

**CAMPUS UNIVERSITARIO DE PALENCIA**  
**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**

**DR. D. JESÚS MARTÍN GIL**

CATEDRÁTICO DE INGENIERÍA AGROFORESTAL DE LA ESCUELA  
TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍAS AGRARIAS  
DE LA UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

**EL FUTURO DE LOS  
BIOCOMBUSTIBLES:  
BIORREFINERÍAS INTEGRADAS**

**Lección Inaugural del  
Curso Académico 2009-2010**

**30 de Septiembre de 2009**



***Excmo. Sr. Rector Magnífico de la Universidad de Valladolid, Excmo. Sr. Vicerrector del Campus, Excmas. e Ilmas. Autoridades, queridos Compañeros universitarios, Alumnos, Señoras y Señores:***

Soy profesor de esta Universidad desde 1976 y a principios del año 1996 me incorporé a esta Escuela Técnica Superior de Ingenierías Agrarias. Hoy, catorce años más tarde, he sido designado para impartir la lección inaugural del curso 2009-2010.

El conocimiento de este encargo me produjo inicialmente un gran orgullo al vincularlo a recuerdos de mi época de estudiante, cuando se relacionaba este acto con la valía personal y profesional del profesor universitario invitado. Después, ha supuesto una preocupación porque Vds. (autoridades, compañeros y audiencia) merecen escuchar una lección acorde con el prestigio de nuestra Institución y, sin embargo, mis cualidades como orador son modestas. Por ello, habré de contar con su benevolencia y suplir mis deficiencias discursivas con un sincero y perdurable agradecimiento que corresponda con el honor que se me ha concedido.

En estos momentos, no puedo dejar de recordar a los profesores, colegas y amigos con lo que, a lo largo de mi vida de dedicación a la Universidad, he tenido la fortuna de trabajar. Vaya también para ellos mi reconocimiento.

El tema de la lección es el futuro de los biocombustibles y las biorrefinerías integradas y lo he elegido por su gran actualidad y por ser un campo científico en el que mantengo dos líneas de investigación. En su tratamiento, he seleccionado los aspectos más relevantes que aparecen en la bibliografía (algunos de los cuales son fruto de mi propia experiencia) y los he integrado en un marco doctrinal que he estimado coherente. En aras de una adecuada claridad, he organizado mi exposición en cinco pequeños capítulos:

- I. La biomasa como alternativa. Planes y proyectos existentes.
- II. Fuentes de la biomasa.

- III. Fundamentos de biocombustibles, bioproductos y biorrefinerías
- IV. Tecnologías de conversión de la biomasa en las biorrefinerías
- V. Situación y desarrollo de las biorrefinerías en Castilla y León y sus impactos ambientales.

El modelo agrario europeo, de carácter eminentemente familiar, es incompatible con la liberalización comercial y con la expansión productiva que requiere atender a la doble demanda de materias primas para alimentación y para biocarburantes (1). Aunque la Agroenergética puede llegar a constituir en el futuro una gran oportunidad para las zonas rurales en numerosos países, la súbita aparición de una nueva demanda de biocarburantes de primera generación en los países desarrollados tiene consecuencias sobre los mercados de materias primas agrícolas (principalmente cereales y oleaginosas), sobre los costes de producción de la ganadería, y sobre la seguridad alimentaria mundial, aparte de los correspondientes impactos medioambientales negativos.

Todos fuimos testigos durante la segunda mitad de 2007 y los primeros meses del año 2008, del alza espectacular en el precio de los cereales y de las semillas oleaginosas, que ha llevado a la inactividad de la propia industria productora de biocarburantes, especialmente en España y buena parte de la Unión Europea. Esta situación puede no ser transitoria y reflejar un cambio estructural en los mercados. Sus causas son múltiples pero se concretan en un desequilibrio oferta/demanda, que ha generado expectativas en los mercados de futuros de las materias primas agrícolas, en un momento en que las políticas públicas estaban desmantelando los tradicionales *stocks*.

El eventual ahorro de CO<sub>2</sub> a través de la producción y uso de biocarburantes en la Unión Europea resulta muy caro para las haciendas públicas, existiendo otras vías mucho más baratas que lograrían ahorros de emisiones similares, como son: la compra de derechos de emisión o las plantaciones forestales. El análisis coste/beneficio arroja una «pérdida de bienestar neto» espectacular. Para asumir los nuevos retos, la Unión Europea debe modificar su actual política agraria adoptando una nueva estrategia productiva expansiva. En Castilla y León, esto significa un aumento significativo en la producción de cereales para cubrir el actual

déficit.

Con todo, para evitar las tensiones económicas y sociales que se están produciendo actualmente debido al alza de los precios agrícolas y al desabastecimiento de los mercados, es preciso: (a) separar la Agroenergética de la Agricultura Alimentaria; (b) dejar que la producción de biocarburantes de primera generación sea un objetivo; (c) empezar a centrarse en la producción de biocombustibles de segunda generación; y (d) potenciar la introducción de biorrefinerías integradas que operen exclusivamente con biomasa vegetal residual. Personalmente, considero que no se trata tanto de alcanzar un mayor grado de autoabastecimiento energético aumentando la producción de biocombustibles en Castilla y León, como de no introducir turbulencias en nuestra economía agroalimentaria.

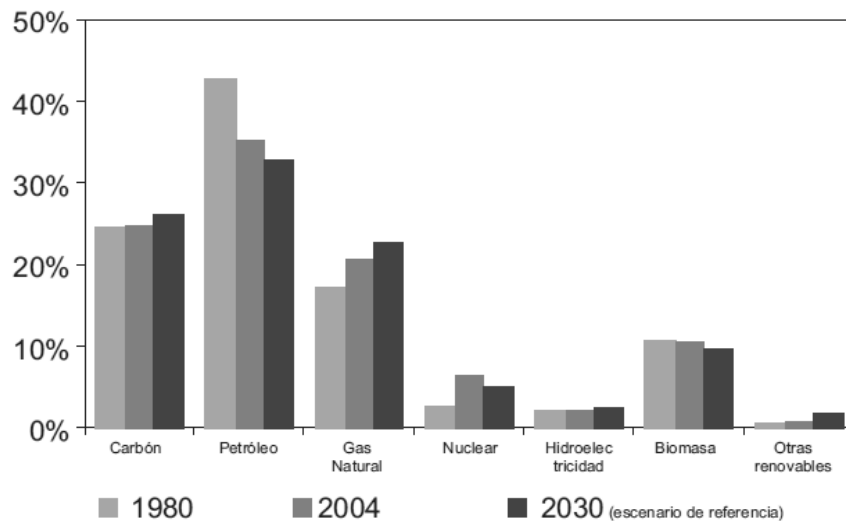


# I

## Introducción

### 1.1. La biomasa como alternativa renovable de los combustibles fósiles

La Agencia Internacional de la Energía (AIE), en su informe 2006 sobre “*Perspectivas Energéticas en el Mundo*”, en su escenario de referencia para el año 2030, apunta a que la demanda total de energía va a superar a la actual en un 50% y que la participación de los combustibles fósiles prácticamente se va a mantener en los mismos niveles de hoy (figura 1).



**Figura 1. Consumo mundial de energía primaria.** Fuente: AIE, *World Energy Outlook 2006*.

En lo que respecta al petróleo, su papel como pilar estable de la economía sobre el que se sustentaban industrias como la química, la de fertilizantes o la textil, ha cambiado drásticamente. La inestabilidad en su precio y suministro, el aumento de su demanda desde economías emergentes, junto

con el aumento de las emisiones de gases contaminantes, han hecho cada vez más necesaria la búsqueda de alternativas, tanto para el desarrollo de combustibles y energía, como para la elaboración de productos que sirvan como materia prima para otras industrias.

En el contexto actual, los países industrializados han comenzado a considerar la biomasa como una materia prima idónea para la producción de energía y productos químicos, dado su carácter renovable y su amplia distribución. Asociado a este nuevo planteamiento nace el concepto de biorrefinería como *la industria de refino para la producción de energía, combustibles, materiales y productos químicos a partir de biomasa vegetal*. De modo análogo al funcionamiento de las refinerías, en las que se procesa el petróleo, se busca desarrollar las tecnologías que permitan obtener, a partir de los distintos componentes de la biomasa, energía, biocombustibles y familias de productos de base que puedan ser útiles a las distintas industrias productoras.

En la actualidad, la mayor parte de los países han desarrollado políticas energéticas sobre la biomasa que priorizan la obtención de energía sobre la conversión a biocombustibles. Además, en la práctica, tal conversión en energía y combustibles se realiza en instalaciones separadas, y para un número limitado de productos (etanol, glicerina, ésteres de ácidos grasos, metanol, etc.), sin aprovechar todo el potencial de la biomasa. Actualmente, en EE UU, se producen unas 100 millones de toneladas de productos químicos, entre productos químicos de base, compuestos intermedios, especialidades y productos de química fina, de lo que sólo el 10% están basados en biomasa.

Por ello, resulta obligado una nueva política tendente a desarrollar las “biorrefinerías integradas”, entendidas como *aquellas instalaciones, de carácter único, en las que se aprovecharán todos los subproductos y fracciones de la biomasa, para producir gran variedad de productos*. Se busca el desarrollo de biorrefinerías flexibles en cuanto a la biomasa utilizable como sustrato, versátiles para acoger diferentes procesos y susceptibles de proporcionar productos de alto valor añadido. De hecho, los compuestos químicos orgánicos representan el mercado más directo para los bioproductos basados en unidades básicas similares (*building blocks* o productos químicos base). Por tanto, existe un margen muy amplio para, mediante un apropiado programa de desarrollo socio-económico-tecnológico, desplazar parcialmente al petróleo de nuestra



economía, en una cantidad porcentualmente significativa, como materia prima para la obtención de productos químicos sustituyéndolo por biomasa (2).

Entre las potenciales ventajas asociadas a una transición de la petroeconomía a la bioeconomía cabe citar:

- El uso de capacidad productiva no utilizada en agricultura e industria forestal.
- Revitalización de las economías rurales mediante la producción y el procesado local de fuentes de materias primas renovables; y desarrollo más equilibrado entre áreas urbanas y rurales.
- Desarrollo de nuevos materiales no disponibles a partir de fuentes petroquímicas.
- Mayor facilidad para lograr un desarrollo sostenible mediante el uso de materias primas renovables y la disminución de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera.
- Menor dependencia exterior, tanto energética como de fuentes de materias primas.

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

## **1.2. Últimos planes y proyectos en energía de la biomasa**

En el *Plan de Energías Renovables en España (PER) 2005-2010 de agosto de 2005* se especificó que *el impulso a la innovación tecnológica contaría con fondos del Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE) para Investigación, Desarrollo e Innovación (I+D+i), de acuerdo con unas líneas prioritarias que se definirán, así como con fondos del Programa de Fomento de la Investigación Técnica (PROFIT)*. Asimismo, indicaba que las actuaciones prioritarias a desarrollar dentro del apartado de innovación eran, *clasificadas por fases*, las siguientes:

### *Fase de producción:*

- Métodos analíticos para la caracterización física y energética de la biomasa y la determinación de estándares de calidad.
- Desarrollo de un *Programa para la Promoción de los Cultivos Energéticos* que incluya, entre sus aspectos principales, la selección y mejora de especies, métodos sostenibles para su desarrollo y el análisis de productividad y costes reales.
- Desarrollo de sistemas y maquinaria de recogida de biomasa.
- Sistemas logísticos para el suministro de biomasa.
- Métodos y equipos para la adecuación de la biomasa a su uso energético.

### *Fase de aplicación energética:*

- Mejora de sistemas de manejo y alimentación de la biomasa.
- Desarrollo de tecnología para calderas de lecho fluido.
- Desarrollo de sistemas eficientes de gasificación y energía térmica.
- Desarrollo de técnicas de limpieza de gases en gasificación y combustión.
- Adaptación de turbinas y motores a la combustión del gas de la biomasa.
- Desarrollo de sistemas de climatización con biomasa.

Es de observar que estas actuaciones se han inscrito en la política de la Unión Europea de los últimos años sobre el uso de biomasa en la producción de energía y biocombustibles y que, como se ha dicho anteriormente, ha concedido un mayor peso específico a la primera sobre los segundos. En tales actuaciones ha destacado la empresa **Abengoa Bioenergía**.

Un avance aparente en la potenciación de los biocombustibles y otros bioproductos frente a la producción de energía se ha observado en el proyecto **CENIT 2006-2009 PIBE** (Proyecto de Investigación para el Impulso del Biodiésel en España) liderado por **Repsol**, que contemplaba la revalorización de la glicerina obtenida como subproducto en la fabricación de biodiésel mediante su conversión en productos de mayor valor añadido. La realidad subyacente era que el impulso del biodiésel se debía a la necesidad de encontrar nuevos usos a la glicerina y no en que existiera una política integral de uso de biomasa y productos derivados

para la obtención de bioproductos diferentes de los biocombustibles.

Sin embargo, el *Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica 2004-2007* sí apostó por el trabajo en las líneas prioritarias de bioproductos y biomateriales. Es, precisamente, en estas líneas donde deben proseguirse las actuaciones y sin perder nunca de vista la realidad del sector agrario en nuestro espacio geográfico.

En Castilla y León, las tierras de cultivo en el año 2005 representaban un 37,48% del total de la Comunidad, predominando los cultivos de secano (85,93%) frente al regadío (14,07%) y los cultivos herbáceos (80%) frente a los leñosos (2,56%). El sector agrario no superaba el 7% del total regional y se encontraba inmerso en un proceso de ajuste, reducción de producción y transformación de los procesos productivos de acuerdo con la Política Agraria Común (3). Hoy, parece que la situación persiste.

En Castilla y León y hasta que se desarrolle la segunda generación de técnicas de producción de biocarburantes, la obtención de los mismos está vinculada a los llamados *cultivos energéticos*. El desarrollo de estos combustibles de segunda generación, tal como se especifica en el presente estudio, resulta acertado dada la viabilidad de los mismos desde un punto de vista ambiental y de su aplicación a biorrefinerías integradas.

