

La Biorrefinería: caminando hacia un desarrollo sostenible

Ana Requejo^a, Nuno Santos^b

^a Doctorado en Ingeniería y Tecnología. Gestora de proyectos en el área de la Biorrefinería. AustroCel Hallein GmbH. Austria.

^b Doctorado en Ciencias e Ingeniería de Materiales. Gestor de producto y aplicaciones. Atención técnica al cliente. AustroCel Hallein GmbH. Austria.

1. Introducción: Concepto de Biorrefinería.

Al analizar el significado de la palabra “refinería”, para definir el aprovechamiento y explotación del petróleo, junto con el prefijo “bio” tan usado en los últimos tiempos como sinónimo de respeto al medio ambiente, nos resulta como poco algo contradictorio. Pero si analizamos en detalle este término, entendido al aplicarlo en el campo del aprovechamiento de biomasa para la obtención de bioenergía, todo cobra más sentido. En este sentido, la Agencia Internacional de Energía (IEA) define el concepto de **Biorrefinería** como el procesamiento sustentable de la biomasa en un espectro de productos comercializables y energía, lo que significa que la biorrefinería tiene como objetivo convertir la biomasa en biocombustibles, electricidad, calor, alimentos o en químicos de alto valor para la industria.

Cuando hablamos de biomasa nos referimos a la materia orgánica de origen vegetal o animal, que incluye algas, plantas, árboles, desechos orgánicos, forestales y agrícolas, que son susceptibles de ser aprovechados energéticamente a través de procesos termoquímicos, bioquímicos, mecánicos y químicos.

Antes del desarrollo de la industria basada en el petróleo, la biomasa ya se utilizaba como fuente de energía, materiales y productos químicos.

Entre la gran cantidad de biomasa disponible en la Tierra, quizás la madera fue, y sigue siendo, la más importante. Este *bio-composite* natural, se utilizó como fuente de materiales, por ejemplo para la construcción, armas y más tarde para el transporte (barcos). Tras conseguir el uso controlado del fuego, la humanidad pasó a utilizar la madera como biocombustible para la generación de calor, ya sea en forma de madera

propriadamente dicha o posteriormente, tras un tratamiento térmico, en forma de carbón vegetal. (1)

Los aceites de base biológica se utilizaron desde el principio en aplicaciones alimentarias y farmacéuticas. A finales del siglo XIX, el motor diesel se desarrolló utilizando aceites vegetales (biocombustibles) y, durante su primera demostración pública en la Feria Mundial de París en 1900, uno de los motores utilizaba aceite de cacahuete. (2)

El papel es probablemente uno de los materiales de base biológica más antiguos y aún más utilizados y, desde mediados del siglo XIX, ha ido creciendo el interés por utilizar su principal componente, la celulosa, como materia prima química. Por ejemplo, en la década de 1850, el primer polímero termoplástico artificial se fabricó con nitrocelulosa. Este fue inventado en Birmingham por Alexander Parkes, quien lo patentó como “Parkesine” en 1862, y posteriormente fue industrializado en Nueva York por la Hyatt Manufacturing Company, agregando alcanfor al proceso como plastificante y registrándolo como “Celuloide” en 1870. (1, 3)

La demanda mundial de energía está aumentando constantemente: por ejemplo, se espera que el mercado de combustibles derivados del petróleo aumente en un 50% en los próximos 10 años, debido a los aumentos tanto en la población como en el consumo per cápita. En este contexto, el uso de nuevas materias primas para la fabricación de productos químicos y combustibles es un objetivo estratégico.(4)

Todos estos materiales orgánicos pueden aprovecharse en una biorrefinería pero resulta importante escoger un tipo de biomasa que no compita con aquellas fuentes destinadas a la alimentación (maíz, girasol o caña de azúcar). Para ello, la producción de combustibles a partir de biomasa, **biocombustibles**, como alternativa a los combustibles producidos a partir de petróleo, está actualmente creciendo exponencialmente a nivel mundial. Este crecimiento está motivado principalmente por dos razones: el consumo de fuentes fósiles que es limitado y la necesidad medioambiental de conservar el planeta, ya que las fuentes fósiles son las fuentes más importantes de generación de gases de efecto invernadero.

