

VALORIZACIÓN DE RESIDUOS, BIOECONOMÍA Y ECONOMÍA CIRCULAR

Valorización de biomasa por medios biológicos.
Etapas: pretratamiento, hidrólisis, fermentación



Dr. J. Carlos Villar
23 de Septiembre de 2021






1

1

Valorización de biomasa por medios biológicos. Etapas: pretratamiento, hidrólisis, fermentación.

Biorrefinerías 1G

Caña de azúcar → Extracción Azúcares → Fermentación → Bio-Etanol



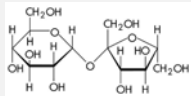
Zafra de caña de azúcar
Foto: diario Clarín
https://www.clarin.com/rural/viene-zafra-caña-azúcar-norte-argentino_0_xwR3Ulla2.html

Caña de azúcar almacena **sacarosa** como reserva.

Produce el 75% del azúcar de consumo humano.

Obtiene de 8 a 10 veces la energía fósil invertida.

BioEtanol de 7,5 – 13 m³/ha
Residuo aprox. 39 t/ha




2

2

Valorización de biomasa por medios biológicos. Etapas: pretratamiento, hidrólisis, fermentación.

Biorrefinerías 1G

Cultivos Amiláceos → Sacarificación del Almidón → Fermentación → Bio-Etanol



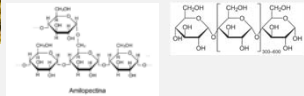
Cosecha de maíz
Foto: ag-group
<https://www.ag-group.es/productos/maquinaria-agricola/recoleccion/corte-de-maiz/>

Maíz almacena **almidón** como reserva.

Producción mundial de maíz aprox. 1000 MM ton/año

Obtiene de 1,6 veces la energía fósil invertida.

BioEtanol de 4,5 m³/ha
Planta aprox. 18 t/ha (incluido el grano)



Amylose Amylopectin

3

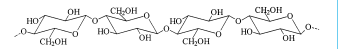
3

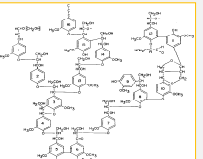
Valorización de biomasa por medios biológicos. Etapas: pretratamiento, hidrólisis, fermentación.

Biorrefinerías 2G

Definición (IEA) de biorrefinería:
Biorefinery is the sustainable processing of biomass into a spectrum of marketable products

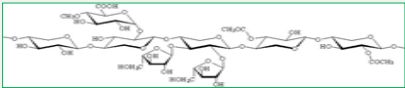
Celulosa: aprox. 45 - 50% de la madera





Hemicelulosas: Entre 16-20% de la madera. Predominancia de Xilanos (maderas frondosas) y de Mananos (maderas coníferas)

Lignina: Entre 18-32 % de la madera. Maderas de coníferas más lignificadas que las de especies frondosas



Componentes minoritarios: ácidos grasos, resinas, ceras, hidratos de carbono, terpenos, sales, ...

4

4

Valorización de biomasa por medios biológicos. Etapas: pretratamiento, hidrólisis, fermentación.

| Lignocelulosa, materia prima de las Biorrefinerías 2G

5

Valorización de biomasa por medios biológicos. Etapas: pretratamiento, hidrólisis, fermentación.

| Biomasa Lignocelulósica (LCB): Vías de Transformación y Productos

6

Valorización de biomasa por medios biológicos. Etapas: pretratamiento, hidrólisis, fermentación.

| Etapas de la valorización de biomasa lignocelulósica por medios biológicos

- Logística:** recolección, manipulado, almacenamiento, transporte de la biomasa.
- Acondicionamiento:** secado, molienda, densificación de la biomasa.
- Fraccionamiento:** separar (principalmente) la fracción celulósica, las hemicelulosas y la lignina.
- Hidrólisis enzimática** de los polisacáridos: celulosa y, en ocasiones, hemicelulosas.
- Transformación biológica** de los azúcares a biocombustibles (bioethanol), nuevos combustibles, "platform chemicals".