Antes de profundizar en consideraciones sobre las biorrefinerías integradas, se impone –por razones didácticas– un desarrollo expositivo sobre los componentes que integran la biomasa y que podrían ser utilizados en una biorrefinería, los tipos de materias primas y los productos finales que pueden obtenerse, los procesos de conversión de la biomasa y las distintas plataformas tecnológicas que pueden establecerse en función de la naturaleza de dichos procesos. Seguidamente, se abordará la identificación de los obstáculos que retrasan la implantación de las biorrefinerías y las posibles soluciones y oportunidades que implica su establecimiento para los sectores del transporte, químico, energético, agrícola y forestal.



## II

### **Fuentes de la biomasa**

La biomasa es el resultado del crecimiento de organismos fotosintéticos que realizan la fijación del CO<sub>2</sub> atmosférico en forma de compuestos orgánicos y biopolímeros a expensas de la energía solar. Una de las características principales de la utilización de la biomasa es que, al contrario de lo que ocurre con los productos derivados de las materias primas fósiles (no renovables), presenta un balance de CO<sub>2</sub> neutro desde el punto de vista medioambiental (4). Es decir, que la cantidad de CO<sub>2</sub> que se libera a la atmósfera al final del ciclo de vida de los bioproductos es idéntica a la cantidad de CO<sub>2</sub> captada durante la formación de la biomasa.

La biomasa puede ser de origen terrestre (plantas y sus derivados) o marino (algas y microorganismos fotosintéticos). La utilización y explotación de la biomasa marina es hoy meramente testimonial y no supone una alternativa real a la biomasa terrestre (5). No obstante, el cultivo acuático de algas en regiones no costeras, para su uso como biomasa, está recibiendo una gran atención.

La biomasa vegetal, según su origen, se puede clasificar en dos grandes grupos: agrícola y forestal (tabla 1). Cada una de ellos, a su vez, puede ser dividido en tres subgrupos (primaria, secundaria y terciaria), de acuerdo con el punto de la cadena productiva del cual se deriva (6). La biomasa primaria corresponde a la obtenida directamente de las explotaciones agrícolas o forestales; la secundaria corresponde a los residuos de biomasa que se generan en las industrias transformadoras de las materias primas; y la terciaria hace referencia a los residuos urbanos.

**Tabla 1. Clasificación de la biomasa vegetal**

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

## **2.1. Biomasa agrícola**

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

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

Dentro de la biomasa de origen agrícola se pueden establecer los siguientes grupos (5-12):

- ***Cultivos de uso específico no alimentario.*** Corresponde a aquellos que, siendo aptos para su uso en alimentación humana o animal, se les da un destino distinto del alimentario. Incluyen algunos utilizados en alimentación humana (maíz y otros cereales, legumbres, semillas oleaginosas, caña de azúcar, remolacha azucarera) o animal (alfalfa) y otros de uso exclusivo no alimentario (cardo). Los denominados *cultivos energéticos*, es decir, cultivos destinados a la producción de biocombustibles y energía (9), también forman parte en este grupo y son materia objeto de estudio de la denominada Agroenergética.

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

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

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

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

Es posible encontrar una valiosa información sobre cultivos no alimentarios en la página web de *IENICA* (Interactive European Network for Industrial Crops and their Applications), proyecto financiado por la DG Research de la Comisión Europea (10).

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

- ***Residuos primarios de cultivos alimentarios.*** Se trata de los residuos y subproductos vegetales de naturaleza lignocelulósica que se obtienen en los cultivos alimentarios y que están formados por aquellas partes de la planta que permanecen tras retirar las fracciones de interés alimentario. Algunos son leñosos, como los procedentes de las podas de olivos, frutales y viñedos, y otros herbáceos, como la paja de cereales y el bagazo del maíz. Su abundancia y bajo coste hacen de ellos una de las materias primas de biomasa con mayor potencial de aprovechamiento en biorrefinerías.
- ***Hierbas y pastos.*** En este grupo se incluyen las plantas herbáceas verdes (forraje) y los cereales en sus fases tempranas, cuando aún no han producido el grano. Se componen de una fracción sólida fibrosa (lignocelulosa) y otra líquida, rica en proteínas y pigmentos. Alternativamente, pueden ser sometidos a un proceso de fermentación parcial (*silage*), tras el cual la fracción soluble se enriquece en azúcares, ácidos orgánicos y aminoácidos. Este tipo de biomasa es el que se emplea en la denominada biorrefinería verde, de la que puede obtenerse una completa información en Fowler *et al.*, 2003 (12). Como materias primas usuales para este tipo de biorrefinería se utilizan diferentes especies de *Lolium* sp., *Cynodon* sp., *Phleum pratense*, *Danthonia* sp., *Trifolium* sp., *Brassica* sp., y cereales cuando están verdes (trigo, soja, mijo, avena, maíz, etc.). Dos especies que han despertado un interés reciente para uso bioenergético son *Panicum virgatum* (capaz de crecer bajo



diferentes condiciones ambientales, además de haber mostrado unos balances excelentes en la reducción de gases de efecto invernadero) (13); y *Miscanthus giganteus*, también conocido como “pasto elefante”, dado su elevado rendimiento (hasta 25 t peso seco/ha anuales) (14).

- ***Residuos y subproductos de industrias agroalimentarias.*** Corresponden a los residuos y subproductos que se generan en las industrias aceiteras (orujo, alpechín y alperujo), conserveras (restos de vegetales y frutas, huesos, semillas y pieles), de vinos (raspón, hollejo y semillas de uva, lías, vinazas), de cereales y derivados (cáscaras), cerveceras (grano y malta residuales), azucareras (melazas y bagazo), café (marros y cascarilla), molienda húmeda del maíz (licor de maceración del maíz *-corn steep liquor-*, germen, gluten), de frutos secos (cáscaras) y queserías (lactosuero). Sus usos principales, en la actualidad, son el compostaje y la aplicación agrícola directa, la alimentación animal y la producción de alcohol; y a partir de grasas animales (sebo de vaca y manteca de cerdo), la producción de biodiésel.
- ***Residuos de explotaciones ganaderas.*** Proceden de las deyecciones del ganado, fundamentalmente el estiércol y los purines, que pueden utilizarse además de como abono y compostaje, para la generación de biogás por digestión anaerobia.
- ***Residuos urbanos (fracción orgánica).*** Son los residuos de naturaleza orgánica resultantes de la actividad humana, tales como aceites de fritura, usados para la producción de biodiésel; y restos de comida, jardinería y otros materiales fermentables, utilizados en compostaje y en la generación de biogás.
- ***Fangos de depuradoras de aguas residuales.*** Son residuos producidos en los procesos de depuración de aguas residuales urbanas, y que pueden ser empleados en la generación de biogás por digestión anaerobia.

Idealmente, las futuras biorrefinerías integradas deberían tener la capacidad de utilizar todas las fuentes de biomasa descritas anteriormente. Sin embargo, las fuentes de mayor potencial e interés son las

denominadas fuentes primarias de biomasa, seguidas de algunas de las fuentes secundarias (residuos de industrias madereras, del papel y pasta de papel y algunas agroalimentarias). Por el contrario, no parece muy probable que las fuentes terciarias presenten gran interés de cara a su empleo en biorrefinerías.

## 2.2. Biomasa forestal

La biomasa forestal está constituida fundamentalmente por materiales lignocelulósicos de naturaleza fibrosa que forman parte de la pared celular que recubre las células vegetales, en cuya composición se distinguen tres tipos de biopolímeros: celulosa (rica en glucosa (hexosa)); hemicelulosas (rica en xilosa (pentosa)); y lignina (constituida por unidades básicas de entre las que predominan los grupos aromáticos fenólicos).

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

Dentro de la biomasa de origen forestal se pueden establecer los siguientes grupos (5-9):

- ***Madera de bosques de uso específico.*** Es la procedente de los denominados cultivos forestales de rotación corta: álamos, chopos, sauces y arces, en disposiciones extremadamente densas, recolectados a intervalos de 3-4 años y regenerados a partir de los tocones, con una esperanza de supervivencia de al menos 5 rotaciones (8).
- ***Madera derivada de operaciones de limpieza y mantenimiento de montes,*** como la eliminación de árboles dañados o enfermos, el desbroce del exceso de masa vegetal y la creación de cortafuegos.

Estas actividades generan importantes cantidades de biomasa susceptibles de utilización como materia prima en biorrefinerías.

- ***Residuos derivados de la explotación maderera.*** El aprovechamiento maderero de la masa arbórea suele limitarse a los troncos de los árboles, quedando abandonadas las ramas de diversos tamaños y calibres y la masa foliar. Su valoración precisa operaciones de corta, saca y transporte a pista (9) y mejora con tratamientos *in situ* como el astillado y la compactación.
- ***Residuos de industrias de primera y segunda transformación de la madera.*** Dentro del primer grupo se incluirían los aserraderos e industrias madereras, y dentro del segundo, las industrias del mueble, embalajes y auxiliar de la construcción. Ambas generan un conjunto de materiales heterogéneos tales como astillas, cortezas, serrín, recortes, cilindros, finos y otros (9). Su tratamiento y manejo se realiza en las mismas instalaciones donde se producen, existiendo equipos adecuados para ello.
- ***Residuos de industrias de pasta de papel y papeleras.*** En la industria del papel, la madera es convertida en fibra utilizando diversas tecnologías químicas y mecánicas de procesado. La aplicación de la tecnología más frecuente (Kraft *pulping*) convierte aproximadamente la mitad de la madera en fibra, mientras que la otra mitad se convierte en el denominado *licor negro*, un subproducto que contiene la fibra de madera no utilizada (rica en lignina) y diversos productos químicos valiosos. Generalmente, estas instalaciones quemar el *licor negro* para producir energía que contribuye a paliar sus propias necesidades energéticas. Este *licor negro* podría utilizarse en la biorrefinería como materia prima para la obtención de compuestos aromáticos y adhesivos naturales, y para la producción de gas de síntesis mediante tecnologías de gasificación.
- ***Residuos urbanos de madera y celulósicos.*** Corresponden a los residuos sólidos urbanos de madera, tales como muebles y desechos de construcción y demolición, y de celulosa, como residuos de papel y cartón.



### III

## **Fundamentos sobre biocombustibles, bioproductos y biorrefinerías**

### **3.1 Biocombustibles y sus tipos**

Los biocombustibles son aquellos combustibles obtenidos de una fuente que no tiene origen mineral o fósil sino biológico. El artículo 2 de la Directiva 2003/30/CE de 8 de mayo de 2003, relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte, define “biocarburante” como el combustible líquido o gaseoso para transporte producido a partir de la biomasa, entendiendo por “biomasa” la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos procedentes de la agricultura (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales.

Tras el sector terciario, el transporte es la actividad que absorbe la mayor parte de las necesidades energéticas en cuanto al consumo de energía final y una de las más contaminantes. A este respecto, los biocarburantes que se obtienen a partir de los productos agrícolas constituyen combustibles alternativos a las gasolinas y al gasoil; y su utilización, en mezclas con los combustibles fósiles, supone reducciones importantes en las emisiones de los vehículos. La COPA (Comité de Organizaciones Profesionales Agrícolas de la Comunidad Europea) define los biocombustibles como aquellos combustibles (y aditivos a los combustibles) derivados en su totalidad, o en parte, de materias primas agrícolas o silvícolas. Esta organización distingue entre biocombustibles sólidos destinados principalmente a generar vapor y electricidad, y biocombustibles líquidos, destinados a su utilización como combustibles para automoción (15).

Los biocarburantes clasificados como de primera generación son los que se obtienen a partir de materias primas también destinadas al mercado alimentario. Es el caso del bioetanol obtenido por fermentación de los azúcares presentes en materias primas como la caña de azúcar o los

granos de cereal, y el biodiésel obtenido por transesterificación química de aceites vegetales procedentes de biomasa oleaginosa. El biodiésel obtenido por transesterificación química de aceites usados podría considerarse como puente entre el biodiésel de primera y segunda generación, ya que, a pesar de la naturaleza residual de esta materia prima, sigue aplicando la misma tecnología de transformación.

Los biocarburantes de segunda generación son producidos a partir de una variedad mayor de materias primas que no compiten con el mercado alimentario, y mejoran los balances en la reducción de gases de efecto invernadero, contribuyendo a la sostenibilidad del proceso y al cumplimiento de los objetivos fijados en la UE y en el PER 2005-2010. Estos biocombustibles pueden obtenerse mediante varias rutas: ruta biológica, como la obtención de bioetanol a partir de materias primas lignocelulósicas; y ruta termoquímica, principalmente gasificación y síntesis, tecnología que se conoce como BTL (de las siglas en inglés de *biomass to liquids*), a partir de la cual pueden obtenerse diésel Fischer Tropsch, biometanol, biodimetil éter, diésel sintético y alcoholes pesados. Otras rutas termoquímicas como la pirólisis rápida y la licuefacción hidrotérmica permiten la obtención de los aceites de pirólisis y el biopetróleo (biodiésel HTU), respectivamente.

Recientemente, se ha establecido una tercera generación y actualmente, se está explorando una cuarta generación de biocombustibles. El biodiésel procedente de microalgas y cianobacterias constituiría la tercera generación. La producción de H<sub>2</sub> y de bioelectricidad empleando mecanismos fotosintéticos, y el metano obtenido por bacterias a partir de CO<sub>2</sub> son considerados biocarburantes de cuarta generación (15).

Existen diferentes tipos de biocarburantes, siendo los más conocidos los biocombustibles líquidos bioalcoholes y bioaceites, biocombustibles gaseosos y por último hemos incluido nuevos precursores de bioproductos y biocombustibles sintéticos de materiales lignocelulósicos, vía solvólisis.

