

# PRODUCTOS Y TECNOLOGÍAS PARA EL IMPULSO DE BIOCOMBUSTIBLES

**Palabras clave:** biorrefinería, biocombustibles avanzados, ingeniería de biocomodities, bioenergía, biomasa residual.  
**Key words:** biorefinery, advanced biofuels, biocommodity engineering, bioenergy, residual biomass.

En comparación con la energía fotovoltaica (FV) y la eólica, la bioenergía aborda un campo mucho más amplio. La cantidad de tecnologías desarrolladas para FV y eólica es reducida y la electricidad es su único producto. Por otro lado, la producción de biomasa (agricultura y silvicultura) y su conversión por medios mecánicos, termoquímicos, procesos biológicos y bioquímicos a una amplia gama de combustibles, adecuados para ser introducidos en una variedad de equipos de conversión de energía, constituyen la matriz de un problema complejo. Además, el uso de biomasa para producción de energía está conectado a otras aplicaciones, como alimentos, materiales, productos químicos, etc. A todo esto, se suman cuestiones políticas, negocios, ciencia y organizaciones no gubernamentales, que enuncian prioridades para el uso de la biomasa muchas veces incompatibles y a menudo basadas en información parcial.

## ■ Selva Pereda

Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPI-QUI), Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS) - CONICET, Bahía Blanca, Argentina.  
Thermodynamics Research Unit, Chemical Engineering Department, School of Engineering, University of KwaZulu-Natal, South Africa.

E-mail: spereda@plapiqui.edu.ar

Compared to photovoltaic (PV) and wind energy, bioenergy covers a much wider field. The amount of technologies developed for PV and wind is reduced and electricity is their only product. On the other hand, the production of biomass (agriculture and forestry) and its conversion by mechanical, thermochemical, biological and biochemical processes to a wide range of fuels, suitable to be introduced in a variety of energy conversion equipment, constitute the matrix of a complex problem. In addition, the use of biomass for energy production is linked to other applications, such as food, materials, chemical products, etc. As if all this were not enough, political issues, businesses affairs, science and non-governmental organizations set priorities for the use of biomass that are often incompatible and based on partial information.

## ■ INTRODUCCIÓN.

El rol de la biomasa en la construcción de nuestro espacio de vida es indiscutible. El hombre ha utilizado por siglos, directa e indirectamente, la biomasa para satisfacer necesidades y expandir sus ambiciones. Hace sólo 200 años, el suministro de energía de la población mundial dependía exclusivamente de las energías renovables. La principal fuente de energía fue la leña

para calefacción, cocina e iluminación de residencias<sup>1</sup>. Luego, también de utilidad en procesos de fabricación a temperatura elevada, como la reducción del mineral de hierro, la cocción de ladrillos y azulejos o la fusión de vidrio. Por último, no debemos olvidar que la principal fuente de energía para actividades humanas era basada en trabajo animal (alimentado por biomasa). Cuando los combustibles fósiles (carbón y más tarde petróleo y gas) asumie-

ron el papel principal como fuente y portadores de energía, se convirtieron también en recursos primarios para la generación de electricidad<sup>2</sup>. Entre las renovables, la biomasa probablemente retomará una posición esencial, no sólo como portador de energía, sino también como constituyente de la variedad de productos químicos que contribuyen al bienestar de la sociedad.

Se espera que la población mun-

dial aumento de 7,3 a 11,2 mil millones hacia fin de siglo. En combinación con una mejora del nivel de vida, esto conducirá a un acelerado consumo de todas las materias primas y combustibles fósiles. La proyección indica que hacia fines de siglo se duplicará el consumo global de energía<sup>1</sup>. Las demandas pronto superarán la capacidad actual de la infraestructura basada en recursos fósiles<sup>3</sup>. En particular, la industria química, que apuntala a la mayoría de las industrias, tiene un gran desafío por delante. Para abordar cuestiones claves como evolucionar a recursos renovables (o mejor dicho retornar a ellos), evitar procesos peligrosos y contaminantes, y fabricar productos seguros y compatibles con el medio ambiente, se deben desarrollar vías de síntesis y purificación de productos químicos y cadenas de suministro sostenibles y ecológicas.

La quimurgia, actualmente llamada química verde, es la rama de la química que se aplica a la agricultura o que utiliza los productos agrícolas como materias primas. Una definición más amplia dice que es el uso de recursos renovables, generalmente material vegetal o microbiano, para la producción de materiales y energía. La Quimurgia fue también un movimiento social durante los años 1920 y 1930 cuando había grandes excedentes de materiales agrícolas y problemas económicos severos en sectores rurales de Estados Unidos. El uso de productos agrícolas como materias primas industriales se consideró como medio para resolver los problemas económicos. Una consecuencia significativa de este movimiento fue la fundación de los laboratorios regionales del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA), sin dudas un gran referente hoy del tema a nivel mundial.

En su origen, son muchos los hitos destacados en esta disciplina: la fabricación de papel resistente a partir de pino, lo que lleva a la fundación de la industria de la pulpa; los primeros trabajos sobre la manipulación de proteínas vegetales, que condujo a tecnología para la producción de 'carne sintética'; el negocio de aceites vegetales y ácidos grasos usados en una amplia variedad de productos químicos que incluyen jabón, detergentes, emulsificantes, cosméticos y revestimientos<sup>3</sup>.

