de la producción de azúcar.

La melaza o miel de caña es un producto líquido espeso derivado de la caña de azúcar y en menor medida de la remolacha azucarera, obtenido del residuo restante en las cubas de extracción de los azúcares. Su aspecto es similar al de la miel aunque de color parduzco muy oscuro, prácticamente negro. El sabor es dulce, ligeramente similar al del regaliz, con un pequeño regusto amargo. Se elabora mediante la cocción del jugo de la caña de azúcar hasta la evaporación parcial del agua que éste contiene, formándose un producto meloso semicristalizado.

Los dulces de sorgo también se obtienen de la misma manera a partir de los jugos de dicha planta. El sorgo es uno de los cultivos más importante del mundo, en África, en Asia, en India, Pakistán y China, constituye gran parte de la dieta humana. Se utiliza en la producción de *forrajes* para alimentación animal, en la elaboración de bebidas alcohólicas, y como cultivo bioenergético. En las variedades de sorgo dulce con tallos ricos en azúcares se aprovecha toda la planta para la fabricación de biocarburantes y la alimentación. Su resistencia a la sequía y al calor lo hace un cultivo importante en regiones áridas.

Para países grandes productores de azúcar de caña tiene una importancia primordial la utilización de la miel final como fuente de carbono para la fermentación alcohólica. Ampliando la posibilidad de disponer de nuevas materias primas se han realizado estudios de modelación y optimización de la etapa fermentativa usando diferentes sustratos, tales como vinazas y jugo de los filtros mezclados con miel final en diferentes proporciones. (Hernández, 2008)

Un aspecto importante en la calidad de las mieles finales es su contenido microbiano.

Entre la microflora encontrada en las mieles finales cubanas, se hallan el *Bacillus subtilis*, el *Lactobacillus*, que puede resistir temperaturas cercanas a 90 °C y algunos micrococos, que resisten las operaciones fabriles, entre otros. Los hongos presentes en los jugos parecen no resistir las condiciones de fabricación, puesto que no

aparecen en la microflora de las mieles finales cubanas. Algunas levaduras se han aislado de las mieles cubanas, tales como la *S. pombe*, *Saccharomyces roussii* y *C. tropicalis*, entre otras. En resumen, se puede decir que la microflora de las mieles finales está formada principalmente por bacterias. (Hernández, 2008)

Según la AIE (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2004) aproximadamente el 60% de la producción mundial de etanol proviene de cultivos de azúcar y de melaza, principalmente de la caña de azúcar. La región del Centro y Sur de Brasil, que se beneficia de suelos de buena calidad y adecuadas precipitaciones es la zona mas grande en cuanto a la producción (80 a 85 % del total del país) (Moreira, 2003) de caña de azúcar; así mismo es la zona de producción de etanol mas barata del mundo, donde casi la mitad de la producción de caña de azúcar se transforma en etanol. (Girard y Fallot, 2006)

-Otros materiales azucarados utilizables como sustratos de la fermentación alcohólica.

Además de los sustratos antes mencionados, existen otros residuos o subproductos generados durante el proceso de extracción de azúcar que pueden ser utilizados, como el jugo de los filtros de cachaza (bebida alcohólica destilada más popular de Brasil. Se obtiene como producto de la destilación del jugo de la caña de azúcar fermentado). Este jugo debe ser decantado para su uso posterior en la fermentación alcohólica.

Se evaluó el jugo de los filtros en la obtención de etanol, y se llegó a la conclusión de que su utilización reporta grandes ventajas al proceso desde el punto de vista tecnológico y como sustituto de una parte de la miel final que pudiera destinarse a otros usos. (Girard y Fallot, 2006)

-Mostos o vinazas de destilería.

El mosto se obtiene como residuo de la destilación de la batición fermentada. El mosto o vinaza de destilería, que se considera un desecho, puede ser utilizado como una de las alternativas para las mezclas de sustratos en la fermentación alcohólica, con un conjunto de beneficios al proceso de fermentación, entre los cuales se puede citar:

-Fermentaciones más rápidas debido al retorno de los nutrientes, principalmente compuestos nitrogenados y sales minerales.

-Mayor acidez en los fermentadores, por tanto, fermentación más sana.

-Recirculación de azúcares eventualmente no fermentables y de levaduras muertas que van a servir como nutrientes. (Hernández, 2008)

Plantaciones energéticas. Cultivos energéticos.

Los **cultivos energéticos** son plantaciones de crecimiento rápido que se realizan con el propósito específico de producir energía en alguna de sus tipologías: térmica, eléctrica o mediante su transformación en biocarburantes. Tienen como premisa la obtención de forma rentable de la máxima cantidad neta posible de energía, lo que significa que los balances de energía y económicos netos del producto deben ser positivos.

El cultivo y la manipulación deben ser compatibles con las características de la zona de producción, no deben requerir para su cultivo maquinaria ni útiles diferentes a los de los cultivos tradicionales. Ser especies perennes y vivaces, con capacidad rebrotadora, presentar una alta resistencia soportando con mínimos cuidados la competencia de malas hierbas y el ataque de plagas. Deben poseer una alta eficiencia fotosintética y un ciclo vegetativo lo más largo posible.

Ejemplos de cultivos energéticos son especies forestales como eucalipto, chopo o sauce, agrícolas como el sorgo dulce, cardo, o nuevas especies como *C. cardunculus* o a *Brassica carinata*. (IDAE, 2007)

La producción de cultivos energéticos en España debe intentar maximizarse en paralelo a la consecución de los objetivos recogidos en el Plan de Energías Renovables 2005- 2010 (PER). En el caso concreto de los biocarburantes, el PER aspira a que cubran el 5,83% del mercado de carburantes en el año 2010. Para ello, se estima que podrían llegar a cultivarse en España algo más de 1,3 millones de hectáreas, de las que el 30% se destinaría a cultivos de colza para hacer biodiésel y el resto, básicamente, a cereales para la industria del bioetanol.

El PER, dentro de sus propuestas de I+D, incluye el desarrollo de un Programa de Promoción de los Cultivos Energéticos que incluya la selección y mejora de especies, además del desarrollo de técnicas para el aprovechamiento de material lignocelulósico para la producción de biocarburantes.

Estas plantas son cultivadas y cosechadas específicamente para producir energía.

Su cultivo aún hoy en día está bastante discutido. En primer lugar porque la rentabilidad de estos cultivos no es muy grande. Y en segundo lugar, por la posible competencia que podrían ejercer sobre los cultivos tradicionales.

Una posible solución a este problema sería la utilización de cultivos acuáticos como el jacinto de agua (*Nimphaea* sp.), que posee una de las productividades de biomasa más elevadas (un centenar de toneladas de materia seca por hectárea y por año). Otra posibilidad podría ser la utilización de ciertas algas microscópicas (microfitos), que tendrían la ventaja de permitir un cultivo continuo. (Miliarium, 2010)

Sin embargo, en algunos lugares estos cultivos están bien establecidos; Por ejemplo en Brasil, donde las plantaciones de eucaliptos de suministro de carbón a la industria del acero (Claret, 2003) y los registros de la pulpa/fabricas de papel.

Las plantaciones pueden ser cultivadas en tierra de baja calidad y por tanto no competir con los terrenos de cultivo. También requieren menores consumos de plaguicidas y fertilizantes.

Sin embargo se presentará especial interés a la selección de especies y a los monocultivos de gran tamaño. A largo plazo, se obtendrán mayores rendimientos con especies autóctonas mezcladas con prácticas agrícolas que preserven la biodiversidad. Además, la ubicación juega un papel fundamental en la productividad. El agua no es una limitación en países tropicales, pudiendo aumentar dos o tres veces la productividad en comparación con países templados.

En Brasil (Lima, 1996) un aumento de la productividad se logró con la adopción de técnicas de selvicultura intensiva (preparación del suelo, fertilización, reproducción, etc); de un promedio de productividad de 15 m³/ha/año en 1967 se pasó a 21 m³/ha/año en 2005. Con la introducción de nuevos materiales y por medio de selección clonal, hoy se pueden obtener más de 40 m³/ha/año (Wichert, 2005).

Por otro lado explotar especies de crecimiento rápido y ciclo corto puede significar una mayor extracción de los nutrientes del suelo. Si el balance de nutrientes no es cuidadosamente controlado, puede afectar a los rendimientos de madera y a la biodiversidad. La plantación por tanto, exigirá un uso creciente de abonos.

Es importante encontrar un equilibrio adecuado entre altos rendimientos de biomasa y la fertilidad a largo plazo de los suelos.

Lograr este equilibrio es relativamente fácil en la práctica, ya que la mayor parte del contenido de hidrocarburos de un árbol se encuentra en los troncos, mientras que la mayoría de los nutrientes se encuentran en las hojas y ramas. Por lo tanto, después de la tala, es común en las plantaciones de eucaliptos en Brasil, por ejemplo, dejar todo el árbol en el suelo durante un par de semanas. Durante este periodo, junto con una disminución significativa de la humedad, las hojas, y las ramas pequeñas se caen, regresando los nutrientes a la tierra (Kornextl, 2001).

Cultivos herbáceos

Los cultivos herbáceos son un tipo de Plantación Energética, que se encuentran en investigación y desarrollo. Su cultivo está aun limitado pese a los numerosos estudios llevados a cabo, espacialmente en EEUU y la UE. Las principales especies herbáceas que se cultivan para la producción de energía son **miscanthus, pasto aguja y la fibra de caña**. En comparación con las plantaciones forestales de corta duración, los cultivos herbáceos contienen menor humedad, del 10 al 30% menos, pero son más voluminosas y por lo tanto los costes de transporte son mayores. Su contenido en cenizas es más alto, 3 a 12% para el miscanthus y los tallos de girasol (Agrice, 2000) con una amplia composición, incluyendo algunos compuestos indeseables que puedan crear rápida desactivación o el envenenamiento de la transformación de catalizadores, así como algunos problemas de corrosión y de escoria en algunos procesos de conversión a altas temperaturas tales como la gasificación.

Residuos de agricultura y agroindustria

La agricultura y la agroindustria son actualmente los grandes proveedores de los recursos de biomasa. La disponibilidad de los **subproductos de residuos** depende de los objetivos perseguidos para el cultivo principal correspondiente y de los precios del mercado mundial.

En función del criterio de los autores se tiene que, el potencial total del mundo es enorme, variando de 9,5 EJ / año (Vaitilingom, 2005) a 55 EJ / año (Hall, 1993). Si estas cifras parecen importantes, la disponibilidad real es mucho menor en la práctica, y está limitada por una serie de factores. China y la India, con mucho, presentan el mayor potencial de residuos de la agricultura. Esto se debe principalmente a sus subproductos del arroz, la paja y la cáscara, que representan el 83 y el 71% de sus potenciales residuos agrícolas respectivamente. Paja de arroz representa el 56% del potencial global de los residuos de los diez primeros, seguido por el bagazo (15%) y cáscara de arroz y los tallos de algodón en un 10% cada uno.

La disponibilidad neta de residuos por hectárea depende los propios cultivos y sus residuos específicos, así como de las condiciones climáticas y usos alternativos. Los residuos son una fuente de fertilizantes, a veces el único.

Los agricultores también consumen una fracción importante como material de cama para la alimentación del ganado y animales. Debido a la prohibición de la quema de campo y el desarrollo de prácticas más intensivas de ganado, la paja está mucho más disponible en los países industrializados. Sin embargo, en los países tropicales, usos alternativos y la debilidad de la infraestructura para el transporte en la actualidad limitan su disponibilidad. La misma observación se aplica a los tallos de algodón, mazorcas de maíz como materia prima y otras herbáceas. Sin embargo, se puede suponer que una parte importante de la paja estaría disponible en particular en los países con economías en transición, porque en estos países se dispone de más producción de la necesaria.

Los residuos de caña y el bagazo se producen durante la cosecha y el período de molienda de caña de azúcar, que normalmente dura de 5 a 7 meses.

El **bagazo** de caña se compone de la caña de azúcar y hojas. Hoy en día, es en su mayoría quemada en el campo, ya que los ingenios azucareros ya son en gran medida autosuficiente en energía. El bagazo producido se utiliza ya en los actuales molinos de azúcar para producir su propia electricidad y satisfacer la demanda de calor.

Sin embargo la eficiencia, la molienda y el material existente de generación de energía es limitado y una gran parte de este bagazo podría estar disponible a través de programas de eficiencia energética.

De las fábricas de azúcar del mundo, más de la mitad tienen un potencial para la exportación de electricidad de capacidad de generación superior a 5 MW (y en muchos casos mucho mayor de 5 MWe). El bagazo de caña y la basura constituyen una importante fuente potencial de materia prima para biocombustibles. Sin embargo, a pesar de la actualización de técnicas y equipos adecuados, no se obtienen mejores en la producción de combustible debido a que en muchos países (India, Tailandia, Filipinas, etc) existen incentivos reales para producir electricidad, por ejemplo, a través de productores de energía independientes (IPP). Incentivos similares para la producción de biocarburantes no existen.

La **cáscara de arroz**, el principal subproducto de la molienda de arroz, representa aproximadamente el 22% del peso de arroz, mientras que los intervalos de **paja de arroz** toma rangos entre 1,0 y 4,3, dependiendo de la especie. En general, hay un gran exceso de cáscara de arroz, cuya eliminación puede agregar costes a los molineros de arroz. El tipo y sobre todo el tamaño del molino de arroz afecta a la disponibilidad de cáscara de arroz. De hecho, los grandes productores, como Indonesia y en cierta medida en la India actual los sectores industriales se caracterizan por un gran número de muy pequeñas fábricas repartidas por todo el país. A pesar del gran potencial de la cáscara de arroz sin uso, la recolección de esta materia prima a menudo no es económicamente viable. Cuando la industria está bien establecida, la creciente demanda inicial de la cocción del arroz aumenta el uso de cascarilla de arroz para satisfacer el calor que necesita el molino. (Espinosa, 2000)

Grandes instalaciones de cogeneración de hasta 10 MW están en operación en Tailandia y en la India, alimentadas por la cáscara de arroz.

Los **tallos de girasol** también han sido estudiados por diferentes autores para obtener bioetanol, (Garrote et. All., 2005) La composición química de los tallos de girasol es similar a la de otros residuos agrícolas y parece apta para la producción de pasta celulósica y su posterior extracción de azúcares fermentables a etanol. Es viable la producción de pasta de celulosa a partir de tallos de girasol tanto mediante el proceso Kraft como mediante el proceso sosa-antraquinona, siendo más prometedor este último, en cuanto al rendimiento y contenidos en holocelulosa y lignina de las pastas. En el pretratamiento hidrotérmico se obtienen cantidades elevadas de oligosacáridos, hasta el 14.4% de la materia prima inicial, con una pureza aceptable.

2.3.2. Proceso: producción de bioetanol de segunda generación

El esquema general de producción de bioetanol de segunda generación consiste en transformar los azúcares obtenidos de las materias primas en alcohol a través de un proceso de fermentación; dicha fermentación es similar a la llevada a cabo en la primera generación.

La diferencia más significativa, la dificultad, y el objeto de estudio, en esta, la segunda generación, residen en la transformación de estas materias primas para la obtención de los azúcares mencionados.

Es pues, el pretratamiento de las materias primas de segunda generación el paso más importante y característico en cada caso concreto de estudio y producción de bioetanol.

2.3.2.1. Pretratamiento

El desarrollo de tecnologías de producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica, especialmente las basadas en procesos biotecnológicos, se vislumbran como las más prometedoras para contribuir la competitividad de este biocarburante.

Dado que el bioetanol de segunda generación procede en su mayoría de materiales lignocelulósicos se muestran los pretratamientos más comunes que se realizan a este material, clasificándose en físicos, químicos físico químicos y biológicos. Véase tabla 12.

En cuanto a materiales amiláceos y ricos en azúcar, su pretratamiento es el mismo que se explicaba en los visto en el apartado de primera generación.

Tabla 13: Diferentes pretratamientos aplicados a materias primas lignocelulósicas para la producción de bioetanol de segunda generación.

Fuente: Elaboración propia, se citan referencias concretas.

Método	Procedimiento/agente	Ejemplos	Referencias	
Físicos	Reducción de tamaño	Molienda, fresado, chipeado.	Residuos de madera y forestales, bagazo de caña.	Alvo y Belkacemi 1997; Sun y Cheng 2002; Papatheofanous et al. 1998
	Pirólisis	T>300 °C, posterior enfriado y condensado.	Madera, residuos de algodón.	Khiyami et al. 2005; Sun y Cheng 2002; Yu y Zhang 2003
Físico-químicos	Explosión por vapor	Vapor saturado entre 160-290 °C, p=0,69-4,85 MPa durante seg/min	Maderas duras (álamo, aspen y eucalipto) y blandas (douglasias).	Ballesteros et al. 2004; Belkacemi et al. 2002; Hamelinck et al. 2005
	Agua caliente a presión	Agua caliente presurizada: p>5 MPa, T=170-230 °C, 1-46 min; carga de sólidos < 20 %	Bagazo, rastrojo de maíz, pulpa de oliva, fibra de alfalfa.	Ballesteros et al. 2002; Koegel et al. 1999; Laser et al. 2002; Lynd et al. 2002; Sreenath et al. 2001
	Explosión por amoníaco	1-2 Kg NH ₃ /Kg biomasa seca, 90 °C, 30 min, p=1,12-1,36 Mpa	Chips de madera de aspen, bagazo, paja de trigo y de cebada, cáscara de arroz, césped, alfalfa, papel prensa.	Dale et al. 1996; Lynd et al. 2002; Sun y Cheng 2002
	Explosión por CO ₂	4 Kg CO ₂ /Kg fibra, p=5,62 Mpa	Bagazo, alfalfa, papel reciclado, residuos sólidos urbanos.	Sun y Cheng 2002

Método	Procedimiento/agente	Ejemplos	Referencias	
Químicos	Ozonólisis	O ₃ , a P y T ambiente.	Serrín/madera de álamo, pino, maní, heno, bagazo, paja de trigo/algodón.	Sun y Cheng 2002
	Hidrólisis con ácido diluído	0,75-5% H ₂ SO ₄ , 170-190 °C, ratio sól-liq. 1:1,6. 21-60% ác. peracético.	Bagazo, rastrojo de maíz, paja de trigo y centeno, cáscara de arroz.	Hamelinck et al. 2005; Lynd et al. 2002; Rodríguez-Chong et al. 2004; Martínez et al. 2000; Saha et al 2002
	Hidrólisis con ácido concentrado	10-30% H ₂ SO ₄ , HCl ó HNO ₃ , p≈1 MPa 5-40% peso/mezcla, T=120-200 °C	Serrín de álamo, bagazo.	Cuzens y Miller 1997; Teixeira et al. 1999
	Hidrólisis alcalina	NaOH diluído, 24 h, 60 °C ó Ca(OH) ₂ , 4 h, 120 °C	Maderas duras, bagazo, rastrojo de maíz, paja, hoja de caña.	Hamelinck et al. 2005; Saha y Cotta 2006; Lynd et al. 2002; Sun y Cheng 2002; Teixeira et al. 1999
	Designificación oxidativa	Peroxidasa y 2% H ₂ O ₂ , 20 °C, 8 h	Bagazo	Sun y Cheng 2002
	Oxidación húmeda	P (O ₂)= 1,2 Mpa, 195 °C, 15 min, H ₂ O y Na ₂ CO ₃ ó H ₂ SO ₄	Rastrojo de maíz, paja de trigo	Bjerre et al. 1996; Varga et al. 2004
	Proceso "organosolv"	Disolventes orgánicos con 1% H ₂ SO ₄ o HCl; 185-198 °C, 30-60 min, pH<3,4	Madera de álamo y mezclas de maderas blandas (pino, douglasia)	Lynd et al. 2002; Sun y Cheng 2002; Rezzoug y Capart 1996; Pan et al 2005
Biológicos	Pretratamiento fúngico	Fermentación de la biomasa con fungi marrón y blanco.	Rastrojo de maíz, paja de trigo.	Sun y Cheng 2002; Tengerdy y Szakacs 2003
	Pretratamiento "bioorganosolv"	<i>Ceriporiopsis subvermispota</i> durante 2-8 semanas seguido de etanólisis a 140-200 °C durante 2 h.	Madera de haya	Itoh et al. 2003

Los pretratamientos tienen por objetivo romper la matriz de lignina presente en el material, de forma de dejar expuestos los distintos polisacáridos para que sean reducidos a azúcares fermentables a través de hidrólisis enzimática, tal como muestra la figura 41. En la misma línea, los pretratamientos deben ser tales que minimicen la generación de compuestos inhibidores de las etapas posteriores del proceso de obtención de bioetanol.

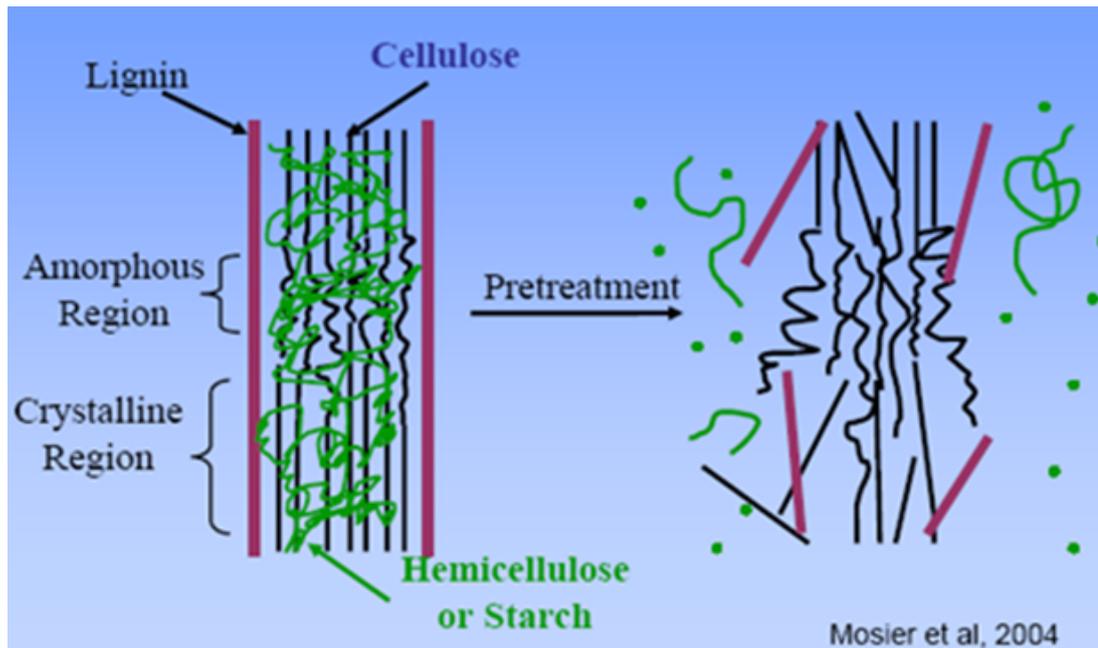


Figura 41: Diagrama de un pretratamiento para material lignocelulósico
Fuente: Mosier et al., 2004

D) Pretratamientos físicos.

-Destrucción mecánica:

El material lignocelulósico se reduce de tamaño con el objetivo de exponerlo para tratamientos posteriores. Se caracteriza por la reducción de astillas, trituración y molienda. En general, se busca dejar el material más expuesto para el ataque por soluciones ácidas o por el tratamiento enzimático, para poder reducir el tamaño de las fibras de celulosa presentes. Los tamaños que se utilizan generalmente son de 10-30 mm; se utilizan molinos vibratorios de bolas entregando un tamaño final de 0.2-2mm, igualmente se utilizan molinos de cuchillas o martillo con tamaño final de 3-6mm. Los requerimientos de energía para llevar al material a estos tamaños son elevados.