### **3.1.1. Bioalcoholes y derivados**

**Bioetanol.** Constituye el bioproducto de mayor producción mundial: en 2004 se produjeron 24 millones de toneladas. Se obtiene por fermentación de la glucosa con la levadura *Saccharomyces cerevisiae* a partir de una

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

A partir de etanol pueden obtenerse etileno, acetaldehído, ésteres de etilo y éteres etílicos tales como éter dietílico y etil t-butil éter. Sin embargo, el gran incremento de la producción de etanol experimentado en los últimos años descansa básicamente en su uso como biocombustible en motores Otto, sustituyendo a la gasolina o bien mezclados con ella en pequeñas proporciones (hasta un 25% de alcohol anhidro, sin modificaciones en el motor).

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

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

***Biometanol.*** El metanol puede ser obtenido a partir de la biomasa o residuos y aunque hasta la fecha no ha sido rentable, puede serlo a corto plazo: Rusia ya tiene un programa de producción en biorrefinerías a partir del eucalipto. Además de su uso en motores de combustión interna, el metanol puede utilizarse para la obtención de hidrógeno empleado en celdas de combustible. Su problema fundamental es la toxicidad por inhalación.

***Biobutanol.*** Este combustible se obtiene mediante la denominada fermentación ABE a partir de materiales amiláceos, mediante el

*Clostridium acetobutylicum* y presenta ventajas respecto al bioetanol ya que no es corrosivo y puede ser mezclado con gasolinas en mayor proporción que los biocombustibles actuales y sin necesidad de modificar los motores. Además, el biobutanol tiene una menor presión de vapor y mayor tolerancia a la presencia de agua en las mezclas con las gasolinas, facilitando su uso dentro de los actuales canales de distribución.

**ETBE (5-etil-ter-butil-éter) y MTBE (Metil ter-butil-éter).** Son aditivos obtenidos a partir del etanol o metanol y el isobuteno. La fracción volumétrica que se computa como biológica es sólo del 47% para el bioETBE y del 36% para el bioMTBE, ya que el isobuteno es combustible fósil. Ambos han resultado valiosos como sustitutos del plomo tetraetilo para mejorar el índice de octano de las gasolinas y por presentar menor volatilidad, solubilidad en agua, eficiencia térmica y poder anticorrosivo. El ETBE tiene un mejor índice de octano y poder calorífico que el MTBE, un mayor rendimiento a partir del isobuteno y se puede utilizar hasta un 10% junto con las gasolinas. Además, se puede producir en las mismas instalaciones en las que ahora se obtiene el MTBE. La primera planta industrial de ETBE se instaló en Francia en 1990. En España, existen 5 plantas de producción de MTBE a la espera de su reconversión en ETBE. Estos éteres evitan los inconvenientes mencionados para los alcoholes y por ello, la mejor opción a corto plazo para la utilización de los alcoholes agrícolas como biocarburantes es su transformación previa a ETBE y su posterior introducción en la formulación de las gasolinas.

### **3.1.2. Bioaceites y derivados**

**Bioaceites.** La utilización de aceites vegetales sin refinar encuentra dificultades como carburante en motores de encendido por compresión, tal que para mantener la viscosidad, el cetanaje y el punto de congelación dentro de unos límites aceptables, es preciso mezclarlos con gasóleo. Existe una alternativa interesante a base de mezclas de aceites vegetales brutos con gasolina (14%) y alcohol (5%) como carburantes de motores diesel. También existen motores preparados para funcionar con aceites vegetales brutos como el motor Elsbett o el motor tipo W de Deutz-Fahr (15).



**Biodiésel.** Es un biocombustible derivado de aceites vegetales (colza, girasol, palma, soja), aceites de fritura o grasas animales. Los aceites extraídos de las plantas oleaginosas son transformados en biodiésel con alcoholes de cadena corta y un catalizador, mediante un proceso denominado transesterificación. Este método se está imponiendo como sustituto del gasóleo en los motores de compresión y en calderas de calefacción. En 1900, Rudolf Diesel puso en marcha su motor con aceite de cacahuete. La primera referencia a alquil ésteres de ácidos grasos como combustible la encontramos en 1937 y solo un año más tarde, en el verano de 1938, un autobús propulsado con etil ésteres de aceite de palma, funcionó entre Bruselas y Lovaina. Su utilización se pierde en el tiempo hasta la crisis del petróleo: en 1985, comienza en Austria la producción de una planta piloto de éster metílico de aceite de colza o RME (de los vocablos ingleses *rapeseed methyl ester*), que resulta industrial en 1991; en 1988, un investigador chino (Wang) acuña la denominación biodiésel; y en 1996, se abren dos plantas de producción, una en Francia y otra en Alemania. Desde entonces y sobre todo en la última década, la bibliografía científica sobre biodiesel ha crecido a nivel exponencial (15-17).

Hoy, el biodiesel se utiliza tanto puro como mezclado con gasoil de origen fósil: mientras para uso en autobuses municipales puede alcanzar entre un 30 y un 36% de la mezcla, para uso de particulares puede oscilar entre el 5%, autorizado en Francia y Alemania (B5) y el 20% en EE UU (B20). De acuerdo con la Directiva Europea para la promoción del uso de los biocombustibles de la UE de 2003, se debe alcanzar una cuota del 5,75% en 2010. En España, ante la imposibilidad de controlar si los vehículos que repostan en las estaciones de servicio están o no preparados para el uso del biodiésel 100%, se emplea la mezcla BDP-10 (10% biodiésel + 90% gasóleo), y así cualquier vehículo lo puede utilizar sin ningún tipo de problema (16).

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

que las algas crezcan de forma natural, entonces la producción de aceite es baja, alrededor de un 1% por el peso de las algas, pero si se incrementa el CO<sub>2</sub> y la cantidad de materia orgánica disponible para las algas, el rendimiento en aceite puede aumentar hasta un 40% en peso. Las algas también se pueden utilizar para reducir al mínimo las emisiones de dióxido de carbono procedentes de térmicas o instalaciones industriales.

### **3.1.3. Biocombustibles gaseosos**

**Biogás.** Se puede producir fácilmente por fermentación anaerobia de residuos húmedos de la biomasa con una composición media de un 60% de metano y un 40% de CO<sub>2</sub>. La proporción de metano depende de la materia prima empleada. El biogás tiene problemas por la presencia de SH<sub>2</sub>, ya que es muy corrosivo. La potencia obtenida con estos combustibles en motores es menor que en el caso de la gasolina o el gasoil, debido sobre todo al menor poder calorífico de este combustible (entre 4700 y 5500 kcal/Nm<sup>3</sup>), así como a su baja densidad, razón por la cual también es muy inferior su autonomía. Para aumentar el poder calorífico del biogás se debe eliminar el CO<sub>2</sub>. Se puede utilizar como combustible para generar calor y electricidad.

**Gasógeno o gas pobre.** Se puede obtener de residuos secos forestales o agrícolas quemados de forma incompleta con aire y la mezcla puede oscilar en los intervalos: 20-30 % de CO, 10-25% de H<sub>2</sub>, 2-15% de CO<sub>2</sub>, 0-4% de CH<sub>4</sub>, y el resto N<sub>2</sub>. Se pueden usar en motores de gasolina y diesel. Para uso de estos gases en motores diesel es preciso mezclarlos con una parte de gasoil, que no suele pasar del 10%. Se puede producir electricidad mediante microturbinas acopladas a la salida de los reactores. Su poder calorífico está comprendido entre 2.5-8 MJ/Nm<sup>3</sup>

**Gas de síntesis.** Está compuesto mayoritariamente por CO e H<sub>2</sub> y puede obtenerse a parte del gas natural y del carbón, y de la biomasa o a partir de aceites de pirolisis utilizando como comburente oxígeno o vapor de agua. A partir del gas de síntesis se puede obtener hidrógeno, alcoholes, aldehídos, hidrocarburos (mediante la síntesis de Fischer-Tropsch), y diesel o gasolina sintética (*synfuel*) para uso en motores convencionales de combustión interna. Su poder calorífico está comprendido entre 10-20

MJ/Nm<sup>3</sup>. Si el gas de síntesis presenta un elevado contenido en metano, entonces el poder calorífico se eleva a 30 MJ/Nm<sup>3</sup> (18)

#### **3.1.4. El caso particular del biohidrógeno**

El hidrógeno se puede formar: a partir del gas de síntesis, por la reacción de desplazamiento del gas de agua (a la que nos acabamos de referir); y a partir del metanol, por reformado *in situ*. También es posible su producción vía biológica, a partir del microorganismo anaerobio *Clostridium ljungdahlii*, utilizado por la compañía Alico Inc en LaBelle (Florida). Esta empresa coproduce electricidad, etanol, hidrógeno, amoníaco y ácido acético a partir de residuos de biomasa (maderas, astillas y otros restos vegetales) autogenerados (19).

El rediseño genético de los organismos empleados en la síntesis de biocombustibles, mediante la aplicación de tecnologías de biología sintética, podría aumentar de forma significativa la eficiencia de los procesos y reducir el coste global. En este sentido, cabe destacar los proyectos de investigación del Grupo de Biología Sintética y Bioenergía del Instituto J. Craig Venter que pretenden promover microorganismos que produzcan hidrógeno y metano (biocombustibles de cuarta generación) (20,21).

**Fotosíntesis artificial y oxidación del agua.** Las plantas verdes vienen realizando la fotosíntesis durante millones de años. Las plantas verdes atrapan la luz solar y la convierten en energía electroquímica. En los últimos años, muchos grupos de investigadores (entre los que se incluye el grupo de Tecnologías Avanzadas para el Desarrollo Rural Sostenible, TADRUS, de la Universidad de Valladolid) venimos imitando el proceso de fotosíntesis para producir hidrógeno y oxígeno a partir de la oxidación del agua (22, 23). Para ello, es imprescindible el uso de catalizadores nanoestructurados que operen cerca del potencial redox termodinámico de la reacción de manera que un máximo de la fracción de fotones de energía solar se convierta en energía química. Todo apunta a favorecer a los materiales inorgánicos (por ejemplo, los óxidos) que pueden soportar las necesarias condiciones de reacción (pH o temperatura). El hidrógeno así producido puede alimentar las celdas de combustible y producir agua, calor y electricidad. Tienen las ventajas sobre el motor de gasolina de que

no producen emisiones de CO<sub>2</sub> y su eficiencia es dos veces mayor, del orden del 60%. El principal problema de las celdas es la durabilidad y, por el momento, su alto coste.

### **3.2. Bioproductos y biocombustibles obtenidos por solvólisis.**

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

***Furfural (2-furfuraldehído).*** Es el tercer biocombustible que puede ser directamente utilizado en motores diesel. Viene produciéndose desde 1922 (cuando Quaker Oats obtuvo la patente de su producción) a partir del bagazo de la caña de azúcar, cascarilla de arroz o de biomasa no alimentaria.

Actualmente, se producen 250.000 t/año y constituye, hoy por hoy, el único compuesto químico orgánico insaturado preparado a partir de hidratos de carbono. Su síntesis conlleva la hidrólisis en medio acuoso ácido y a alta temperatura de la hemicelulosa contenida en residuos agrícolas y forestales, el 25% de cuya composición son polisacáridos de D-xilosa (xilanos). No obstante, en disolución se encuentran presentes hexosas susceptibles de producir 5-hidroximetil-furfural y posteriormente, el ácido levulínico

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

La mayor parte del furfural se utiliza como disolvente en el refinado de aceites lubricantes y en la preparación del nylon, junto con el alcohol

furfurílico, en condensaciones con formaldehído, fenol, acetona o urea, para obtener resinas con excelentes propiedades para su termoconformado, alta resistencia a la corrosión, bajo peligro de incendio y muy buena resistencia física, que se usan extensamente en la industria de la fundición como machos para moldes de alta calidad.

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

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

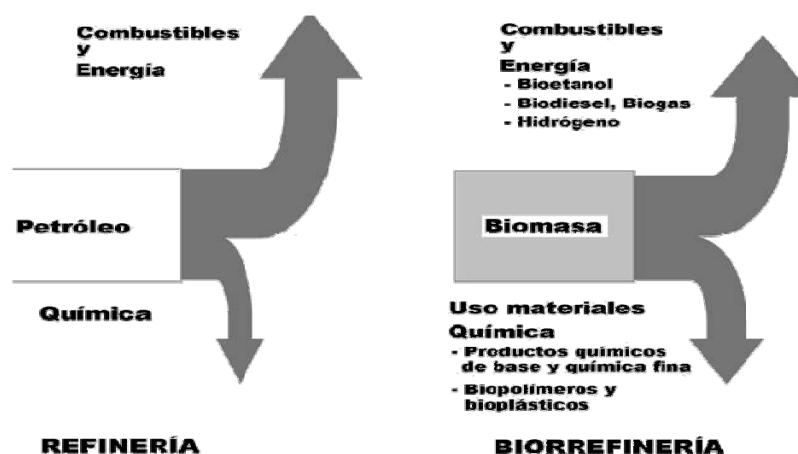
Recientemente, Dumesic ha conseguido la producción de alcanos líquidos a partir de carbohidratos de la biomasa vía HMF y en fase acuosa (24).

### **3.3. La biorrefinería integrada**

Dentro de una economía basada en la biomasa, existe la posibilidad de producir energía, combustibles, productos químicos y materiales derivados tanto en instalaciones separadas como en una sola instalación. En este segundo caso y al igual que en la refinerías actuales, sería posible producir, además de energía y biocombustibles (biorrefinería), una serie

de productos químicos orgánicos base que sirvan de plataforma de compuestos intermedios (*secondary commodity chemicals, building blocks*) con los cuales puedan obtenerse materiales que proporcionen las prestaciones demandadas por los productos acabados.

Surge así, de manera natural, el concepto de biorrefinería integrada como el de una instalación productiva en la que, al igual que las refinerías actuales más avanzadas, pero partiendo de biomasa en lugar de petróleo, se produzcan combustibles, energía y diferentes líneas de productos químicos, de tal forma que se incremente la rentabilidad económica con respecto a las instalaciones que produzcan exclusivamente biocombustibles y energía (figura 2).