Una distinción que se puede hacer en el campo de la quimurgia es entre el uso de productos naturales que son cultivados únicamente con fines industriales y aquellos que se cultivan principalmente para elaboración de alimentos. Los árboles constituyen el mayor commodity renovable cultivado casi exclusivamente para uso industrial. Por otra parte, los commodities que se cultivan principalmente para alimentación se utilizan con fines industriales cuando la producción es excedente o no son aptos para el propósito previsto. Históricamente, cuando los excedentes agrícolas son altos, la distinción entre uso industrial y alimentario no es significativa. No son nuevas las grandes industrias basadas en productos alimenticios; por ejemplo, la separación de almidón de maíz y trigo para ser utilizados en la industria del papel y textil. En forma análoga, el aceite de semillas oleaginosas se epoxida para producir plastificantes y es el origen de una variedad de oleoquímicos derivados, como los mencionados en el párrafo anterior.

En resumen, el uso de biomasa como recurso industrial y/o energético no es un concepto nuevo, cuenta con más de dos siglos de historia. Luego, la era fósil retrasó el desarrollo de tecnologías sustentables, haciendo difícilmente competitivos

nuevos emprendimientos en escala de procesamiento de recursos renovables. Con las nuevas tecnologías genéticas en el campo de la biología, la intensificación de cultivos tradicionales y energéticos, los sistemas de cultivos y la aparición de nuevos recursos como las microalgas, la conversión de biomasa vuelve a tener un rol protagónico, como una vía para agregar valor económico a los productos de la esperada revolución verde.

## ■ TENDENCIAS EN BIORREFINERÍAS.

El término biorrefinería se acuñó hace poco más de dos décadas<sup>4</sup> y, en sus orígenes, definió a aquellos polos procesadores de biomasa que además de producir alimentos y bienes de consumo generaban combustibles y potencia. Al desafío de valorizar biomasa, se suma actualmente la presión creciente de reducir el impacto ambiental de toda actividad humana. No ajeno a ello, la tendencia en refinación de biomasa traslada también el foco a los residuos. Tal como pretende esquematizar la Figura 1, al concepto de biorrefinación de la producción primaria, se suma la conversión de residuos producto de la agroindustria, los propios del consumo urbano e incluso los de la actividad agropecuaria.

En particular, los grandes polos procesadores de biomasa, como los ingenios azucareros, complejos oleoquímicos y plantas de pulpa y papel, son los precursores del concepto produciendo también biocombustibles (etanol, biodiesel y licores de lignina, respectivamente). Sin embargo, aún hoy enfrentan dificultades para viabilizar económicamente el procesamiento del 100% de sus residuos. Los que sin dudas se encuentran más maduros al respecto son los complejos oleoquímicos.

La Figura 2 esquematiza las etapas de procesamiento de semillas oleaginosas y los subproductos generados, cuyas aplicaciones se comercializan o investigan según la disponibilidad de tecnologías via-

bles económicamente. Así, del crushing de las semillas se separan las cáscaras que pueden ser valorizadas mediante tecnologías de licuación de biomasa para producir biocrudo y recuperación de productos

químicos<sup>5</sup>. Luego de la extracción del aceite, las proteínas, que constituyen aproximadamente el 80%, tienen aplicación directa en la industria alimentaria. Actualmente, las borras, producto de la etapa de