Se han pretratado materiales como residuos de madera y forestales (paja, madera dura), desechos de maíz, bagazo de caña, timothy, alfalfa. (Sanchez y Cardona, 2005)

-Pirólisis:

El material es sometido a altas temperaturas, cercanas a 300 °C, donde la celulosa se descompone rápidamente en compuestos gaseosos. Si es tratado a temperaturas más bajas se puede lograr modificaciones estructurales, los cuales si son tratados con ácido diluido dan la posibilidad de obtener azúcares que pueden ser fermentados para la obtención de etanol. Los residuos de la pirólisis pueden someterse a hidrólisis acida suave (1N ácido sulfúrico, T=97°C, 2,5h) para producir 80-85% AR (>50% de glucosa). Se ha realizado en madera y algodón de deshecho. (Sánchez y Cardona,2005)

II) Pretratamientos fisico-químicos

Este tipo de procesos constituyen una combinación de agentes químicos y procesos físicos con la finalidad, común en todos los pretratamientos, de obtener los polisacáridos hidrolizables a azúcares fermentables.

Los pretratamientos fisico-químicos son aquellos que utilizan vapor con catalizadores ácidos o básicos (dióxido de azufre, dióxido de carbono o amoníaco), a temperaturas entre 160-260 °C y presiones entre 0,69-4,83 MPa, produciendo un gran fraccionamiento del material lignocelulósico y conversiones sobre el 50 % en compuestos arabinosilanos. Destacan los procesos de explosión por vapor y el proceso AFEX.

-Explosión a vapor (autohidrólisis):

El proceso de explosión por vapor es un método de pretratamiento fisicoquímico que consiste en la inyección de vapor saturado a temperaturas entre 160 y 260 °C, a presiones que varían entre 0,69 y 4,83 MPa. Este proceso opera en un reactor donde se dispone el material lignocelulósico en forma de chips. Constantemente se hace ingresar vapor saturado a altas presiones, de forma que éste cope todos los intersticios del material. El material lignocelulósico se somete a este vapor por unos cuantos segundos o minutos donde se presuriza y luego, se presenta una

despresurización súbita hasta presión atmosférica, obteniéndose de este modo el rompimiento de las fibras que entrelazan la celulosa y la hemicelulosa en dicho material. (Domínguez, 2003)

El efecto del pretratamiento sobre la biomasa es una combinación de alteraciones físicas (desagregación y ruptura de las fibras) y químicas (despolimerización y rotura de enlaces). El efecto físico esta causado por la rápida despresurización que provoca una evaporación del agua interna, creando unas fuerzas de cizalladura que producen la separación de las fibras, principalmente de las regiones mas débiles (celulosa amorfa). El efecto químico se debe a la hidrólisis de los restos acetilos de las hemicelulosas produciendo acido acético, que a la temperatura del proceso, cataliza la hidrólisis de la Hemicelulosa (auto hidrólisis). La adición de dióxido de azufre mejora la hidrólisis enzimática posterior. Del liquido que resulta al final del proceso, después de la descompresión se recogen los azucares y fracciones despolimerizadas durante el tratamiento. Algunos lignocelulósicos, especialmente las coníferas requieren la adición de pequeñas cantidades de catalizador para incrementar la eficacia del proceso.

Durante el tratamiento se destruyen parcialmente los enlaces lignina-carbohidrato. Como resultado, se obtiene un producto fibroso cuya celulosa es más accesible a la hidrólisis enzimática. La hemicelulosa se despolimeriza en mayor o menor medida dependiendo de las condiciones del tratamiento, siendo fácilmente recuperada por lavado. La lignina, prácticamente sin alterar puede ser extraída y utilizada con diferentes fines. A pesar de este proceso de disgregación y desfibramiento, la explosión de vapor parece no afectar la estructura cristalina o al peso molecular de la celulosa.

En este proceso, la hemicelulosa en casi su totalidad es degradada, debido a que los enlaces tanto de tipo éter como éster se rompen durante el proceso. Un diagrama del mismo se puede observar en la Figura 42.

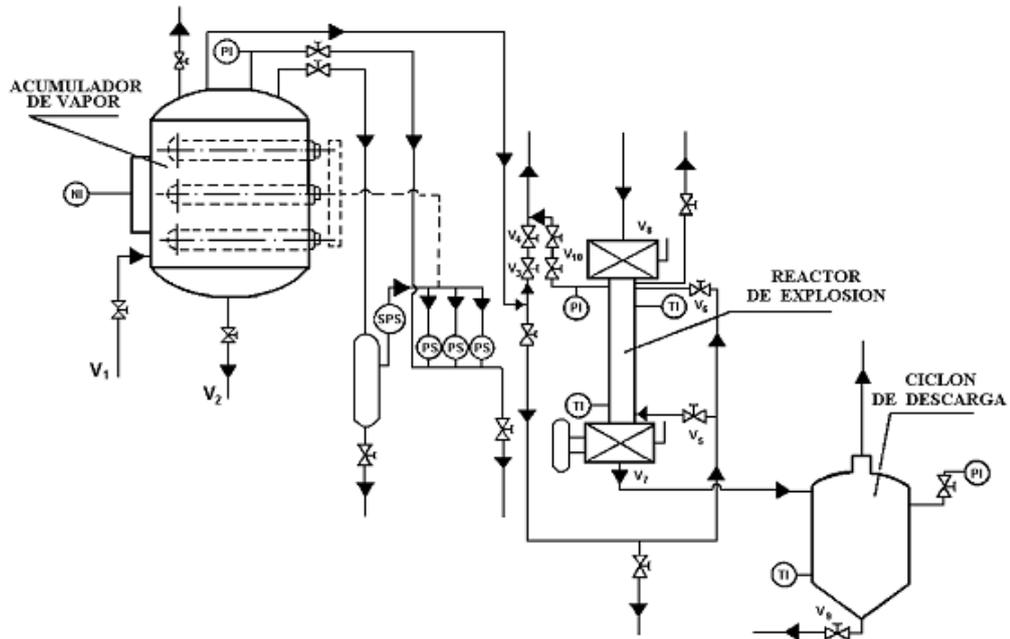


Figura 42: Esquema de planta piloto de explosión a vapor.

Fuente: Pabón, 2009

Los objetivos fundamentales del pretratamiento van encaminados a reducir la cristalinidad de la celulosa, disociar el complejo celulosa-lignina, aumentar el área superficial del material, disminuir la presencia de aquellas sustancias que dificulten la hidrólisis, entre otros. Además, un pretratamiento eficaz debe reunir otras características como: bajo consumo energético, bajos costos de inversión, utilización de reactivos baratos, fácilmente recuperables y debe ser aplicable a diversos sustratos.

Todo lo anterior depende en gran medida de la severidad con la que se trabaje en el proceso, es decir, la relación y condiciones que se tengan en variables como temperatura, tamaños de partícula, tiempos de residencia, etc.

En general, los tratamientos mecánicos antes mencionados requieren un 70 % más de energía que la explosión con vapor, convirtiéndola a ésta en una de los más efectivos pretratamientos de residuos agrícolas (Sun Y. y Cheng, 2001).

En investigaciones realizadas con residuos de maíz (Zimbardi et al, 2007) con un pretratamiento de explosión a vapor con ácido al 3,0 % p/p y 190 °C por 5 min, previa impregnación del material con ácido, se alcanzaron rendimientos de glucosa de 83,5 % y de xilosa de 49,5 %, registrándose un rendimiento global igual al 70,9

%). Sólo una pequeña parte de glucosa es hidrolizada en el pretratamiento de explosión a vapor, mientras que alrededor de un 10 % de los arabinosilanos son hidrolizados. En la subsiguiente etapa de sacarificación (15 FPU de Celluclast 1.5 L y 19,6 CBU de Novozyme 188 por gramo de material pretratado) el 63,9 % de la hemicelulosa y el 93,5 % de la celulosa presente en el material pretratado son hidrolizados en xilosa y glucosa, respectivamente.

Para residuos de trigo los resultados son aún mejores (Lindie M. et. Al, 2008), alcanzándose prácticamente un 100 % de azúcares respecto al total hidrolizable (celulosa más hemicelulosa), después de la hidrólisis enzimática (15 FPU de Celluclast 1.5 L y 18 CBU de Novozyme 188 por gramo de material pretratado) de material previamente tratado con una explosión a vapor con ácido sulfúrico al 0,2 % p/p (anterior a la explosión el material fue impregnado con este ácido por toda una noche a condición ambiente), a 190 °C por 10 min.

En el pretratamiento, respecto a los residuos de maíz, los resultados son similares en cuanto a la celulosa, hidrolizándose menos de un 5,0 % en glucosa, no obstante, los arabinosilanos logran solubilizarse en un 75,9 % en xilosa.

Los procesos que incluyen explosión con vapor han sido citados por numerosos investigadores como tratamientos eficaces para aumentar la digestibilidad de los materiales lignocelulósicos en la alimentación animal además de favorecer la hidrólisis enzimática de estos materiales lignocelulósicos por el efecto que producen sobre las uniones celulosa-lignina y con fines a la producción de etanol.

Este pretratamiento se ha realizado a diferentes materiales como se recoge en la tabla 14.

Tabla 14: Materias primas a las que se les aplica el pretratamiento de explosión a vapor.
Fuente: Pabón et. All, 2009.

MATERIA PRIMA	REFERENCIA, AÑO
Madera de Pinus pinaster	Ferrando et. All, 2003
Paja de trigo	Sun et. All, 2004
	Awafo et. All, 2000
Miscanthus sinensis	Velásquez et. All, 2003
Astillas de Brassica carinata	Balleseros et. All, 2002
Desechos de algodón	Jeoh et. all, 2001
Olivo	Fernández-bolaños et. All, 2001
	Cara et. All, 2006
	Fernández-Bolanos et. All, 1999
Astillas de madera blanda	Shevchenko et. All, 2000
Bagazo de caña de azúcar	Kaar et. All, 98
Tallo de banano	Quintana et. All, 2006
Biomasa de Chopo	Dominguez,2003
Cereal	Viola et. All, 2008
Pino	Bonini et. All, 2008
sasa palmata	Akihiro Kurosumi, et. All, 2007
maiz	Daar et. All, 2007

Por otro lado, la inyección directa de vapor así como la posterior descompresión súbita permiten un calentamiento y enfriamiento casi instantáneos del medio de reacción, evitándose de este modo los tiempos excesivamente largos que otros procesos necesitan para alcanzar el sistema estacionario. Con ello, se favorece la recuperación de la hemicelulosa al no haber tiempo suficiente para que se produzcan reacciones de degradación.

-Procesos TM-AV (Termomecánicos con inyección de vapor en fase acuosa).

Son equivalentes a los procesos TM-V (termomecánico con inyección de vapor en fase gaseosa: explosión al vapor). El conjunto de reacciones químicas experimentadas por el substrato lignocelulósico a lo largo del tratamiento es el mismo, modificándose fuertemente la estructura física del substrato por aplicación del efecto de la descompresión.

En este caso, sin embargo, el material se prepara en suspensiones acuosas de consistencia media en las que el tamaño de partícula resulta inferior a 1mm. De esta manera, se evitan problemas difusionales hacia el interior de los sólidos como ocurre en el proceso TM-V.

Además, los tratamientos resultan más cortos con lo que disminuyen notablemente las reacciones de degradación y de recombinación de los productos solubilizados. (Pabón et. al, 2009)

Por el contrario se consume una gran cantidad de agua para desplazar el sólido a lo largo del reactor, incrementando consecuentemente el gasto de vapor así como el gasto energético a causa del proceso de molienda. A su vez, también se han de tener en cuenta los problemas ocasionados por el transporte de sólidos en suspensión a través de las bombas de impulsión.

-Procesos TM-S (termomecánicos en fase orgánica).

Está basado en un proceso termomecánico con incorporación de una descompresión súbita, similar a las dos descritas anteriormente, aunque en este caso las suspensiones se llevan a cabo con disolventes orgánicos.

El efecto conseguido consiste en la disolución conjunta de la lignina y de la hemicelulosa permaneciendo insoluble una fracción sólida rica en celulosa.

Los rendimientos del fraccionamiento son buenos pero el método presenta inconvenientes.

-Explosión con amonio (amoniólisis): Procesos AFEX (Ammonia Freeze Explosión). (Pabón y Ospina , 2009)

Este método consiste en someter el material que ha sido impregnado previamente con amoníaco a una presión elevada (40kgcm⁻²) con temperaturas moderadas (hasta 175 °C) para después despresurizarlo súbitamente.

Ha sido utilizado a nivel experimental para la producción de alimento para el ganado, porque a semejanza del tratamiento de explosión con vapor, aumenta la digestibilidad de los materiales tratados aportando además una fuente de nitrógeno como el amoníaco que en las concentraciones utilizadas es tolerado por los rumiantes.

Se utilizan entre 1-2Kg. de amoníaco/ Kg. de biomasa seca, a 90oC durante 30 minutos. Este proceso requiere la recuperación del amoníaco y no produce inhibidores. El amoníaco infundido a elevada presión y temperatura, hincha y rompe los cristales del complejo de celulosa y hemicelulosa de tal manera que la biomasa es accesible para la enzima. Cuando se despresuriza el sistema, el amoníaco virtualmente es desalojado y es entonces recapturado en un tanque agitado y recirculado. Este proceso no degrada la proteína, por lo que puede ser recuperada y utilizada como ingrediente en alimentos para animales (Etanol Production in Hawaii).

Se obtiene una conversión durante la hidrólisis de celulosa > 90% (bagazo y hierba de bermuda). Para biomasa con alto contenido de lignina no es muy eficiente (conversión de celulosa < 50%). Se presenta cierta despolimerización de la celulosa. Se da hidrólisis del 0-60% de la hemicelulosa en dependencia de la humedad, mas de 90% oligómeros.

Para hacer el costo del proceso más efectivo es necesario recuperar el amoníaco residual, y las pequeñas trazas que puedan quedar aguas abajo no producen inhibición para las etapas posteriores.

Ocurre cierta solubilización de la lignina (entre el 10 y 20%). Se presenta el proceso para materiales herbáceos como la paja de trigo y cebada, cascarilla de arroz, desechos de maíz e igualmente en residuos sólidos urbanos, papel periódico, alfalfa, astillas de aspen y bagazo.

En otro proceso que involucra amoníaco, denominado ARP (ammonia recycle percolation: recirculación de amoníaco percolado), a altas temperaturas el material se hincha obteniéndose altos índices de despolimerización de la lignina (alrededor de 70 % en 10 min a 170 °C, 23, MPa con 15 % p/p de amoníaco) sin mayor degradación de xilanos y glucanos, y con índices de digestibilidad enzimática del material del orden de un 90 % (Kim T. et al., 2003)

-Explosión con CO

Se utilizan aproximadamente 4kg de CO₂ / kg. de fibra, con una presión aproximada de 5.62Mpa. Se obtiene una conversión a glucosa durante la hidrólisis de celulosa >75% (alfalfa). En este caso no se forman compuestos inhibitorios. Los materiales en los que se usa el proceso son la alfalfa, mezcla de papel reciclado y bagazo de caña. (Pabon and Ospina , 2009)

Es un proceso similar a la explosión por vapor o al proceso AFEX. La explosión con dióxido de carbono se basa en el hecho que el CO₂ forma ácido carbónico, lo que aumenta la tasa de hidrólisis. Aunque los rendimientos obtenidos son relativamente bajos comparados con la explosión por vapor y el proceso AFEX los estudios realizados con bagazo de caña y papel reciclado, demostraron que este proceso es más barato que la explosión con amoníaco y no origina los compuestos inhibitorios que se originan durante la explosión por vapor. (Domínguez, 2003)

III) Pretratamientos químicos

Los pretratamientos químicos utilizan solventes químicos para la ruptura de la matriz de lignina, con temperaturas no superiores a los 200 °C y presiones inferiores a los 0,2 MPa.

-Hidrólisis enzimática.

La hidrólisis enzimática es junto con la explosión a vapor uno de los pretratamientos más satisfactorios y más utilizados en la producción de bioetanol. Algunos autores, (Riaño, 2005, Hernandez, 2006, etc), la consideran una etapa más, para estos, la

hidrólisis enzimática de lignocelulosa se lleva a cabo una vez que el material ha sido previamente pretratado por alguno de los métodos que se exponen en este apartado. Sin ellos, por lo general los índices de obtención de azúcares fermentables son relativamente bajos, dado que la adsorción de las enzimas hacia sitios de la lignina produce inactivación de la misma. Esta idea es respaldada por varios autores como Sánchez y Cardona (2005). Sun y Cheng; Buranov y Mazza ó Coughlan (1999). Ssin embargo en este proyecto se incluye dentro de los pretratamientos haciendo especial hincapié en su importancia y desarrollo más avanzado

Las enzimas son las nuevas perspectivas con respecto al procesamiento de biomasa a etanol. Mientras la química de producción de azúcares a partir de madera tiene casi dos siglos de investigación y 100 años de desarrollo de procesos, de las enzimas para la hidrólisis de biomasa solo se puede hablar de 50 años de serios esfuerzos. La primera aplicación de enzimas para hidrólisis de madera en un proceso de etanol se hizo reemplazando el paso de hidrólisis ácida con un paso de hidrólisis enzimática.

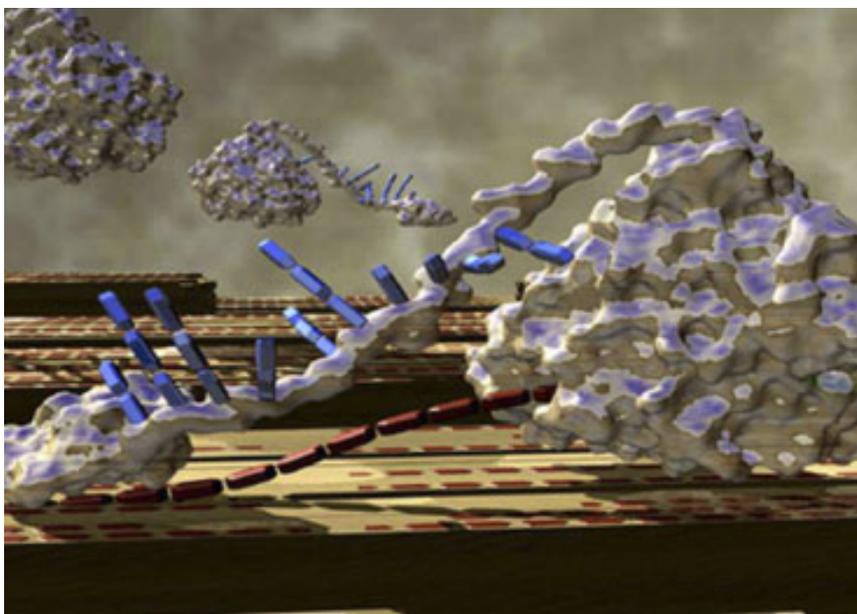


Figura 43: Ilustración de una enzima interaccionando con celulosa.
Fuente: Laboratorio Industrial de Microbiología y biocatálisis Facultad de Biociencia e Ingeniería de la Universidad de Gheny

Las enzimas son moléculas de naturaleza proteica capaces de catalizar reacciones. Por lo general, la degradación de compuestos o la transformación de los mismos tienen velocidades de reacción muy bajas. Las enzimas, como todo catalizador químico, sólo pueden ayudar en la velocidad de una reacción siempre que ésta sea termodinámicamente posible. (Levenspiel O. Ingeniería de las reacciones químicas, 1997)

Tipos de enzimas y mecanismos

Las enzimas utilizadas se denominan celulasas, las cuales son muy específicas. Algunos autores como Ovando, Kaliszewski, Persson, Tjerneld y Hahn-Hägerdal las subdividen en 3 grupos dependiendo de su actividad enzimática (Pezoa, 2010):

Endoglucanasas

Las enzimas endoglucanasas tienen acción sobre las regiones amorfas de la celulosa y sobre las fibras que a nivel microscópico pueden ser observadas en la estructura del polímero. La acción de estas enzimas es sobre el enlace β -1,4-glucosídico presentes entre las unidades monoméricas de glucosa que conforman la celulosa. El resultado de esta acción enzimática es la disminución de la longitud de la cadena de celulosa, generando nuevos sitios de degradación para otras enzimas para degradar el polímero finalmente a monómeros de glucosa.

Exoglucanasas

Las enzimas exoglucanasas actúan sobre la cadena β -1,4-D-glucano a través de los extremos no reductores de la celulosa, generando como productos moléculas de celobiosa (dímeros de glucosa) y monómeros de glucosa.

Celobiasas

Las celobiasas (β -1,4-glucosidasa) son las encargadas de romper los dímeros de glucosa liberando moléculas de glucosa.

Cuando las zonas amorfas de la celulosa ya han sido degradadas, la acción sinérgica de las glucanasas permite la hidrólisis de la región cristalina de la celulosa. En esta etapa la generación de moléculas de celobiosa redundante en una baja en la eficiencia

de la hidrólisis de celulosa en glucosa, debido a que la celobiosa produce una reacción inhibitoria sobre las enzimas glucanasas, inactivándolas .

Un mecanismo resumido de la hidrólisis de celulosa por parte de las enzimas celulolíticas se puede apreciar en la figura 44, donde las líneas rojas representan los puentes de hidrógeno que se establecen entre los oxígenos de los carbonos 3 y 6 y el oxígeno que conforma el anillo. Las líneas azules representan la inhibición de las enzimas glucanasas por parte de la celobiosa.

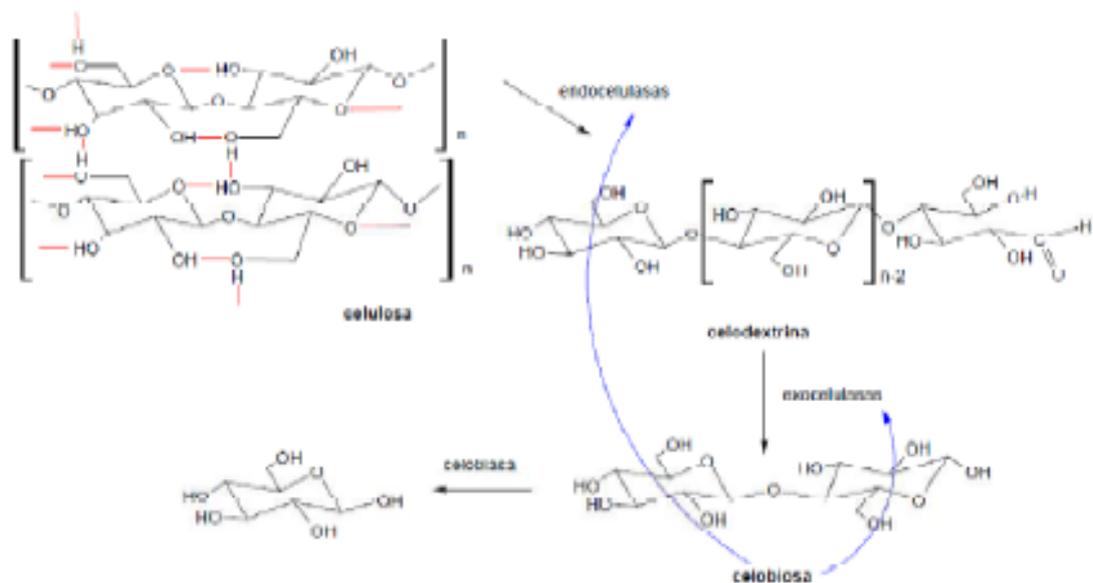


Figura 44: Hidrólisis enzimática de la celulosa.
Fuente: Pezoa, 2010

Microorganismos que producen celulasas

Las enzimas son producidas por una gran variedad de microorganismos (m.o.), tales como bacterias u hongos. La batería enzimática proveniente del hongo *Trichoderma reesei* es una de las más utilizadas, presentando actividad para las tres enzimas anteriormente descritas. No obstante, esta actividad es relativamente baja para β -1-4-glucosidasa, por lo que la sola adición de la batería enzimática producida por *T. reesei* no garantiza niveles óptimos de hidrólisis en glucosa, debido a la inhibición de las enzimas glucanasas por la acción de la celobiosa, anteriormente explicada. Para subsanar este aspecto, se debe agregar al preparado enzimático actividad de β -1-4-

glucosidasa, la cual es producida por el hongo *Aspergillus niger*. (Persson I. et. All, 1991)

Condiciones de sacarificación de la celulosa

Los procesos de hidrólisis enzimática se llevan a cabo a pH cercanos a 5, a temperaturas variantes en el rango 45-50 °C, entre 150-250 rpm y con tiempos de operación que rondan las 70 a 100 h por lo general.