7

Valorización de biomasa por medios biológicos. Etapas: pretratamiento, hidrólisis, fermentación.

| Logística y Acondicionamiento

Incluye actividades como: recolección, manipulado, almacenamiento, secado, molienda, densificación y transporte de la biomasa.

Coste del transporte: 13% - 28% del coste de la biomasa
Influye considerablemente en el tamaño de las biorrefinerías

Densidad de algunas biomásas:
15 - 200 Kg/m³ (Paja de cereal)
280 - 480 Kg/m³ (Maderas frondosas)

Humedad de algunas biomásas
10% - 20%. Miscanthus (7 - 25 m³/ha.año)
40% - 55%. Sauce (7 - 18 m³/ha.año)


8

Valorización de biomasa por medios biológicos. Etapas: pretratamiento, hidrólisis, fermentación.

Pretratamientos de la Biomasa Lignocelulósica

- Steam Explosion
- Hot Water Hydrolysis
- Acid Pretreatment
- Ammonia fibre expansion (AFEX)
- Water-Solvent Pretreatment (Organosolv)
- Ionic Liquids
- Deep eutectic solvents

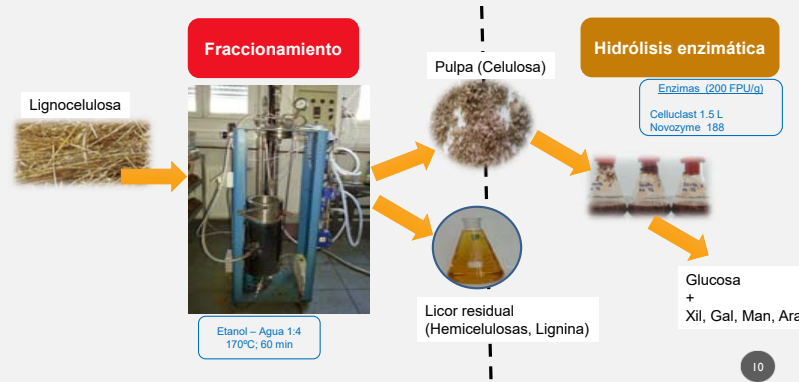
Mecanismos involucrados:
 Desestructuración de la BLC
 Deslignificación
 Hidrólisis de Hemicelulosas
 Reducción de la cristalinidad de la Celulosa



9

Valorización de biomasa por medios biológicos. Etapas: pretratamiento, hidrólisis, fermentación.

Pretratamientos de la Biomasa Lignocelulósica



10

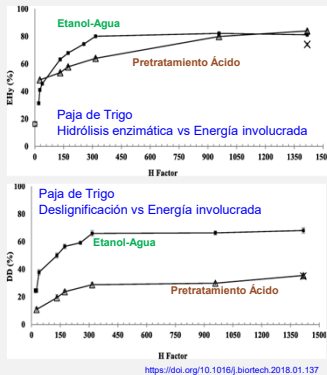
Valorización de biomasa por medios biológicos. Etapas: pretratamiento, hidrólisis, fermentación.

Pretratamientos de la Biomasa Lignocelulósica. Parámetros

- Energía involucrada
- Grado de deslignificación
- Relación líquido / sólido
- Generación inhibidores

La relación Líquido/Sólido asegura un buen contacto entre el agente de pretratamiento y la lignocelulosa. Su valor puede oscilar de 4 a 20 L/Kg y depende del material y, en menor medida, del pretratamiento. Los materiales herbáceos precisan de mayores valores (+10 L/Kg) que las maderas (4-6 L/Kg).

El pretratamiento puede generar o no eliminar inhibidores de las etapas posteriores como la lignina (hidrólisis enzimática) o el furfural (fermentación alcohólica)



11

Valorización de biomasa por medios biológicos. Etapas: pretratamiento, hidrólisis, fermentación.

Hidrólisis de los Polisacáridos

Hidrólisis Química (ácido concentrado)

Sencillo, reactivos baratos
 Baja temperatura (ác. conc.)
 Alto rendimiento (ác. conc.)
 Bajo consumo ácido (dil.)
 Tiempos cortos (dil.)