1.1. Tipos de biocombustibles.

La biomasa representa un potencial prácticamente inagotable y, como ya se ha mencionado anteriormente, ha sido utilizada como biocombustible desde el siglo XIX, pero su explotación industrial a gran escala para la producción de biocombustibles empezó con la producción de bioetanol, a mediados de los años setenta del siglo XX, en Brasil a partir de la caña de azúcar, y en Estados Unidos, a partir del maíz. Pero este tipo de **biocombustibles convencionales son los creados a partir de cultivos alimentarios cultivados en tierras de cultivo**. La desventaja principal del etanol de **primera generación** es que la utilización de recursos alimenticios como combustible puede amenazar el suministro de alimentos a gran parte de la población, mientras que, por otro lado, también incrementan los precios de los alimentos.

Por desgracia, en la actualidad la mayor parte de los biocombustibles que utilizamos son de primera generación.

Los **biocombustibles de segunda generación** son fabricados a partir de biomasa, que se deriva de materiales vegetales (cultivos leñosos, residuos agrícolas o industriales, o material vegetal de desecho de cultivos destinados a la alimentación) o animales (grasas). Un ejemplo es el bioetanol de segunda generación cuya producción a nivel industrial como fuente energética creció durante la segunda guerra mundial. Por ejemplo, en Hallein, Austria, una fábrica de pasta de celulosa comenzó la producción de bioetanol 95% en 1941, usando residuos industriales, cesando su actividad en 1986. Actualmente, esta misma fábrica (ahora denominada AustoCel Hallein GmbH) prepara una moderna instalación para la producción de bioetanol 99%, para su uso en transportes. (5) En el caso de los vegetales, a diferencia de los de primera generación, el destino principal de los cultivos no es convertirse en combustible, sino que se utilizan aceites ya utilizados en nuestros hogares (girasol, oliva...) para fabricar un combustible de origen reciclado. Otro ejemplo es el biodiesel de segunda generación, cuya producción es aún muy pequeña pero es más sostenible que el de los de primera generación, ya que no se utilizan tierras de cultivo específicamente para este propósito y damos una segunda vida a lo que consideramos un residuo.

Por último, **los biocombustibles de tercera generación** se extraerían a partir de algas con un contenido de aceite natural de al menos un 50%. La producción de este combustible aún no se ha llevado a cabo a escala comercial. Para mejorar su

rendimiento y características productivas utilizan diversas tecnologías, como la ingeniería genética.

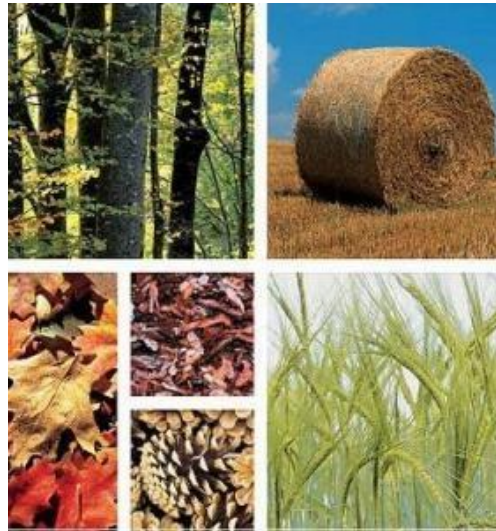


Foto 1: **Biomasa vegetal.**

<https://sites.google.com/site/arangoya/tipos-de-energias-renovables/biomasa>

En definitiva, los biocombustibles pretenden ser una alternativa más sostenible a los combustibles fósiles convencionales. Para ello sus responsables han emprendido una evolución hacia mejores productos y con los menores inconvenientes posibles. Los primeros que se empezaron a producir utilizaban materia prima de procedencia agrícola, como caña de azúcar o semillas de palma. Por ello, entraban en conflicto con los cultivos alimenticios convencionales. Para evitar este problema y conseguir nuevas materias primas, los biocombustibles de segunda generación usan todo tipo de residuos o cultivos que no entran en conflicto con la producción de alimentos. Algunos expertos hablan incluso de una **cuarta generación**, cuya producción se basa en bacterias modificadas de forma genética que aprovechan mejor el CO₂ como sumidero de carbono. (6)

1.2. Conversión de biomasa en biocombustibles

En este artículo, centramos nuestra atención en la **producción de biocombustibles de segunda generación** que presentan diversas ventajas si los comparamos con los biocombustibles convencionales o de primera generación. Entre ellas, destacamos:

- Menor impacto medioambiental.
- Mayor rendimiento en combustible o energía por hectárea, debido a que es posible aprovechar el total de la biomasa;
- Bajo nivel de emisiones.