-Hidrólisis ácida diluida

La hidrólisis ocurre en dos etapas para maximizar el rendimiento de azúcar de las fracciones hemicelulósicas y celulósicas de la biomasa. La primera etapa se opera a condiciones suaves para mejorar el rendimiento de hidrólisis de la hemicelulosa, la segunda etapa se optimiza para hidrolizar la fracción de celulosa más resistente. Los líquidos hidrolizados se recuperan en cada etapa, neutralizan y fermentan a etanol. Los residuos de celulosa y lignina en los sólidos de los reactores de hidrólisis sirven como combustible para la producción de electricidad o vapor.

Los reactores de hidrólisis ácida diluida son sistemas simples en los cuales una solución de ácido sulfúrico diluido se bombea a través de una cama de virutas de madera. El diseño de este reactor terminó en 1952 y todavía es una de las maneras más simples de producir azúcares a partir de biomasa (Sheehan and Himmel, 1999).

Se desarrolla con ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico con concentraciones entre 1-5%. Son procesos de flujo continuo para baja carga de sólidos (5-10% peso sustrato/peso mezcla) a temperatura entre 160-200°C. Los procesos por lotes a altas cargas de sólidos (10-40%) a temperaturas entre 120-160°C, manejando presiones cercanas a 1MPa. Se presenta hidrólisis del 80-100% de la hemicelulosa, con altas conversiones de xilano a xilosa.

La alta temperatura es favorable para altos niveles de hidrólisis de la celulosa. Se requiere neutralizar el pH para la posterior hidrólisis enzimática. Ocurre cierta despolimerización de la celulosa. La lignina no se solubiliza o lo hace muy poco. (Pabón y Ospina, 2009)

Sin embargo, otros estudios muestran que es posible llevar a cabo el proceso en autoclave a 121 °C por 1 h y obtener niveles elevados de hidrólisis de celulosa en el tratamiento enzimático (Saha et. All, 1999, 2005)

A temperaturas mayores es posible reducir el tiempo de residencia del tratamiento ácido (Sun Y. y Cheng, 2001).

La cantidad de ácido sulfúrico a suministrar no supera el 2 % v/v, y se debe tener cuidado en que no sea demasiado elevado, dado que se pueden obtener componentes furfúricos, fruto de la descomposición de los azúcares. Posterior al pretratamiento se debe neutralizar la solución, de forma de poder llevar a cabo la etapa enzimática.

Furfural e hidroximetilfurfural son productos de la descomposición de los azúcares liberados en el pretratamiento ácido, debido a las condiciones de acidez y de altas temperaturas a las cuales se opera la reacción de hidrólisis. Estos compuestos son inhibidores de la etapa de fermentación, bajando los índices de rendimiento en la producción de etanol. La generación de ácido acético y acetona también han sido probadas como productos de descomposición de levoglucosano. Este último compuesto (anhidroglucosa) es producto de la pirólisis de la celulosa, y la descomposición de la glucosa (Kawamoto et. al, 2003)

Respecto a la lignina, el pretratamiento ácido es capaz de romper el enlace tipo éter que existe entre los ácidos hidroxicinámicos (ferúlicos o p-cumáricos) y la matriz de lignina.

Así, este pretratamiento permite hasta un 100 % de eliminación de la hemicelulosa (arabinoxilanos) sin disolución de lignina. (Pezoa, 2010)

En el caso de residuos de trigo se ha encontrado que es necesaria la adición de un pretratamiento ácido, debido a que gran parte de los arabinoxilanos están unidos directamente a la matriz de lignina por enlaces tipo éter, los que deben ser atacados en ambientes ácidos. Así, los azúcares liberados pueden ser directamente fermentados.

Saha y otros, en 2005, desarrollaron un pretratamiento de hidrólisis ácida diluida para residuos de trigo y maíz. Para el primero de ellos se utilizó residuos de trigo, pasado por una malla de 1,27 [mm], al 7,83 [% p/v], encontrando como mejores condiciones 0,75 [% v/v] de ácido sulfúrico a 121 °C por 1 [h], con un rendimiento de azúcares del 74 % después de la hidrólisis enzimática.

-Hidrólisis ácida concentrada.

Se utiliza ácido clorhídrico o sulfúrico al 10-30%, temperaturas entre 170-190°C y relación sólido-liquido de 1:1,6. Se requiere de la recuperación de ácido para hacer el proceso económicamente viable. Los tiempos de residencia son mayores que en la hidrólisis de ácido diluido.

Los materiales pretratados han sido bagazo de caña y serrín de madera dura.

La hidrólisis ácida consiste en un proceso químico que, mediante el empleo de catalizadores ácidos, transforma las cadenas de polisacáridos que forman la biomasa (hemicelulosa y celulosa) en sus monómeros elementales. La hidrólisis ácida de los materiales lignocelulósicos es un proceso conocido desde 1819 alcanzó su mayor desarrollo durante las dos Guerras Mundiales, periodos en los que la escasez de petróleo hizo que se empleara masivamente la madera para la producción de etanol. Durante este periodo se desarrollaron numerosos procesos cayendo posteriormente en desuso por razones económicas.

Este tipo de hidrólisis puede realizarse empleando diferentes clases de ácidos como el ácido sulfuroso, clorhídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico y fórmico. Sin embargo, solo los ácidos clorhídrico y sulfúrico han sido empleados a escala industrial. (Domínguez, 2003)

Después de preparar la biomasa es secada para concentrar el ácido absorbido antes de la adición del ácido sulfúrico concentrado; el ácido concentrado rompe los enlaces de hidrógeno entre las cadenas de celulosa, dejándolas en un estado completamente amorfo. Cuando la celulosa se ha descristalizado, forma una gelatina homogénea con el ácido y está lista para ser hidrolizada, la hidrólisis se da por dilución con agua a temperaturas moderadas, consiguiéndose una hidrólisis rápida y completa de la glucosa con poca degradación (McMillan, 1999).

Implica mayor degradación de la hemicelulosa y por ende a los azúcares que la componen obteniéndose una mayor cantidad de compuestos inhibitorios como el furfural, 5 -hidroximetil furfural, entre otros.

-Hidrólisis alcalina

Se utiliza hidróxido sódico diluido por 24 horas a 60°C. Se presenta remoción de lignina entre el 24-55% para madera dura con contenido de lignina inicial del 20%, es difícil la remoción para maderas blandas con contenidos de lignina superiores al 26%. Se presenta hidrólisis de más del 50% de la hemicelulosa. La conversión de la celulosa es: 78.2% en paja de arroz, 67.1% en bagazo de caña.

Los materiales pretratados han sido madera dura, pajas con bajo contenido de lignina (10-18%), desechos de maíz, bagazo de caña, hojas de caña de azúcar. (Sánchez y Cardona, 2005)

El tratamiento con NaOH diluida produce un hinchamiento de la biomasa, lo que conduce a un aumento del área superficial interna, un descenso de la cristalinidad, una separación de las uniones estructurales entre la lignina y los carbohidratos y una rotura de la estructura de la lignina. El mecanismo de la hidrólisis alcalina de la biomasa parece estar basada en la saponificación de los enlaces ésteres intramoleculares que unen los xilanos de la hemicelulosa y otros componentes, como por ejemplo la lignina, u otros componentes de la hemicelulosa. La efectividad de este pretratamiento depende del contenido de lignina del material a tratar. Así, por ejemplo, se ha conseguido aumentar la digestibilidad de sustratos como paja con un contenido de lignina del 18% y de maderas duras, pero no de maderas blandas con un contenido de lignina superior al 26%. (Domínguez, 2003)

También, otras investigaciones han utilizado la adición de un tratamiento alcalino posterior a uno con ácido diluido realizado a granos previamente utilizados para la producción de cerveza (brewer's spent grain BSG). En él se logran altos niveles de solubilización de lignina, sin mayores pérdidas de azúcares como fruto de hidrólisis en esta etapa. En la subsiguiente etapa de sacarificación enzimática se logran índices más elevados de obtención de azúcares, del orden de un 15 % superior comparados a la utilización de pretratamiento ácido solamente (Mussato et. al, 2008)

-Proceso Organosolv

El proceso Organosolv es realizado con solventes orgánicos (como metanol, etanol, acetona, etilenglicol, trietilenglicol, entre otros, o su mezcla con 1% de ácido sulfúrico, o ácido clorhídrico) con ácidos inorgánicos como catalizadores, para romper los enlaces de unión de la lignina con la hemicelulosa. Por lo general se encuentran elevados niveles de rendimiento, sin embargo, muchos de los solventes utilizados son compuestos inhibidores en las etapas posteriores, razón por la cual deben ser drenados para no perjudicar los procesos que siguen y para hacer el proceso económicamente rentable.

Solventes orgánicos presentes en el pretratamiento

Estudios realizados por Feng Xu y colaboradores, en 2006, muestran que con el uso de ácido fórmico-ácido acético-agua (20/60/20 v/v/v) 20 [mL] por gramo de rastrojo de trigo, se obtienen rendimientos de delignificación del orden de 94,1% y solubilización del 76,4 % de la hemicelulosa presente. Los solventes orgánicos (etanol y metanol) tuvieron muy bajos rendimientos. La temperatura de operación fue de 85 °C por 4 h y se utilizó 0,1 % de HCl como catalizador.

Se da solubilización casi total de la lignina. Hidrólisis casi total de la hemicelulosa. Altos rendimientos de xilosa y recuperación de solventes.

Se ha pretratado la madera de álamo.

-Ozonólisis

En el proceso de ozonólisis se agrega ozono al proceso para degradar la hemicelulosa y principalmente la lignina. El proceso se da a presión y temperatura atmosférica. Para desechos de trigo se encontró que posterior a la hidrólisis enzimática se tienen rendimientos del orden de un 70 y un 90 % para glucanos. Para aserrín de álamo se encontró que pretratándolos con ozono se pudo retirar alrededor de un 80 % de la lignina con un 50 % de rendimiento en la hidrólisis enzimática. No se forman inhibidores. (Pezoa, 2010)

Entre las ventajas del proceso se tiene que no produce compuestos inhibidores y puede ser llevada a condiciones normales de presión y temperatura. Entre sus desventajas se tienen los altos costos de operación del proceso.

Los materiales pretratados han sido la paja de trigo, bagazo, heno verde, pino, paja de algodón y serrín de álamo. (Sánchez y Cardona, 2005)

-Deslignificación oxidativa

Se utiliza peroxidasa y peróxido de hidrogeno, al 2% por 8 horas a 20°C. Se presenta solubilización del 50% de la lignina y de casi toda la totalidad de la hemicelulosa. La conversión durante la hidrólisis de la celulosa es de 95% para el serrín. Se ha pretratado el bagazo de caña. (Sánchez y Cardona, 2005)

Sun Y. y Cheng J. (2001) probaron pretratamientos con peróxido de hidrógeno a bajas concentraciones (2 %) a 30 °C por 8 h, encontrándose una subilización casi total de la hemicelulosa y un 95 % de eficiencia de conversión de celulosa en glucosa después de la etapa de sacarificación.

Otros estudios desarrollados por Saha y Cotta M., en 2006 , encontraron rendimientos de azúcares para desechos de trigo (pasado por malla 1,27 [mm]), posterior al tratamiento enzimático, de 80 % con concentraciones de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) de 2,15 % v/v, pH 11,5 a 35 °C por 24 h, y un tratamiento enzimático por 120 h a 45 °C y pH 5, sin encontrar compuestos furfurales en el medio.

En otra investigación de Sun y colaboradores (2000), para desechos de trigo (pasados por una malla de 1,0 [mm]) se encontró una solubilización del 18,63 % p/p de lignina a las 16 horas de hidrólisis, con H₂O₂ 2,0 % v/v, 50 °C a pH 11,5.

IV) Pretratamiento biológico

En los pretratamientos biológicos se utilizan hongos de pudrición blanca para degradar la lignina y la hemicelulosa del material. Se les denomina “de pudrición blanca” debido al color que empieza a tomar el material lignocelulósico cuando hemicelulosa y lignina empiezan a ser degradados, aumentando el porcentaje en masa de celulosa, dando ese color albino. (Pezoa, 2010)

Los hongos producen celulasas, hemicelulasas y enzimas que degradan la lignina: ligninasas, lignin-peroxidadas, polifenoloxidasas, lacasas y enzimas reductoras de

quinonas. Es un proceso muy lento: *Pleurotus ostreatus* convierte el 35% de la paja de trigo en azúcares reductores en cinco semanas.

Hongos de producción parda degradan celulosa. Hongos la producción blanca y blanda degradan celulosa y lignina.

Zhang et. All, 2007, estudiaron el pretratamiento de tallos de bambú con *taxodii* 2538 obteniendo altos índices de reducción de lignina a los 120 días de pretratamiento, e índices de azúcares fermentables del orden de 350 (mg/g de material), a las 120 horas de hidrólisis con carga de celulosa de 20 (FPU/g de material). La selección del hongo se realizó seleccionando el mínimo consumo de celulosa y el máximo de lignina (objetivo principal del pretratamiento).

Tabla 15: Pérdida de componentes estructurales a las cuatro semanas de tratamiento con hongos de pudrición blanca con tallos de bambú como sustrato (unidades en mg)

Fuente: Zhang et. All, 2007

Especie y cepa	ENERGIA PRIMARIA			
	Peso	Lignina	Celulosa	Hemicelulosa
<i>Echinodontium taxodii</i> 2538	10.58	24.28	1.64	28.46
<i>Ganoderma lipsisense</i> 245	10.78	16.25	5.92	19.31
<i>Ganoderma lucidum</i> en4	12.10	10.56	12.83	15.16
<i>Grifola umbelleta</i> P64	8.26	10.01	9.00	13.85
<i>Polyporus mongolius</i> 2410	9.01	13.07	3.37	16.13
<i>Trametes gibbosa</i> 5955	11.72	13.40	9.22	24.77

Hatakka, ya en 1983, estudió el pretratamiento de residuos de trigo con una gran variedad de hongos de pudrición blanca, dentro de los cuales encontró que para un tratamiento con *Ischnoderma benzoinum* 108 por 35 días obtuvo rendimientos de azúcares después de 72 horas de hidrólisis enzimática igual a 359 [mg/g de material], con una carga enzimática de 20 [FPU/g de material].

En la actualidad se han encontrado una vasta cantidad de hongos capaces de generar hidrólisis, sin embargo, se tienen altos tiempos de operación, los cuales se cuentan por semanas. Otro aspecto negativo son los altos consumos de hemicelulosa por parte de los hongos, lo que reduce la cantidad de azúcares disponibles para la fermentación. No obstante, como aspectos positivos se deben destacar los bajos

requerimientos energéticos del proceso y la no generación de compuestos inicios que contaminen las etapas posteriores y el medio ambiente. (Sun Y. y Cheng, 2001). Se han trabajado materiales como paja de trigo y desechos de maíz.

LÍQUIDOS IÓNICOS (LI)

Propiedades y usos

Los líquidos iónicos son sales orgánicas, que tienen puntos de fusión que varían entre los $-96\text{ }^{\circ}\text{C}$ a los $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, haciéndolos solventes ampliamente útiles para un sinnúmero de propósitos a temperaturas moderadas. Por ejemplo, el cloruro de sodio también podría ser considerado como un líquido iónico, claro que estas características de líquido se alcanzan a una temperatura de $801\text{ }^{\circ}\text{C}$ (punto de fusión del cloruro de sodio), la cual es muy elevada. Existen alrededor de 1018 combinaciones posibles de líquidos iónicos a ser sintetizados. (Rogers R. y Seddon K., 2003)

Los líquidos iónicos se caracterizan, aparte de ser líquidos a temperaturas moderadas, por tener presiones de vapor prácticamente despreciables, pudiendo ser fácilmente separados de otros compuestos por destilación, lo que permite su recuperación en forma pura y su reutilización. Esta misma característica los hace llamar compuestos “verdes”, por su nula vaporización y así nula contaminación del ambiente con sustancias tóxicas. Otras características que los hacen “verdes” son la de no tener riesgos de inflamabilidad, lo que los hace compuestos seguros de operar; la alta especificidad que tienen lo que hace disminuir las etapas intermediarias para obtener productos determinados; y la utilización de compuestos de naturaleza renovable. (Rogers R. y Seddon K., 2003)

La característica líquida de estas sales viene dada porque sus energías libres de Gibbs de solvatación son negativas, lo que quiere decir que el estado líquido es termodinámicamente favorable, debido al gran tamaño y flexibilidad de los iones. Así, desde un punto de vista químico, los líquidos iónicos son sales orgánicas, donde principalmente el catión es de naturaleza orgánica y por lo general es una estructura

mucho más grande que el anión, el cual es también por lo general sólo un átomo, por ejemplo, un halógeno. (Plechkova y Seddon, 2008)

Actualmente, los líquidos iónicos son utilizados en una amplia variedad de campos en la industria química, operando como solventes de algunos compuestos, catalizando reacciones y hasta en campos tan atípicos como la astronomía.. (Seddon K., 2003)

Disolución de celulosa por LI

Las investigaciones recientes han mostrado la capacidad de disolución de celulosa por parte de algunos líquidos iónicos, principalmente de base catiónica. Los líquidos iónicos del tipo [RMIM+][Cl-] han sido de los más investigados en la disolución de celulosa, debido a que en su estructura es posible la formación de puentes de hidrógeno (ver figura 45, líneas rojas: puentes de hidrógeno), que en teoría, serían capaces de solubilizar a la celulosa reemplazando los mismos puentes de hidrógeno que se establecen entre sus fibras. (Dadi et al, 2003)

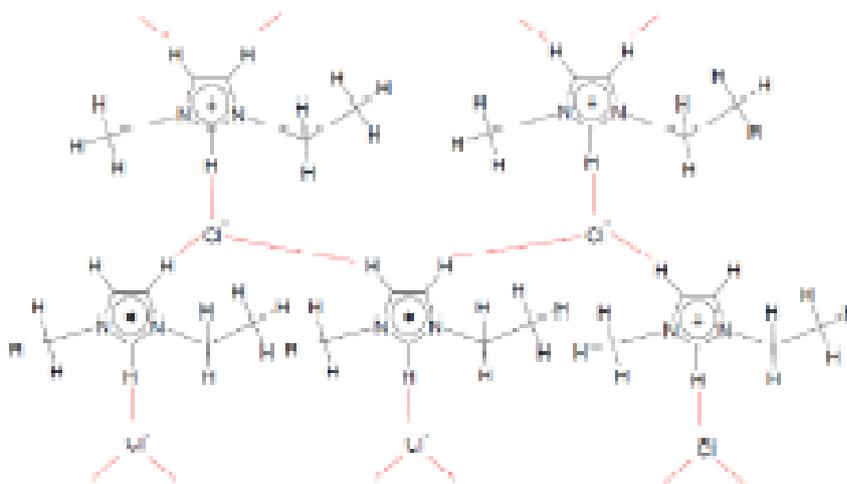


Figura 43: Puentes de hidrógeno en estructura de [EMIM+][Cl-]
Fuente: Dadi et al, 2003

Otros trabajos muestran la disolución de celulosa con distintos líquidos iónicos, demostrando que para [BMIM+][Cl-] se tienen los índices de hidrólisis enzimática

más veloces, pero con [EMIM+][OAc-] (acetato de 1-etil-3-metilimidazolio) los más altos índices de obtención de azúcares.

Líquidos iónicos como pretratamiento de material lignocelulósico

El uso de líquidos iónicos como pretratamiento de material lignocelulósico tiene por objetivo el fraccionamiento del material, y su consiguiente mejora de rendimiento en las tasas de hidrólisis enzimáticas, realizadas con enzimas celulolíticas comerciales, versus pretratamientos tales como explosión a vapor o la hidrólisis ácida. No obstante, su uso a escala industrial aún representa algunos desafíos, debido a que la recuperación del LI a nivel de laboratorio se realiza por intercambio iónico, lo cual es impracticable a gran escala.

Otro desafío es la utilización de las hemicelulosas y lignina para hacer el proceso costo-efectivo, después de que la celulosa ha sido extraída. (Sievers et. al, 2009)

Residuos de maíz

Para residuos de maíz se ha utilizado [BMIM+][Cl-] y [EMIM+][OAc-] como pretratamiento de una hidrólisis enzimática, a temperaturas que varían entre 75 y 150 °C, de 0,5 a 3 horas.

Las diferencias entre ambos líquidos iónicos son atribuidas a que [EMIM+][OAc-] tiene una mayor capacidad de romper los puentes de hidrógeno existentes en la estructura cristalina de la celulosa, junto con tener un punto de fusión menor que [BMIM+][Cl-], lo que ayuda a que el proceso sea más conveniente del punto de vista energético. (Varanasi et. al, 2008)

Otro aspecto importante de la investigación radica en la presencia de humedad en el material. Es sabido que la presencia de agua en el líquido iónico afecta la solubilización de la celulosa, no permitiendo romper los puentes de hidrógeno intermoleculares en el polímero. No obstante, los índices de obtención de azúcares terminadas 24 horas de hidrólisis enzimática muestran que son prácticamente invariantes al contenido de humedad entre 0 y 10 %, respecto a la conversión de glucanos y xilanos. Esto se debe, a que si bien el agua afecta el rompimiento de puentes de hidrógeno en la celulosa, el pretratamiento con líquidos iónicos en materiales lignocelulósicos busca la disrupción de la matriz de lignina, para hacer la

celulosa más accesible al ataque enzimático. No obstante, el contenido de humedad afecta los tiempos de hidrólisis enzimática, no permitiendo disminuir de forma tan drástica los tiempos de sacarificación. (Varanasi et. al, 2008)

Residuos de trigo

Como pretratamiento de material lignocelulósico se han tratado residuos de trigo con [EMIM+][DEtPO4 -] (dietilfosfato de 1-etil-3-metilimidazolio), a temperaturas entre 25 y 150 °C durante 10 a 120 minutos.

Los mejores resultados se encontraron para un pretratamiento con 130 °C y 30 minutos, alcanzando rendimientos del orden de 55 % en azúcares reductores. A medida que se aumentó la temperatura se obtuvieron mayores índices de azúcares posterior a la sacarificación enzimática.