Baja Especificidad
 Alto consumo de ácido (conc.)
 Puede precisar detoxificación
 Moderado rendimiento de azúcares (dil.)
 Inconvenientes medioambientales


Ácido sulfúrico el más utilizado (conc./dil.)

Hidrólisis Enzimática (celulasas)

Alto rendimiento de azúcares +90%
 No produce inhibidores de fermentación
 Limpia
 Influenciada por la calidad del pretratamiento

Coste elevado (aprox. 40% de coste etanol)
 Mejorar estabilidad térmica
 Inhibición de celulasas por lignina

Enzimas de hongos *Aspergillus* y *Trichoderma*
 Celulasas 75% demanda de enzimas



12

Valorización de biomasa por medios biológicos. Etapas: pretratamiento, hidrólisis, fermentación.

Hidrólisis Enzimática de los Polisacáridos

Enzimas involucradas y sus efectos

Como **celulasas** se conocen genéricamente a las enzimas con capacidad para hidrolizar la celulosa a sus azúcares constituyentes, bien sea el dímero celobiosa o al monómero de glucosa.

La mayor parte de las celulasas se obtienen de **hongos, bacterias o levaduras**, aunque también pueden estar presentes en las plantas, y en rumiantes.

Hay tres tipos de celulasas: Las **endoglucanasas** actúan en el interior de la cadena de celulosa dividiéndola en dos fragmentos.

Las **exoglucanasas** actúan en el extremo reductor de la cadena de celulosa liberando el dímero de celobiosa.

Las **beta-glucosidasas** hidrolizan la celobiosa produciendo dos moléculas de glucosa.

13

13

Valorización de biomasa por medios biológicos. Etapas: pretratamiento, hidrólisis, fermentación.

Hidrólisis Enzimática de los Polisacáridos.

Inhibición

- Lignina y grado de deslignificación
- Tipos de lignina
- Aditivos para mejorar la hidrólisis

A) Como se ha visto, el grado de deslignificación afecta al rendimiento de la hidrólisis enzimática. La lignina no solo impide físicamente el contacto enzima-celulosa, sino que también adsorbe las celulasas inactivándolas.

B) La naturaleza de la lignina desempeña un papel relevante en la inactivación de las celulasas. Ligninas organosolv no tienen el efecto inhibitorio de las obtenidas con pretratamiento ácido. Los lignosulfonatos podrían incluso mejorar el rendimiento de la hidrólisis enzimática.

C) Algunos tipos de lignina generados en los pretratamientos inhiben la hidrólisis enzimática. Aditivos como surfactantes y proteínas (Tween 80, caseína, albúmina...) mejoran la hidrólisis de la celulosa pues bloquean la lignina impidiendo la retención de celulasas.

14

14

Valorización de biomasa por medios biológicos. Etapas: pretratamiento, hidrólisis, fermentación.

Transformación biológica de los azúcares

Las transformaciones biológicas más frecuentes son la **fermentación** y la **digestión anaerobia**.

BioEtanol es fácil de producir por fermentación pero tiene las desventajas de baja densidad energética, alta presión de vapor o corrosión. Alternativas: **i-butanol (4C)** e **i-pentanol (5C)**.

Modos de fermentación:
SSF: + (1 reactor, - inhibición) – (control pH, T^º)
SHF: + (control pH, T^º) – (2 reactores, inhibición)

Como **platform chemicals** se conoce a aquellos productos que son intermedios para producir materiales, productos químicos e ingredientes para los alimentos o los piensos

Digestión anaerobia (ausencia de O₂) emplea bacterias para degradar la biomasa a T^º 30-65 °C. El producto principal es un biogás (metano, CO₂, residuo sólido) que puede reemplazar gas natural.

País	BioEtanol MM m3/año
EE.UU.	57,7
Brasil	27,6
China	3,2
Canada	1,6
Total BioEtanol 1G	90,1
Total BioEtanol 2G	0,4

15

15

Valorización de biomasa por medios biológicos. Etapas: pretratamiento, hidrólisis, fermentación.

Transformación biológica de los azúcares.