De la biomasa se pueden obtener productos similares a los obtenidos con el petróleo, pero se les agrega el prefijo *bio* para diferenciar su origen, tal es el caso de combustibles como biogás, bio-hidrógeno, bio-metano, pellets, carbón vegetal, bioetanol, biodiesel, bio-aceites, entre otros. (7-8)

1.3. Conversión de biomasa en bio-materiales

Se pueden generar además, otros productos de origen biológico que sirven para fabricar pinturas, desinfectantes, complementos alimentarios y plásticos. También se pueden producir biomateriales como las **fibras de celulosa**. Estas fibras se pueden utilizar directamente en la producción de papel o cartón. Alternativamente, las fibras de celulosa (pasta de celulosa) se pueden tratar física y químicamente para generar una gran variedad de materiales.

Utilizando un proceso de disolución directa (Lyocell) o disolución precedida de derivatización química se puede regenerar la celulosa en diversas formas para su utilización en varias aplicaciones: sedas usadas en textiles o tejidos “no tejidos” (como la viscosa, o el lyocell); films (celofán) usado en embalajes o esponjas (esponjas vegetales). Con la nitrificación de las fibras celulósicas, se obtiene la nitrocelulosa, con aplicaciones en la fabricación de barnices, plásticos, explosivos o en pequeñas cantidades en películas fotográficas. La eterificación de la celulosa permite su utilización como regulador de viscosidad en la industria de construcción, alimentación (humana y animal), cosmética y farmacéutica. Las fibras de madera se pueden utilizar también para fabricar tableros DM (densidad media) o MDF (siglas del inglés Medium Density Fiberboard), o en aislamientos térmicos y acústicos).

Para este propósito, los materiales lignocelulósicos (LCM), una fuente limpia, renovable, barata y ampliamente disponible para la producción de productos químicos y biocombustibles de segunda generación, reciben cada vez más interés. Los

biocombustibles de segunda generación son la única alternativa renovable adecuada para reemplazo de combustibles fósiles en gran medida.

Desde el punto de vista químico, los LCM están compuestos principalmente de celulosa, hemicelulosas y lignina, con pequeñas cantidades de otros compuestos (por ejemplo, extractos, cenizas y proteínas). Los procesos basados en la separación de fracciones de LCM y la utilización separada de estos para fines definidos (siguiendo los principios de biorrefinería) proporcionan un marco de utilización eficiente. Para obtener los productos deseados a partir de la biomasa es necesario biorrefinarla, para ello se somete a una serie de procesos termoquímicos, bioquímicos, mecánicos y/o químicos.

1.4. Biorrefinería en el marco de la industria de producción de pasta de celulosa a partir de la madera

Los residuos generados en la industria de madera pueden utilizarse en una biorrefinería y utilizarse como materia prima para generar electricidad, calor y biocombustibles. Se espera que el aprovechamiento de la lignocelulosa como materia prima en el futuro facilite mejorar aún la eficiencia de los procesos de conversión y el aprovechamiento de los residuos generados durante el proceso.

El proceso de biorrefinería de esta biomasa incluye varias etapas. Primeramente, es necesario aplicar un pretratamiento termoquímico para romper la estructura molecular de la lignocelulosa (ver figura 1), seguido de un proceso de hidrólisis para descomponer la celulosa y la hemicelulosa en azúcares de 5 y 6 átomos de carbono, conocidos como C5 y C6. Otro producto de este proceso es la lignina. Una vez que se obtienen estos compuestos químicos, se siguen dos caminos diferentes para cada uno.