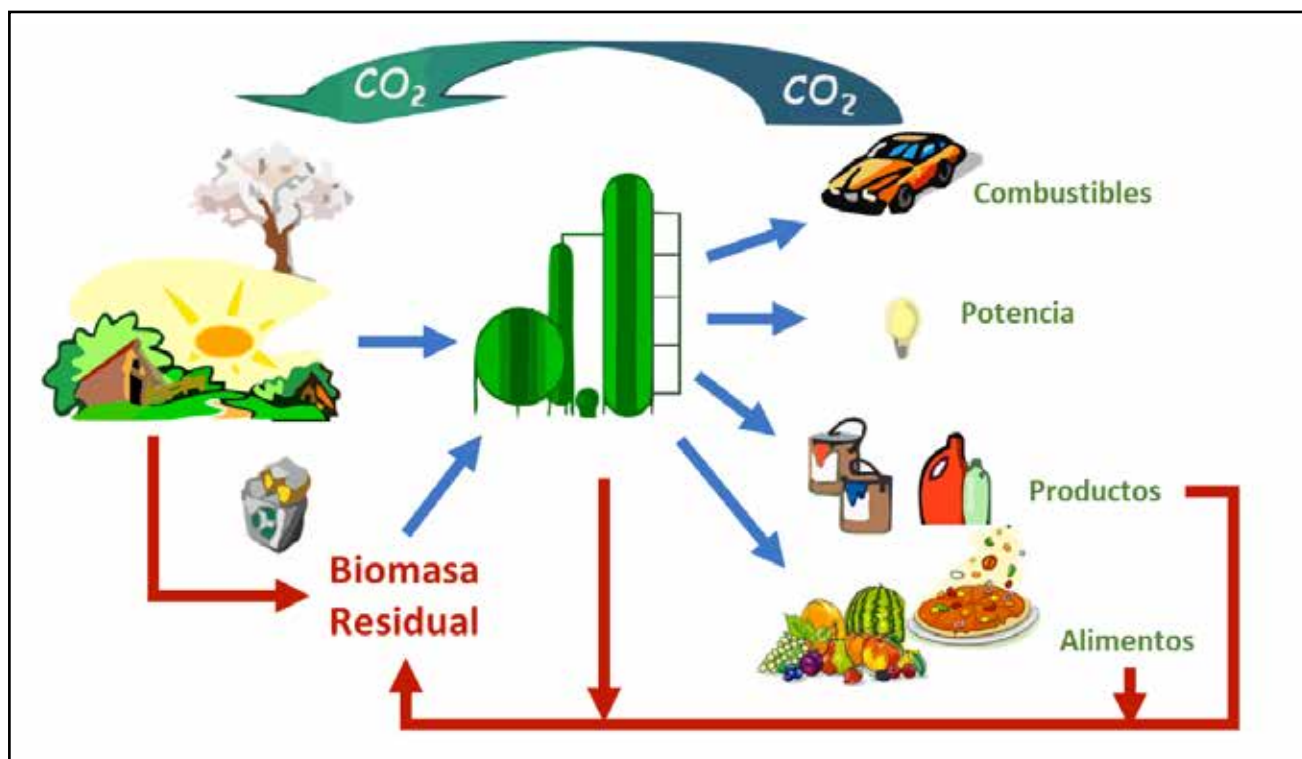


Figura 1: Biorrefinerías y procesamiento circular.

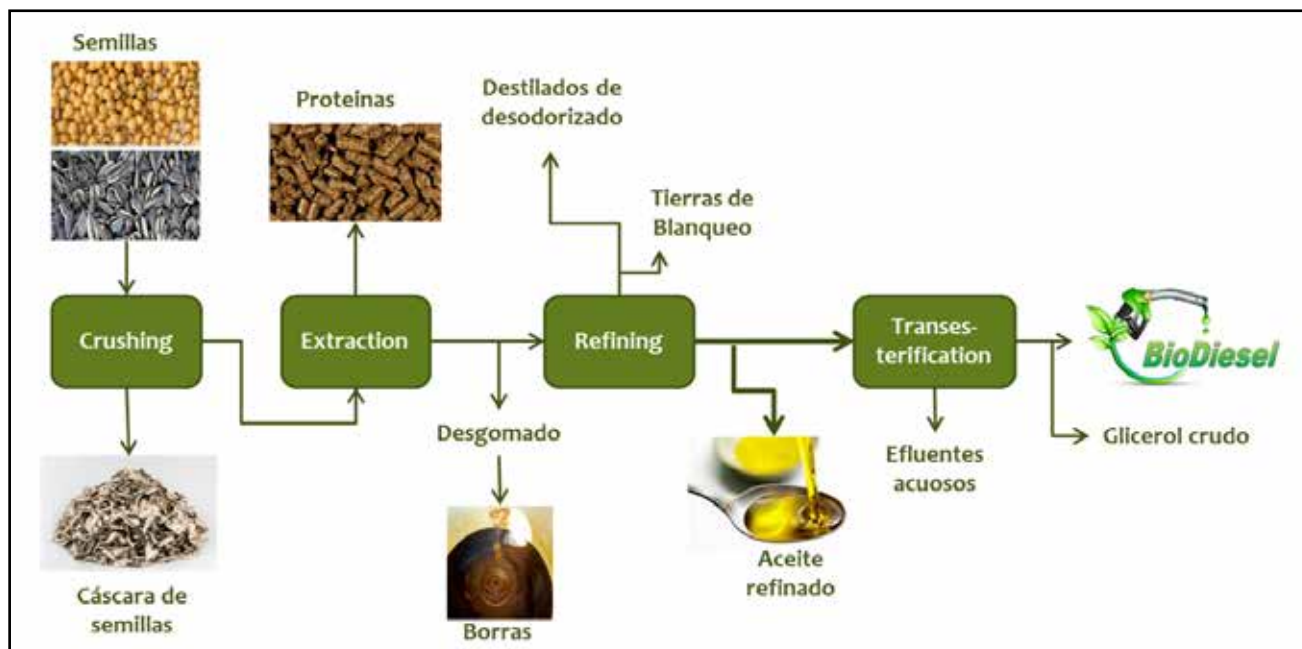


Figura 2: Biorrefinería de base oleaginosa y subproductos con potencial valorización.

desgomado, representan un residuo con problemas de disposición (sobre todo en el caso de la soja). Este subproducto puede ser valorizado mediante transformación termoquímica a alta presión, permitiendo producir biodiesel de la fracción lipídica y separar el contenido de agua de las mismas<sup>6</sup>. En el caso de los destilados de la etapa de desodorización del aceite, la empresa Argentina Advanced Organic Materials (AOM SA) produce a partir de ellos vitaminas y antioxidantes naturales, cuyo valor supera ampliamente sus contrapartes sintéticas, que abundan en el mercado. Además, con los restos de aceites AOM SA también produce biodiesel. Por último, las tierras de blanqueo, tienen un importante contenido de ceras que se investigan en su uso para el desarrollo de films comestibles para protección de frutas, alargando su vida en almacén<sup>7</sup>.