Otras investigaciones han estudiado la delignificación de desechos de caña de azúcar con [EMIM+][ABS-] (naturaleza aniónica tipo alquilbenceno-sulfonato), donde se han obtenido rendimientos de extracción de lignina cercanos al 75 %. (Pezoa, 2010)

2.3.2.2. Fermentación

El proceso de fermentación propiamente dicho, una vez obtenidos los azúcares fermentables, es el mismo que el descrito para la primera generación, si bien es necesario destacar los siguientes puntos:

-Por un lado, como se ha explicado, en el licor fermentable extraído en los pretratamientos existen inhibidores de la fermentación lo que hace necesaria una detoxificación empleando para ello los métodos descritos en el apartado 2.2.3.2 Fermentación, subapartado d). Esta etapa de detoxificación es muy importante y común, en la producción de bioetanol de segunda generación.

- Además de la importancia y necesidad de detoxificar, el verdadero cuello de botella en el proceso de producción de bioetanol a partir de materiales lignocelulósicos está en la fermentación de pentosas.

Al romper el material celulósico se producen tanto hexosas como pentosas, al contrario del almidón, que produce principalmente hexosas, como la glucosa, cuya fermentación por parte de las levaduras es más fácil. Es deseable que un solo microorganismo hidrolice celulosa, metabolice una amplia variedad de azúcares, incluyendo hexosas (p. ej. glucosa y manosa), disacáridos (principalmente celobiosa y sacarosa) y pentosas (a decir xilosa y arabinosa), y que además utilice estas fuentes de carbono para producir etanol.

B. subtilis posee características adecuadas para cumplir este objetivo. La mayoría de los microorganismos en la naturaleza utilizan glucosa para llevar a cabo sus actividades metabólicas. Sin embargo, la variedad de microorganismos que utilizan pentosas y hexosas, de manera secuencial, es restringida. Esta variedad es nula para microorganismos silvestres que producen eficientemente etanol. Específicamente *Zymomonas mobilis* y *Saccharomyces cerevisiae* son los microorganismos con mayor capacidad para metabolizar azúcares (principalmente glucosa, fructosa y sacarosa) en etanol. Sin embargo las cepas silvestres de estos microorganismos no metabolizan xilosa ni arabinosa (Zhang et al., 1995; Ho et al., 1998).

B. subtilis puede utilizar alrededor de 18 diferentes mono y disacáridos como fuente de carbono, además posee un eficiente sistema de secreción de proteínas que podría ser utilizado para secretar proteínas heterólogas que degradaran a la celulosa. De manera tal que en la cepa productora de etanol derivada *B. subtilis* se podrían conjuntar ambas características: la degradación de celulosa y la producción de etanol.

En la actualidad se estudia la forma de modificar genéticamente microorganismos silvestres etanológicos para que puedan metabolizar pentosas y hexosas y pudrir etanol; estudios en investigaciones sobre *Zymomonas mobilis*, *Saccharomyces cerevisiae*, bacterias como *Pichia stipitis* y *Candida shehatae*, *Escherichia coli*, *Erwinia* y *Klebsiella* o bacteria *Subtilis* se realizan en la actualidad y serán fruto de estudio en los próximos años en el desarrollo del bioetanol de tercera generación. (Sheehan y Himmel, 1999; Wooley et al., 1999). (Stülke y Hillen, 2000). (Ohta et al., 1991) (Romero, 2003)

Por último, la etapa de separación y destilación del licor fermentado para extraer el bioetanol se realiza igual que la descrita en el apartado 2.2.3.3. de la primera generación.

2.3.3. Revisión Bibliográfica: casos concretos de producción de bioetanol de primera y segunda generación.

A continuación se muestran, en forma de tabla, diferentes referencias de artículos y publicaciones sobre producción de bioetanol. Se han seleccionado las más interesantes desde el punto de vista productivo de todas las revisadas para el desarrollo del proyecto.

Se ha considerado importante indicar, además del título, autor y año de publicación, la materia prima utilizada así como las características fundamentales del proceso, entendiendo esto como el organismo utilizado en la fermentación, paso clave en la producción de bioetanol; además se indica el rendimiento obtenido en todo el proceso. Los rendimientos fermentativos expresados en la tabla con (1) corresponden a rendimientos con respecto al teórico estequiométrico.

Título	Autor/ Año	Materia Prima	Proceso (1 ^a /2 ^a generación)	Rendimiento
Bioetanol de caña de azúcar: energía para el desarrollo sostenible	BNDES y CGEE 2008	Caña de azúcar Maíz	1 ^a generación: Fermentación <i>Melle-Boinot</i> con <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Hasta 86 l et./tn caña 440 l et/ tn maíz
Producción biotecnológica de alcohol carburante: obtención a partir de diferentes materia primas	Oscar Sánchez y Carlos Cardona 2005	Caña de Azúcar Almidón de maíz Biomasa Lignocelulósica	1 ^a y 2 ^a generación	
Assessment of ethanol production options for Corn products.	Manish Gulati et all. 1996	Maíz	1 ^a generación	0.36 g et/g xilosa 0.34 g et / g arabinosa 0.50 g et/g glucosa 0.51 g et/g pentosa 71.1% fermentativo (1)
Bioconversions of maize residues to value-added coproducts using yeast-like fungi	Timothy D. Leathers 2003	Residuos de Maíz	2 ^a generación: Fermentación con enzimas extraídos del Hongo <i>Aureobasidium</i> (2 días)	42% xilosa en pret. 56% arabinosa en pret. 80% fermentativo (1)
BIOETANOL Alcohol Carburante	Iván Ochoa Martínez Greys Miranda Herazo	Maíz Yuca Remolacha Sorgo dulce Caña de azúcar	1 ^a generación: Levaduras.	0.4 l de et./kg maíz 0,53 l et./kg yuca 0.2 l et. / Kg remola. 0.14 l et./ kg sorgo 0.085 l et. / kg caña az.
Bioethanol	Kevin A Gray ¹ , Lishan Zhao ¹ and Mark Emptage 2006	Material lignocelulósico	2 ^a generación Fermentación con <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	

Título	Autor/ Año	Materia Prima	Proceso (1 ^a /2 ^a generación)	Rendimiento
Biorefinerías sociales rurales	CLAYUCA 2009	Sorgo Yuca	1 ^a generación: Sacarificación y fermentación simultáneas con enzima Stargen y levadura <i>S. Cerevisiae</i>	7% de etanol a partir de yuca original 220 l et./ ton yuca 24 l et./ton de sorgo
Estudio de pretratamiento con ácido Diluido y líquidos iónicos en residuos Agrícolas para la producción de Bioetanol de segunda generación	Ricardo Miguel Pezoa Conte 2010	Residuos de Maíz y residuos de trigo	2 ^a generación: Pretratamiento con líquido iónicos. Sacarificación enzimática. Fermentación con <i>Zymomonas mobilis</i> y <i>Escherichia coli</i> FBR5	azúcares liberados: 57 % maíz 64 % en trigo Rto. De etanol: 209 L et/tn maíz 242 L /tn trigo
Fraccionamiento integral de biomasa lignocelulósica Para energía y productos químicos	López, F. et all.	astillas de eucalipto, tallos de girasol (residuo agrícola), podas de tagasaste (forrajera), paulownia (especie de crecimiento rápido) y Arundo donax	2 ^a generación	No llega a obtener etanol. Solo transform materias primas.
Hydrothermal treatment and ethanol pulping of sunXower stalks	S. Caparrós et all. 2007	Tallos de girasol	2 ^a generación	50% etanol (1) (145 °C, 40min) 70% etanol(1) , 175 °C, 120min).
Determining the Cost of Producing Ethanol from Corn Starch and Lignocellulosic Feedstocks	Andrew McAloon et all.	Maiz	1 ^a y 2 ^a generación: Fermentación con <i>Zymomonas mobilis</i>	98 galones / ton grano 91 galones /tn de residuos

Título	Autor/ Año	Materia Prima	Proceso (1ª/2ª generación)	Rendimiento
Esquema tecnológico integral de la producción de Etanol carburante	M I Montoya Rodríguez and J. A. Quintero Suarez 2005	Maiz Caña de azúcar	1ª generación. Sacarificación y fermentación simultaneas (C. thermocellum, z. mobilis y s. Cerevisiae), ; pervaporacion y separación.	400-460 l / ton de maiz (95%) 70 l et / ton caña
Fuel ethanol production	P.W. Madson And D.A. Monceaux	Almidon y azúcar	1ª y 2ª generación SSF or SSYPF	
Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel	Mustafa Balat, Havva Balat 2009	Madera Paja Trigo Caña de azucar Remolacha Maiz en grano Sorgo dulce Tallo de maíz	Hidrólisis ácida o enzimática+ fermentacin malteado + fermentación hidrólisis ácida + fermentación	Entre 50% y 75 % en fermentación (1)
Incorporación del Etanol Brasileiro a la Matriz Energética Chilena. Oportunidades y Limitaciones	Hugh Rudnick	Arroz Maiz Trigo	1ª generación	5.76 tn/ha cultivada 11.18 tn/ha 4.46 tn/ha
Tendencias actuales En la producción de bioetanol	Dra.C. Maria Teresa Hernández 2010	Caña de azucar	1ª generación: fermentación con Saccharomyces	93% fermentativo (1)

Título	Autor/ Año	Materia Prima	Proceso (1 ^a /2 ^a generación)	Rendimiento
Efecto de los productos de degradación Originados en la explosión por vapor de Biomasa de chopo sobre <i>kluyveromyces marxianus</i>	José Miguel Oliva Domínguez 2003	Madera de Chopo	2 ^a generación: fermentación con <i>Kluyveromyces marxianus</i>	90% fermentativo (1)
Bioenergy: Sustainable fuels from biomass by yeast and fungal whole-cell biocatalysts	Hideki Fukudaa, Akihiko Kondob, Sriappareddy Tamalampudia 2009	Biomasa de almidon y biomasa lignocelulósica	1 ^a y 2 ^a generación	Entre 0,4 y 0,6 g de etanol/g de carbohidrato tratado
Evaluación de una cepa de levadura para fermentar diferentes concentraciones de miel de Apis mellifera.	Miriam Concepción Lorenzo, MsC. Carlos Alberto del Risco Ríos, Dora María Lorenzo, Mario Fajardo y Juan Carlos Pérez Morales.	miel de Apis mellifera	2 ^a generación; levadura del género Saccharomyces	64.4% fermentativo (1)
Producción y utilización de biocombustibles de transporte a partir de cultivos energéticos: Bioetanol	CIEMAT, 2008	Paja de trigo y <i>Brassica carinata</i>	Pretratamiento explosión a vapor; 2 ^a generación.	60% de rendimiento del pretratamiento para la Brassica carinata y un 74% para la paja de trigo

Título	Autor/ Año	Materia Prima	Proceso (1ª/2ª generación)	Rendimiento
Hidrólisis y fermentación alcohólica simultánea (HFS) del residuo agroindustrial del mango común (<i>Mangifera indica</i> L) utilizando levaduras <i>Saccharomyces cerevisiae</i> spp y cepa recombinante RH 218*	Luis Fernando Mejía, Diana Carolina Albán, Natalia Murcia, Raúl Cuervo, Jorge Durán, 2009	Residuos de mango común (<i>Mangifera indica</i>)	2ª generación, <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , dos comerciales y una modificada genéticamente (RH 218).	Analiza azúcar residual al final de la fermentación. Mayor rendimiento de la cepa RH 218
Proyecto Final: Producción de Bioetanol	Francisco Jose Guerra Millán et al, 2008	almidón de trigo	1ª generación, fermentación con levadura <i>Saccharomyces</i>	Rendimiento fermentativo (1) 77.50%
Recent Advances in Production of Bioethanol from Lignocellulosic Biomass (2ª generación)	Sachin Kumar Surendra P. Singh Indra M. Mishra Dilip K. Adhikari 2009	paja de trigo cáscara de arroz poda de olivo bagazo de caña pino rastrajo de maíz celulosa cebada	<i>E. Coli</i> <i>E. Coli</i> <i>P. tannophilus</i> <i>P. tannophilus</i> <i>S. cerevisiae</i> <i>Levadura de panadería</i> <i>Clostridium thermocellum</i> <i>Kluyveromyces marxianus</i>	0.24 g et/g mat prima 0.21 g et/g mat prima 0.1 g et/g mat prima 0.1 g et/g mat prima 0.24 g et/g mat prima 0.29 g et/g mat prima 0.3 g et/g mat prima 0.2 g et/g mat prima
Proyecto ATENEA: Bioetanol celulósico a partir de Residuos Cítricos.	IMECAL	Bagazos de cítrico Hueso de aceituna		56 l/ tn de bagazo de cítrico 5.7 l/100 kg
Thermophilic ethanogenesis: future prospects for second-generation bioethanol production	Mark P. Taylor, Kirsten L. Eley, Steve Martin, Marla I. Tuffin, Stephanie G. Burton Donald A. Cowan 2009		Bacterias termófilas <i>Thermoanaerobacter mathranii</i> <i>Thermoanaerobacterium saccharolyticum</i> <i>Geobacillus thermoglucosidasius</i> <i>Saccharomyces crevisiae</i> strain	0.39–0.42 g et./ g az. 0.38 g et./ g az. 0.41–0.44 g et./ g az. 0.44 g et./ g az. 0.43 g et./ g az.

Título	Autor/ Año	Materia Prima	Proceso (1ª/2ª generación)	Rendimiento
Diluted acid hydrolysis pretreatment of agri-food wastes for bioethanol production	<i>I. del Campo, I. Alegria, M. Zazpe, M. Echeverria, I. Echeverria</i>	Tomate Pimiento rojo		40.29 % rto. fermentativo (1) 50.20 % de obtención de azúcar en el pretratamiento
Second-generation bioethanol from eucalypt sulphite spent liquor	Ana M.R.B. Xavier , Mariana F. Correia, Susana R. Pereira, Dmitry V. Evtuguin 2010	Eucalipto	<i>P. stipitis</i> and <i>S. cerevisiae</i> .	96% de eficiencia en la fermentación con respecto a la teorica estequiometrica
Fermentación alcohólica: una opción para producir energía renovable a partir de desechos agrícolas	H.J. Vazquez O.Dacosta 2007	Melaza de caña	2ª generación: levaduras durante 8 a 25 horas	80-90 % fermentativo (1)
Aprovechamiento de residuos industriales de mango común en la obtención de líquidos fermentables.	L.F. Megñia Giraldo H.A. Martinez Correa 2007	Mango común	2ª generación. No fermenta.	% az./masa inicial sin tratar Hidrólisi ácida. 52% Hidro. Enzimá. 38%
Proceso de sacarificación y fermentación simultáneas para la conversión de la fracción celulósica del residuo de la extracción del aceite de oliva en etanol	I. Ballesteros, J.M. Oliva, M.J. Negro, P. Manzanares, M. Ballesteros 2002	Residuo de producción de aceite de oliva	2ª generación. Hidrólisi Sacarificación y fermentación simultáneas (SFS)	Rto de hidrólisi: 40-55 % del teórico inicial Rto. SFS: 58.9-66.6% sobre teórico máximo(1)

Como podemos ver en la tabla, son numerosos, y muy variados las alternativas existentes en la producción de bioetanol tanto de primera como de segunda generación.

No han sido consideradas en este resumen variables tales como la presión, la temperatura o el pH del proceso fermentativo, ya que varían en cada caso de estudio dependiendo sobre todo del tipo de microorganismo utilizado, si bien es común una temperatura entre 40°C y 55 °C (mesófilos) en los procesos fermentativos, siendo ésta mucho mayor en los pretratamientos de las materias primas.

En cuanto al tipo de microorganismo, podemos observar que levaduras de la familia de *Saccharomyces* y bacterias como *Z. mobilis* o *Escherichia coli* son las más habituales hasta la fecha, aunque cada vez es más viable el uso de cepas recombinantes y modificadas genéticamente para alcanzar mayores rendimientos fermentativos.

Entre las materias primas de primera generación se destacan el maíz, la caña de azúcar y a la remolacha, ya que son las que más rendimiento obtienen (l/kg mat prima) y a la vez son las más económicas en cuanto a su producción; siendo la madera, y los residuos agroindustriales las más importantes entre las de segunda generación.

Cuando se habla de rendimiento, no se debe confundir el rendimiento fermentativo en un proceso,(ya sea con respecto al teórico estequiométrico, teórico inicial, o teórico final), con el rendimiento referido a cantidad de etanol producido por tonelada de materia prima tratada. Por ejemplo, en el caso de la caña de azúcar es común obtener rendimientos altos en el proceso de transformación de los azúcares de dicha planta en etanol. Sin embargo el rendimiento por cantidad de materia prima recolectada es bajo ya que solo un porcentaje pequeño de la planta se destina a producción de etanol.

En general, se puede concluir que el bioetanol de primera generación obitene mejores rendimientos tanto fermentativos como respecto a cantidad de materia prima tratada. Sin embargo, en este caso es más rentable que toda la planta se destine a la producción de bioetanol que no sólo una parte que ha sido desechada. Por ello, en la

primera generación lo más interesante es destinar todo el cultivo a biocombustibles, lo que es inviable por ser competencia directa con la alimentación

En el caso del bioetanol de segunda generación los rendimientos son más bajos; no obstante en algunos casos ya se obtiene buenos resultados a tener en cuenta. Lo más importante a destacar es la variedad que ofrece la segunda generación, tanto de materias primas como de posibles tratamientos para obtener los líquidos fermentables. Además de la incorporación de nuevos microorganismos capaces de fermentar con buenos resultados.

Es importante destacar también, los distintos caminos que surgen en la obtención de bioetanol, así como las diferentes fuentes de materia prima; así se puede observar que en la actualidad ya se proponen otras vías de obtención, como miel, residuos urbanos, residuos agrícolas o forestales.

El fomento y la investigación de esta segunda generación será clave en el éxito de los biocombustibles en general y del bioetanol en particular como sustituyente de los combustibles fósiles.

Por último, se recoge en la tabla también, la apuesta por los cultivos energéticos que aprovechando tierras marginales y altos rendimientos agrícolas se cultivan únicamente para su transformación en combustible.

2.3.4. Caso de Estudio: Obtención de bioetanol de segunda generación a partir de licores gastados del proceso al sulfito ácido.

La necesidad de utilizar la fracción de celulosa de la biomasa vegetal para producir pastas celulósicas implica una pérdida potencial de otros componentes estructurales presentes en los materiales lignocelulósicos. Esto sugiere la conveniencia de integrar líneas de producción de subproductos en la fabricación de pasta celulósica, con el objeto de aprovechar las fracciones constituidas por hemicelulosas y lignina (Ariza J. et al., 2005).

El caso de estudio que se presentará en este apartado es un ejemplo de producción de etanol de segunda generación a partir de unos licores ácidos residuales que se

obtienen durante el proceso de deslignificación de madera de eucalipto. Se está llevando a cabo en los laboratorios de I+D+i de la empresa Sniace en colaboración con la Universidad de Cantabria y aún está en etapas previas de investigación.

Sniace es un grupo industrial químico ubicado en Torrelavega cuya actividad se centra en la producción de celulosa soluble para aplicaciones textiles, sanitarias y de higiene (Sniace, 2010). No sólo apuesta por el bioetanol de primera generación dado que próximamente abrirá una planta que se abastecerá de maíz si no que además está intentando aprovechar los azúcares susceptibles de ser fermentables de los licores de cocción del proceso de fabricación de pasta dissolving.

Actualmente Sniace junto con el grupo noruego Borregaard aprovecha la fracción mayoritaria de los licores de cocción, la lignina, a modo de lignosulfonatos dado que es útil en infinidad de aplicaciones como aditivo para cementos o adhesivos, surfactantes, detergentes industriales, dispersantes de cemento, plastificantes, estabilizadores y plaguicidas entre otras. El objetivo actual de Sniace es no sólo aprovechar la celulosa y la lignina de la biomasa lignocelulósica (en este caso utiliza madera dura de *Eucalyptus Globulus*) sino también los heteropolímeros y homopolímeros presentes en la hemicelulosa susceptibles a hidrólisis y transformación en azúcares (pentosas y hexosas) para su posterior conversión a bioetanol.

- **Descripción del proceso.**

El proceso al sulfito ácido consiste en un ataque químico a alta temperatura y presión que tiene lugar en un reactor a presión durante varias horas (6-8h). En Sniace se emplea madera de eucalipto y se pone en contacto con un ácido bisulfítico de muy bajo pH ($\text{pH} \approx 1.6$) con base cálcica-magnésica y un exceso de SO_2 libre. Durante el proceso de digestión cuya rampa característica puede verse en la figura 46 tiene lugar la deslignificación de la madera. El ácido penetra en las astillas de madera y disuelve la lignina lo cual da lugar a la separación de las fibras permitiendo así la extracción de la celulosa.

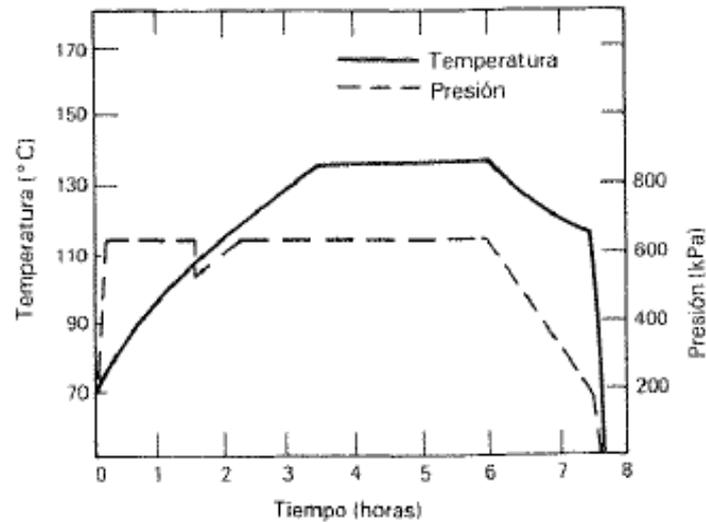


Figura 46: Rampa típica de presión y temperatura del proceso al sulfito ácido.
Fuente: Casey, 1990

El proceso comprende no sólo la las etapas de preparación de materias primas, digestión de la madera, lavado y blanqueo de pasta y preparación del licor tal y como se ve en la figura 47.