Modelo integrado de producción de celulosa

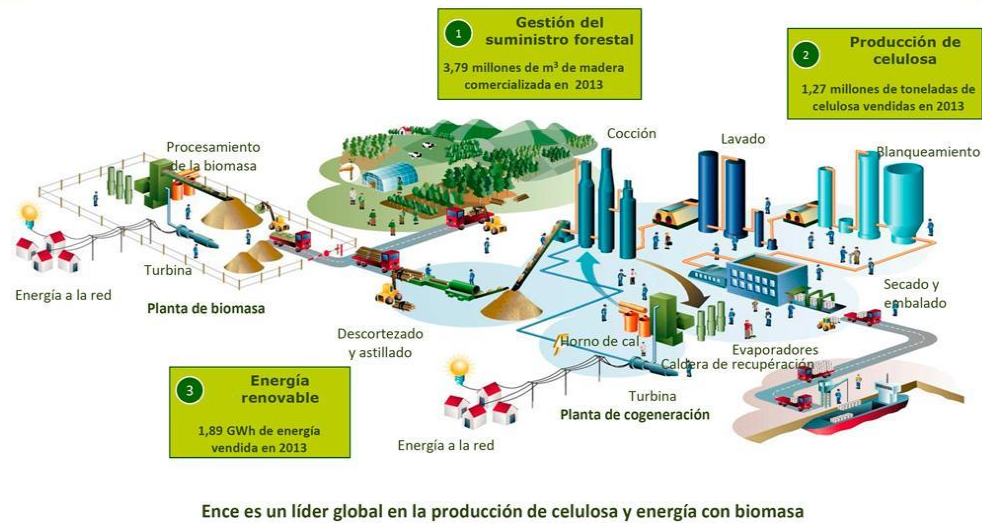


Foto 2: **Modelo integrado de producción de celulosa. Grupo ENCE.**
https://twitter.com/Grupo_Ence/status/623402777625133056/photo/1

Por un lado, la lignina se somete a un tratamiento de pirólisis para separar los fenoles, que se usan para fabricar aditivos de aceites lubricantes, adhesivos para las industrias de la madera y la zapatera, curtientes inorgánicos, pesticidas, aditivos, conservadores en cosméticos, fabricación de nylon, saborizantes, colorantes, aromatizantes, antioxidantes. Los residuos de carbón que se producen en este paso, se canalizan al proceso de combustión para generar electricidad y calor.

Por otro lado, los azúcares C5 y C6 se fermentan para obtener bioetanol, el cual debe ser separado por destilación con el fin de obtener el bioetanol anhidro que se utiliza como biocombustible. (9)

1.5. Fermentación alcohólica: Producción de bioetanol de segunda generación (2G)

Algunos tratamientos de fraccionamiento también son adecuados como pretratamientos para la **fabricación de bioetanol de segunda generación** por métodos basados en la hidrólisis de polisacáridos y la fermentación de los azúcares resultantes. En la mayoría de los casos, la etapa de hidrólisis es catalizada por enzimas, mientras que la fermentación puede llevarse a cabo después o durante la etapa de hidrólisis enzimática.

El segundo enfoque se conoce como "sacarificación y fermentación simultáneas" (SSF).

(9)



Foto 3: **Bioetanol**

<https://www.alianzaflotillera.com/2017/05/09/que-son-los-biocombustibles/>

El pretratamiento con LCM debe causar una modificación química y/o estructural del sustrato que resulte en una mayor reactividad frente a la hidrólisis enzimática. Debido a su influencia en los esquemas y costos del proceso, es un paso clave en las biorrefinerías. Un pretratamiento ideal debe cumplir una serie de requisitos, que incluyen:

- (a) simplicidad tecnológica y operación económica, adecuada para la ampliación, con requisitos limitados de energía, agua y productos químicos, y dando como resultado una generación limitada de desechos;
- (b) capacidad para lograr una fracturación favorable y efectos estructurales mientras que causa pérdidas limitadas de polisacáridos;
- (c) producción de varias fracciones de valor agregado (por ejemplo, a partir de lignina y hemicelulosas);
- (d) generación de cantidades limitadas de productos de degradación (como furanos, ácidos orgánicos o compuestos fenólicos);

(e) obtención de sólidos ricos en celulosa con alta susceptibilidad a las enzimas hidrolíticas.

La reacción de autohidrólisis (en la que se calienta una suspensión acuosa de LCM para causar la descomposición hidrolítica de las hemicelulosas y catalizada por protones de la disociación del agua y de los compuestos orgánicos generados a partir del sustrato) puede considerarse como un tratamiento de fraccionamiento o como pretratamiento para la hidrólisis enzimática, porque las hemicelulosas se solubilizan selectivamente por hidrólisis, produciendo sólidos gastados compuestos principalmente por celulosa y lignina insoluble en ácido.