El potencial económico de los residuos queda demostrado con emprendimientos comerciales como el que lleva a cabo la empresa holandesa AVR que produce calor y potencia a partir del procesamien-

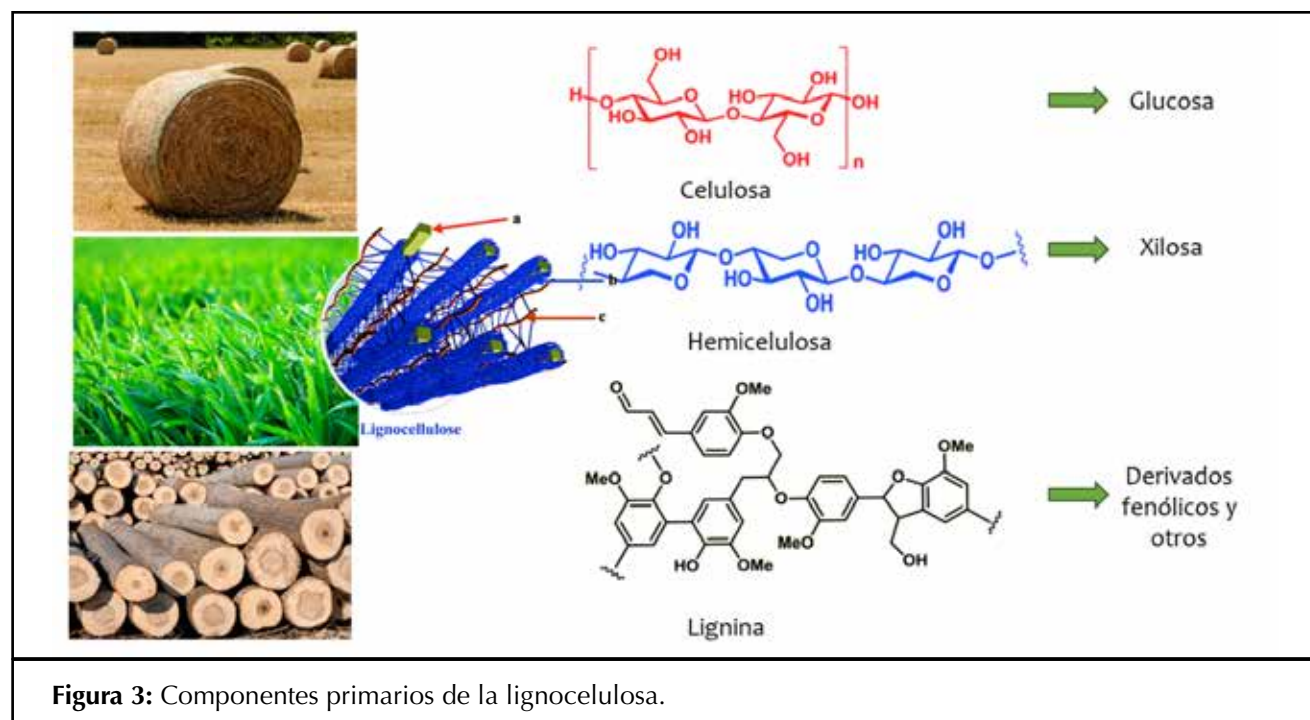
to de residuos urbanos importados a Holanda desde Italia e Inglaterra, pudiendo el proyecto financiar el transporte por miles de kilómetros de 400.000 toneladas de residuos por año. Cabe destacar, que cuando se indica el bajo costo de recursos residuales, éstos pueden incluso implicar costos negativos, si su procesamiento constituye una vía de reducir impacto ambiental regulado por normativas actuales.

El tipo y origen de los residuos puede ser muy diverso, ello obliga a clasificarlos por su descripción estructural (carbohidratos, lípidos, proteínas y lignocelulosa), y el desarrollo de tecnologías de conversión es acorde a la fracción a la que cada una esté abocada. La mayor parte de la biomasa (60-80%) consiste en carbohidratos, que se pueden dividir en carbohidratos de almacenamiento (almidón, inulina y sacarosa) y polisacáridos estructurales, como celulosa, hemicelulosa y quitina<sup>7</sup>. En particular, la lignocelulosa, el material fibroso que constituye las paredes celulares de las plantas, está disponible en cantidades muy gran-

des (se estima 20 Gt/año), pero es más difícil de convertir que la biomasa de primera generación, como la sacarosa y el almidón. La lignocelulosa está constituida por tres componentes poliméricos principales (ver Figura 3): lignina (~20%), celulosa (~40%) y hemicelulosa (~25%). Tal como indica la Figura 3, de cada una de estas fracciones se puede obtener, mediante tratamientos adecuados, glucosa, xilosa y compuestos fenólicos, respectivamente.

Son numerosos los estudios dedicados a la obtención de compuestos químicos y biocombustibles a partir de lignocelulosa. Isikgora y Becer<sup>8</sup> realizaron recientemente una revisión del tema y reportan más de 200 compuestos químicos y sus rutas de síntesis a partir de la plataforma química que se deriva de la lignocelulosa.