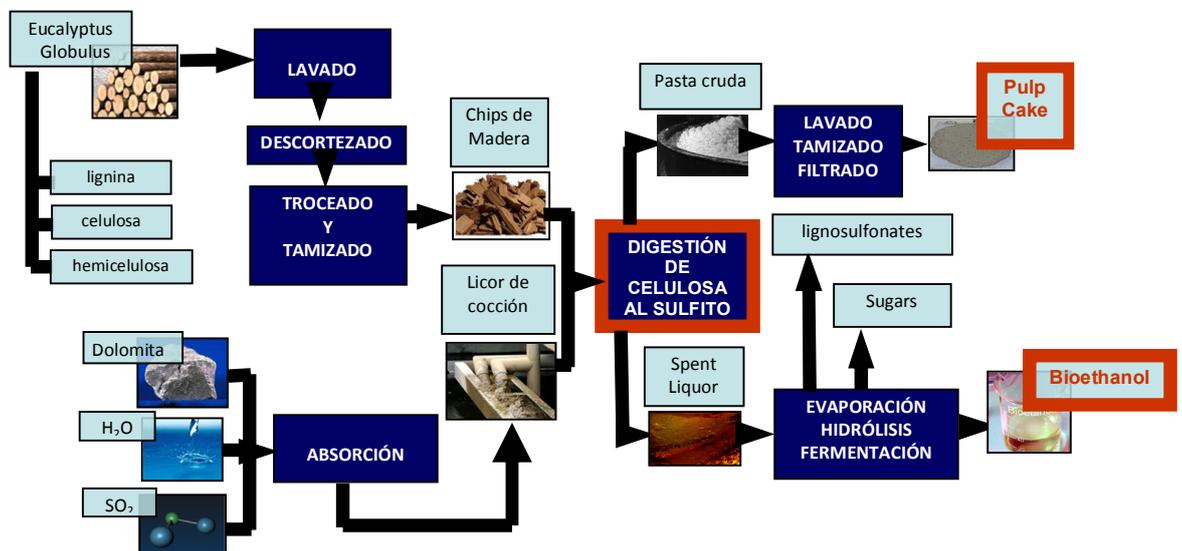


Figura 47: Diagrama de bloques del proceso fabricación de celulosa dissolving
Fuente: Llano T. et al., 2010

Una vez ha finalizado el proceso de pasteado se separa la pulpa del licor. Después de haber mantenido en contacto la madera y el ácido durante horas a alta presión y temperatura, la mayor parte de la lignina y la hemicelulosa que conforman la pared fibrosa de la madera han pasado a formar parte del licor. La hemicelulosa está en su mayor parte hidrolizada en polisacáridos y monosacáridos en su mayoría hexosas cuando la materia prima empleada es madera blanda (pino) y pentosas por el contrario cuando se trata de maderas duras (eucalipto). Sniace utiliza madera dura de *Eucalyptus globulus* para producir pasta celulósica tipo dissolving con un alto contenido en alfa-celulosa. Debido a que la materia prima fundamental de Sniace es una madera dura, los licores gastados residuales tienen un alto contenido de pentosanos especialmente xilanos. Razón por la cual la Xilosa es el azúcar mayoritario (véase tabla 16).

Tabla 16. Composición química de licores gastados de cocción de *Eucalyptus globulus*
Fuente: Marqués A.P. et al., 2010

	Licor Diluido	Licor Concentrado
Ph	2,9	3,7
Densidad (g. cm ⁻³)	1,18	1,48
Sólidos secos	12,8	56,8
Ceniza	2,8	13,8
Furfural	0,2	Trazas
Metanol	<0,1	Trazas
Ácido acético	0,8	0,3
Extractivos	0,1	0,3
Lignosulfonatos	5,9	32,9
Azúcares	3,2	9,1
Rhamnosa	0,1	0,2
Arabinosa	0,1	0,3
Xilosa	2,1	5,5
Mantosa	0,1	0,3
Galactosa	0,5	2,1
Glucosa	0,3	0,7

Se está tratando de incorporar una mejora sostenible al proceso al utilizar no sólo la pulpa y los lignosulfonatos, sino también los azúcares (mayoritariamente pentosas) para producir bioetanol. Así al final del proceso los tres componentes mayoritarios de la madera habrán sido valorizados: la lignina a modo de lignosulfonatos, la alfa-celulosa como pasta dissolving en aplicaciones textiles y sanitarias y la hemicelulosa para producir bioetanol de segunda generación.

- **Hidrólisis y fermentación de los licores gastados.**

La recuperación de productos químicos de cocción incluye la evaporación del licor consumido a licor concentrado, la combustión del licor concentrado y la preparación de ácido de cocción nuevo a partir de los productos químicos recuperados. Existen diferentes opciones de aprovechamiento del licor. De entre todas las alternativas posibles se ha optado por la extracción de azúcares fermentables. A continuación en la figura 48 se indican las etapas necesarias para el proceso de valorización de los azúcares fermentables de los licores gastados. Son necesarias las etapas de concentración, desintoxicación, neutralización y nutrición del medio, fermentación, deshidratación y destilación.

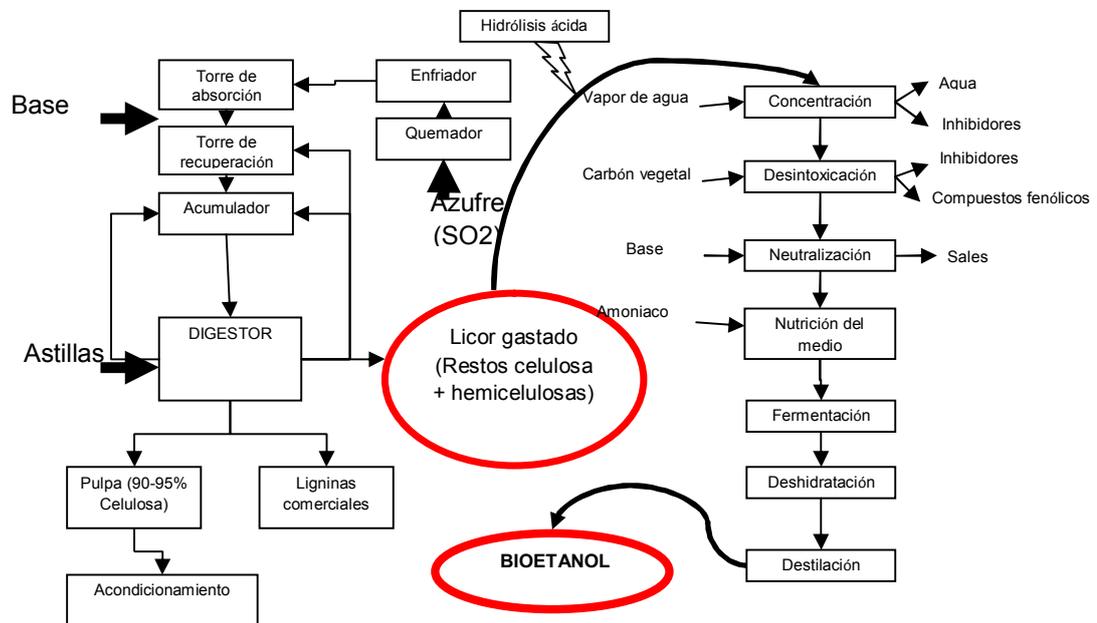


Figura 48. Esquema general del proceso de obtención de bioetanol a partir de los licores gastados del proceso al sulfito.

Fuente: Rueda, 2010

La fermentación de las hexosas contenidas en el licor gastado al sulfito, a fin de formar alcohol etílico, es tal vez el uso más antiguo de los licores de desperdicio al sulfito, a la vez que el que más se ha practicado. Únicamente los azúcares de hexosa se fermentaban para lograr alcohol, y de esta manera el proceso no sería aplicable a los licores de maderas duras, que contienen en su mayoría pentosas, como la xilosa (Avela, Hase y Soila, 1969). Sin embargo, se han modificado genéticamente bacterias y levaduras para transformar indistintamente azúcares de 6C y 5C en etanol (Quintero, 2009).

Para utilizar los azúcares para la producción de alcohol, deben aparecer estos en su forma monomérica, por lo que los licores del proceso al sulfito requieren de una hidrolización antes de poder ser fermentados debido a que los azúcares se encuentran aún en la forma de oligómeros (Forss, 1974). El rendimiento de pulpa y alcohol están en relación inversa, ya que la cantidad de azúcar disuelta durante la producción de pulpa se reduce considerablemente a medida que aumenta el rendimiento. Por esta razón las pulpas para disolver, dejan un licor gastado que resulta una fuente muy atractiva para su aplicación al proceso de fermentación.

Sniace en el laboratorio de fermentación y genética está haciendo pruebas sobre licores sintéticos y licores de fábrica con cepas de *Pichia Stipitis* y *Pachysolen Tannophilus*. Aún no se puede hablar de rendimientos de etanol ni tampoco de la viabilidad del proceso porque de momento se están buscando las condiciones óptimas en las que crece el medio y al mismo tiempo se favorece la formación de etanol. (Rueda, 2010)

3. CONCLUSIONES

- Es necesario reducir la alta dependencia energética mundial de los productos petrolíferos, y aumentar la seguridad del suministro de un combustible sostenible en el sector del transporte tanto en Europa como en España.

En este sentido, los biocombustibles líquidos suponen una alternativa interesante para contribuir a alcanzar estas metas.

- Las investigaciones en búsqueda de mayor productividad en la producción de alcohol carburante a partir de materias primas renovables se convierten en una necesidad para suplir satisfactoriamente la demanda de otras fuentes de energía finitas de manera sostenible.
- Obtener energía a partir de biomasa natural es económica, técnica y medioambientalmente una opción viable para abastecer la demanda de energía mundial a medio y largo plazo. La biomasa utilizada para la producción de biocombustibles puede consistir principalmente en productos destinados a la alimentación, productos lignocelulósicos no alimenticios o bien tratarse de residuos (agrícolas, ganaderos, industriales).

A partir de un análisis de la bibliografía encontrada, se ha estudiado el proceso de obtención de bioetanol de primera y segunda generación, a partir de diferentes materias primas, utilizando diferente tecnología, pudiéndose concluir que:

La producción de biocombustibles en general, y de bioetanol en particular es una de las opciones más investigadas en los últimos años en energías renovables y tiene un futuro muy prometedor, con un amplio margen de mejora en los próximos años.

La obtención de bioetanol de primera generación utiliza materias primas destinadas a la alimentación. La tecnología está muy desarrollada con levaduras como *Saccharomyces cerevisiae* y bacterias como *Zymomonas mobilis*.

Los pretratamientos consisten en extraer los azúcares que posteriormente son fermentados a etanol, de las materias primas, son sencillos.

El bioetanol de segunda generación se produce a partir de materiales lignocelulósicos en su mayoría, residuos agroindustriales y cultivos energéticos.

- El pretratamiento, consistente en la extracción de los azúcares fermentables, de las materias primas lignocelulósicas es una etapa clave del proceso, destacando la explosión a vapor y la hidrólisis, tanto ácida como enzimática entre los distintos pretratamientos estudiados.
- El mayor cuello de botella en la segunda generación es la fermentación de pentosas y hexosas a la vez, mezcla producto de la ruptura del material celulósico. Se busca microorganismos como *B. Subtilis* capaces de cumplir este objetivo.
- La fermentación es similar a la primera generación pero además es necesaria una mayor detoxificación de los compuestos inhibidores (entre los que se destacan ácidos alifáticos, furanos y derivados fenólicos) que se generan en los pretratamientos, encareciendo el proceso.
- La investigación y desarrollo de bioetanol de segunda generación en su mayoría se refiere al uso de productos lignocelulósicos, bien sea recopilando información, como en este caso, o modelizando procesos con programas de simulación por ordenador. El disponer de un modelo de simulación del proceso en el que se puedan introducir modificaciones de los parámetros de proceso y de la composición de la materia prima, permite tener una herramienta con la cual poder valorar desde el punto de vista de proceso cada unas de las alternativas que se estudian en cada proyecto. Así mismo, el modelo económico desarrollado en una simulación, es la base para poder evaluar la viabilidad económica del proceso teniendo en cuenta las modificaciones introducidas en el mismo.
- Se ha estudiado el caso particular de la obtención de bioetanol de segunda generación a partir de los licores gastados del proceso al sulfito de producción de pasta *dissolving*. Las principales ventajas del proceso se centran en la parte ambiental del proceso, a través de la valorización de los principales componentes del licor. Sin embargo, es necesario un estudio exhaustivo del proceso fermentativo así como de los pretratamientos de

eliminación de los principales inhibidores para que el producto final sea también técnica y económicamente viable.

En los próximos años, junto con la mejora de las tecnologías de segunda generación se desarrollarán los biocombustibles de tercera generación, en investigación actualmente, cuyas características más importantes son, la incorporación de transgénicos, las modificaciones genéticas de microorganismos fermentativos, y especialmente el hecho de tener un ciclo de carbono neutro por lo que las emisiones son nulas y el aumento del rendimiento por hectárea de materia. De momento tiene altos costos su puesta en marcha, tanto en la tecnología como en la producción de las materias primas. Sin embargo los biocombustibles del futuro pasarán por esta tercera generación.

Se ha llevado a cabo un estudio comparativo de ambas generaciones a través de los principales artículos científicos en los últimos años (1990-2011). Las principales conclusiones que se obtienen han sido las siguientes:

- La tecnología de la primera generación es barata, está más desarrollada y obtiene altos rendimientos. Además, los pretratamientos son sencillos, incluso prescindibles en muchos casos, y no presenta gran cantidad de inhibidores o compuestos que perjudiquen la fermentación. El principal inconveniente de la segunda generación es el alto coste de la tecnología empleada, la cual continúa en desarrollo.
- Sin embargo, el bioetanol de primera generación puede entrar en competencia con los alimentos, por lo que su utilización afecta el precio de la comida; y además, son necesarias grandes superficies de terreno y en muchas ocasiones las materias primas requieren suelos ricos en nutrientes y con abundancia de agua, inexistentes, para producir estas materias primas, si se quiere alcanzar la producción demandada de bioetanol para hacer frente a una gran dependencia energética. El impacto de esta competencia directa ya ha tenido efecto en el mercado de alimentos triplicándose el precio de algunos productos como trigo o maíz. Contrariamente, gran parte de los biocombustibles de segunda generación la materia prima crece en suelos marginales.

- Además de los alimentos y el dilema de combustible, el cultivo de materias ricas en azúcar y en almidón requieren cantidades muy sustanciales de fertilizantes y pesticidas, y los análisis del ciclo de vida indican que la producción de bioetanol a partir de maíz tiene una emisión neta de CO₂ en lugar de ser de carbono neutro. En contraste, la producción de bioetanol celulósico a partir de biomasa de plantas no comestibles tiene el potencial de ser negativo de carbono y evitar el conflicto entre la alimentación y la producción de combustible.
- El debate entre producción de biocombustibles de primera generación y alimentos sigue abierto, aunque parece resolverse en favor de los segundos, por lo que se hace necesario barajar nuevas alternativas. El desarrollo de tecnologías de segunda generación provoca que la producción de biocombustibles deje, paulatinamente, de proveerse de materias primas que compiten con la alimentación por lo que si continua la línea actual, este debate dejara de existir, más a medio, que a largo plazo.

4. BIBLIOGRAFÍA

- Abadía, Jesús. *Energía y Sostenibilidad. La Energía y el Medio Ambiente en la Unión Europea*. IV Semana de la Ciencia, Madrid, 2006.
- Agrice. *Les cultures lignocellulosiques et herbacées pour la production de biomasse à usage non alimentaire*, Dossier technique Agrice. 1998.
- Ahring B. K., Jensen K. T., Bjerre A. B., y Schimdt A. S. *Pretreatment of wheat straw and xylose and xylan into ethanol by thermophilic anaerobic bacteria*. *Bioresource Technol.* 58: 107-113. 1996.
- Albers E., Larsson C., Lidén G., Niklasson K., y Guftasson L. *Influence of nitrogen source on *Saccharomyces cerevisiae* anaerobic growth and product formation*. *Appl. Environ. Microb.* 62(9): 3187-3195. 1996.
- Alén Recalde, Lilian Rocío et al. *Obtención de sidra a partir de manzana, acerola y piña*, 2007.
- Almeida, E. F. et al. *The performance of Brazilian biofuels: an economic, environmental and social analysis*. Rio de Janeiro: Instituto de Economía, Universidad Federal de Rio de Janeiro, 2007.
- Alvo, P., Belkacemi, K., *Enzymatic saccharification of milled timothy (*Phleum pretense* L.) and alfalfa (*Medicago sativa* L.)*. *Bioresource Technology* 61, 185–198. 1997.
- Amartey S., y Jeffries T. *An improvement in *Pichia stipitis* fermentation of acid-hydrolysed hemicellulosic achieved by overliming (calcium hydroxide treatment) and strain adaptation*. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 12: 281-283. 1996.
- Ando S., Arai I., Kiyoto K., y Hanai S. *Identification of aromatic monomers in steam-exploded poplar and their influences on ethanol fermentation by *Saccharomyces cerevisiae**. *J.Ferment.Technol.* 64: 567-570. 1986.
- Ariza Carmona José, José, Caparrós Jiménez, Sebastián y Jiménez Alcaide, Luis. *Subproductos en la fabricación de pastas. Autohidrólisis de las hemicelulosa*. Universidad De Huelva, Universidad de Córdoba, 2008.
- Avela, E., Hase A. y Soila, R., *Paperi Puu*, 51, 565. 1969.
- Balat M. *Global bio-fuel processing and production trends*. *Energy Explor Exploit*;25:195–218. 2007.
- Ballesteros I. *Obtención de etanol a partir de biomasa lignocelulósica mediante un proceso de sacarificación y fermentación simultánea (SFS)*. Tesis doctoral, Universidad de Alcalá de Henares, 2000.
- Ballesteros I., Ballesteros M., Cabañas A., Carrasco J., Martín C., Negro M. J., Saez F., y Saez R. *Selection of thermotolerant yeasts for simultaneous saccharification and fermentation (SSF) of cellulose to ethanol*. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 28/29: 307-315. 1991.

- Ballesteros I., Oliva J. M., Saez F., y Ballesteros M. *Ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation of olive oil extraction*. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 91/93: 237-252. 2001.
- Ballesteros M. *Biocombustibles para el transporte*. En: *Tecnologías Energéticas e Impacto Ambiental*. JEN-CIEMAT 1951-2001 pp. 357-369. McGraw-Hill. 2001.
- Ballesteros M., Oliva J. M., Manzanares P., Negro M. J., y Ballesteros I. *Ethanol production from paper material using a simultaneous saccharification and fermentation system in a fed-batch basis*. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 18: 559-561. 2002.
- Ballesteros, I., Oliva, J.M., Negro, M.J., Manzanares, P., y Ballesteros, M. *Enzymic hydrolysis of steam exploded herbaceous agricultural waste (Brassica carinata) at different particule sizes*. *Process Biochemistry* 38, 187–192. 2002.
- Ballesteros, M., Oliva, J.M., Negro, M.J., y Manzanares, P., Ballesteros, I. *Ethanol from lignocellulosic materials by a simultaneous saccharification and fermentation process (SFS) with Kluyveromyces marxianus CECT 10875*. *Process Biochemistry* 39, 1843–1848. 2004.
- Ballesteros Perdices Mercedes. *Aportación de la biomasa al desarrollo de las energías renovables* Departamento de Energías Renovables CIEMAT, 2002.
- Banat I. M., Nigam P., Singh D., Marchant R., y McHale A. P. *Ethanol production at elevated temperatures and alcohol concentrations: Part I-Yeasts in general*. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 14: 809-821. 1998.
- Banat I. M., Nigam P., y Marchant R. *Isolation of thermotolerant fermentative yeasts growing at 52 °C and producing ethanol at 45 °C and 50 °C*. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 8: 259-263. 1992.
- Barbosa M., Beck M. J., Fein J. E., Potts D., y Ingram L. O. *Efficient fermentation of Pinus sp. acid hydrolysates by an ethanologenic strain of Escherichia coli*. *Appl. Environ. Microbiol.* 58: 1382-1384. 1992.
- Barron N., Marchant L., McHale L., y McHale A. P. *Studies on the use of a thermotolerant strain of Kluyveromyces marxianus in simultaneous saccharification and ethanol formation from cellulose*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43: 518-520. 1995.
- Belkacemi, K., Turcotte, G., y Savoie, P. *Aqueous/steam-fractionated agricultural residues as substrates for ethanol production*. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41, 173–179. 2002.
- Biocarburante, web sobre biocombustibles. *Biorefinerías y remolacha para producir bioetanol en Europa*, por Ignacio de Miguel, 15 de Septiembre de 2008. Disponible en: <http://www.biocarburante.com/biorefinerias-y-remolacha-para-bioetanol-en-europa/>
- BiodieselSpain, Web sobre biocombustibles. *Mapa Plantas de biocombustibles en España*. 2010. Disponible en: http://www.biodieselspain.com/plantas_listado.php.

- Biodisol, web sobre energías renovables y biocombustibles. *Los Biocombustibles*. Disponible en: <http://www.biodisol.com/que-son-los-biocombustibles-historia-produccion-noticias-y-articulos-biodiesel-energias-renovables/>. 2009
- Biopact: towards a green energy pact between Europe and Africa. Disponible en : <http://www.biopact.com/>
- Bjerre, A.B., Olesen, A.B., Fernqvist, T., Plo"ger, A., y Schmidt, A.S. *Pretreatment of wheat straw using combined wet oxidation and alkaline hydrolysis resulting in convertible cellulose and hemicellulose*. *Biotechnology and Bioengineering* 49, 568–577. 1996.
- Björklund L., Larsson S., Jönsson L. J., Reimann A., y Nilvebrant N. O. *Treatment with lignin residue. A novel method for detoxification of lignocelluloses hydrolysates*. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 98-100: 563-575. 2002.
- BNDES y CGEE. *Bioetanol de Caña de Azúcar. Energía para el Desarrollo Sostenible*. Rio de Janeiro, 2008.
- Bollók M., Reczey K., y Zacchi G. *Simultaneous saccharification and fermentation of steam-pretreated spruce to ethanol*. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 84-86: 69-80. 2000.
- Botero Botero, Sergio. *Biomasa como Alternativa Energética*. Universidad Nacional de Colombia, 2006.
- Bourdarel, M.J. *Contribution à létu de la Fermentation Alcoolique á partir de jus de Betteraves avec. Saccharomyces cerevisiae*. Tesis dooctoral, universidad de Dijon, Francia, 1984.
- Boyle M., Barron N., y McHale A. P. *Simultaneous saccharification and fermentation of straw to ethanol using the thermotolerant yeast Kluyveromyces marxianus IMB3*. *Biotechnol. Lett.* 19: 49-51. 1997.
- Browning, Ed., ‘‘Wood’’, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, B. L. John Wiley and Sons, New York, Chap. 15, p. 1. 1971.
- Buchert J., Niemelä K., Puls J., y Poutanen K. *Improvement in the fermentability of steamed hemicellulose hydrolysate by ion exclusion*. *Proc. Biochem. Int.* 25: 176-180. 1990.
- Buchert J., Niemelä K., Puls J., y Poutanen K. *Improvement in the fermentability of steamed hemicellulose hydrolysate by ion exclusion*. *Proc. Biochem. Int.* 25: 176-180. 1990.
- Buranov A. y Mazza G. *Lignin in straw of herbaceous crops*. *Industrial Crops and Products*, 28: 237-259. 2008.
- Carballo, L.R., "The influence of chemical composition and age of caribea pine wood (*Pinus caribea*) on the physical and mechanical properties as well as on the yield of sulfite pulp", University College of Forestry and wood Technology. Dissertation Thesis. Rep. Eslovaca., 1990.
- Casey, J.P., *Producción de pulpa química*, Pulpa y papel vol. 3, 1991

- Castillo C. Jeriel, *El alcohol y las bebidas alcohólicas*. Universidad Autónoma de Santo Domingo, 2008.
- Cavieres Korn, Patricio. Revista electroindustria. *Biocombustibles de primera generación*, 2008 Disponible en: <http://www.emb.cl/electroindustria/articulo.mvc?xid=959&edi=52>
- Chornet, Esteban. Conferencia “Biomasa y Biorrefinerías”, Santander, 2010.
- Claret, P. *Silviculture and logging*, Powerpoint presentation, personal communication at Vallourec y Mannesmann Tubes, Marzo 2003
- Comisión Europea. Eurostat: *Estadísticas oficiales de la UE*, 2010. Disponible en: <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/eurostat/home>.
- Comisión Europea. *Libro Verde: Hacia una estrategia europea de seguridad del abastecimiento energética*, 2001.
- Corpoica Ecoregion Caribe, revista electrónica. Autor: Tito Efraín Díaz. Vol. 5 No. 1 - 2004. Disponible en: http://www.corpoica.org.co/SitioWeb/Revistas/verRevista.asp?id_revista=19
- Cuzens, J.C., y Miller, J.R. *Acid hydrolysis of bagasse for ethanol production*. Renewable Energy 10 (2/3), 285–290. 1997.
- Dadi A., Varanasi S. y Schall C. *Enhancement of cellulose saccharification kinetics using an ionic liquids pretreatment step*. Biotechnology and Bioengineering, 95: 904-910. 2006.
- Dai, D. et al. *Energy efficiency and potentials of cassava fuel ethanol in Guangxi region of China*. Energy Conversion and Management, v. 47, 2006.
- Dale, B.E., Leong, C.K., Pham, T.K., Esquivel, V.M., Rios, I., y Latimer, V.M., 1996. *Hydrolysis of lignocellulosics at low enzyme levels: application of the AFEX process*. Bioresource Technology 56, 111–116. 1996.
- David. E. *Producción de alcohol etílico*. CENCA. 1986.
- De Wulf O., Thonart P., Gaignage P., Marlier M., Paris A., y Paquot M. *Bioconversion of vanillin to vanillyl alcohol by Saccharomyces cerevisiae*. Biotechnol Bioeng. Symp. 17: 605-616. 1986.
- Delgenes J. P., Moletta R., y Navarro J. M. *Effects of lignocelluloses degradation products on ethanol fermentations of glucose and xylose by Saccharomyces cerevisiae, Zymomonas mobilis, Pichia stipitis and Candida shehatae*. Enzyme Microbiol. Technol. 19: 220-225. 1996.
- Delneri D., Gardner D. C. J., Bruschi C. V. y Oliver S. G. *Disruption of seven hypothetical aryl-alcohol dehydrogenase genes from Saccharomyces cerevisiae and construction of a multiple knock-out strain*. Yeast 15: 1681-1689. 1999.
- Demirbas A, Karslioglu S., *Biodiesel production facilities from vegetable oils and animal fats*. Energy Sources Part A;29:133–41, 2007.