*Figura 2. Comparación de los principios básicos de la refinería basada en el petróleo y de la biorrefinería (25)*

El paso de biorrefinerías a biorrefinerías integradas parece inevitable. En efecto, la fuerza determinante del fuerte desarrollo que están alcanzando las biorrefinerías en la producción de energía y de biocombustibles descansa en la necesidad de disminuir la dependencia energética del petróleo. Sin embargo, como todo negocio, la biorrefinería ha de ser rentable y mantener esa rentabilidad en el tiempo. Y es precisamente la rentabilidad la que está actuando como fuerza impulsora para la aceptación del concepto de biorrefinería integrada (26) pues en ésta, además de energía y biocombustibles, se fabricarán un conjunto de productos químicos de alto valor añadido que permitirán no sólo

incrementar su rentabilidad sino mantenerla ante las fluctuaciones del mercado

### **3.3.1. Biorrefinería integrada y grado de integración**

Ateniéndonos al grado de integración, las biorrefinerías pueden clasificarse en:

- a) Biorrefinerías de 1ª generación (“*Phase I-biorrefineries*”)
- b) Biorrefinerías de 2ª generación (“*Phase II-biorrefineries*”)
- c) Biorrefinerías de 3ª generación (“*Phase III-biorrefineries*”)

Las biorrefinerías de 1ª generación son aquellas en las que apenas existe flexibilidad en las capacidades de procesado y donde se producen básicamente biocombustibles y algunos coproductos. Su grado de integración es casi inexistente. Son ejemplos de este tipo de biorrefinerías las plantas de producción de etanol a partir de cereal por procesos de molienda seca y las plantas de fabricación de biodiésel mediante transesterificación de aceites vegetales.

La actual tecnología de molienda del grano en estado húmedo constituye un ejemplo de biorrefinería de 2ª generación. Al igual que en la situación anterior, se usa como materia prima grano procedente de cereales, fundamentalmente maíz en el caso de EE UU, pero al contrario que una biorrefinería de primera generación, posee la capacidad de producir una variedad de productos finales bajo demanda. Tales productos incluyen: almidón, jarabe de maíz con alta concentración de fructosa, etanol, aceite de maíz, además de piensos de gluten de maíz y harina. Este tipo de biorrefinería es susceptible de conectar líneas de productos industriales con las unidades existentes de producción agrícola. Otro ejemplo de biorrefinería de segunda generación es la fábrica del plástico NatureWorks PLA (polilactida) (27) puesta en marcha por NatureWoks LLC (anteriormente, Cargill Dow).

Las biorrefinerías de 3ª generación producirían, mediante un conjunto de tecnologías múltiples, líneas de productos (biocombustibles, productos químicos, plásticos, etc.) partiendo de biomasa de origen agrícola o forestal. Hoy por hoy, no hay ninguna en funcionamiento y constituyen el objetivo común de todas las actuales corrientes de pensamiento centradas en el concepto de biorrefinería. Las previsiones coinciden en que, con

ellas, será posible aprovechar todas las posibilidades que ofrece la biomasa, reduciendo la generación de residuos y haciendo más sostenible la utilización de aquélla.

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

### ***3.3.2. Biorrefinería integrada y tipo de biomasa***

Si lo que caracteriza a cualquier instalación productiva es el origen de sus materias primas, la naturaleza de sus productos y las tecnologías empleadas para fabricarlos, no cabe duda que las características de la biomasa darán lugar a diferentes conceptos de biorrefinería. El 95% de la biomasa está constituida por carbohidratos y lignina, siendo los primeros los componentes más importantes. Por tanto, es evidente que los principales esfuerzos han de realizarse en el desarrollo de biorrefinerías integradas que utilicen ambos tipos de biomasa. Dentro de éstas, la I+D actual se centra en los cuatro sistemas de biorrefinería integrada que se describen en las secciones siguientes:

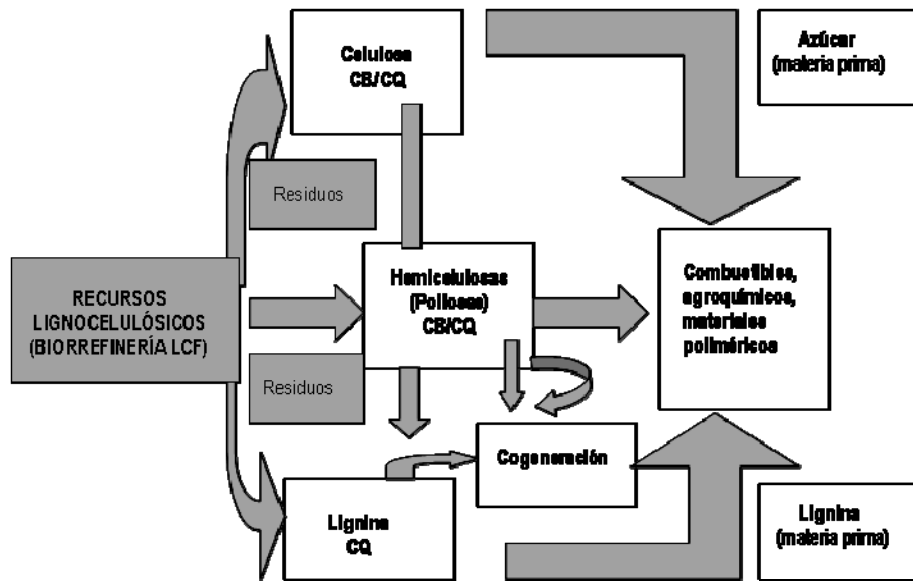
#### **3.3.2.1. Biorrefinería basada en materiales lignocelulósicos.**

Utiliza materiales lignocelulósicos (madera, paja, tallos, caña, residuos de papel, etc.) como materia prima para producir energía, biocombustibles y, en las específicas de 3ª generación (figura 3), líneas de productos químicos basados en los componentes estructurales de la lignocelulosa.

Las principales ventajas de este tipo de biorrefinería son que las materias primas resultan baratas y que, en teoría, es posible obtener una gran variedad de bioproductos. Sin embargo, para su desarrollo es preciso superar una serie de barreras tecnológicas relacionadas con la separación de sus tres componentes básicos (celulosa, hemicelulosa y lignina) y el desarrollo de tecnologías que permitan la ruptura de la lignina en sus componentes básicos. La lignina tiene un gran contenido de hidrocarburos aromáticos cuyo aislamiento daría lugar a una multiplicidad de productos



e incrementaría sustancialmente el valor añadido de este tipo de biorrefinería. Sin embargo, al contrario que para los hidratos de carbono naturales, no existe enzima natural alguna capaz de llevar a cabo la hidrólisis de la lignina en sus componentes básicos (28). Nuestro grupo GIR-TADRUS está trabajando en este objetivo vía solvólisis.



**Figura 3. Esquema de biorrefinería de 3ª generación basada en materiales lignocelulósicos. CB: conversión biotecnológica; CQ: conversión química**

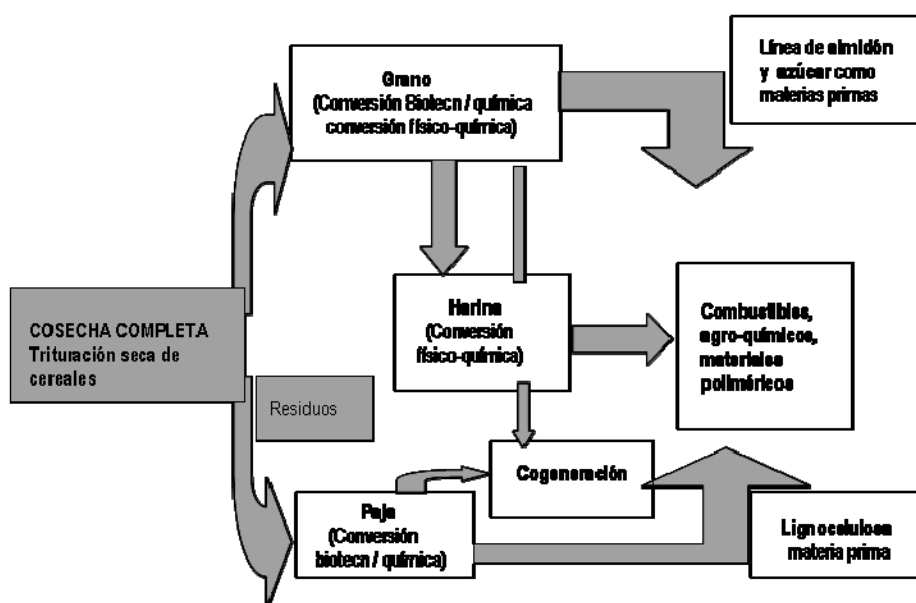
### 3.3.2.2. Biorrefinerías basadas en aprovechamiento integral de cultivos

La materia prima de estas biorrefinerías son los cereales, tales como arroz, trigo, triticale (híbrido de trigo y centeno), centeno, avena, cebada y maíz. Por eso se las llama *whole-crop biorefineries*. En la figura 4 se esquematiza una biorrefinería integral de este tipo que procesa el grano por vía seca y en la figura 5, el de una que lo procesa por vía húmeda. Este tipo de biorrefinería puede también contemplarse como una biorrefinería de doble plataforma pues a partir de cereales genera dos materias primas básicas que dan lugar a dos plataformas: la de los azúcares y la de la lignina, siendo mayoritaria la primera.

La primera etapa del proceso de tratamiento es la separación mecánica del grano (90% en peso) de la paja (10% en peso). Ésta puede procesarse

posteriormente según el esquema de una biorrefinería basada en materiales lignocelulósicos. Por otra parte, la paja puede usarse como materia prima para la fabricación del gas de síntesis por pirolisis.

El grano puede convertirse en almidón y este transformarse por: plastificación o copolimerización; modificación química (eterificación hasta almidón carboximetilado); esterificación y trans-esterificación (para dar ésteres de ácidos grasos vía almidón acetilado); hidrólisis por aminación reductiva (para dar etilendiamina); hidrólisis+hidrogenación (para dar sorbitol, etilenglicol, propilenglicol y glicerina); y conversión biotecnológica para dar poli(ácido 3-hidroxi-butírico) (29-33).



*Figura 4. Esquema de una biorrefinería basada en el aprovechamiento integral de cultivos de cereales por vía seca (25).*

La línea de productos puede ampliarse si el grano se procesa por vía húmeda (figura 5), tratamiento que produce su hinchamiento tras lo cual se prensa liberando aceites de alto valor añadido. Actualmente, en EE UU, las fábricas que procesan maíz por vía húmeda producen aceite de maíz, fibra de maíz y almidón de maíz. Los productos del almidón de este tipo de fábricas son alcohol para combustibles (31%), jarabe de maíz de alta concentración de fructosa (36%), almidón (16%) y dextrosa (17%). También se producen piensos de gluten, harina de gluten y aceite (34).

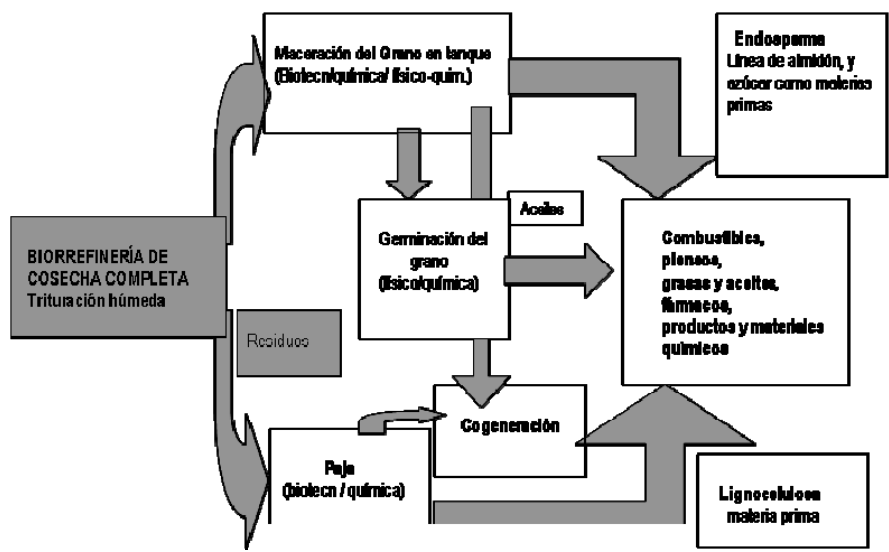


Figura 5. Esquema de una biorrefinería basada en el aprovechamiento integral de cultivos de cereales por vía húmeda (25).

3.3.2.3. Biorrefinería verde

Las materias primas de estas biorrefinerías son los cultivos de hojas verdes: hierba, alfalfa, trébol, cereales sin madurar. Un esquema es mostrado en la figura 6.

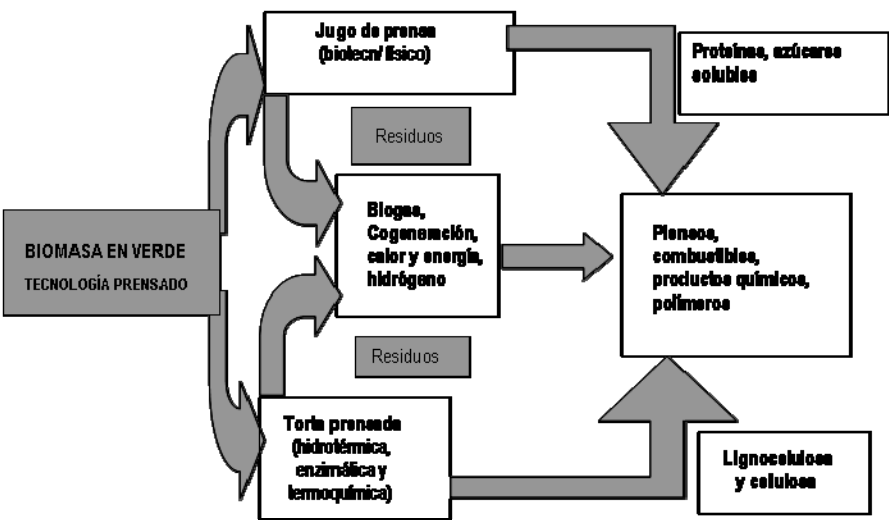


Figura 6. Esquema de una biorrefinería verde (25)

La primera etapa de tratamiento es un fraccionamiento por vía húmeda. Así se obtienen: una torta prensada, rica en fibras; y un jugo verde, rico en nutrientes. La torta contiene, además de celulosa y almidón, colorantes y pigmentos y otros compuestos orgánicos. El jugo verde está compuesto por proteínas, aminoácidos libres, ácidos orgánicos, colorantes, enzimas, hormonas y otras sustancias orgánicas y minerales.