Independientemente de si el producto final es un combustible líquido o una sustancia para la plataforma química, el primer obstáculo a superar es la conversión primaria de la lignocelulosa. Tiene que des-





polimerizarse y desoxigenarse parcialmente y existen básicamente dos rutas para lograr esto: hidrólisis y termoquímica. En este sentido, la química verde hace el camino inverso a las rutas petroquímicas. La figura 4 esquematiza dicho escenario, el procesamiento de combustibles fósiles en sus primeras etapas está constituido por hidrocarburos combustibles, que deben funcionalizarse (en general, mediante reacciones de oxidación) para producir materiales más complejos y polímeros. Por el contrario, la ruta verde tiene sus inicios en materiales polimerizados, a partir de los cuales se puede obtener una variedad de compuestos altamente oxigenados, y por ello de alta reactividad, que constituyen una plataforma química (Figura 5) a partir de la cual puede obtenerse una gran diversidad de materiales. En particular, la ruta a biocombustibles exige transformaciones que reduzcan el contenido de oxígeno en los compuestos de dicha plataforma,

con el objetivo de aumentar la densidad energética de los mismos.

La química verde es el diseño de productos químicos y procesos sustentables que reducen o eliminan el uso y la generación de sustancias peligrosas. El concepto surgió hace 20 años con la introducción de los 12 principios fundamentales por parte de Paul T. Anastas y J. C. Warner<sup>8</sup>. Los principales objetivos que la química verde propone son:

- conversión máxima de reactivos en un producto determinado,
- producción mínima de desechos mediante un diseño de reacción mejorado,
- uso y producción de materias primas y productos renovables y no peligrosos,
- procesos más eficientes atómi-

ca y energéticamente.

### ■ BIOCOMBUSTIBLES AVANZADOS.

Las tecnologías de conversión de biomasa no pueden desarrollarse a gran escala de manera independiente; toda la cadena de valor, desde la materia prima hasta los productos finales debe tenerse en cuenta para una implementación exitosa. Se requiere un enfoque integral, considerando prioridades de investigación y desarrollo a lo largo de toda la cadena de suministro: desde el origen de los recursos de biomasa, con énfasis particular en residuos y flujos de residuos, hasta la transformación de la biomasa en materiales, combustibles y calor (o electricidad), incluyendo los aspectos logísticos necesarios para transportar la biomasa o el portador de energía.