- Demirbas A. *Bioethanol from cellulosic materials: a renewable motor fuel from biomass*. Energy Sources Part A 27:327–37. 2005
- Demirbas Ayhan. *Progress and recent trends in biofuels*. Progress in Energy and Combustion Science 33. EL Sevier. 2007.
- Dence, C.W., Lin, S.Y., *General structural features of lignin*. In: Lin, S.Y., Dence, C.W. (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 3-6. 1992.
- Diaz de Villegas D., Villa M. E., Guerra M., Rodriguez E., Redondo D., y Martínez A. *Conversions of furfural into furfuryl alcohol by Saccharomyces cerevisiae 354*. Acta Biotechnol. 12: 351-354. 1992.
- Dustet J. C. *Conferencias sobre Ingeniería de la Fermentación*. CUJAE–CIGB. VI Edición Maestría en Ingeniería Alimentaria. 2006.
- EBAMM. *ERG Biofuels Analysis Meta-Model*. Release 1.0, Energy and Resources Group, University of California, Berkeley, 2005.
- Effects of surfactants and Zeolites on Simultaneous Saccharification and Fermentation of Steam-Exploded Poplar Biomass to Ethanol*. Appl. Biochem. Biotechnol. 70/72: 369-381. 1998.
- Ekman R. y Holmbom B. *The chemistry of wood resin. En: Pitch control, wood resin and deresination*. ED. E. Back, Allen L. Atlanta. 37-76. 2000.
- El Sayed, M. A. et al. *Production of ethanol from sugar beet (Appendix Q)*. Carbon and energy. balance for a range of biofuels options, Londres, 2005.
- Electroindustria, revista electrónica. *Biocombustibles de primera generación*, por Patricio Cavieres Korn, 2008. Disponible en: <http://www.emb.cl/electroindustria/articulo.mvc?xid=959&edi=52..>
- El Mansouri, Nour-Eddine. *Despolimerización de lignina para su aprovechamiento en adhesivos para producir tableros de partícula*. Tarragona, 2006.
- Erken-Saraçoglu N. y Arslan Y. *Comparisson of different pretreatments in ethanol fermentation using corn cob hemicellulosic hidrolysate with Pichia stipitis and Candida shehatae*. Biotechnol. Letters. 22: 855-858. 2000.
- Escobar Toledo, Erickson Roberto. *Caracterización química de la madera del primer raleo de pino Caribe (pinus caribaea)*, Universidad de Juan Carlos de Guatemala, 2005.
- España, Economía y Noticias, datos del Comercio Exterior de Aduanas, 2009. Disponible en: <http://www.espanaeconomiaynoticias.com/2009/07/espana-importacion-de-combustibles.html>.
- FAOSTAT, Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2005-2010. Disponible en: <http://faostat.fao.org/>

- Farrel E. A., Bustard M., Gough S., McMullan P., Singh D., y McHale A. P. *Ethanol production at 45 °C by kluyveromyces marxianus IMB3 during growth on molasses pretreated with amberlite and non-living biomass*. Bioprocess Engineering, 19: 217-219. 1998.
- Fengel, D., Wegener, G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter and Co., Berlin., 1983
- Fueller, G., Mckee, T. A and Bills, D.D., *Agricultural Materials as Renewable Resources*. ACS Symposium, Series 647, p.12-15. 1996.
- Fujii N et al. *Ethanol production from starch by immobilized Aspergillus awamori and Saccharomyces pastorianus using cellulose carriers*. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology. 27, 52–57. 2001.
- García Camús, Juan Manuel y García Laborda, José Ángel, *Informe de vigilancia tecnológica, Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol*, 2006.
- García, M, Quintero, R y López Mungia, A. *Biotecnología alimentaria*. Editorial LIMUSAS S.A. 1998.
- Gera R., Dhamija S. S., Gera T., y Singh D. *Intergeneric ethanol producing hybrids of thermotolerant Kluyveromyces and non thermotolerant Saccharomyces cerevisiae*. Biotechnology Letters. 19: 189-193. 1997.
- Ghose T. K., Roychoudhury P. K., y Ghosh P. *Simultaneous saccharification and fermentation (SSF) of lignocellulosic to ethanol under vacuum cycling and step feeding*. Biotechnol. Bioeng. 26: 377-381. 1984.
- Girard, Philippe y Fallot, Abigail. *Review of existing and emerging technologies for the production of biofuels in developing countries*. Energy for Sustainable Development Volume X No. 2 Junio de 2006.
- Glasser, W.G., Glasser, H.R. *Paper Puer*, 63, p.11-83, 1981.
- Guardiola, J. L. y Amparo, G. L., *Fisiología Vegetal, Nutrición y Transporte*, Editora Síntesis, Valencia, España, p.27-63. 1995.
- Gulati M., Kohlmann M.R., Ladish R., y Hespell R.J. *Assesment of ethanol Production Options for Corn Products*. Bioresource Technology 59, 253-264. 1996.
- Gupo AINYMA, *Eficiencia energética*, 2010. Disponible en: <http://www.ainyma.com/eficiencia%20energetica.html>
- Gutiérrez T., Buszko M. L., Ingram L. O., y Preston J. F. *Reduction of furfural to furfuryl alcohol by ethanologenic strains of bacteria and its effect on ethanol production from xylose*. Appl. Biochem. Biotechnol. 98/100: 327-340. 2002.
- Hacking A. J., Taylor I. W. F., y Hanas C. M. *Selection of yeast able to produce ethanol from glucose at 40 °C*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 19: 361-363. 1984.
- Haim Liliana, 2007. *Cuaderno ¿Por qué biotecnología?* Disponible en: <http://www.porquebiotecnologia.com.ar>

- Haki G.D., Rakshit S.K. *Developments in industrially important thermostable enzymes: a review*. ELSEVIER. 2003
- Hall, D., Rosillo-Calle, O., Frank; W., Robert H.; and Woods, J. *Biomass for energy* 1993.
- Hamelinck, C.N., van Hooijdonk, G., y Faaij, *Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term*. Biomass and Bioenergy 28, 384–410. 2005
- Heipieper H. J., Weber F. J., Sikkema J., Keweloh H., y de Bont J. A. M. *Mechanisms of resistance of whole cells to toxic organic solvents*. Trends Biotechnol. 12: 409-415. 1994.
- Hernández Nodarse, María Teresa. *Tendencias actuales en la producción de bioetanol*. Universidad Rafael Landívar. Boletín Electrónico No. 08. 2008.
- Ho N., Chen Z., Brainard, A. *Genetically engineered Saccharomyces yeast capable of effective co-fermentation of glucose and xylose*. Applied Environmental Microbiology 64: 1852–1859. 1998.
- Horta Noriega, L. A. *Viabilidad del etanol derivado de biomasa como combustible para el transporte*, Banco Interamericano de Desarrollo, 2006.
- Howeler, R. *Cassava in Asia: present situation and its future potential in agro-industry*. Bangcoc: CIAT Cassava Office for Asia, Departament of Agriculture, 2003.
- IDEA. Instituto para la diversificación y ahorro de la energía. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. Disponible en: <http://www.idae.es/>
- IEA – Agencia Internacional de Energía. *Biofuels for transport: an international perspective*. Paris: International Energy Agency, 2004.
- Imai T. y Ohono T. *The relationship between viability and intracellular pH in the yeast Saccharomyces cerevisiae*. Appl. Environ. Microbiol. 61: 3604-3608. 1995.
- Ingeniero Ambiental, web sobre medio ambiente. Artículo: *Biogás*, Texto: Adrian Beyebach, Dtor. General Eurocomercial, S.A.. 2007. Disponible en: <http://www.ingenieroambiental.com/>
- Isbell, Paul. *La dependencia energética y los intereses de España*. Real Instituto Elcano, área: Economía y Comercio Internacional-ARI N° 32/2006, 2006.
- Itoh, H., Wada, M., Honda, Y., Kuwahara, M., y Watanabe, T. *Bioorganosolve pretreatments for simultaneous saccharification and fermentation of beech wood by ethanolysis and white rot fungi*. Journal of Biotechnology 103, 273–280. 2003.
- Jönsson L. J., Palmqvist E., Nilvebrant N. O., y Hahn-Hägerdal B. *Detoxification of wood hydrolysates with laccase and peroxidase from white-rot fungus Trametes versicolor*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 49: 691-697. 1998.

- Kawamoto H., Hatanaka W. y Saka S. *Thermochemical conversion of cellulose in polar solvent (sulfolane) into levoglucosan and other low molecular-weight substances*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70: 303-313. 2003.
- Khiyami, M.A., Pometto III, A.L., y Brown, R.C. *Detoxification of corn stover and corn starch pyrolysis liquors by Pseudomonas putida and Streptomyces setonii suspended cells and plastic compost support biofilms*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, 2978–2987. 2005.
- Kim T., Kim J., Sunwoo C. y Lee Y. *Pretreatment of corn stover by aqueous ammonia*. *Bioresource Technology*, 90: 39-47.2003.
- Kiran Sree N., Sridhar M., Suresh K., Banat I. M., y Venkateswar Rao L. *Isolation of thermotolerant, osmotolerant, flocculating Saccharomyces cerevisiae for ethanol production*. *Bioresource Technology*, 72: 43-46. 2000.
- Knock, Christof y Vogt, Jennefer. *Biofuels: challenges & chances: How biofuel development can benefit from advanced process technology*. *Eng. Life Sci.* 2009, 9, No. 2, 96–99.
- Koegel, R.G., Sreenath, H.K., y Straub, R.J. *Alfalfa fiber as a feedstock for ethanol and organic acids*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 105–115. 1999.
- Koisumi, T. *Biofuel policies in Asia*. “FAO Expert Meetings 5 and 6”, Roma, feb. 2008.
- Kornexl, W. *Environmental Assessment of Plantar Project / Minas Gerais*, Prototyp Carbon Fund – Plantar October. 2001.
- Lark N., Xia Y., Qin C. G., Gong C. S., y Tsao G. T. *Production of ethanol from recycled paper sludge using cellulase and yeast Kluyveromyces marxianus*. *Biomass Bioenergy* 12: 135-143. 1997.
- Larsson S. *Ethanol from lignocellulose-Fermentation inhibitors, detoxification and genetic engineering of Saccharomyces cerevisiae for enhanced resistance*. Tesis doctoral. Lund. Suecia. 2000.
- Larsson S., Palmqvist E., Hahn-Hägerdal B., Tengborg C., Stenberg K., y Zacchi G. N. N. O. *The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood*. *Enzyme Microbiol. Technol.* 24: 151-159. 1999.
- Larsson S., Quintana-Sáinz A., Reimann A., Nilvebrant N. O., y Jönsson L. J. *The influence of lignocellulose-derived aromatic compounds on oxygen-limited growth and ethanolic fermentation by Saccharomyces cerevisiae*. *Appl. Biochem. Biotechnol* 84-86: 617-632. 2000.
- Larsson S., Reimann A., Nilvebrant N. O., y Jönsson L. J. *Comparison of different methods for the detoxification of lignocellulose hydrolysates of spruce*. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 77-79: 91-103. 1999.
- Laser, M., Schulman, D., Allen, S.G., Lichwa, J., Antal Jr., M.J., y Lynd, L.R. *A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol*. *Bioresource Technology* 81, 33–44. 2002.

- Lavandero González, José Carlos. *Utilización sostenible de la energía. Energías renovables: biomasa*. 2010.
- Lawford H. G. y Rousseau J. D. *Effect of acetic acid on xylose conversion to ethanol by genetically engineered E. coli*. Appl. Biochem. Biotechnol. 34-35: 185-204. 1992.
- Leathers T.D.. *Bioconversions of maize residues to value-added coproducts using yeast-like fungi*. FEMS Yeast Research 3, 133-140. 2003.
- Legrini O., Oliveros E., y Braun A. M. *Photochemical processes by water treatment*. Chem. Rev. 93: 671-698. 1993.
- Lima, W.P.,. *Impacto ambiental do eucalipto*, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 301 pp. 1996.
- Lindie M., Jakobsson E., Galbe M. y Zacchi G. *Steam pretreatment of dilute H₂SO₄-impregnated wheat straw and SSF with low yeast and enzyme loadings for bioethanol production*. Biomass and Bioenergy, 32: 326-332. 2008.
- López J., Pérez J., y López J. M. *La participación de las zeolitas en la conservación de las aguas*. AquaTIC 9. 2000.
- Lorenzo, Miriam Concepción,. del Risco Ríos, Carlos Alberto, Lorenzo. *Evaluación de una cepa de levadura para fermentar diferentes concentraciones de miel de Apis mellifera*. Estación Experimental Apícola, Cuba. 2008.
- LOWCVP. *Well-to-wheel evaluation for production of ethanol from wheat*. Informe del Grupo de Trabajo de Combustibles LowCVP, Subgrupo WTW, Asociación de vehículos de baja emisión de carbono, Londres, 2004.
- Lynd, L.R., Weimer, P.J., van Zyl, W.H., y Pretorius, I.S. *Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology*. Microbiology and Molecular Biology Reviews 66 (3), 506–577. 2002.
- Macedo, I. C. y Horta Noriega, L. A. *Tecnologia e ciência para o desenvolvimento sustentável da bioenergia em São Paulo: cana-de-açúcar e outros vetores bioenergéticos*. Documento preparado para a “Comissão Especial de Bioenergia do Estado de São Paulo”, São Paulo, agosto de 2007.
- MacLean HL, Lave LB. *Evaluating automobile fuel/propulsion system technologies*. Prog Energy Combust Sci;29:1–69, 2003.
- McAloon, Andrew; Taylor, Frank y Yee Winnie. *Determining the Cost of Producing Ethanol from Corn Starch and Lignocellulosic Feedstocks*. 2000.
- Maddox I. S. y Murray A. E. *Production of n-butanol by fermentation of wood hydrolysate*. Biotechnol. Lett. 5: 175-178. 1983.
- Madson, P.W. y Monceaux, D.A. *Fuel ethanol production*. KATZEN International, Inc., Cincinnati, Ohio, USA. 2001

- Mandioca Brasileira. *Sistema de Informações Agroindustriais da Mandioca Brasileira*, 2008.
- Martinez A., Rodriguez M. A., Wells M. L., York S. W., Preston J. F., y Ingram L. O. *Detoxification of dilute acid hydrolysates of lignocellulosic with lime*. *Biotechnol. Prog.* 17: 287-293. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 98/100: 699-716. 2001.
- Martinez, A., Rodriguez, M.E., York, S.W., Preston, J.F., y Ingram, L.O. *Effects of Ca(OH)₂ treatments (“Overliming”) on the composition and toxicity of bagasse hemicellulose hydrolysates*. *Biotechnology and Bioengineering* 69 (5), 526–536. 2000.
- McMillan J. D. *Pretreatment of lignocellulosic biomass. In: Enzymatic conversion of biomass for fuel production*. pp. 292-324. American Chemical Society, Washinton. 1994.
- Mejía-Giraldo L.F., Martínez-Correa H.A., Betancourt-Gutiérrez J.E. y Castrillón-Castaño CE. *Aprovechamiento del residuo agroindustrial del mango común (Mangifera indica L.) en la obtención de azúcares fermentables*. *Ingeniería y Ciencia*. 3(6): 41-62, 2007.
- Mejía, Luis Fernando, Diana Carolina Albán, Natalia Murcia, Raúl Cuervo, Jorge Durá. *Hidrólisis y fermentación alcohólica simultánea (HFS) del residuo agroindustrial del mango común (Mangifera indica L) utilizando levaduras Saccharomyces cerevisiae spp y cepa recombinante RH 218*. Redalyc, 2009.
- Mikulášová M., Vodný S., y Pekarovicová A. *Influence of phenolics on biomass production by Candida utilis and Candida albicans*. *Biomass* 23: 149-154. 1990.
- Miliarium, Ingeniería civil y medio ambiente. *Monografías: Biomasa*. Disponible en: [//www.miliarium.com/monografias/energia/E_Renovables/Biomasa/Biomasa.asp](http://www.miliarium.com/monografias/energia/E_Renovables/Biomasa/Biomasa.asp)
- Miliarium, Ingeniería civil y medio ambiente. *Monografías: Biomasa*. Disponible en : <http://www.miliarium.com/monografias/destilacion.asp>
- Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. *Plan de Acción Nacional de Energías Renovables de España (PANER) 2011 – 2020*, 2010.
- Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. *Dirección General de Política Energía y Minas (DGPEM)*, 2010. Disponible en: <http://www.mityc.es/energia/es-ES/Paginas/index.aspx>.
- Miyafuji H., Danner H., Neureiter M., Thomasser C., Bvochora J., Szolar O., y Braun R. *Detoxification of wood hydrolysates with wood charcoal for increasing the fermentability of hydrolysates*. *Enzyme. Microbiol. Technol.* 32: 396-400. 2003.
- Modig T., Lidén G., y Taherzadeh J. *Inhibition effects of furfural on alcohol dehydrogenase, aldehyde dehydrogenase and pyruvate dehydrogenase*. *Biochem. J.* 363: 769-776. 2002
- Monte A. R., Rigo M. y Joekes I. *Ethanol fermentation of a diluted molasses médium by saccharomices cerevisiae immobilized chrysothile braz*. *Archives of Biology and Technology*, vol.46. nº 4, Curitiba. Diciembre 2003.

- Montoya Rodríguez, M^a Isabel y Quintero Suarez, Julián Andrés. *Esquema tecnológico Integral de la producción de bioetanol carburante*. Universidad Nacional de Colombia. 2005.
- Montoya Rodríguez, M^a Isabel y Quintero Suarez, Julián Andrés. *Evaluación económica del proceso de obtención de bioetanol de caña y maíz*, 2005.
- Mussato S., Fernandes M., Milagres A. y Roberto I. Effect of hemicellulose and lignin on enzymatic hydrolysis of cellulose from brewer's spent grain. *Enzyme and Microbial Technology*, 43: 124-129. 2008.
- Navarro H. V. *Tecnología de avanzada en la producción de alcohol etílico. Reporte cátedra fundamentos bioquímicos y microbiológicos*. Facultad de Ing. Química CUJAE. 2003.
- Navarro Hernández, Verónica. Especialista del Grupo de Control de Calidad. Dirección de Aseguramiento del CENSA. *Desarrollo industria alcoholera*, 2009.
- Navarro. H. V. *Empleo del alcohol técnico B para la elaboración de productos pertenecientes a la industria de bebidas*. Tesis de maestría, pp 4-14., Instituto Superior Politécnico José Antonio Echevarría, La Habana, Cuba. 2009,
- Ng T., Bassat A. y Zeikus J. G. *Ethanol production by thermophilic bacteria: fermentation of cellulosic substrates by cocultures of Clostridium thermocellum and Clostridium thermohydrosulfuricum*. *Appl. Environ. Microbiol.* 6:1337-1343. 1981
- Nilsson U., Barron N., McHale L., y McHale A. P. *The effects of phosphoric acid pretreatment on conversion of cellulose to ethanol at 45°C degrees using the thermotolerant yeast Kluyveromyces marxianus IMB3*. *Biotechnol. Lett.* 17: 985-988. 1995.
- Nilvebrant N.-O., Reimann A., Larsson S., y Jönsson L. J. *Detoxification of lignocellulose hydrolysates with ion-exchange resins*. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 91-93: 35-49. 2001.
- Nilvebrant N.-O., Reimann A., Larsson S., y Jönsson L. J. *Detoxification of lignocellulose hydrolysates with ion-exchange resins*. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 91-93: 35-49. 2001.
- Nishikawa N. K., Sutcliffe R., y Saddler J. N. *The influence of lignin degradation products on xylose fermentation by Klebsiella pneumoniae*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 27: 549-552.1988.
- Nutsch, W. *Tecnología de la Madera y el Mueble..* España, Reverté S. A. 509 p. 2000.
- Ochoa Martínez, Iván y Miranda Herazo, Greys. *BIOETANOL: Alcohol Carburant*, 2008.
- Ohta,K., Beall,D.S., Shanmugam,K.T., y Ingram,L.O. *Genetic improvement of Escherichia coli for ethanol production: chromosomal integration of Zymomonas mobilis genes encoding pyruvate decarboxylase and alcohol dehydrogenase II*. *Applied and Environmental Microbiology.* 57, 893-900. 1991.