Mediante métodos biotecnológicos, el jugo verde puede transformarse en ácido láctico, aminoácidos, etanol y proteínas. La torta prensada puede utilizarse en la producción de *pelets* para piensos o como materia prima para la producción de ácido levulínico y derivados. Los residuos de los procesos de conversión son adecuados para la producción de biogás combinado con la generación de calor y electricidad (36,37).

#### 3.3.2.4. Biorrefinería de plataforma doble

Este concepto de biorrefinería (figura 7) utiliza como materia prima biomasa con un 75% de hidratos de carbono, apta para convertirse en energía y bioproductos por medio de dos plataformas base: la de los azúcares (35) y la del gas de síntesis (35,38,39). La plataforma de los azúcares se basa en procesos de conversión bioquímica y se centra en la fermentación de azúcares extraídos de diferentes tipos de biomasa. La plataforma del gas de síntesis descansa en procesos de conversión termoquímicos y se especializa en la gasificación de biomasa y de subproductos obtenidos en los procesos de conversión de ésta.

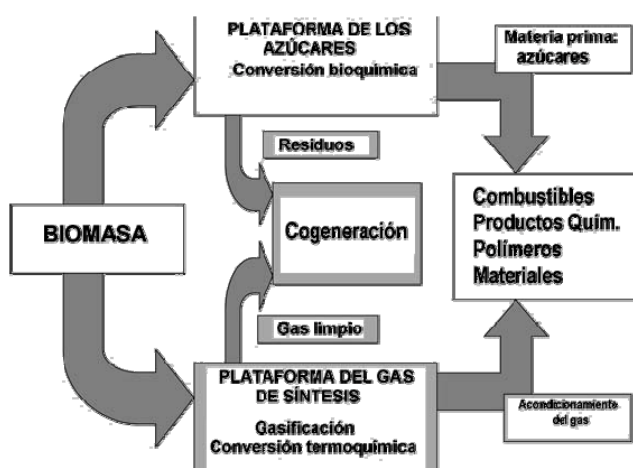


Figura7. Esquema biorrefinería de plataforma doble: azúcares + gas de síntesis

## IV

### Tecnologías de conversión de la biomasa en las refinerías

Desde un punto de vista tecnológico, la biomasa incluye toda la materia orgánica de origen biológico (granos, residuos agrícolas y forestales productos marinos y residuos sólidos municipales) que puede ser convertida a productos líquidos y gaseosos susceptibles de utilización en motores de combustión interna o para la síntesis de productos químicos orgánicos (40,41).

Las tres principales vías de conversión de la biomasa (figura 8) son los procesos físicos, la bioquímica y la termoquímica.

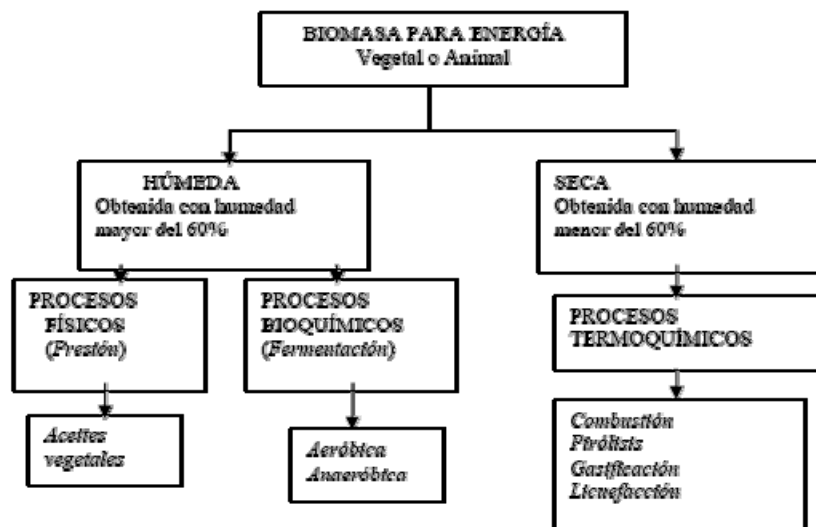


Figura 8. Procesos de tratamiento de la Biomasa

Desde que la biomasa se encuentra ya formada hasta que llega a la biorrefinería se ve sometida a una serie de actividades como son: la recolección, el embalado o compactación, el tratamiento de secado, el almacenamiento y el transporte (42).

La biomasa está constituida por dos fracciones: el grano, rico en almidón, y la paja, de composición lignocelulósica. La separación de estas dos fracciones es, por tanto, la primera operación que se debe realizar sobre la biomasa a su llegada a la biorrefinería. El fraccionamiento se realiza mecánicamente, mediante sistemas de separación por densidad en lechos fluidizados por aire, aprovechando la mayor densidad del grano con respecto a la fracción lignocelulósica (43). Otro gran ejemplo de necesidad de fraccionamiento es el de la biomasa herbácea verde, que supone la materia prima de la denominada biorrefinería verde. En este caso, el fraccionamiento se realiza sobre la biomasa húmeda, mediante operaciones de trituración, prensado, extrusión y filtración, obteniéndose finalmente una fracción fibrosa (lignocelulósica) y otra líquida rica en proteínas, azúcares, ácidos orgánicos, aminoácidos y pigmentos (44).

#### **4.1. Pretratamiento de las fracciones de biomasa**

El pretratamiento de las fracciones de biomasa puede ser:

- Molienda de cereales por vía seca (*dry milling*).
- Molienda de cereales por vía húmeda (*wet milling*) (45).
- Pretratamiento de la biomasa lignocelulósica (46). Se trata de una operación dirigida a facilitar la hidrólisis de celulosa a glucosa, separar la lignina o disolver la lignocelulosa

*Separación de la lignina.* La separación de lignina de los materiales lignocelulósicos es paso previo en la obtención de carbohidratos (celulosa + hemicelulosas) para su posterior transformación en productos químicos. En la producción de papel a partir de la madera es preciso eliminar la mayor parte de la lignina, por lo que las industrias del sector ya poseen procesos bien desarrollados para este fin. Un proceso empleado desde los tiempos de la Segunda Guerra Mundial consiste en la hidrólisis ácida de la madera utilizando ácido sulfúrico diluido o concentrado a temperaturas entre 120°C y 170°C. El residuo sólido que se obtiene contiene algunos compuestos celulósicos y la mayoría de la lignina inicial. El proceso más común en la actualidad para eliminar la lignina de la madera es el proceso Kraft que consiste en reducirla a virutas y someterla a reacción con una mezcla hidróxido de sodio y sulfuro de sodio a alta temperatura. Una variante de este proceso, empleada más en Europa que en Estados Unidos, consiste en tratar la madera con sulfitos para convertir la lignina en

lignosulfonatos solubles. En el proceso se degradan también carbohidratos que generan un licor agotado que contiene azúcares monoméricos y oligoméricos fermentables. Algunas plantas de procesamiento de la madera fermentan este licor agotado para producir etanol.

*Solvólisis.* Un método para disolver la lignocelulosa se fundamenta en utilizar etilendiamina (25-30%) y agua más óxido de cadmio (4,5-5,2%). Este tratamiento hace que la lignocelulosa sea altamente reactiva generando glucosa con elevados rendimientos. En el pretratamiento de la lignocelulosa se han utilizado otros disolventes como butanol, amoníaco etc. En general, el empleo de estas sustancias para hacer la lignocelulosa más susceptible a procesos biológicos se denomina proceso de solvólisis u *Organosolv* (47).

Otro proceso de pretratamiento es el AFEX (*amonía freeze explosion*), que ha sido desarrollado para diferentes alimentaciones, incluyendo alfalfa, paja de trigo, hierba, etc. (48). Esta tecnología emplea amoníaco líquido a temperaturas entre 50 y 90 °C y elevada presión para degradar o reblandecer la estructura de la biomasa (49) y así generar un material más fácil de tratar por acción microbiológica o enzimática. El proceso AFEX seguido de un tratamiento con celulasas y hemicelulasas produce elevados rendimientos de azúcares a partir de diferentes materias primas y con bajas concentraciones de enzimas. La mayoría del amoníaco empleado en el proceso AFEX puede recuperarse y reutilizarse. Aún se encuentra en fase de desarrollo.

Otro pretratamiento prometedor consiste en la utilización de agua líquida comprimida a temperaturas superiores a 200 °C (50). Este método presenta la ventaja de que la presurización de la madera a 45-50 atmósferas, con la consiguiente descompresión, desestructura la madera (51-52). La tecnología se ha desarrollado a escala de planta piloto pero no a escala industrial.

## **4.2. Procesado de semillas oleaginosas**

Las semillas oleaginosas tradicionalmente se han procesado para obtener su aceite mediante prensado seguido de extracción con disolventes orgánicos. Un método alternativo se basa en la hidrólisis enzimática en medio acuoso de la pared celular de las células vegetales, para permitir así

la liberación de las grasas en ellas contenidas. Se trata de un proceso más limpio desde el punto de vista medioambiental.

### **4.3. Conversión bioquímica**

La fermentación es un proceso biológico mediante el cual los azúcares monoméricos o aminoácidos se rompen en sustancias de menor peso molecular tales como los ácidos orgánicos y solventes neutros como el etanol. La fermentación puede llevarse a cabo mediante gran variedad de microorganismos como bacterias, levaduras y hongos.

Se conocen diferentes procesos de fermentación: digestión anaerobia, digestión aerobia y fermentación de azúcares.

La conversión bioquímica de la biomasa puede realizarse a través de la digestión o fermentación anaeróbica para producir biogas, o de la fermentación alcohólica para producir combustibles líquidos. La biomasa lignocelulósica, tales como los residuos agrícolas y forestales, es, en principio, adecuada para ser utilizada como materia prima barata pero las estructuras complejas de los materiales lignocelulósicos requieren tratamientos previos al proceso de la fermentación si se desea que la proyección económica de la producción de bio-etanol resulte optimizada (53).

La digestión aerobia o *compostaje* es el proceso biológico aeróbico mediante el cual los microorganismos descomponen la materia biodegradable, permitiendo obtener *compost*, abono excelente para la agricultura. Al igual que en la digestión anaerobia, este proceso es aplicable en biomásas que presenten un porcentaje de humedad elevado, como restos de cosecha, excrementos de animales y residuos urbanos. En la digestión aerobia, la biomasa generalmente es recogida en *lagunas*, en las que se garantiza el suministro de O<sub>2</sub> mediante agitación mecánica. El proceso es complejo ya que interviene una gran variedad de microorganismos: mesofílicos, termófilos, bacterias esporógenas y actinomicetos. El rendimiento del proceso depende de parámetros como la temperatura, pH, humedad, nutrientes, y los niveles de O<sub>2</sub>, por lo que es necesaria una buena aireación y agitación durante el mismo.

La Red Española de Compostaje (REC) integra todas las actividades desarrolladas en España en relación con la gestión sostenible de los



residuos orgánicos. Nuestro grupo de trabajo de la Universidad de Valladolid, perteneciente a la REC, realiza investigaciones en este campo con el asesoramiento de la profesora Mercedes Sánchez Báscones..

La fermentación de azúcares para la obtención de etanol se realiza a partir de biomasa azucarada (mostos y jugos de frutas, remolacha y caña de azúcar, sorgo azucarero, mandioca) o de biomasa amilácea (cereales y tubérculos como patata y boniato) mediante hidrólisis enzimática con amilasas; y de biomasa lignocelulósica (maderas, bagazo, paja, pulpa de remolacha), mediante hidrólisis enzimática con celulasas y hemicelulasas. La hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa que forman parte de la biomasa lignocelulósica genera una mezcla de hexosas (glucosa, manosa y galactosa) y pentosas (xilosa y arabinosa), siendo las levaduras convencionales incapaces de metabolizar estas últimas, lo que redundaría en una significativa merma de la eficiencia y rentabilidad del proceso. En respuesta a esta situación, mediante el empleo de tecnologías de ingeniería metabólica se han creado nuevas cepas de micro-organismos recombinantes, tales como la bacteria *Zymomonas mobilis*, a las que a su capacidad natural de fermentar la glucosa se ha añadido la capacidad de fermentar también las pentosas.

#### **4.4. Conversión termoquímica**

La conversión termoquímica de la biomasa puede ser llevada a cabo siguiendo uno de los tres procesos siguientes: pirólisis, gasificación y licuefacción directa.

##### **4.4.1 Combustión**

Se habla de combustión cuando el calentamiento de la biomasa se hace en exceso de aire, bien para generar calor o electricidad. La biomasa lignocelulósica con un bajo contenido en humedad es la más apropiada para la aplicación de la combustión con fines energéticos. El poder calorífico de la biomasa depende de varios factores (contenido en fibra, resina y humedad). En el caso de las maderas con un alto contenido en resina, como por ejemplo el pino y el abeto, puede alcanzar valores en torno a los 20 MJ/kg.

#### **4.4.2. Pirólisis**

La pirólisis consiste en la degradación térmica de la biomasa en el intervalo de temperatura de 380 °C a 530 °C en ausencia de oxígeno, lo que conduce a la producción de gas combustible, bio-aceites (líquidos) y carbón activo (sólido) (54).