Cuando el LCM utilizado como materia prima de autohidrólisis contiene xilano como el polímero hemicelulósico principal, las condiciones de autohidrólisis pueden ajustarse para obtener xilooligosacáridos y xilosa como productos derivados de hemicelulosa. Para los xilooligosacáridos se pueden encontrar aplicaciones en las industrias química, farmacéutica o alimentaria, o puede usarse como intermedios para obtener medios de fermentación basados en xilosa adecuados para una variedad de propósitos, incluida la fabricación de bioetanol.

Los sólidos que provienen de la etapa de autohidrólisis (aquí denominados, sólidos autohidrolizados) muestran mayores proporciones de celulosa y pueden presentar una mayor susceptibilidad a las enzimas celulolíticas o reacciones de designificación, susceptibles a las celulasas pueden no ser compatibles con la producción de concentraciones óptimas de sacáridos solubles valiosos, como se ha informado para la madera de eucalipto a productos de degradación no deseados. Esta situación se puede evitar utilizando esquemas de procesamiento basados en etapas secuenciales de autohidrólisis y pasta celulósica, que permiten la separación de componentes en tres corrientes diferentes que contienen principalmente productos derivados de hemicelulosa (licores de autohidrólisis), compuestos derivados de lignina (licores de pasta) y celulosa (sólidos resultantes de la pasta de autohidrólisis), respectivamente. En este enfoque, se pueden obtener fragmentos de lignina solubles libres de azufre cuando la etapa de pulpa se lleva a cabo utilizando un medio organosolv adecuado como agua de etanol. En comparación con los sólidos autohidrolizados, la fase sólida de pasta celulósica de autohidrólisis presenta un mayor contenido de celulosa y susceptibilidad enzimática

mejorada, mientras que los fragmentos de lignina solubles pueden usarse para una variedad de propósitos.

La producción de bioetanol de segunda generación a partir de LCM utilizando un esquema de biorrefinería basado en etapas secuenciales de autohidrólisis (realizado en condiciones óptimas para la generación de valiosos de alto valor añadido derivados de hemicelulosa en licores y la designificación organosolv de los sólidos autohidrolizados. (9-10)

Esta forma de obtener los componentes principales de la biomasa es mediante procesos bioquímicos, también conocidos como procesos de fermentación. En este caso, la transformación la llevan a cabo microorganismos, que pueden estar contenidos en la biomasa original; o bien, ser añadidos durante el proceso. Los microorganismos degradan las moléculas complejas de la biomasa en compuestos más simples, de alta densidad energética. Los procesos biológicos más utilizados son la fermentación alcohólica y la digestión anaerobia.

La fermentación alcohólica se utiliza para obtener etanol a partir de la fermentación de azúcares contenidos en la biomasa. También se pueden obtener productos de alto valor añadido para la industria como el xilitol, ácido succínico, ácido itacónico, etc.

Por otro lado, la digestión anaeróbica (en ausencia del oxígeno del aire) consiste en colocar la biomasa en un contenedor cerrado en presencia de microorganismos anaerobios, esta se deja fermentar y con el paso de los días se producirá un gas compuesto principalmente por metano y dióxido de carbono. La materia remanente dentro del biodigestor puede utilizarse como fertilizante orgánico.

1.6. Bioeconomía

El agotamiento de combustibles fósiles, el incremento en la generación de residuos y el cambio climático son algunos ejemplos de la problemática actual de la sociedad de este siglo. Ante esta problemática, la Comisión Europea mantiene una estrategia dirigida a orientar la economía europea hacia un uso más sostenible de los recursos y para ello, las biorrefinerías juegan un papel fundamental en el aspecto de la sustentabilidad, es por ello que debe evaluarse toda la cadena de valor en referencia a su sustentabilidad ambiental, económica, social e institucional, cubriendo todo el ciclo de vida

(construcción-operación-desmantelamiento). Esta evaluación también debe tener en cuenta las posibles consecuencias debidas a la competencia entre los recursos alimenticios y la biomasa, el impacto en el uso y calidad del agua, los cambios en el uso de la tierra, el balance de carbono y la fertilidad del suelo, el balance neto de gases de efecto invernadero, el impacto sobre la biodiversidad, los riesgos toxicológicos potenciales y la eficiencia energética. Otros aspectos importantes a considerar son los impactos en la dinámica internacional y regional, los usuarios finales y las necesidades del consumidor y la viabilidad de la inversión. Bajo este enfoque, la obtención de compuestos de alto valor en biorrefinerías, permitirá sustituir compuestos que se utilizan en la elaboración de muchos productos de uso diario, no sólo de combustibles para transporte, con lo que se espera un impacto positivo sobre los problemas ambientales asociados al uso del petróleo y sus derivados. Estas biorrefinerías, en contraposición a las refinerías petroquímicas convencionales, se caracterizan por llevar a cabo procesos eco-eficientes, de baja huella ambiental, basados en el uso de fuentes renovables de diferente tipología y, preferentemente, que no compitan con materias primas alimentarias.