- Oliva Domínguez José Miguel. *Efecto de los productos de degradación originados en la explosión, por vapor de biomasa de chopo sobre kluyveromyces marxianus*. Memoria presentada para optar al grado de Doctor, Madrid, 2003.
- Ollero, Pedro. *La energía de la biomasa en el contexto energético actual*. Universidad de Sevilla, 22 de Mayo de 2006.
- Olsson L. y Hahn-Hägerdal B. *Fermentation of lignocellulosehydrolysates for ethanol production*. Enzyme Microbiol. Technol. 18: 312-331. 1996.
- Olsson L., Hahn-Hägerdal B., y Zacchi G. *Kinetics of ethanol production by recombinant Escherichia coli KO11*. Biotechnol. Bioeng. 45: 356-365. 1995
- ONU, *Protocolo de Kyoto de la convención marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático*, 1998-2010.
- Pabón Arroyave, Iván Darío y Ospina Vélez, León Darío. *Revisión del estado del arte de la tecnología de explosión a vapor y planteamiento de una estrategia de experimentación al interior del grupo de Bioprocesos y Flujos Reactivos de la Universidad Nacional*. Pregrado thesis, Universidad Nacional de Colombia. 2009
- Palmqvist E. *Fermentation of lignocellulosic hydrolysates: Inhibition and detoxification*. Tesis doctoral. Lund. Suecia. 1998.
- Palmqvist E. *Fermentation of lignocellulosic hydrolysates: Inhibition and detoxification*. Tesis doctoral. Lund. Suecia. 1998.
- Pampulha M. E. y Lourero-Dias M. C. *Combined effect of acetic acid, pH, and ethanol on intracellular pH of fermenting yeast*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 31: 547-550. 1989.
- Pan, X., Arato, C., Gilkes, N., Gregg, D., Mabee, W., Pye, K., Xiao, Z., Zhang, X., Saddler, y J. *Biorefining of softwoods using ethanol organosolv pulping: preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuel-grade ethanol and co-products*. Biotechnology and Bioengineering 90 (4), 473–481. 2005.
- Papatheofanous, M.G., Billa, E., Koullas, D.P., Monties, B., y Koukios, E.G. *Optimizing multisteps mechanical–chemical fractionation of wheat straw components*. Industrial Crops and Products 7, 249–256. 1998.
- Parajó J. C., Dominguez H., y Domínguez J. M. *Improved xylitol production with Debaromyces hansenii Y-7426 from raw or detoxified wood hydrolysates*. Enzyme Microbiol. Technol. 21: 18-24. 1997.
- Perego P., Converti A., Palazzi E., Del Borghi M., y Ferraiolo G. *Fermentation of hardwood hemicellulose hydrolysate by Pachysolen tannophilus, Candida shehatae and Pichia stipitis*. J. Ind. Microbiol. 6: 157-164. 1990.
- Pezoa Aconte, Ricardo Miguel. *Estudio de pretratamiento con ácido diluido y líquidos iónicos en residuos agrícolas para la producción de bioetanol de segunda generación*. Tesis para optar al grado de magíster en ciencias de la ingeniería mención química y memoria para optar al título de ingeniero civil químico. Chile 2010.

- Plechkova N. y Seddon K. *Applications of ionic liquids in the chemical industry*. Chemical Society Reviews 37: 123-150. 2008.
- Portal de la Unión Europea. *Síntesis sobre legislación europea*. Disponible en: www.europa.eu, 2010.
- Prabhune A. A., Baliga S. A., Chandwadkar A., y SivaRaman H. *Acceleration of ethanolic fermentation by zeolites*. Biotechnology Techniques. 10: 589-594. 1996.
- Quintero, R., *Biocombustibles lignocelulósicos: estado del arte*, Segundo Seminario de Divulgación Ventajas y Desventajas de las Energías Alternativas: El Caso de los Biocombustibles, 2009.
- Quito, Carlos. *Biocombustibles: Inyección a gasolina*. 2010-2011.
- Ramos Robaina, Boris Abel y Guerra Reyes, Yanet. *Procesos de pirólisis y gasificación, de los residuos sólidos de toronja*. 2008
- Ranatunga T. D., Jervis J., Helm R. F., McMillan J. D., y Hatzis C. *Identification of inhibitory componets toxic toward Zymomonas mobilis CP4(pZB5) xylose fermentation*. Appl. Biochem. Biotechnol. 67: 185-198. 1997.
- Rebros M., Rosemberg M., Stloukal R y Forsthoffer J. *Ethanol production from molasses by Zymomona mobilis immobilized in Lentikas*. IX Congreso Internacional sobre azúcar y derivados, Diversificación, 2006.
- Reid M. F., Fewson C. A. *Molecular characterization of microbial alcohol dehydrogenases*. Crit. Rev. Microbiol. 20: 13-56. 1994.
- Rezzoug, S.-A., y Capart, R.. *Solvolysis and hydrotreatment of wood to provide fuel*. Biomass and Bioenergy 11 (4), 343–352. 1996.
- Rodríguez-Chong, A., Ramírez, J.A., Garrote, G., y Vázquez, M.. *Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment*. Journal of Food Engineering 61 (2), 143–152. 2004.
- Rogers R. y Seddon K. *Ionic liquids – Solvents of the future*. Science 302: 792-793. 2003.
- Romero Garcia, Aida Susana. *Desarrollo de una cepa etanológica a partir de Bacillus subtili*. 2003.
- Roque-Malerbe R., Delgado R., Contreras O., y Lago A. *Behaviour of yeast fermentation in the presence of zeolite*. Biotechnol. Lett. 9: 640-642. 1987.
- Rubin M. *Genomics of cellulosic biofuels*. Nature, 454: 841-845. 2008.
- Rueda Rubin, Francisco. *Obtención de bioetanol de segunda generación a partir de residuos lignocelulósicos*. Universidad de Cantabria, 2010.
- Russel J. B. *Another explanation for the toxicity of fermentation acids at low pH: anion accumulation versus uncoupling*. Journal of Applied Bacteriology 73: 363-370. 1992.

- Safarzadeh-Amiri A., Bolton J. R., y Carter S. R. *Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water*. *Wat. Res.* 31: 787-798. 1997.
- Saha B., Iten L., Cotta M. y Wu Y. *Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol*. *Process Biochemistry* 40: 3693-3700. 2005.
- Saha, B.C., y Cotta, M.A. *Ethanol production from alkaline peroxide pretreated enzymatically saccharified wheat straw*. *Biotechnology Progress* 22, 449–453. 2006.
- Sakakibara, K. and Neish, A.C. *Technology* 14,p. 80-100,. 1980.
- San Miguel, Guillermo. *Procesos avanzados de valorización energética de biomasa*. 2010.
- Sánchez O. Monografía, *Obtención de bioetanol*. CENDA, Cuba. 1996.
- Sánchez, Óscar Julián y Cardona, Carlos Ariel. *Producción biotecnológica de alcohol carburante i: Obtención a partir de diferentes materias primas*. *Revista Interciencia*, noviembre, año/vol. 30, nº 011. 2005.
- Seddon K. *Ionic liquid: a taste of future*. *Nature Materials*, 2: 363-365. 2003.
- Sievers C., Valenzuela-Olarte M., Marzialetti T., Musin I., Agrawal P. y Jones C. *Ionic liquid phase hydrolysis of pine wood*. *Industrial Engineering Chemistry Resource* 49: 1277-1286. 2009.
- Singh N. P., y Khan A. *Acetaldehyde: Gonotoxicity and cytotoxicity in human lymphocytes*. *Mutat. Res.* 337:9-17. 1995.
- SivaRaman H., Chandwadkar A., Baliga S. A., y Prabhune A. A. *Effect of synthetic zeolite on ethanolic fermentation of sugarcane molasses*. *Enzyme Microbiol. Technol.* 16: 719-722. 1994.
- Sjöström E. *Wood chemistry. Fundamentals and applications*. Academic Press, San Diego. 1993.
- Skory, Christopher, D; Freer, N, Shelby; Bothast, I, Rodney. *Screening for ethanol producing filamentous fungi*. *Biotech. And Bioeng.* 2000.
- Sreenath, H.K., Koegel, R.G., Moldes, A.B., Jeffries, T.W., y Straub, R.J. *Ethanol production from alfalfa fiber fractions by saccharification and fermentation*. *Process Biochemistry* 36, 1199–1204. 2001.
- Stülke, J. y Hillen, W. *Regulation of carbon metabolism in Bacillus species*, *Annual Review of Microbiology.* 54, 849-880. 2000.
- Sun, Y. y J. Cheng. *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review*. 2002.
- Sun, Y., y Cheng, J. *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review*. *Bioresource Technology* 83, 1–11. 2002.

- Taherzadeh M. J., Eklund R., Gustafsson L., Niklasson C., y Lidén G. *Characterization and fermentation of dilute-acid hydrolyzates from wood*. Ind. Eng. Chem. Res. 36: 4659-4665. 1997.
- Taherzadeh M. J., Gustafsson L., Niklasson C., y Lidén G. *Conversion of furfural in aerobic and anaerobic batch fermentation of glucose by Saccharomyces cerevisiae*. J. Biosc. Bioeng. 87: 169-174. 2000.
- Taherzadeh M. J., Gustafsson L., Niklasson C., y Lidén G. *Physiological effects of 5-hydroxymethyl-furfural on Saccharomyces cerevisiae*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 53: 701-708. 2000.
- Tanner, W. And Loewus, F. A., *Extracellular carbohydrates*, Encyclopedia of Plant Physiology, New Series, vol.13B, Plant Carbohidrates II, N.Y. 1981.
- Teixeira, L.C., Linden, J.C., Schroeder, H.A. *Alkaline and peracetic acid pretreatments of biomass for ethanol production*. Applied Biochemistry and Biotechnology 77–79, 19–34. 1999.
- Tengerdy, R.P., y Szakacs, G. *Bioconversion of lignocellulose in solid substrate fermentation*. Biochemical Engineering Journal 13, 169–179. 2003.
- Tran A. V. y Chambers R. *Ethanol fermentation of red oak acid prehydrolysate by the yeast Pichia stipitis CBS 5776*. Enzyme Microbiol. Technol. 8: 439-444. 1986.
- Tran A. V. y Chambers R. P. *Lignin and extractives derived inhibitors in the 2,3-butanediol fermentation of mannose-rich prehydrolysates*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 23: 191-197. 1986.
- Tran A. V. y Chambers R. *Red oak derived inhibitors in the ethanol fermentation of xylose by Pichia stipitis CBS 5776*. Biotechnol. Lett. 7: 841-846. 1985.
- Trindade. S. *Fuel ethanol issues in Thailand: ethanol production, stillage disposal and market penetration*, 1985.
- Universidad Mayor de San Andrés, Bolivia, Instituto de Investigación y Desarrollo de Procesos Químicos, *Adecuación tecnológica de la obtención de biodiesel*. 2007.
- University of Strathclyde, Glasgow. Biodiesel, barreras potenciales e impactos. Disponible en: http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/06-07/Biodiesel/glycerines.htm, 2007.
- USEPA: United States Environmental Protection Agency, 2010. Disponible en: <http://www.epa.gov/>
- . Uyazán A.M., Gil I.D., Aguilar J.L, Rodríguez G., Caicedo L.A. *Deshidratación del etanol*. Revista Ingeniería e Investigación no. 56, 49 – 59. Diciembre de 2004.
- Vaitilingom, G. *Personal communication on residues potentials*, CIRAD. 2005.
- van Zyl C., Prior B. A., y Du Preez J. C. *Production of ethanol from sugar cane bagasse hemicellulose hydrolysate by Pichia stipitis CBS 5776*. Appl. Biochem. Biotechnol. 17: 357-369. 1988.

- Varanasi S., Schall C., Dadi A., Anderson J., Rao J. y Paripatti P. *Biomass pretreatment*. The University of Toledo, Toledo, OH, Estados Unidos. 2008.
- Varga, E., Klinkle, H.B., Re'czey, K., y Thomsen, A.B. *High solid simultaneous saccharification and fermentation of wet oxidized corn stover to ethanol*. *Biotechnology and Bioengineering* 88 (5), 567–574. 2004.
- Vazquez, H.J. y Dacosta, O. *Fermentación alcohólica: Una opción para la producción de energía renovable a partir de desechos agrícolas*. *Ingeniería Investigación y tecnología*, año/vol VIII, nº 4; pp 249-259. Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- Verduyn C., Postma E., Scheffers W. A., y van Dijken J. P. *Effect of benzoic acid on metabolism fluxes in yeasts: continuous culture study o the regulation respiration and alcoholic fermentation*. *Yeast* 8: 501-517. 1992.
- Villa G. P., Bartroli R., López R., Guerra M., Enrique M., Penas M., Rodriguez E., Redondo D., Iglesias I., y Díaz M.. *Microbial transformation of furfural to furfuryl alcohol by Saccharomyces cerevisiae*. *Acta Biotechnol.* 12: 509-512. 1992.
- Voltolina D., Nieves M., y Lopéz J. *Zeolitic products as enrichment for cultures of a marine microalga*. *Aquacultural Engineering* 16: 1-5. 1997.
- von Sivers M., Zacchi G., Olsson L., y Hahn-Hägerdal B. *Cost analysis of ethanol production from willow using recombinant Escherichia coli*. *Biotechnol. Prog.* 10: 555-560. 1994.
- Werner, U; Stoehr, U; Hees., N.: *Biogas Plants in Animal Husbandry*. 1989
- Wichert, M.C.P. *Validation of the Global Data and Indication of Technical and Economic References about the Brazilian Forestry Sector*, survey carried out for Cirad, 117 pp. 2005.
- Wilson J. J., Deschatelets L., y Nishikawa N. K. *Comparative fermentability of enzymatic and acid hydrolysates of steam pretreated aspenwood hemicellulose by Pichia stipitis CBS 5776*. *Appl. Microbiology Biotechnology* 31: 592-596. 1989.
- Wooley,R., Ruth,M., Glassner,D., y Sheehan,J. *Process design and costing of bioethanol technology: a tool for determining the status and direction of research and development*. *Biotechnology Progress* 15, 794-803. 1999.
- Wyman et al. *Coordinated Development of Leading Biomass Pretreatment Technologies*. *Bioresource Technology*, 96: 1959-1966. 2005.
- Yang Bin y. Wyman Charles E. *Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol*. University of California, Riverside, California. 2007.
- Yu, Z., Zhang, y H., 2003. *Pretreatments of cellulose pyrolysate for ethanol production by Saccharomyces cerevisiae, Pichia sp. YZ-1 and Zymomonas mobilis*. *Biomass and Bioenergy* 24, 257–262. 2003.
- Zaldivar J. y Ingram L. O. *Effect of organic acids on the growth and fermentation of ethanologenic Escherichia coli LY01*. *Biotechnol. Bioeng.* 66: 203-210. 1999.

- Zaldivar J., Martinez A., y Ingram L. O. *Effect of selected aldehydes on the growth and fermentation of ethanogenic Escherichia coli LY01*. Biotechnol. Bioeng 65: 24-33. 1999.
- Zeikus J. G. *Chemical and fuel production by anaerobic bacteria*. Ann. Rev. Microbiol. 34:423-464. 1980.
- Zhang X., Yu H., Huang H. y Liu Y. *Evaluation of biological pretreatment with white rot fungi for the enzymatic hydrolysis of bamboo culms*. International Biodeterioration y Biodegradation, 60: 159-164. 2007
- Zimbardi F., Viola E., Nanna F., Larocca E., Cardinale M. y Barisano D. *Acid impregnation and steam explosion of corn stover in batch processes*. Industrial Crops and Products, 26: 195-206. 2007

ANEXO I: MARCO NORMATIVO

En el presente Anexo se realiza una descripción sobre la Normativa referente a biocombustibles. Diferenciaremos entre Normativa Europea, y la legislación Española. Por último, para tener una referencia Regional, resumiremos brevemente el Plan Energético, Energías Renovables y biocombustibles en Cantabria.

Política internacional en energías renovables. El protocolo de Kioto

Antes de todo ello cabe señalar que señalar la importancia que han tenido en las últimas dos décadas una serie de convenciones donde se tomaron ciertas decisiones y se llegaron a acuerdos importantes de índole Internacional sobre el tratamiento y cuidado del Medio Ambiente y que asentaron las bases de la política en materia de energía renovables. El más importante de todos los acuerdos firmados es el Protocolo de Kioto, sucesor de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. El Protocolo de Kioto es uno de los instrumentos jurídicos internacionales más importantes destinado a luchar contra el cambio climático. Contiene los compromisos asumidos por los países industrializados de reducir sus emisiones de algunos gases de efecto invernadero, responsables del calentamiento global. Las emisiones totales de los países desarrollados deben reducirse durante el periodo 2008-2012 al menos en un 5% respecto a los niveles de 1990.

Antecedentes:

La historia del Protocolo de Kioto, comienza antes de 1979, con las primeras advertencias de los científicos sobre el peligro del cambio climático. En 1983 ya se crea la Comisión sobre Medio Ambiente y Desarrollo de las Naciones Unidas. En Junio de 1988 en la “Conferencia Mundial sobre Atmósfera Cambiante”, llevada a cabo en Toronto, se crea el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático, compuesto por 399 científicos de todo el mundo encargados de revisar las causas del cambio climático y sugerir posibles soluciones. En el año 1990 se emite el “Primer informe de evaluación del Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático”, en Suecia, que sienta las bases del proyecto de Convención que constituirá el denominado “Convenio Marco de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático de la ONU”. Además Se convierte en el impulso necesario a nivel político para hacer frente de manera global y sin dilación al grave problema del cambio climático, y

reafirma el deseo de que existan compromisos reales de reducción por parte de la comunidad internacional.

En el mismo año se celebra la Segunda conferencia Mundial sobre Cambio Climático, en Ginebra (Suiza), donde se reafirma “la existencia de amenazas de daños serios o irreversibles, y la falta de completa certidumbre científica no debe ser razón para posponer medidas para prevenir tal degradación medioambiental”. Acordaron que “el objetivo final debería ser estabilizar las concentraciones de gases de efecto invernadero a un nivel que prevenga las interferencias antropogénicas con el clima”.

En Mayo de 1992, se adopta el Convenio Marco sobre Cambio Climático con sede en Nueva York. La Cumbre de la Tierra de Río de Janeiro, celebrada este mismo año en el mes de Junio, sirve para que 180 países firmen el Tratado sobre Cambio Climático, comprometiéndose a tomar medidas para mitigar los efectos del cambio climático debido a las crecientes emisiones de los gases de efecto invernadero. Arranca el Convenio Marco de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático (UNFCCC), formado actualmente por 188 países. Se fija el objetivo de reducir las emisiones de CO₂ a los niveles de 1990 para el año 2000. Estas resoluciones entran en vigor en marzo de 1994.

En los años siguientes se celebran diferentes cumbres, en Berlín, Italia, Ginebra. Se pone de manifiesto la necesidad de emprender más acciones para luchar contra el cambio climático y continúa el debate. Las Partes acordaron negociar un Protocolo o un acuerdo legal a tiempo para la COP3 que contuviese limitaciones y reducciones de emisiones específicas. Además más de 2000 científicos concluyen que “el balance de las evidencias sugiere la influencia humana discernible sobre el clima global”. Comienza a hablarse de “comercio de emisiones”. EE UU solicita que tanto el Protocolo como los compromisos que se adquieran sean legalmente vinculantes.”.

En diciembre de 1997 se celebra la cumbre de Kioto. Se adopta el texto del Protocolo de Kioto. Su objetivo: reducir las emisiones en un 5,2 % para el año 2010 respecto a los niveles de 1990. Incluía la posibilidad de establecer un comercio de emisiones entre países industrializados. Este Protocolo fue firmado inicialmente por 160 países.

Durante el año siguiente los países comienzan a firmar el Protocolo en la sede de la ONU, New York, y comienzan las negociaciones (Cumbre de Buenos Aires) sobre Comercios de Emisiones, Mecanismos de Desarrollo Limpio, etc.

Un año más tarde en la cumbre de Bonn (Alemania) aumentan las discrepancias entre países pobre y ricos y se intensifican las medidas para cumplir los objetivos fijados. En Marzo de 2001 en la Cumbre de Trieste (Italia) se alcanzó un compromiso para que la reducción de los gases acordada en Kioto entrara en vigor en el año 2002.

Los países firmantes se comprometieron a esforzarse "para alcanzar un acuerdo sobre las cuestiones políticas todavía abiertas y asegurar de una manera efectiva la integridad ambiental del Protocolo de Kioto". Cada vez son más patentes las diferencias entre EE UU y la UE. EE UU decide no ratificar el Protocolo de Kioto. El Parlamento Europeo condena esta decisión. Los líderes de la UE se comprometen a desbloquear las negociaciones para que el Protocolo de Kioto entre en vigor en el año 2002, a pesar de la ausencia de EE.UU

En el año 2002 la UE ratifica el Protocolo de Kioto tras su aprobación previa en los parlamentos nacionales, el español incluido. Se cumple así la primera condición del Protocolo: que sean más de 55 países los que ratifiquen el tratado para su puesta en marcha.

La segunda condición aún queda lejos: que los países que ratifiquen el Protocolo sumen al menos el 55% de las emisiones de CO₂ de los países desarrollados en 1990. Japón ratifica Kioto (es el cuarto emisor de CO₂ del planeta).

En Agosto de 2002 se celebra la cumbre mundial sobre desarrollo sostenible en Johannesburgo, donde China anuncia su aprobación del Protocolo de Kioto. En diciembre Canadá y Nueva Zelanda ratifican el Protocolo de Kioto.

En diciembre del 2003 en la Cumbre de Milán, Rusia se muestra ambigua acerca de su posible ratificación del Protocolo. Hasta el momento han ratificado Kioto 120 países, con un 44,2 % de las emisiones. De la decisión rusa dependerá el futuro del tratado, ya que con su 17,4% de emisiones se alcanzaría la cifra requerida para la entrada en vigor del mismo. El 18 de Noviembre de 2004 Rusia ratifica el Protocolo de Kioto, abriendo la puerta para que el 16 de febrero de 2005 entrara en vigor el protocolo de Kioto.

El Protocolo de Kioto se aplica a las emisiones de seis gases de efecto invernadero: dióxido de carbono (CO₂); metano (CH₄); óxido nitroso (N₂O); hidrofluorocarbonos (HFC); perfluorocarbonos (PFC); hexafluoruro de azufre (SF₆).

El Protocolo representa un importante paso hacia adelante en la lucha contra el calentamiento del planeta, ya que contiene objetivos obligatorios y cuantificados de limitación y reducción de gases de efecto invernadero.

Los Estados que eran miembros de la UE antes de 2004 deberán reducir conjuntamente sus emisiones de gases de efecto invernadero en un 8% entre los años 2008 y 2012. Los Estados miembros que se hayan incorporado a la UE después de esa fecha se comprometen a reducir sus emisiones en un 8%, a excepción de Polonia y Hungría (6%), así como de Malta y Chipre.

Para alcanzar estos objetivos, el Protocolo propone una serie de medios:

- reforzar o establecer políticas nacionales de reducción de las emisiones (aumento de la eficacia energética, fomento de formas de agricultura sostenibles, desarrollo de fuentes de energías renovables, etc.);
- cooperar con las otras Partes contratantes (intercambio de experiencias o información, coordinación de las políticas nacionales por medio de permisos de emisión, aplicación conjunta y mecanismo de desarrollo limpio).

En la cumbre de Copenhague en 2009 EEUU no ratifica el protocolo pero se compromete a reducir sus emisiones. En el año 2010 en Cancún, México, siguiendo la línea de Copenhague un año antes se intentan llegar a un acuerdo definitivo, para el periodo post-Kioto, acuerdo que no se logra.

Ámbito Europeo (Unión Europea)

Los principales textos legales en materia de biocombustibles aprobados en la UE son los siguientes.

1. **Directiva 98/70/CE, de 13 de octubre de 1998, relativa a la calidad de la gasolina y el gasóleo y por la que se modifica la Directiva 93/12/CEE del Consejo [modificada a su vez por la Directiva 2003/17/CE, de 3 de marzo de 2003, y actualmente en proceso de reforma].** Establece, por motivos relacionados

con la salud y el medio ambiente, especificaciones mínimas para los combustibles destinados a ser utilizados en vehículos equipados con motores de explosión o de compresión. De ella dependen también los costes y la facilidad con que los fabricantes pueden conseguir mantenerse en los límites deseados de emisiones de agentes contaminantes y de gases de efecto invernadero. Prevé que la Comisión facilite los resultados de la información sobre la calidad de los combustibles presentada por los Estados miembros. Las modificaciones de esta ley exigen una mayor reducción del contenido de azufre de la gasolina y el gasóleo y en general más restricciones generales.