Por otra parte, la baja densidad másica y energética de los residuos

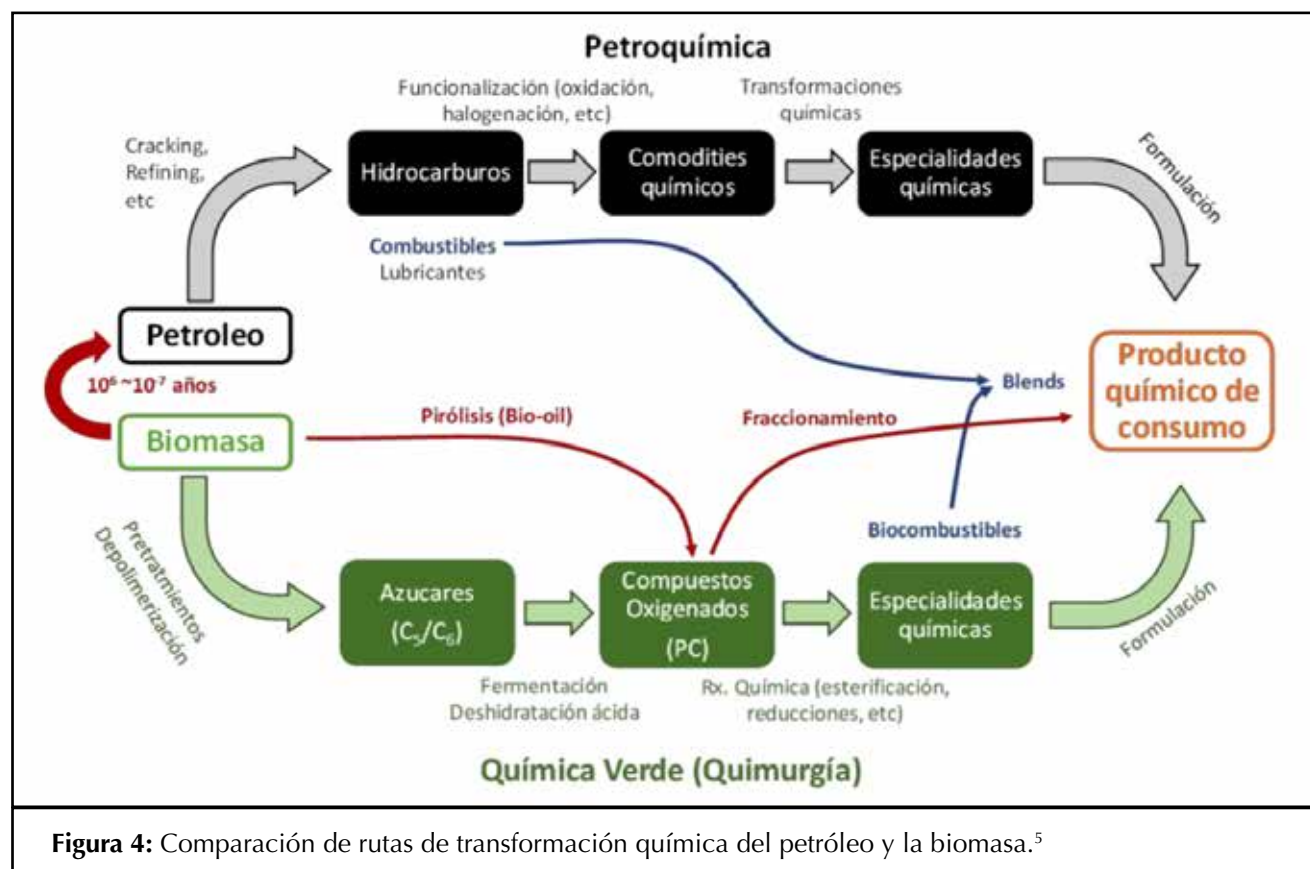
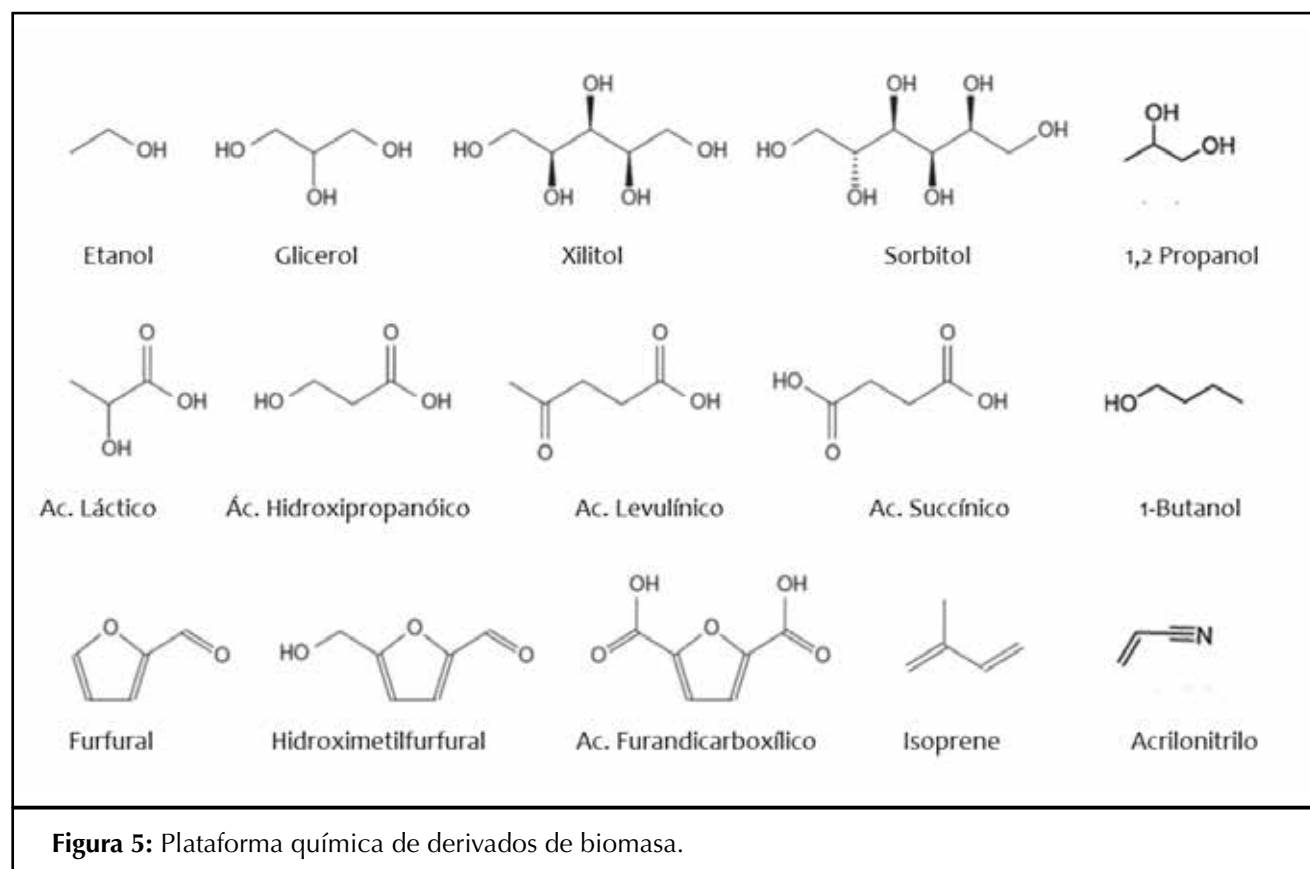


Figura 4: Comparación de rutas de transformación química del petróleo y la biomasa.<sup>5</sup>



**Figura 5:** Plataforma química de derivados de biomasa.

lignocelulósicos dificulta su traslado a centros de procesamiento en escala. Por ello, el desarrollo de tecnologías de procesamiento en pequeña escala y distribuida es un tema candente de investigación. La pirólisis aparece como una alternativa para licuar biomasa distribuida, producir biooil (también llamado biocrudo), intermediario a procesar luego en biorrefinerías de escala. Este ejemplo u otros intermediarios que viabilicen la producción de biocombustibles son vitales para el impulso de los mismos.