Actualmente, un total de 803 biorrefinerías han sido identificadas en la UE como productoras de algunos de los bioproductos finales asociados a las mencionadas plataformas. El 60% de ellas produce compuestos químicos bio-basados, el 45% produce biocombustibles y el 17% biomateriales y fibras. Cabe destacar que sólo el 22% de todas estas biorrefinerías incorporan tecnologías de obtención de energía en sus instalaciones y, por tanto, pueden autoabastecerse en planta e incrementar la sostenibilidad del proceso que llevan a cabo. La mayor densidad de biorrefinerías se encuentra en Centroeuropa, especialmente en Bélgica, Holanda y Alemania, seguido de ciertas regiones industrializadas de Francia e Italia. España, particularmente, ocupa la novena posición en cuanto al número total de biorrefinerías, con independencia de las capacidades de producción de éstas.

En lo referente a materias primas, el mayor número de biorrefinerías en la UE se basa en el uso de biomasa de origen agrícola, seguido de aquellas con biomasa forestal (especialmente en países como Finlandia, Suecia y Austria), doméstica (especialmente en Alemania, Holanda, Francia, Reino Unido y España) y marina (especialmente en Francia, Holanda y España). (11)

1.7. Bibliografía:

- 1) Santos, N. – PhD Thesis: Influence of chemical and enzymatic treatments on a variety of wood pulps on their dissolution in NaOH-water. Other. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013. English.
- 2) Jan C.J. Bart, Natale Palmeri, Stefano Cavallaro, 4 - Vegetable oil formulations for utilisation as biofuels, Editor(s): Jan C.J. Bart, Natale Palmeri, Stefano Cavallaro, In Woodhead Publishing Series in Energy, Biodiesel Science and Technology, Woodhead Publishing, 2010, Pages 114-129, ISBN 9781845695910,
- 3) Klemm, D., B. Heublein, et al. (2005). "Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material." *Angewandte Chemie-International Edition* 44(22): 3358-3393.
- 4) Vancov, T.; McIntosh, S. Alkali Pretreatment of Cereal Crop Residues for Second-Generation Biofuels. *Energy Fuels* 2011, 25, 2754–2763.
- 5) AustroCel Hallein GmbH archivos, acceso: Agosto, 2020.
- 6) Luna, N. Las Microalgas como Fuente de Energía y para Procesos de Biorremediación. *Petroquímex*. 14, 89: 23-25. 2017. <http://petroquimex.com/las-microalgas-como-fuente-de-energia-y-para-procesos-de-bioremediacion>
- 7) Luna, N. Biorrefinería: de la biomasa a los biocombustibles y productos químicos. 2019. <https://invdes.com.mx/los-investigadores/biorrefineria-la-biomasa-los-biocombustibles-productos-quimicos>.
- 8) Martínez, A. Etanol carburante, el caso de Brasil y visión de largo plazo. Unión de Morelos. 2008. <http://www.acmor.org.mx/?q=content/etanol-carburante-el-caso-de-brasil-y-visi%C3%B3n-de-largo-plazo>.
- 9) Requejo, A. - PhD Thesis: Olive tree pruning as raw material for the production of hemicellulose derived products, cellulose pulps and bioetanol. Las podas de olivo como materia prima para la producción de las hemicelulosas, pastas celulósicas y bioetanol. 2012. Universidad de Córdoba. Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería. Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. Campus de Rabanales Ctra. Nacional IV, Km. 396 A 14071, Córdoba.
- 10) Requejo, A., Peleteiro S., Rodríguez A., Garrote G. and Juan Carlos Parajó, J.C. Second-Generation Bioethanol from Residual Woody Biomass. *Energy Fuels*, 2011, 25, 4803–4810.
- 11) López, J.C. Las biorrefinerías, una apuesta firme hacia la (bio)economía circular. 2020. Ainia Centro Tecnológico. <https://www.ainia.es/tecnoalimentalia/tecnologia/biorrefinerias-apuesta-firme-bioeconomia-circular>.