Platform Chemicals (Bozell and Petersen, 2010)

16

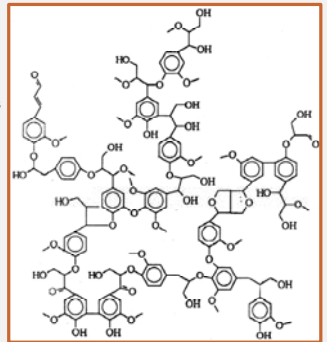
16

Valorización de biomasa por medios biológicos. Etapas: pretratamiento, hidrólisis, fermentación.

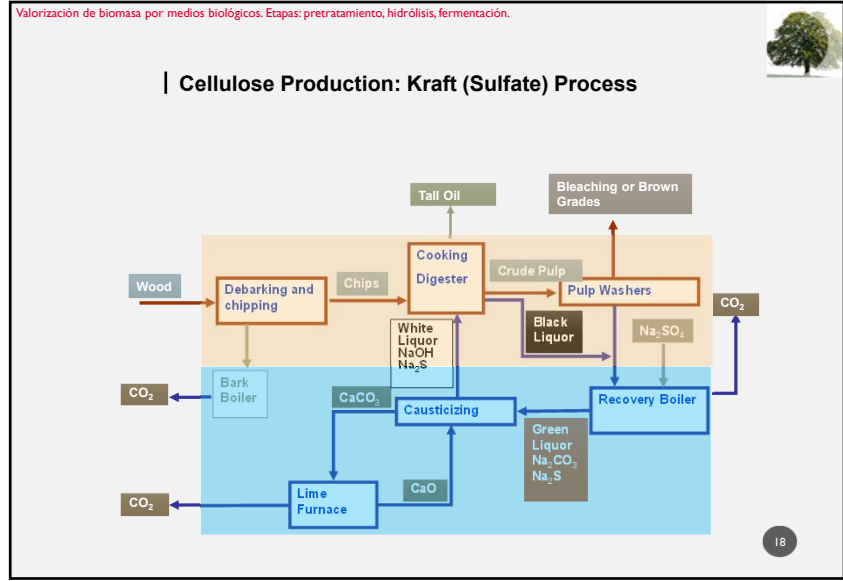
Las Ligninas y sus aplicaciones

Added value ↑
€

- Fenoles
- Fibras de Carbono
- Integración en polímeros (ligninas modificadas en co-polymerización, "composites" y "nanocomposites" de lignina)
- Adsorbentes de bajo coste. Iones metálicos: Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}
- Cauchos
- Combustibles



17



Valorización de biomasa por medios biológicos. Etapas: pretratamiento, hidrólisis, fermentación.

Las Ligninas y sus aplicaciones

La producción de **fenoles** a partir de la lignina es una alternativa a su combustión en las fábricas de pasta kraft. Hasta un 25% de aldehídos y ácidos se han obtenido mediante oxidación selectiva de la lignina Kraft.

Las **resinas fenol-formaldehído** se usan como adhesivos en la producción de tableros de fibras y de partículas. Imparten resistencia y estabilidad dimensional. La sustitución de fenol-formaldehído por lignina (hasta un 25%) mantiene la calidad.

Los **lignosulfonatos**, subproductos de la fabricación de pasta al sulfito se han empleado tradicionalmente como aditivos en cemento y materiales de construcción, en productos cerámicos, en la minería y en fertilizantes, entre otros.

Las **fibras de carbono** se pueden obtener a partir de la lignina Kraft. Su producción es limitada, costosa y empleada en aplicaciones de alto valor. El proceso LignoBoost obtiene una lignina pura que se puede utilizar en su manufactura.



Ligno Boost es una patente de Invenntia para extraer lignina del proceso Kraft (hasta un 15-25% de la lignina) sin desequilibrar el balance of reactivos.

19

VALORIZACIÓN DE RESIDUOS, BIOECONOMÍA Y ECONOMÍA CIRCULAR

Valorización de biomasa por medios biológicos. Etapas: pretratamiento, hidrólisis, fermentación

Gracias por su Atención

Agradecimientos:



20