Generalmente, el aceite de pirólisis derivado de la biomasa, que es altamente oxigenado y tiene pobre estabilidad térmica, requiere ser sometido a hidrogenación para –bajando el contenido de oxígeno– alcanzar mejores propiedades. De modo similar a la producción de bio-etanol, la producción de combustible por pirólisis no parece ser una ruta viable a los precios actuales del petróleo.

#### **4.4.3. Gasificación**

Se habla de gasificación cuando el calentamiento de la biomasa con cantidades limitadas de comburente (aire, vapor de agua y/o oxígeno, hidrógeno). La gasificación es una forma de pirólisis que se lleva a cabo a alta temperatura (por arriba de 1000 °C) con el objetivo de optimizar la producción de gas como una mezcla de monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono y nitrógeno (55). Cuando la reacción se realiza con aire como oxidante, genera una mezcla gaseosa con una mayor proporción de N<sub>2</sub>, denominado gas pobre o gas de gasógeno. Si la gasificación se realiza con oxígeno, el gas producido contiene CO e H<sub>2</sub> como combustibles principales, mezclados con CO<sub>2</sub>, lo cual origina un gas, denominado *gas de síntesis*, con poder calorífico medio, entre 10 y 20 MJ/Nm<sup>3</sup>. Otro tipo de proceso de gasificación es la *hidrogasificación*, en la cual la biomasa seca se hace reaccionar con H<sub>2</sub>, generando como producto un gas con alto contenido en metano, pequeñas cantidades de etano y otros gases. Tras retirar el CO<sub>2</sub>, el gas resultante presenta un poder calorífico superior al del gas natural. Básicamente los gasificadores pueden agruparse en tres tipos principales: (i) lecho móvil a contracorriente; (ii) lecho móvil de corrientes paralelas; y (iii) lecho fluidizado, en los que el sólido es mantenido en suspensión por medio del agente gasificante. El rendimiento en este último tipo de gasificador es elevado, además de que admite un mayor porcentaje de humedad de la materia prima de partida.

El gas de síntesis, una vez acondicionado, puede ser empleado como combustible auxiliar en calderas, para la producción de calor y electricidad en turbinas, o bien puede transformarse en combustibles más energéticos o sintéticos-BTL. Desde 2005, la planta sueca de Örnsköldsvik ha venido obteniendo bioetanol empleando serrín como materia prima (56). Recientemente, se ha inaugurado en la ciudad alemana de Freiberg, por la empresa Choren, la primera planta precomercial de biocombustible sintético de segunda generación (residuos de madera y restos vegetales), con una capacidad de producción anual de 18 millones de litros de biocombustibles (57). También recientemente, se ha puesto en marcha la planta de Babilafuente (Salamanca) para la obtención de bioetanol a partir de paja de cereal. La evolución lógica debe desembocar en la construcción de biorrefinerías integradas al objeto de aprovechar y valorizar mejor la biomasa en un conjunto amplio de productos: biocarburantes, electricidad y productos químicos.

#### ***4.4.4. Licuefacción e hidrólisis de la biomasa***

Este proceso convierte la biomasa en hidrocarburos y subproductos mediante la aplicación de altas presiones y temperaturas. En principio, cualquier tipo de biomasa (sin restricciones en cuanto a su humedad) es apta para la aplicación de este proceso de transformación. Se han desarrollado experiencias a pequeña escala sobre residuos urbanos, residuos agrícolas, pecuarios y forestales.

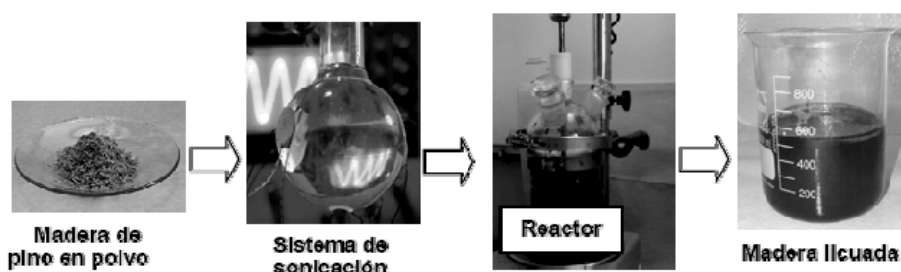
La licuefacción hidrotérmica consiste en la hidrogenación indirecta de la biomasa. Puede considerarse una variante de la pirólisis en el sentido de que no emplea oxígeno como comburente, pero requiere un gas reductor ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  o una mezcla de ambos), la presencia de catalizadores en solución acuosa y altas presiones (100-200 atmósferas) y temperaturas (300-500 °C). Durante la reacción se produce la rotura de las moléculas de celulosa y lignina, que pierden átomos de oxígeno e incorporan átomos de hidrógeno. El producto obtenido es una mezcla de hidrocarburos que, al enfriarse, se condensa en un líquido combustible compuesto por una mezcla de hidrocarburos oxigenados, muy similar al obtenido por destilación del petróleo. El líquido es denominado *biopetróleo* o *bioaceite de licuefacción* y su poder calorífico se encuentra en torno a los 33,5 MJ/kg. Este *biopetróleo* es procesado de forma análoga al petróleo para

generar un *diésel* de propiedades similares a las del gasóleo de origen fósil, por lo que puede ser mezclado con este en cualquier proporción sin necesidad de adaptaciones en los motores. Un tipo de licuefacción hidrotérmica es el proceso denominado *biodiésel reformado hidrotérmicamente (diésel HTU)*, inicialmente desarrollado por Shell, y ahora desarrollado por la empresa Biofuel BV, que ha construido una planta de demostración en Holanda (58).

La hidrólisis química de la celulosa para dar sus correspondientes azúcares puede ser catalizada químicamente por acción de ácidos como sulfúrico, clorhídrico y nítrico, trabajando a temperaturas bajas (120-140 °C). El ácido concentrado rompe los enlaces de hidrógeno entre las cadenas de celulosa (consiguiendo, así, su desestructuración) para dar lugar a una gelatina homogénea. En este punto, la celulosa es extremadamente susceptible a la hidrólisis por lo que, al tratar con agua a temperaturas moderadas, se hidroliza rápidamente dando glucosa. En este proceso se obtienen elevados rendimientos de azúcares acompañados de una pequeña proporción de productos de degradación y su rentabilidad económica depende del éxito en recuperar el ácido a bajo coste (59).

En licuefacción se han venido utilizando diversos disolventes orgánicos tales como fenol, polioles, carbonato de etileno, dioxanos, acetona, etanol y etanol supercrítico (60). Asimismo, han sido utilizados diversos sistemas de calentamiento (61) y agitación.

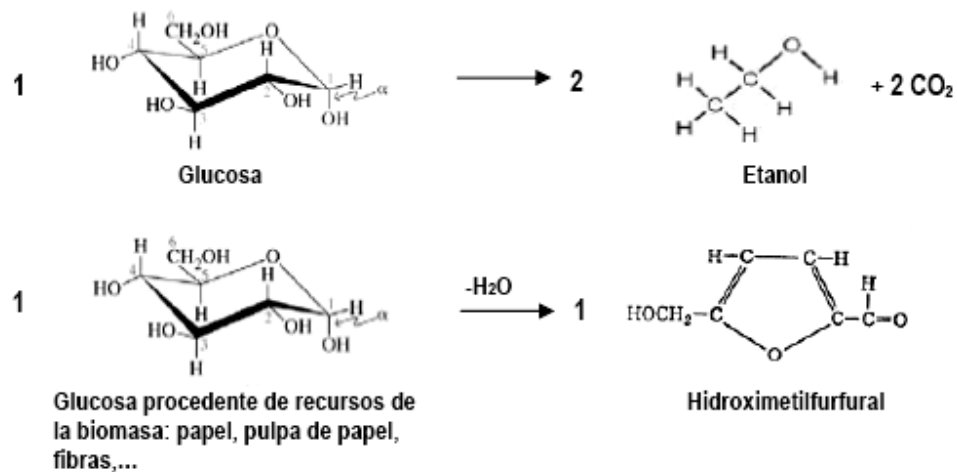
Nuestro grupo de trabajo del GIR-TADRUS, viene llevando a cabo licuefacción de la biomasa por solvólisis por dos procedimientos: uno con polioles a partir del método del Yamada y Ono (62-64), con el que se consigue obtener ácido levulínico con alto rendimiento; y otro, con fenol, para obtener *madera licuada*. En ambos se utilizan ultrasonidos para mejorar el rendimiento de los procesos (65, 66) (figura 9).



**Figura 9. Método de licuefacción potenciada por ultrasonidos**

La *madera licuada* puede ser sometida a moldeo y *curado* térmico, previa eliminación de las especies volátiles, para el estudio de sus propiedades. Este producto, recién obtenido, puede, sucesivamente, reaccionar con formaldehído para formar resinas fenólicas tipo *novolac* (67,68) o *resol* (69,70). El entrecruzamiento, bajo alta presión y/o catalizadores, de mezclas de resinas fenólicas y melaninas conduce a compuestos  $CN_x$ , como  $C_{40}N_4O$  y  $C_3N_4$ , de muy alto valor añadido. Se trata de compuestos ingenieriles ultraduros y de gran elasticidad (71-74) que en un futuro se pueden obtener en las biorrefinerías integradas.

Nuestras experiencias de solvólisis de la biomasa han mostrado ser más eficientes que los procesos de fermentación alcohólica de la glucosa no solo desde el punto de vista energético sino, también, de emisiones de  $CO_2$ . (75,76). Como es sabido, la molécula de glucosa contiene cinco enlaces carbono-carbono cargados de energía. En los procesos de fermentación alcohólica, la molécula de glucosa se convierte en dos moléculas de etanol y dos moléculas de  $CO_2$ , y por consiguiente, únicamente dos de los cinco enlaces carbono-carbono se recuperan como fuente de energía en la producción de etanol. Sin embargo, en el proceso de solvólisis, las moléculas de furfural e hidroximetilfurfural retienen, ventajosamente, la totalidad de los enlaces carbono-carbono de la pentosa o hexosa, conservando la mayor parte de su energía y sin emisión neta alguna de  $CO_2$  (figura 10).



**Fig. 10.** La transformación de glucosa a hidroximetilfurfural es una aplicación más eficiente como fuente de energía que la fermentación alcohólica de la glucosa.

Nuestro grupo TADRUS y la empresa BIOWATT Ibérica hemos diseñado, a nivel de planta piloto, un dispositivo para producir la transformación parcial de biomasa sólida rica en carbohidratos (especialmente residuos celulósicos, lignocelulósicos y harinas) en biocombustibles líquidos, que podrán ser aprovechados posteriormente en procesos de producción de energía eléctrica (motores tipo diesel o turbinas de gas) o en simples procesos de generación de calor mediante combustión en quemadores. En 2006, los autores del dispositivo reivindicamos sus características con la correspondiente patente de invención (77).

## **Situación y desarrollo de las biorrefinerías en Castilla y León y sus impactos ambientales**

### **5.1. Desarrollo y oportunidades de las biorrefinerías**

En la actualidad, la industria de las biorrefinerías en nuestro país se reduce prácticamente a las plantas de producción de biocombustibles de primera generación (78). En Castilla y León, hay sendas plantas de bioetanol en Barcial del Barco (Zamora), Babilafuente (Salamanca) y Miranda de Ebro (Burgos), de las que únicamente está en fase de producción la planta de biocarburantes de Salamanca. Biocarburantes de Castilla (BioCast), en Valdescorriel (Zamora), produce 20.000 t de biodiesel a partir de aceites vegetales. Biocombustibles Pisuerga SA de Castrojeriz (Burgos) se encuentra actualmente en pruebas, y tiene una capacidad de producción de hasta diez millones de litros de biocombustibles a partir del procesamiento de 20.000 t de semillas de colza y girasol. Otras plantas de biodiesel en proyecto o en construcción son las dos de La Robla y la de Cabrereros del Río (León), la de San Cristóbal de Entreviñas (Zamora) y la de Olmedo (Valladolid) de la cooperativa ACOR.

A partir de las plantas generadoras ya instaladas de biocarburantes en Castilla y León se ha estimado (2) que habría que aumentar la superficie requerida por la industria de 1.156 ha de colza en 2005 a 38.791 ha y de 123.847 ha de girasol a 436.857 ha, aparte de reservar 159.203 ha de trigo, 303.000 de cebada y 28.857 de maíz, al objeto de cumplir con los objetivos del PER para el año 2010. Por consiguiente, implica reservar en Castilla y León, casi 1 millón de hectáreas, que constituye el 42% de los 2,2 millones dedicados a cultivos seleccionados y el 34% de los 2,8 millones que forman la superficie final cultivada de Castilla y León. Es decir, que tanto para Castilla y León como para España está planteado un conflicto potencial entre el sector agroindustrial y el agroalimentario, pues se ven obligados a competir en los mercados por los mismos productos. Esta situación solo podrá superarse cuando los biocarburantes de segunda

generación, basados en cultivos alternativos, sean técnica y económicamente viables.

Un factor positivo para Castilla y León es que, en los últimos años, el crecimiento en la superficie de los cultivos energéticos ha sido notable, pasando de 4.000 ha en la campaña de 2005 a más de 86.000 ha en la de 2006-2007. En Castilla y León existe una gran superficie agrícola no cultivada, clasificada como barbecho, que en 2005 ascendía a 0,4 millones de ha y que, en principio, podría ser apta para la producción de cultivos energéticos.