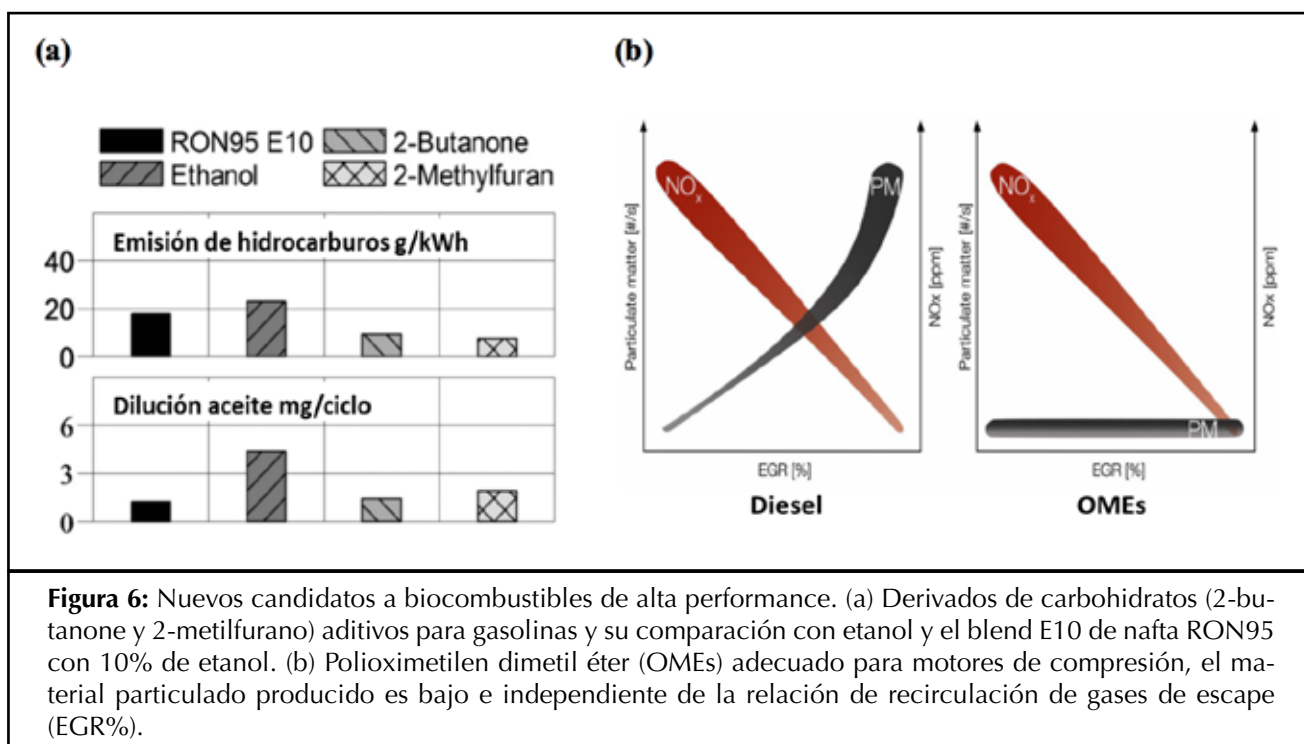
Actualmente, sólo las biorrefinerías de primera generación, basadas en cultivos comestibles, son emprendimientos comerciales establecidos. Estas industrias tienen la ventaja de tratar con materias primas uniformes (aceites vegetales o azúcares de caña o maíz) y requieren procesos relativamente simples para producir etanol o biodiesel. Además del hecho desfavorable de utilizar mate-

rias primas comestibles, se demostró que los biocombustibles de primera generación aumentan las emisiones de CO<sub>2</sub> hasta un 20%, en comparación con combustibles fósiles, cuando se consideran los efectos del uso indirecto de la tierra<sup>9</sup>. Por el contrario, los biocombustibles elaborados a partir de biomasa residual (lignocelulósica o corrientes secundarias de procesos agroindustriales) pueden contribuir a mitigar la emisión de gases de efecto invernadero<sup>10</sup>. Por otra parte, a diferencia de las de primera generación, las biorrefinerías basadas en biomasa residual son inviables si se dedican a una sola materia prima y/o producto, debido a los muchos pasos operativos, altos costos de conversión y complejas etapas de separación y purificación.

La evolución de primera generación a biocombustibles avanzados, establece, o mejor dicho demanda, el uso de materias primas residuales. Asimismo, los biocombustibles

avanzados deben ofrecer ventajas sobre los hidrocarburos fósiles y los biocombustibles convencionales, logrando sistemas de propulsión limpios y altamente eficientes<sup>11</sup>.