2. Directiva 2003/96/CE, de 27 de octubre de 2003, por la que se reestructura el régimen comunitario de imposición de los productos energéticos y de la electricidad. Cabe destacar los siguientes puntos, relativos a aspectos económicos que influyen directamente en el desarrollo de proyectos energéticos:

Art. 16.1: Los Estados Miembros podrán aplicar exención o tipo impositivo reducido. Art. 16.3: La exención o reducción se modulará en función de la evolución de la cotización de las materias primas.

Art. 16.5: Periodo de aplicación de seis años, prorrogable hasta antes del 31 /12 /2012.

La implicación de esta directiva no es otra que el Marco Legislativo para proyectos: Posibilidad de aplicar la exención o reducción de impuestos desde el 1 /1/ 2003 (art. 28.2).

3. Plan de Acción sobre Biomasa: Bruselas, 7/dic/2005. COM(2005) 628 final.

4. Estrategia Europea sobre Biocarburantes: Bruselas, 8/feb/2006. COM(2006) 34 final.

5. Reglamento (CE) n° 193/2009, de 11 de marzo de 2009, por el que se establece un derecho antidumping sobre las importaciones de biodiésel originario de los Estados Unidos de América.

6. Reglamento (CE) n° 194/2009, de 11 de marzo de 2009, por el que se establece un derecho compensatorio provisional sobre las importaciones de biodiésel originario de los Estados Unidos de América.

Ambos reglamentos hacen referencia a la defensa contra las importaciones de biodiésel de Estados Unidos que se apoyaban en la existencia de ayudas públicas para atentar contra la competencia. En la actualidad estos Reglamentos se encuentran a la espera de su transformación en medidas definitivas.

7. Directiva 2009/28/CE, del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE.

Publicada en el DOUE el 5 de Junio de 2009. Los aspectos fundamentales de esta directiva fueron “fijar como objetivo para la UE alcanzar una cuota del 20 % de energías renovables en 2020, en consumo de energía final (frente al 8,5% actual)” y establecer una “Cuota de energías renovables en el sector del transporte del 10 % en 2020, con especial atención a la sostenibilidad de su producción”.

Considerando que “La producción de biocarburantes debe ser sostenible. Los biocarburantes utilizados para cumplir los objetivos fijados en la presente Directiva y los que se benefician de los sistemas de apoyo nacionales deben por tanto cumplir obligatoriamente criterios de sostenibilidad”, podemos resumir los aspectos más importantes de esta directiva en los siguientes puntos:

Reducción de gases de efecto invernadero:

Para que el consumo de biocarburantes sea tenido en cuenta en el cumplimiento de los objetivos tiene que proporcionar al menos una reducción del 35% de los gases de efecto invernadero (GEI) con respecto a los carburantes de origen fósil. El umbral mínimo de ahorro de emisiones se eleva al 50% a partir del año 2017.

En el caso de que el biocarburante haya sido producido en instalaciones que estuvieran operativas en enero de 2008 la exigencia de reducción de GEI entrará en vigor a partir del 1 de abril de 2013.

Procedencia de las materias primas:

Los biocarburantes y biolíquidos no se producirán a partir de materias primas de elevado valor en cuanto a biodiversidad:

- Bosques primarios y otras superficies boscosas.
- Zonas protegidas.
- Prados o pastizales con una rica biodiversidad.

Los biocarburantes y biolíquidos no se fabricarán a partir de materias primas procedentes de tierras con elevadas reservas de carbono, es decir, tierras que en enero de 2008 pertenecían a una de las siguientes categorías: Humedales; Zonas arboladas continuas; Tierras con extensión superior a una hectárea, con árboles de una altura superior a cinco metros y una cubierta de copas de entre el 10% y el 30%.

Elementos fundamentales:

- La sostenibilidad (art. 17.1) pasa a ser un requisito de comercialización de biocarburantes en el mercado europeo. Se trata de una medida sin precedentes.
- Discriminación con relación al tratamiento de los combustibles fósiles.
- Discriminación entre EEMM y respecto a terceros países (art.19.2 y art. 19.3).
- Fomenta especialmente los biocarburantes procedentes de residuos y materias primas lignocelulósicas (de «Segunda Generación» o 2G).
- Fecha límite de trasposición en los Estados Miembros: 5/12/2010.

Así pues, el Desarrollo Sostenible tiene más implicaciones que las ambientales.

Las herramientas de implementación han de ser claras y de fácil aplicación; aparece una necesidad de crear una tendencia global hacia la sostenibilidad: igual de malos son los criterios escasos como los hipertrofiados.

Es necesario lograr un equilibrio: todos los EEMM deben tener posibilidad de acceder a la agroenergética. Sin olvidar especiales Intereses nacionales o de grupos económicos.

La regulación juega un papel fundamental a la hora de establecer el futuro desarrollo del sector de los biocarburantes en Europa y, por tanto, en España. La DER de abril de 2009 establece las futuras líneas de desarrollo de las energías renovables en los 27 Estados Miembros de la UE hasta 2020. El futuro por tanto, de los biocarburantes vendrá determinado por las directrices establecidas en esta Directiva.

Dicha Directiva establece el objetivo del llamado «triple 20»: 20% de energías renovables en 2020, 20% de disminución en las emisiones de GEI y un 20% de mejora en la eficiencia energética.

En lo que respecta al sector de transporte, establece un 10% de consumo obligatorio de energía renovable en el transporte en 2020.

Con respecto a los biocarburantes, establece medidas específicas para garantizar la sostenibilidad en la cadena valor de los biocarburantes: i) origen MP, ii) ahorro mínimo de emisiones de GEI en comparación con los carburantes fósiles a los que sustituye y iii) sociales, para garantizar unas condiciones laborales dignas en la producción de las materias primas para la producción de biocarburantes. Los requisitos de sostenibilidad que aparecen en la DER son de obligado cumplimiento para la producción de biocarburantes.

Por último, biocombustibles de Segunda Generación (2G): fomentada especialmente con el fin de impulsar su necesario desarrollo tecnológico. Fecha límite: En España, existe un borrador de ley de Economía Sostenible en el que se traspone la DER. No obstante, todavía está pendiente de aprobación definitiva.

8. DIRECTIVA 2009/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de abril de 2009, por la que se modifica la Directiva 98/70/CE en relación con las especificaciones de la gasolina, el diésel y el gasóleo, se introduce un mecanismo para controlar y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, se modifica la Directiva 1999/32/CE del Consejo en relación con las especificaciones del combustible utilizado por los buques de navegación interior y se deroga la Directiva 93/12/CE.

- Pendiente de Transposición.

- Nuevas especificaciones para gasolinas y gasóleos: incluyen como tales el **E10** y **B7**.

Permite conservar el *waiver* de la presión de vapor existente en la legislación española para las mezclas de bioetanol con gasolina.

Ámbito Nacional (España)

1. Ley 38/1992, de 28 de diciembre, de Impuestos Especiales. Según el artículo 1.º de la Ley "los impuestos especiales son tributos de naturaleza indirecta que recaen sobre consumos específicos y gravan, en fase única, la fabricación, importación y, en su caso, introducción, en el ámbito territorial interno, de determinados bienes...".

Los impuestos especiales de fabricación son los siguientes:

Impuestos especiales sobre el alcohol y las bebidas alcohólicas: El impuesto sobre la cerveza; sobre el vino y bebidas fermentadas; sobre productos intermedios; y sobre el alcohol y bebidas derivadas. El impuesto sobre hidrocarburos. El impuesto sobre las labores del tabaco. Y el impuesto sobre la electricidad.

Se caracterizan por ser indirectos (su hecho imponible representa una manifestación indirecta de capacidad económica y recaen sobre el consumo), reales (su hecho imponible no se define en relación con una persona determinada), objetivos (no tienen en cuenta las circunstancias personales del sujeto para determinar la deuda tributaria), instantáneos (se devengan en cada operación) y monofásicos (sólo gravan una fase en el proceso de comercialización).

Los impuestos especiales cumplen la doble función de recaudar fondos para el Tesoro Público y a la vez de servir de instrumento a unas determinadas políticas, formando parte de la política sanitaria, energética, etc

2. Real Decreto 1165/1995, de 7 de julio, por el que se aprueba el Reglamento de los Impuestos Especiales.

3. Ley 34/1998, de 7 de octubre, del Sector de Hidrocarburos: definición biocarburantes y obligación de uso de biocarburantes en el transporte [Ley 12/2007, de 2 de julio] (D.A. 16ª).

Disposición Adicional 16ª (definición): Se consideran biocarburantes los productos que a continuación se relacionan y que se destinen a su uso *con fines de combustión*

en cualquier tipo de motor, directamente o mezclados con carburantes convencionales:

- a. El *bioetanol*: alcohol etílico producido a partir de productos agrícolas o de origen vegetal, ya se utilice como tal o previa modificación o transformación química.
- b. El *biometanol*: alcohol metílico, obtenido a partir de productos de origen agrícola o vegetal, ya se utilice como tal o previa modificación o transformación química.
- c. El *biodiésel*: éster metílico producido a partir de aceite vegetal o animal.
- d. Los *aceites* vegetales.
- e. Todos aquellos productos que se determine.

4. Ley 53/2002, de medidas fiscales, administrativas y de orden social: modificación de la Ley 38/1992, de Impuestos Especiales

La implicación de esta ley es el marco legislativo para proyectos de producción de biocarburantes: Plantas piloto (exención total 5 años) y Plantas comerciales (tipo modulable hasta 2012).

5. Plan de Energías Renovables en España 2005-2010, aprobado por el Consejo de Ministros en ago-05. Modificado y sustituido por el Plan Nacional de energías Renovables 2011-2020 que detallamos más adelante.

6. Real Decreto 61/2006, de 31 de enero, por el que se determinan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo y se regula el uso de determinados biocarburantes.

El artículo 8 de este decreto hace referencia a la utilización de Biocarburantes, y establece las siguientes medidas:

- Mezclas de biocarburantes y combustibles fósiles: Cumplirán las especificaciones generales de estos últimos.
- Bioetanol: mezclas hasta el 5% en volumen. Aumento de la presión de vapor en mezclas.
- Biodiésel: EN 14214, con índice de yodo 140.
- Etiquetado especial: mezclas > 5%.
- Objetivo indicativo nacional: 5,75% del contenido energético usado en transporte (31/12/2010).

7. **Ley 12/2007, de 2 de julio, por la que se modifica la Ley del Sector de Hidrocarburos [obligación de uso].**

8. **Ley 45/2007, de 13 de diciembre, para el desarrollo sostenible del medio rural.**

9. **Plan de Ahorro y Eficiencia Energética 2008-2011, aprobado por el Consejo de Ministros en ago-08.** GOBIERNO DE ESPAÑA; Ministerio de industria turismo y comercio.

El objetivo del Plan es ahorrar el consumo de 44 MBbl (6 Mtep), el equivalente al *10% de las importaciones* anuales de petróleo, para lo cual se toman 31 medidas para actuar sobre los sectores consumidores de energía (en energía final):

- **Transporte (40%).**
- Industria (30%).
- Residencial (17%).
- Terciario (9%).
- Agrícola (4%).

Medidas tomadas en el Plan relacionadas con el sector de biocarburantes (movilidad):[...]

7.- Se llevará a cabo una acción ejemplarizante por parte de la Administración General del Estado, *fijando en 2009 un objetivo de consumo mínimo del 20% de biocarburantes* en las flotas de vehículos públicos.

8.- En relación a los biocarburantes, se llevarán a cabo los desarrollos reglamentarios necesarios para asegurar el *cumplimiento del objetivo del 5,83% del consumo de combustibles para automoción en 2010*. También se persigue alcanzar el 7% para el año 2011.[...].

10. **Orden Ministerial ITC/2877/2008, de 9 de octubre, por la que se establece un mecanismo de fomento del uso de biocarburantes y otros combustibles renovables con fines de transporte.**

11. **Circular 2/2009, de 26 de febrero, de la Comisión Nacional de Energía, por la que se regula la puesta en marcha y gestión del mecanismo de fomento del uso de biocarburantes y otros combustibles renovables con fines de transporte.**

12. **Anteproyecto de Ley de Eficiencia Energética y Energías Renovables.**

Además, las siguientes (nº 14, nº 15 y nº 16) recogen el objetivo del 5,83% para 2010.

Orden Ministerial:

- Sujetos obligados (art.3).
 - Objetivos obligatorios (art.4): 3,40% en 2009 y 5,83% en 2010.
- FLEXIBILIDAD.
- Entidad de certificación (art.6): la CNE.
 - Condiciones para la certificación (art. 7).
 - Pagos compensatorios (art. 11).
 - Mezclas (Cap. V).
 - Anexo de equivalencias energéticas.

13. Ley 12/2007, de 2 de julio: establece una obligación de uso de biocarburantes en el transporte.

14. Circular 2/2009, de 26 de febrero, de la Comisión Nacional de Energía, por la que se regula la puesta en marcha y gestión del mecanismo de fomento del uso de biocarburantes y otros combustibles renovables con fines de transporte.

15. ORDEN ITC/2877/2008, de 9 de octubre, por la que se establece un mecanismo de fomento del uso de biocarburantes y otros combustibles renovables con fines de transporte

Tabla: Balance consumo de energía 2008-2010. Fuente: APPA Biocarburantes y CORES.

AÑO (% energía)	2008 (obj. Indic.)	2009	2010
Objetivo oblig. Global	1,9 %	3,4 %	5,83 %
Objetivo oblig. Biodiesel	1,9 %	2,5 %	3,9 %
Objetivo oblig. Bioetanol	1,9 %	2,5 %	3,9 %

La regulación española, trata de alcanzar los objetivos establecidos por la Directiva Europea 2003/30 que establecía un objetivo del 5,75% de mezcla de biocarburantes en 2010.

Podemos ver en la tabla el balance real 2009 y señalar que en bioetanol se ha cumplido con el mínimo y toda la flexibilidad se ha cubierto con biodiesel.

Una medida efectiva resulta el hecho de poner una regulación de objetivos obligatorios (con penalización de 350 EUR por tep) para los sujetos obligados que no lleguen a cumplir los mínimos objetivos establecidos. De esta manera se consigue el triple objetivo de reducir la dependencia energética de terceros países, de reducir las emisiones de GEI y de fomentar el desarrollo rural.

Por otra parte otras energías renovables como la eólica, la solar, la cogeneración siguen evolucionando o esperando saltos cualitativos en la tecnología para su desarrollo. Los biocarburantes son la única alternativa actual real de uso de energías renovables en el transporte.

Es fundamental seguir contando con los apoyos regulatorios para introducir paulatinamente mayores porcentajes de energía renovable en el transporte a través de biocarburantes. En este sentido, es fundamental y urgente la definición de un marco regulatorio para el año 2011, ya que en el momento actual no se cuenta con una regulación específica para el año 2011, si bien en la exposición de motivos de la Orden Ministerial se llega a señalar un porcentaje del 7%.

16. Actualmente existen propuestas de leyes, decretos y modificaciones de todos ellos; cabe citar entre las nuevas iniciativas que se están proponiendo la **Ley de Eficiencia Energética y Energías Renovables**: Consiste en un instrumento de transposición de la nueva Directiva sobre fomento del uso de las energías renovables. Actualmente se prepara el borrador del Anteproyecto de Ley.

17. Plan de Energías Renovables en España 2011-2020

Procedimiento abierto de participación. Actualmente se realizan los estudios necesarios para actualizar el conocimiento sobre el sector que se harán públicos una vez finalizado el mismo.

Entre los retos que se proponen en el Plan destacan los relativos a Seguridad Normativa, tales como:

Creación de nuevas Directivas: de energías renovables y de calidad de carburantes.

Control de Calidad: especificaciones de mezclas.

Incentivo fiscal más allá de 2012.

Implementación de la obligación de uso y de los sistemas de certificación de sostenibilidad.

Ámbito Regional (Cantabria)

Plan Energético, Energías Renovables y Biocombustibles en Cantabria

Objetivos generales del plan energético de Cantabria

- Propiciar el crecimiento económico, de modo que el suministro de energía no sea limitación.
- Garantizar la seguridad del suministro.
- Ahorro y eficiencia energética sin reducir el bienestar de los ciudadanos.
- Compatibilizar el uso de la energía con la protección del medio ambiente.

Cabe destacar además que el Plan energético de Cantabria se elaboró para el horizonte 2006-2011, empleando datos correspondientes al año 2004: El consumo de energía primaria Cantabria en 2004 fue 1,91 Mtep, por habitante, un 5% por encima de la media nacional. Sin contabilizar fines no energéticos del petróleo, el consumo de energía primaria en Cantabria por habitante es aprox. un 15% superior a la media española.

Los objetivos del PLENERCAN están en estudio para redactar un nuevo Plan (horizonte 2020).

- Objetivos 2020 basados en el desarrollo eólico: 20% de la e.primaria; satisfacer el 60% de la demanda eléctrica y reducción de 3,5 Mt CO₂ en el período 2006-2020.
- Ayudas a energía solar, a pesar de su baja participación
- **Apuesta por los biocombustibles.**

FOMENTO DE BIOCOMBUSTIBLE

Objetivo para biocombustibles en Cantabria: Representar un 4,8% del consumo de energía en el sector transporte.

En 2004, existencia de 4 gasolineras distribuidoras de biodiesel. procedente del reciclado de aceite vegetal.

Proyectos y medidas:

- Planta de biodiesel en Pantejos (proyecto fallido).
- Planta bioetanol en SNIACE (reciente autorización). Características básicas:
 - Materia prima: trigo o cebada, indistintamente.
 - Capacidad: 100.000 t. bioetanol/año.
- Fomento del biocombustible en el transporte público

LAS ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DE LOS BIOCARBURANTES: SITUACIÓN ACTUAL Y PERSPECTIVAS

Existen especificaciones que están estandarizadas y son de obligado cumplimiento antes de poner en el mercado los biocarburos.

Se hace necesario el hecho de implantar especificaciones técnicas en los biocarburos, ya que en caso contrario no existiría control técnico de los mismos; No estaría establecido si los procesos de producción son erróneos o inadecuados; No existirían criterios de calidad definidos; ni requisitos externos y se podrían modificar sin problemas los procesos productivos, las materias primas, las especificaciones. Esto podría dar lugar a diferencias entre unos sistemas de producción y otros provocando disparidad de precios entre unas empresas productoras y otras, e incertidumbre comercial.

Con las especificaciones y la regulación de todo el proceso de producción de los biocombustibles se consigue homogeneidad técnica y al mismo tiempo económica, evitando así grandes monopolios, consiguiendo una competencia equilibrada en el mercado y asegurando combustibles adecuados.

Es importante contar con especificaciones técnicas, que oriente los esfuerzos de las empresas e instituciones en materia de i+D en su misión de contribuir al desarrollo de iniciativas medioambientales para lograr los compromisos asumidos por los Gobiernos.

Los productos que cumplen las especificaciones son perfectamente compatibles con el sistema, pudiendo ser intercambiados con otros productos de las mismas características; además explotan al máximo las posibilidades del producto, aumentan la confianza de los consumidores y proporcionan potencial para futuros desarrollos.

Existen dos métodos de crear especificaciones: 1) Creación de normas (ISO, EN, UNE, ASTM); y 2) Mediante textos legales (Directivas europeas, Leyes, Reales Decretos).

1. Las especificaciones incluidas en legislación son de obligado cumplimiento. Estas especificaciones pueden después derivar en la creación de normas.

2. Las normas son de cumplimiento voluntario. Tan sólo se convierten en obligatorias cuando son recogidas o nombradas por algún texto legal.

En cuanto a la creación de especificaciones, el MYTIC y la Comisión Europea son las administraciones encargadas de legislar sobre especificaciones en España y Europa respectivamente. El CEN y AENOR son los responsables de crear normas Europa y España, respectivamente. Cuentan con diferentes Comités y Grupos de Trabajo.

Situación actual de las especificaciones de los biocarburantes en Europa y España

EUROPA

-Diesel - EN 590: Permite la incorporación de hasta un 5% de biodiésel (FAME) sin necesidad de etiquetado.

-Biodiésel - EN 14214: Especificaciones del FAME para ser utilizado puro (B100) o en mezclas con diesel (EN 590).

-Gasolina - EN 228: Permite la incorporación de hasta un 5% en etanol y/o un 15% de éteres (ETBE), siempre que no se supere un contenido en oxígeno del 2,7%.

-Bioetanol:

- prEN 15376: Etanol como componente de mezcla hasta el 5% en gasolina.

- **CWA 15293:2005** : CEN Workshop Agreement sobre especificaciones del carburante E85.

ESPAÑA

-Diesel: Las especificaciones que aplican vienen recogidas en el anexo II del RD 61/2006. Son equivalentes a la EN 590, aunque se permite la mezcla de FAME en cualquier proporción.

-Biodiésel: El RD 61/2006 exige el cumplimiento de la norma EN 14214 a excepción del límite del índice de yodo que pasa de 120 a 140.

-Gasolina: El RD 61/2006 obliga al cumplimiento de las especificaciones recogidas en su anexo I. Establece los mismos porcentajes que la EN 228, aunque aumenta la presión de vapor en el caso de mezclas con bioetanol.

-Bioetanol: El RD 61/2006 no introduce especificaciones para el bioetanol. Tan sólo lo define como *“alcohol de origen vegetal que cumple las propiedades físico- químicas del etanol o alcohol etílico”*.

Perspectivas de las especificaciones de biocarburantes

Bioetanol: La Comisión Europea revisó la Directiva de Calidad de los carburantes. Las modificaciones propuestas para el bioetanol son:

- Aumento de contenido en etanol permitido en la gasolina, desde el 5% actual al 10%,
- Aumento del contenido en oxígeno del 2.7 al 3.7%
- Etiquetado de esta gasolina como “de alto contenido en biocarburante”, que coexistiría con otra de “bajo contenido en biocarburante”.
- Se añade un “waiver” (dispensación o exención) en el límite de presión de vapor, que permite el empleo de mezclas de etanol en distintos porcentajes entre 0 y 10%.

Esta propuesta aún tiene que ser aprobada por el Consejo y el Parlamento Europeo.

El CEN (Comité Europeo de Normalización) está en proceso de votación formal de la norma prEN 15376. Por otra parte, también está considerando la posibilidad de que, una vez aprobada, la norma se revise para aumentar el porcentaje de bioetanol capaz de ser mezclado con la gasolina.

El CEN está considerando la posibilidad de crear una norma EN a partir del CEN Workshop Agreement (CWA) del E85.

ESTANDARIZACIÓN INTERNACIONAL DE BIOCARBURANTES

El pasado 28 de febrero de 2007 se realizó la primera conferencia internacional de estandarización de biocarburos, organizada por la CE, el CEN y las representaciones de EE.UU. y Brasil ante la UE

El objetivo de la conferencia fue acercar posturas para crear unas especificaciones internacionales que permitan facilitar el comercio de biocarburos.

Las conclusiones más importantes a las que se llegó tras la conferencia son (Mora, 2007):

1. El desarrollo de estándares internacionales facilitará y promoverá el comercio internacional de biocarburos.
2. Todo estándar internacional debe fijarse en el componente puro y no en mezclas con gasóleo o gasolina.
3. El proceso de estandarización ISO es muy lento, por lo que en principio, el trabajo se realizará mediante reuniones entre CEN ASTM, ABTN
4. El trabajo sólo comprenderá el biodiésel y el bioetanol. Los biocarburos de segunda generación, al estar muy poco desarrollados no serán tratados a por ahora.
5. Las diferencias entre los estándares actuales son superables: hay más igualdades que diferencias.