El desarrollo futuro de los biocarburantes precisa la búsqueda de materias primas alternativas que, además de ser más baratas, no compitan con el mercado alimentario, como por ejemplo los *materiales lignocelulósicos*. El empleo de estas materias primas lleva consigo el desarrollo de las tecnologías de biocombustibles de segunda generación, tanto por vía termoquímica como biológica, y que deberían integrarse en las futuras biorrefinerías. En este contexto, han surgido diferentes iniciativas que adoptan el concepto de biorrefinería integrada, en las que –como hemos venido repitiendo– es posible utilizar diversas fuentes de biomasa que, mediante procesos de transformación sostenibles, pueden ser transformadas en biocombustibles y otros productos de alto valor añadido.

Una iniciativa especialmente prometedora ha sido la de coordinar los sectores implicados en el desarrollo de la biomasa por medio de la Plataforma Tecnológica de la Biomasa, *Bioplat*, en la que se considera a las biorrefinerías como vía de implantación comercial de una industria basada en biomasa de forma competitiva y sostenible. Otras Plataformas Tecnológicas Españolas (*PTE*) con las que se debe actuar en sinergia para el desarrollo de las biorrefinerías son la PTE de Química Sostenible, la PTE Forestal y la PTE del Hidrógeno y Pilas de Combustible.

De acuerdo con el concepto de biorrefinería integrada se ha creado en Aoiz (Navarra) una Instalación Científica y Tecnológica Singular (ICTS), la primera en Europa, para llevar a cabo actividades de investigación e innovación de los biocombustibles de segunda generación, incluyendo toda la cadena de producción y de la obtención de los productos finales. Por otra parte, la empresa GCE Bio Energy también ha desarrollado un proyecto de biorrefinería integrada que empleará principalmente remolacha alcoholígena, lo que podría suponer un impulso para el sector remolachero (al evitar la quiebra de las remolacheras). La previsión de



esta empresa es utilizar diferentes tecnologías (pirólisis, gasificación, metanogénesis, fermentación, etc.) para obtener biocombustibles (etanol, metanol, metano, hidrógeno), bioplásticos degradables (polilácticos), abonos, aceites, etc. De esta forma, se rompe con la idea de *fabricar* biocombustibles a partir del cereal, que se ha demostrado poco eficiente y ha generado una crisis alimentaria sin precedentes. Esta refinería multifuncional será construida en Santa María del Páramo (León).

En Castilla y León, se ha inaugurado recientemente la planta experimental de biocombustibles y bioproductos situada en Villarejo de Órbigo (León) con una inversión de 9,2 millones de euros, realizada a través del Itacyl. Está previsto que la planta realice investigaciones sobre la transformación de cultivos a carburantes ecológicos y construir un centro de estudio de biocombustibles de segunda generación.

## **5.2. Impactos ambientales de las plantas de producción de biocombustibles**

Los beneficios potenciales de los biocarburantes son básicamente tres:

- Disminuir el efecto invernadero derivado de las emisiones de CO<sub>2</sub> y otros contaminantes ácidos por el uso de los combustibles fósiles.
- Asegurar un suministro de combustible
- Revitalizar la actividad agrícola y el desarrollo agrario y rural

Los inconvenientes principales se resumen en tres:

- Mayores costes de los nuevos biocombustibles frente a los derivados del petróleo (caso del bioetanol de Brasil)
- Mayores precios agrarios.
- Requerimiento de áreas de cultivos y problemas ambientales derivados de la extensión de los cultivos y del consumo de pesticidas, agua, etc.

Los beneficios anteriores pueden verse aumentados y los inconvenientes reducidos si se opera con biocarburantes de segunda generación y en biorrefinerías integradas. Así pues, consideramos que debe potenciarse el trabajo con *residuos lignocelulósicos forestales* procedentes de la gestión del monte (y al mismo tiempo, potenciar la mejora de nuestras masas forestales) para, a partir de sus residuos, obtener biocarburantes, energía

y productos.

A los aspectos positivos descritos se suma la disminución de riesgos de incendio forestal y ataque por insectos xilófagos, plagas y hongos que se alimentan de las ramas secas del monte. Se rentabilizan económicamente las claras y clareos que son beneficio para la masa forestal (y que no encuentran una salida de sus productos) y además se crean puestos de trabajo en el sector forestal. No obstante, y durante la fase extractiva de biomasa residual, se puede producir un aumento de la erosión por retirada de tocones y de ramas de poda, un aumento de la compactación del terreno por el uso de maquinaria, un empobrecimiento del suelo por la retirada de nutrientes y una disminución de su fertilidad. También se puede producir un pequeño impacto en la fauna y en el paisaje (79).

Por consiguiente, es esencial preguntarnos acerca de qué tipo de biomasa debemos cultivar para usos no alimentarios hasta que se desarrollen los biocarburantes de segunda generación u otros. Toda vez que el aumento de la demanda de biomasa para la producción de bioproductos no alimentarios está dando lugar a un aumento del precio de los alimentos, resulta necesario diseñar políticas que seleccionen como fuente de biomasa para la industria química cultivos tradicionalmente no empleados para alimentación.

Es preciso estudiar bien la relación biomasa-biorrefinería. Se trata de analizar qué tipo de biorrefinería es la más adecuada en función de la biomasa que la alimenta y qué plataformas químicas se derivarían de la misma; o bien, qué tipo de biomasa es preciso cultivar en función de las plataformas químicas deseadas y de las características del suelo y mercado español. En Castilla y León está clara nuestra opción:

- potenciar inicialmente un proyecto de biorrefinería integrada basado en la remolacha alcohólica y en cultivos energéticos, bien planificado y que no ofrezca ninguna competencia con los productos agroalimentarios
- potenciar cuanto antes el desarrollo de los biocombustibles de segunda generación a partir de biomasa residual, especialmente residuos procedentes de la gestión forestal en biorrefinerías integradas lignocelulósicas.

Ahora bien, para el desarrollo de esa opción debe gestionarse la sostenibilidad de nuestros cultivos y de nuestros bosques a partir del

estudio del *Análisis de Ciclos de Vida* (ACV) (80-81) y respetar la *LEY 45/2007, de 13 de diciembre, para el desarrollo sostenible del medio rural*. La agricultura mal practicada degrada el suelo y tiene implicaciones económicas negativas. Es preciso analizar qué prácticas deben emplearse para garantizar la sostenibilidad, y qué relación debe existir entre tierras cultivadas y no cultivadas para garantizar la sostenibilidad del sistema y la biodiversidad de las especies vegetales y animales. Como decía el profesor Ángel Ramos, profesor de la Escuela de Montes de Madrid: “*sin la consideración cuidadosa, respetuosa, solidaria de las realidades naturales, incluidas las humanas, el desarrollo no será verdadero progreso*”

**HE DICHO**



## Referencias

1. Tió Saralegui, C. 2008. “El reto energético y su impacto sobre el sector agrario”. Universidad Politécnica de Madrid, Papeles de Economía Española: Economía agroalimentaria. Nuevos enfoques y perspectivas. vol. 117, 258-269.
2. García, MP; Ballesteros, M; Negro, MJ; 2008. “Biorrefinerías: Situación Actual y Perspectivas de Futuro. Informe de Vigilancia Tecnológica”, Fundación Española para el Desarrollo de la Investigación en Genómica y Proteómica / CIEMAT. Madrid.
3. Sánchez Macías, JI; Rodríguez López, F; Calero Pérez, P; Díaz Rincón, FJ; 2006. “Desarrollo agroindustrial de biocombustibles en Castilla y León”. Consejo Económico y Social de Castilla y León. Colección de Estudios, nº 9. Valladolid.
4. [www.etseq.urv.es/web/downloads/industria/Reflexiones%20%20Petroquimica011.pdf](http://www.etseq.urv.es/web/downloads/industria/Reflexiones%20%20Petroquimica011.pdf)
5. Ochoa Gómez, JR; Roncal, T; Gómez, O; Larreina, S; 2008. “*Industria química basada en biomasa. Implicaciones tecnológicas*”, Fundación LEIA CDT.
6. Perlack, RD; Wright, LL; Turhollow, AF; Graham, RL; Stokes, BJ; Erbach, DC; 2005. “Biomass as feedstock for a bioenergy and bioproducts industry: the technical feasibility of a billion-ton supply”. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.  
[www.feedstockreview.ornl.gov/pdf/billion\\_ton\\_vision.pdf](http://www.feedstockreview.ornl.gov/pdf/billion_ton_vision.pdf)
7. Wright, LL; Boundy, B; Perlack, RD; Davis, S; Saulsbury, B; 2006. “Biomass Energy Data Book: Edition 1”. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA. [cta.ornl.gov/bedb/pdf/Biomass\\_Energy\\_Data\\_Book.pdf](http://cta.ornl.gov/bedb/pdf/Biomass_Energy_Data_Book.pdf).
8. DEFRA; 2002. “Growing Short Rotation Coppice”. Department of Environment, Food and Rural Affairs, Reino Unido. 2002.  
[www.defra.gov.uk/erdp/pdfs/ecs/src-guide.pdf](http://www.defra.gov.uk/erdp/pdfs/ecs/src-guide.pdf)
9. VV AA; 2005. Plan de Energías Renovables en España, 2005-2010. Instituto para la Diversificación y Ahorro de Energía (IDAE), Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. España. [www.idae.es/central.asp?m=p013&t=3#](http://www.idae.es/central.asp?m=p013&t=3#).
10. IENICA (Interactive European Network for Industrial Crops and their Application). [www.ienica.net](http://www.ienica.net)
11. Paster, M; Pellegrino, JL; Carole, TM; 2003. “Industrial Bioproducts: Today and Tomorrow”. Department of Energy, USA.  
[www.biomass.govtools.us/pdfs/BioProductsOpportunitiesReportFinal.pdf](http://www.biomass.govtools.us/pdfs/BioProductsOpportunitiesReportFinal.pdf).

12. Fowler, PA; McLauchlin, AR; Hall, LM; 2003. "The Potential Industrial Uses of Forage Grasses Including Miscanthus". The National Non-Food Crops Centre (NNFCC), UK.  
[www.nnfcc.co.uk/nnfcclibrary/cropreport/download.cfm?id=27](http://www.nnfcc.co.uk/nnfcclibrary/cropreport/download.cfm?id=27).
13. Schmer, MR; Vogel, KP; Mitchell RB; Perrin, RK; 2008. Net Energy of Cellulosic Ethanol from Switchgrass. *PNAS* **105** (2): 464-469.
14. Sarath G *et al.*; 2008. Opportunities and Roadblocks in Utilizing Forages and Small Grains for Liquid Fuels. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, **35** (5): 343-354.
15. Wang, R; 1988. "Development of Biodiesel Fuel". *Taiyangneng Xuebao* **9**, 434-436.
16. Ballesteros, M *et al.*; 1998. "Biocombustibles líquidos: aceites vegetales y bioetanol". Informes Técnicos Ciemat, nº 852, Julio 1998.
17. García Camús, JM; García Laborda, JA; 2006. "Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol". CITME y CIEMAT. Madrid.
18. Rostrup-Nielsen, JR; 2005. "Making fuels for Biomass". *Science*, **308**, 1421-2
19. ALICO. <http://alicoinc.com>
20. Savage *et al.*; 2008. Defossilizing Fuel: How Synthetic Biology Can Transform Biofuel Production. *ACS Chemical Biology*, **3**(1): 13-16.
21. <http://www.jcvi.org/cms/home>
22. Martín Gil; FJ, **Martín Gil, J**; 2005. "Sistemas de almacenamiento del hidrógeno en nanotubos de carbono: nuevos métodos de síntesis de nanotubos de carbono". Premio de Investigación Caja España sobre energías Renovables.
23. Jiao, F; Frei, H; 2009. Nanostructured Cobalt Oxide Clusters in Mesoporous Silica as Efficient Oxygen-Evolving Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 1841 –1844.
24. Huber, GW; Chheda, JN; Barrett, CJ; Dumesic JA; 2005. Production of Liquid Alkanes by Aqueous-Phase Processing of Biomass Derived Carbohydrates. *Science* **208**, 1446-50.
25. VV AA; 2006. "Biorefineries – Industrial Processes and Products, Satus Quo and Future Directions. Vol. 1", Birgit Kamm, R. Gruber and Michael Kamm Eds, Wiley-VCH GmbH % Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 3-257-31027-4.
26. VV AA; 2006. "Companies see high-end chemical production as key to biofuels", *Inside Green Business Weekly Report*, 7 de junio de 2006.
27. Gruber, PR; O'Brien, M; 2002. Polylactides "Nature Works" PLA; En "Biopolymers, Polyester III", Y. Doi, A. Steinbüchel (eds.), Wiley-VCH, Weinheim.
28. Ringpfeil M.; "Biobased Industrial Products and Biorefinery Systems" – Industrielle Zukunft des 21. Jahrhunderts? [2001, [www.biopract.de](http://www.biopract.de)
29. Morris DJ; Ahmed I; 1992. "The carbohydrate Economy: Making Chemicals and Industrial Materials from Plant Matter", Institute of Local Self Reliance, Washington DC.
30. Nonato RV; Mantellato, PE; Rossel CEV; 2001. Integrated production of biodegradable plastic, sugar and ethanol. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **57**:1–5.