La Figura 6 muestra ejemplos de propiedades de nuevos candidatos como aditivos para gasolinas y combustibles diesel que se proponen en la literatura<sup>12,13</sup>. Así, en el caso de aditivos para gasolinas derivados de biomasa, la Figura 6a muestra que 2-butanone y 2-metilfurano presentan menores emisiones de hidrocarburos y dilución de aceite que el clásico etanol y que el blend de gasolina con 10% de etanol (E10). En contra partida, como aditivo renovable para combustibles diesel, recientemente se propusieron los polioximetilen dimetil éter (OMEs), biocombustibles sintéticos oxigenados. A diferencia del diesel convencional, la combustión de OME exhibe una formación de partículas de hollín muy reducida e independien-



**Figura 6:** Nuevos candidatos a biocombustibles de alta performance. (a) Derivados de carbohidratos (2-butanone y 2-metilfurano) aditivos para gasolinas y su comparación con etanol y el blend E10 de nafta RON95 con 10% de etanol. (b) Polioximetilen dimetil éter (OMEs) adecuado para motores de compresión, el material particulado producido es bajo e independiente de la relación de recirculación de gases de escape (EGR%).

te de la proporción de recirculación de gases de escape (EGR%). Lo que permite reducir la emisión de los contaminantes óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), simplemente aumentando la EGR%.

■ **PERSPECTIVAS FUTURAS.**

La valorización de la biomasa es un área en permanente estudio, relevante de investigación y que continuará atrayendo el interés del sector industrial a medida que más y más consumidores estén preocupados por el impacto ambiental del uso de recursos fósiles no renovables. Además, se esperan beneficios económicos significativos si en futuros desarrollos tecnológicos se procesa biomasa residual. El notable potencial de la biomasa como fuente alternativa de productos químicos, combustibles y productos relacionados requiere nuevos conocimientos para procesar eficientemente materias primas complejas y diversas. En vista de estas premisas, las moléculas de la plataforma química derivada de la biomasa, sirven como un

punto de partida interesante, dando lugar a emprendimientos productivos de múltiples productos de origen biológico, esto es, al desarrollo de biorrefinerías.

Se pueden prever varios escenarios potenciales para biocombustibles en el futuro. En particular, actualmente, se observa menos presión sobre la voluntad de reemplazar los combustibles fósiles con biocombustibles, ya que otras energías renovables están creciendo rápidamente. Sin embargo, la biomasa es una fuente de moléculas interesantes para mejorar el rendimiento de los motores actuales y futuros. Los biocombustibles avanzados están en desarrollo y nuevos candidatos aparecen constantemente en la literatura.

■ **REFERENCIAS.**

1. E. Henrich, N. Dahmen, E. Dinjus, J. Sauer. (2015) The Role of Biomass in a Future World without Fossil Fuels, Chem. Ing. Tech., 87, 1667–1685.

2. Transformations to effective use biomass power for the world. (2015) Editores: W. van Swaaij, S. Kersten, W. Palz, , Pan Stanford Series on Renewable Energy.

3. J. P. Clark, Chemurgy, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 3rd ed., Vol. 5, pp. 553–564.

4. Kamm, B., Kamm, M. (2004) Principles of biorefineries. Applied Microbiology and Biotechnology. 64, 137-145.

5. A.I.Casoni, M. Bidegain, M.A.Cubitto, N. Curvetto, M.A.Volpe. (2015) Pyrolysis of sunflower seed hulls for obtaining bio-oils, Bioresource Technology, 177, 406-409.

6. G. Soto, A. Velez, P. Hegel, G. Mabe, S. Pereda. (2013) Fatty acids recovery from vegetable oil wet sludge by supercritical alcoholysis. Journal of Supercritical Fluids, 79, 62-66.

7. Bäumler, E.R., Carelli, A.A., Martini, S. (2014) Preparation and physical properties of calcium pectinate films modified with sunflower wax. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116, 1534-1545.
8. Furkan H. Isikgora, C. Remzi Becer. (2015) Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Platform for Production of Bio-Based Chemicals and Polymers. *Polym. Chem.* 6, 4497-4559.
9. Sheldon, R. A. (2016) Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass. *Journal of Molecular. A: Chemical.* 422, 3-12.
10. Anastas, P. T., Warner, J. C. (1998) *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford, Oxford University Press
11. Clark, J. (2007) *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82: 603–609. 605, DOI: 10.1002/jctb
12. Ragauskas, Arthur J. et al. (2014) Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery, *Science* 344.
13. Baranowski, C.J., Bahmanpour, A.M., Kröcher, O. (2017) Catalytic synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers (OME): A review. *Appl. Catal. B Environ.* 217, 407–420.
14. Fargione, J., Hill, J., Tilman, D., Polasky, S., Hawthorne, P. (2008) Land Clearing and the Biofuel Carbon Debt. *Science.* 319, 1235–1238.
15. González Prieto, M., Fortunatti, M., Hegel, P., Pereda, S. (2018) Supercritical reactors for the production of advanced biofuels. *J. Supercritical Fluids* (en prensa).
16. Leitner, W., Klankermayer, S., Pischinger, S., Pitsch H., Kohse Hcinghaus K. (2017) Advanced Biofuels and Beyond: Chemistry Solutions for Propulsion and Production. *Angew. Chem. Int.* 56, 5412 – 5452.
17. Baranowski, C.J. Bahmanpour, A.M., Kröcher, O. (2017) Catalytic synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers (OME): A review. *Appl. Catal. B Environ.* 217, 407–420.