31. Bozell, JJ; 2004. "Alternative Feedstocks for Bioprocessing"; *En: Encyclopedia of Plant and Crop Science*, R.M. Goodman (ed.), Dekker, New York, ISBN: 0-8247-4268-0.
32. Webb, C; Koutinas, AA; Wang, R; 2004. Developing a Sustainable Bioprocessing Strategy Based on a Generic Feedstock. *Adv. Biochem Eng./Biotechn.* **87**:195–268.
33. Rossel CEV; Mantellato, PE; Agnelli, AM; Nascimento, J; 2006. "Sugar-based Biorefinery – Technology for an integrated production of Poly(3-hydroxybutyrate), Sugar and Ethanol", *En: "Biorefineries – Industrial Processes and Products, Satus Quo and Future Directions. Vol. 1"*, Chapter 10, Birgit Kamm, R. Gruber and Michael Kamm Eds, Wiley-VCH GmbH and Co. KGaA, Weinheim, 2006. ISBN: 3-257-31027-4.
34. Hacking, AJ; 1986. "The American wet milling industry". In: "Economic Aspects of Biotechnology", Cambridge University Press, New York, 214–221.
35. VV AA; 2004. "Top Value Added Chemicals from Biomass, Vol. I-Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas", T. Werpy and G. Petersen, Eds, The Pacific Northwest Laboratory and The National Renewable Energy Laboratory, U.S. Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information. Agosto 2004, N°. DOE/GO-102004-1992; <http://www.osti.gov/bridge>.
36. Soyez, K; Kamm, B; Kamm, M (eds.); 1997. "The Green Biorefinery, Proceedings of 1st International Green Biorefinery Conference", Neuruppin, Germany, 1997, Verlag GÖT, Berlin, 1998, ISBN 3-929672-06-5.
37. Narodoslawsky, M; 1999. "The Green Biorefinery, Proceedings 2nd Intern. Symp. Green Biorefinery", Feldbach, Austria.
38. White, D.H.; Wolf, D.; 1988. "Research in Thermochemical Biomass Conversion"; A.V. Bridgewater, J. L. Kuester (eds.), Elsevier Applied Science, New York.
39. National Renewable Energy Laboratory (NREL); <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html>
40. Demirbas, A; Arin, G; 2002. An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources* **24**: 471-482.
41. Rustamov, VR; Abdullayev, KM; Samedov, EA; 1998. Biomass conversion to liquid fuel by two-stage thermochemical cycle. *Energy Convers. Mgmt.* **39**(9):869-875.
42. Sokhansanj, S; Fenton, J; 2006. Cost benefit of biomass supply and pre-processing. BIOCAP, Canadá. [www.biocap.ca/rif/report/Sokhansanj\\_S.pdf](http://www.biocap.ca/rif/report/Sokhansanj_S.pdf).
43. Hoskinson, RL.; Hess, JR; Foust, TD; McKean, WT; Lewis, MS; 2001. Fractionation of Higher Value Crop Residue Components for Conversion into Bioenergy and Industrial Products. Paper number 016077, 2001 ASAE Annual Meeting. American Society of Agricultural and Biological Engineers, Michigan, USA.

44. Fowler, PA; McLauchlin, AR; Hall, LM; 2003. The Potential Industrial Uses of Forage Grasses Including Miscanthus. The National Non-Food Crops Centre (NNFCC), UK.  
[www.nnfcc.co.uk/nnfcclibrary/cropreport/download.cfm?id=27](http://www.nnfcc.co.uk/nnfcclibrary/cropreport/download.cfm?id=27)
45. Lynd, LR; Wyman, C; Laser, M; Johnson, D; Landucci, R; 2002. Strategic Biorefinery Analysis: Review of Existing Biorefinery Examples. National Renewable Energy Laboratory, U S Department of Energy,  
[www.osti.gov/bridge/servlets/purl/15020792-e95KPF/15020792.PDF](http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/15020792-e95KPF/15020792.PDF).
46. VV AA. Biomass Program Technologies. Energy Efficiency and Renewable Energy, Department of Energy, EE.UU.  
[www1.eere.energy.gov/biomass/technologies.html](http://www1.eere.energy.gov/biomass/technologies.html).
47. Holtzapple, MT; Humprey, AE; 1984. Effect of Organosolv Pretreatment on Enzymatic Hydrolysis of Poplar. *Biotech and Bioenergy* **6**:161-173.
48. Holtzapple, MT; Jun, JH; Ashok, G; 1991. The ammonia freeze explosion (AFEX) process. A practical lignocellulose pre-treatment. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **28/29**: 59-74.
49. Dale, BE; Moreira, M; 1983. A freeze explosion technique for increasing cellulose hydrolysis. Pp 31-43. *En: Fourth Symposium on Biotechnology in Energy Production and Conservation*, vol 12, C.D. Scott eds., New York; Wiley&Sons.
50. Walsum Van; Allen, SG; Spencer, MJ; 1996. Conversion of Lignocellulosic Pretreated with Hot Compressed Liquid Water to Ethanol. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **57/58**:157-170.
51. Bungay, H; 1981. Energy. The biomass Options. New York: John Wiley&Sons.
52. Carrasco, JE; Saíz, MC; Navarro, A; 1994. Effects of Dilute Acid and Steam Explosion Pretreatments on the Cellulose Structure and kinetics of Cellulose Fraction Hydrolysis by Dilute Acids in Lignocellulosic Materials. *Biochem. Biotechnol.* **45/46**:23-34.
53. Campo, ID; Alegría, I; Zazpe, M; Echeverria, M; Echeverria, I; 2006. Diluted acid hydrolysis pretreatment of agri-food wastes for bio-ethanol production. *Ind. Crops Prod.* **24**:214-221.
54. Demirbas, A; 2000. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Convers. Mgmt.* **41**:633-646.
55. Lede, J; 1999. Solar thermochemical conversion of biomass. *Sol. Energy* **65**(1):3-13.
56. SEKAB; <http://www.sekab.com>
57. CHOREN; <http://www.choren.com>
58. <http://gave.novem.nl>
59. Demirbas, A; 2000. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Convers. Mgmt.* **41**:633-646.
60. Yamazaki, J; Minami, E; Saka, S; 2006. Liquefaction of beech wood in various supercritical alcohols. *J. Wood Sci.* **52**:527-532.
61. Krzan, A; Kunaver, M; 2006. Microwave heating in wood liquefaction. *J. Appl. Polym. Sci.* **101**:1051-1056.



62. Yamada, T; Ono, H; 2001. Characterization of the products resulting from ethylene glycol liquefaction of cellulose. *J. Wood Sci.* **47**:458-464.
63. Yamada, T; Ono, H; 2000. Rapid liquefaction of lignocellulosic waste in the presence of cyclic carbonates for preparing levulinic acid and polyurethane resins. [www.informaworld.com/index/790946283.pdf](http://www.informaworld.com/index/790946283.pdf)
64. Yamada, T, Ono, H; 1999. Rapid liquefaction of lignocellulosic waste by using ethylene carbonate. *Bioresource Technology* **70**(1):61-67.
65. **Martín-Gil, J**; Navas-Gracia, LM; Hernández-Navarro, S; Correa Guimaraes, A; Fresneda Cuesta, H; González García, I; Casado Sanz, M; Acuña Rello, L; 2009. Licuefacción de madera de pino en glicoles facilitada por ultrasonidos. XIII Congreso Forestal Mundial 2009. 18-25 Octubre. Buenos Aires, Argentina.
66. **Martín-Gil J**, Navas-Gracia LM, Hernández-Navarro S, Correa-Guimaraes A; 2009. Licuefacción de madera de pino en fenol facilitada por ultrasonidos. V Congreso Nacional y II Congreso Ibérico AgroIngeniería 2009. Lugo, 28-30 Septiembre.
67. Alma, MH; Yoshioka, M; Yao, Y; Shiraishi, N; 1995. Some characterizations of hydrochloric acid catalyzed phenolated wood-based materials. *Mokuzai Gakkaishi* **41**(8):741-748.
68. Lee, SH; Teramoto, Y; Shiraishi, N; 2002. Resol type phenolic resin from liquefied phenolated wood and its application to phenolic foam. *J. Appl. Polym. Sci.* **84**:468-472.
69. Alma, MH; Basturk, MA; 2001. Co-condensation of NaOH catalyzed liquefied wood wastes, phenol, and formaldehyde for production of resol type adhesives. *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**:5036-5039.
70. Alma, MH; Yoshioka, M; Yao, Y; Shiraishi, N; 1995. Preparation of oxalic acid catalyzed resinified phenolated wood and its characterization. *Mokuzai Gakkaishi* **41**(12):1122-1131.
71. **Martín Gil, J**; Martín-Gil, FJ; Morán-Miguélez, E; José-Yacamán; 1997. "Preparation and uses of a carbonitride (C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)" ("Nuevo producto de formula C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Procedimiento para su preparación y aplicaciones"). Chemical Abstracts. Industrial Inorganic Chemicals. Vol 127. No 13. Pág 948. 1997. ES 2.094.084 (Cl. C01B21/082) 1997.(Solicitud 9.302.387 de 15 Nov 1993) Certificado-Título de la Oficina Española de Patentes y Marcas de 1 de Agosto de 1977 (Chem. Abstr. 127: P. 180023g).
72. **Martín Gil, J**; Martín-Gil, FJ; Morán-Miguélez, E; José-Yacamán; 1997. "Preparation of C<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O material". Chemical Abstracts. Industrial Inorganic Chemicals. Vol 127. No 1. Pág 730. 1997. ES 2.095.182 (Cl. C01B21/082)1 Feb 1997. (Solicitud 9.400.620 de 17 Marzo de 1994). Certificado-Título de la Oficina Española de Patentes y Marcas de 1 Sept 1977(Chem. Abstr. 127: P.6758r, 1997).
73. Dante, RC, **Martín Gil, J**; Sartor, F; Pallavidino, L; Santamaria, I; 2009; Cross-Linking and Thermal Stability of Thermosets based on Novolak and Melamine, *Journal of Applied Polymer Science*. APP-2009-03-0840.R1 (aceptado).

74. Dante, RC; **Martín Gil, J**; Sartor, F; Pallavidino, L; Santamaria, I; 2009 Synthesis under Pressure of Potential Precursors of CN<sub>x</sub> Materials based on Melamine and Phenolic Resins. *J. Macromol. Sci. Phys* (aceptado).
75. Correa A., Garrote A, Hernández, S; **Martín Gil, J**; Casado, M; Acuña, L; 2005. “Determinación de la cinética de licuefacción de residuos lignocelulósicos en presencia de carbonato de etileno”. *IV Congreso Forestal español*. Zaragoza. Mesa 9: Tecnología e industrias de los productos forestales.
76. Pérez, E; Gómez, E; Correa, A; Hernández, S; Álvarez, J; Ruíz, N; Navas, LM; **Martín-Gil, J**; 2006. “Thermocatalytic transformation of biomass resources to derived biofuels from furfural: and approach more efficient as source of energy than the alcoholic fermentation of glucose”. *IUFRO. Div.4 International Meeting: Managing Forest Ecosystems: The challenges of Climate Change*. 3-7 de Abril. Universidad de Valladolid. Palencia.
77. **Martín-Gil, J**; Navas-Gracia, L.M; Hernández-Navarro, S; Pérez-Lebeña, E; 2006. Spain Pat. P200601739. “Dispositivo para provocar la transformación de los carbohidratos de la biomasa en biocombustibles”. Madrid el 28 de Junio de 2006. Oficina Española de PATENTES Y MARCAS, 9 pp, 12 reivindicaciones y 1 dibujo.
78. <http://www.biodieselspan.com>
79. Camps, M; Marcos, F; 2008 “Los Biocombustibles”, 2ª Edición, Editorial Mundi Prensa. Madrid.
80. Sanz Requena, JF; Correa Guimaraes, A; Matellanes, M; Rey de las Moras, MC; Navas Gracia, LM; Hernández Navarro, S; **Martín Gil, J**; 2008. Análisis de Ciclo de Vida en la producción de vino. *AGRICULTURA. Revista Agropecuaria*, **911**:760-765.
81. Sanz Requena, JF; Correa Guimaraes, A; Fresneda Cuesta, H; Díez Antolínez, R; González García, I; Navas Gracia, LM; **Martín Gil, J**; Hernández Navarro, S; 2008. Análisis de Ciclo de vida del cultivo de colza en Castilla y León para la producción de biocombustible. *TIERRAS DE CASTILLA Y LEÓN. Agricultura y Energía*, **153**:40-48.

# Índice

Págs.

<b>PREÁMBULO</b> .....	
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	
1.1. La biomasa como alternativa renovable de los combustibles fósiles .....	
1.2. Últimos planes y proyectos en energía de la biomasa .....	
<b>2. FUENTES DE LA BIOMASA</b> .....	
2.1. Biomasa agrícola .....	
2.2. Biomasa forestal .....	
<b>3. FUNDAMENTOS SOBRE BIOCOMBUSTIBLES, BIOPRODUCTOS Y BIORREFINERÍAS</b> .....	
3.1. Biocombustibles y sus tipos .....	
3.1.1. <i>Bioalcoholes y derivados</i> .....	
3.1.2. <i>Bioaceites y derivados</i> .....	
3.1.3. <i>Biocombustibles gaseosos</i> .....	
3.1.4. <i>El caso particular del biohidrógeno</i> .....	
3.2. Bioproductos y biocombustibles obtenidos por solvólisis .....	
3.3. La biorrefinería integrada .....	
3.3.1. <i>Biorrefinería integrada y grado de integración</i> .....	
3.3.2. <i>Biorrefinería integrada y tipo de biomasa</i> .....	
3.3.2.1. Biorrefinería basada en materiales lignocelulósicos .....	
3.3.2.2. Biorrefinerías basadas en aprovechamiento integral de cultivos .....	
3.3.2.3. Biorrefinería verde .....	
3.3.2.4. Biorrefinería de plataforma doble .....	
<b>4. TECNOLOGÍAS DE CONVERSIÓN DE LA BIOMASA EN LAS BIORREFINERÍAS</b> .....	
4.1. Pretratamiento de las fracciones de biomasa .....	
4.2. Procesado de semillas oleaginosas .....	
4.3. Conversión bioquímica .....	
4.4. Conversión termoquímica .....	
4.4.1. <i>Combustión</i> .....	
4.4.2. <i>Pirólisis</i> .....	
4.4.3. <i>Gasificación</i> .....	
4.4.4. <i>Licuefacción e hidrólisis de la biomasa</i> .....	
<b>5. SITUACIÓN Y DESARROLLO DE LAS BIORREFINERÍAS EN CASTILLA Y LEÓN Y SUS IMPACTOS AMBIENTALES</b> .....	
5.1. Desarrollo y oportunidades de las biorrefinerías en Castilla y León .....	
5.2. Impactos ambientales de las plantas de producción de biocombustibles .....	
<b>6. BIBLIOGRAFÍA</b>	