

LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE MATERIA PRIMA LIGNOCELULÓSICA. EL FRUTO DE LA JATROPHA CURCAS L

**Ing. Jorge Rapado, M Sc. Ariel García, Dr. C. Jesús Luis Orozco, Dr. C. Mario Yll,
Dr. C. Carlos Martín.**

Departamento de Química e Ingeniería Química, Universidad de Matanzas, Cuba.

Resumen

La necesidad de generar energía o utilizar la ya existente, es prioridad de los gobiernos y pueblos de los diferentes países. Algunos de ellos poseen grandes yacimientos, de los cuales extraen grandes cantidades de combustible fósil y de esa forma abastecen sus necesidades. La idea de utilizar combustibles, que provengan de fuentes naturales y que no compitan con la alimentación humana, así como de otras alternativas renovables, es ya una realidad que hace que muchas instituciones científicas obtengan grandes cantidades de dinero para llevar a cabo investigaciones, cuyos resultados sustituyan total o parcialmente al petróleo crudo natural. El bioetanol y el biodiesel, son dos de los candidatos que ya se usan hoy en diferentes lugares del mundo. La biomasa lignocelulósica constituye un sustrato promisorio para la obtención de estos combustibles, pero aún no se posee una tecnología económicamente sustentable que haga realidad esta idea. Como materiales lignocelulósicos encontramos los residuos de cosecha. El fruto del árbol de la *Jatropha curcas* L. resulta ser un candidato para la producción de biodiesel y bioetanol con la misma materia prima.

Palabras claves: *Jatropha curcas* L.; Pretratamiento; Biomasa.

Introducción

La necesidad de reducir la dependencia mundial de los combustibles fósiles representa para la humanidad un gran reto, para ello la explotación de las fuentes de energías como la energía nuclear, la hidráulica, la solar, la eólica y la geotérmica, son de vital importancia, ya que en la actualidad el conjunto de esas fuentes de energía sólo alcanza el 14% del consumo mundial de la misma. Hasta la fecha, la utilización de energías alternativas se ha visto frenada por dificultades tecnológicas y medioambientales. Por ejemplo, aunque el uranio que se utiliza en la fisión nuclear es abundante, el riesgo de accidentes nucleares y las dificultades asociadas con el almacenamiento de los residuos radiactivos, han provocado el declive de la energía nuclear. En cambio, las energías solar y eólica parecen seguras desde un punto de vista medioambiental, pero son poco fiables como fuentes de energía estables. Como el consumo global de energía crece cada año, el desarrollo de ciertas fuentes alternativas de energía se hace cada vez más importante.

Entre las alternativas de interés se encuentran los materiales lignocelulósicos, los cuales constituyen fuentes renovables muy abundantes y ricas en carbohidratos, por lo que pueden ser utilizados en la producción de etanol combustible y de otros derivados químicos de alto valor agregado. Ellos están a disposición de países no petroleros, que de esta forma podrían satisfacer su demanda energética con biorecursos propios; siendo una materia prima atractiva por su abundancia, bajo costo de adquisición y emisión de dióxido de carbono neutral durante su bioconversión.

Las investigaciones para la producción de etanol combustible a partir de biomasa recibieron altos financiamientos a finales de la década de los 70 y principios de los 80. Sin embargo, debido a que los precios del crudo se estabilizaron, fundaciones en muchos países cortaron su apoyo monetario drásticamente. Durante las últimas décadas, las preocupaciones sobre contaminación ambiental provocada por los hidrocarburos, el alza de los precios del crudo en la actualidad y la situación creada en el medio oriente con las guerras y/o amenazas de guerra, han traído un nuevo interés sobre el uso etanol combustible derivado de varios recursos de biomasa (Martín, 2002).

El primer desafío tecnológico en el procesamiento biológico de la biomasa lignocelulósica para su bioconversión es superar la inaccesibilidad de la celulosa a la hidrólisis, para ello existen gran variedad de métodos de pretratamientos biológicos, físicos y químicos ya establecidos. Generalmente, es el pretratamiento ácido diluido, donde se usan ácidos minerales como el clorhídrico, fosfórico y sulfúrico, el más usado.

El uso de ácidos concentrados se basa fundamentalmente en la solubilización de los polisacáridos de la biomasa en ácido sulfúrico (72% w/v) o ácido clorhídrico (41% w/v) a bajas temperaturas (Sun et al., 2002). Sin embargo cuando se evaluó industrialmente la hidrólisis ácida fuerte, se encontró una alta degradación de azúcares, además de una alta producción de inhibidores y problemas operacionales por corrosión (Martín, 2002).

La hidrólisis ácida diluida ha sido investigada con una amplia gama de catalizadores ácidos donde se incluyen los anteriormente mencionados. De siempre, la hidrólisis ácida diluida ha sido la de mayor uso en la industria por las ventajas que posee con respecto a la fuerte,

siendo entre otras cosas, más económicamente factible (Palmarola, 2004). Por otra parte los métodos de pretratamiento biológico tienen como resultado una deslignificación parcial de la biomasa utilizando microorganismos degradadores de lignina.

Entre los materiales lignocelulósicos encontramos los residuales de cosecha, los cuales son fuentes de carbohidratos que en la mayoría de los casos son quemados sin aprovechar su rica composición. La cáscara de diferentes frutos posee composiciones significativas de estos polisacáridos, los cuales mediante los procesos ya mencionados pueden ser reutilizados. La cáscara del fruto del árbol de la *Jatropha curcas* L. o Piñón Botija, como es conocido en Cuba, pudiera ser utilizada como uno de los sustratos antes mencionados. Esta cáscara es desechada en el proceso de fabricación de biodiesel, a partir de la almendra contenida en la semilla, por lo que el costo de su utilización como materia prima es nulo, pudiendo ser considerada como un material lignocelulósico y utilizada en la obtención de los productos ya mencionados.

Desarrollo

Fuentes renovables de energía (FRE).

La ya mencionada necesidad de reducir la dependencia mundial de los combustibles fósiles hace que en Cuba se tomen medidas que favorezcan lo antes mencionado. Como parte de los Programas de la Revolución Energética, el Gobierno cubano formuló en el año 2007 una iniciativa para el aprovechamiento de las fuentes renovables de energía, con el objetivo de asegurar un adecuado y sostenible suministro de energía y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Nuestras principales fuentes renovables de energía en explotación se encuentran concentradas en la biomasa representadas en un 96.4 % por el bagazo, la leña combustibles y el biogás, seguido por la energía hidroeléctrica (3.2%), y en menores proporciones la energía solar (0.24 %) y la energía eólica (0.12%), respectivamente (AEN, 2005). Diversos esfuerzos se están realizando para desarrollar otras fuentes, entre las que tenemos: el aprovechamiento de la energía proveniente de los gradientes de temperatura y la energía que emana del movimiento de las olas del mar, las celdas combustibles, el hidrógeno y la energía geotérmica. Desafortunadamente, estas fuentes no han sido generalizadas completamente en Cuba por muchas razones, entre las que se encuentran el conocimiento incompleto de su potencial, poca capacidad local para la construcción de equipos y sus partes, y escasez de soporte financiero.

Biomasa como fuente renovable de energía.

La biomasa constituye algo más del 96% de la energía renovable total en Cuba, y continuará dominando en el futuro, debido a las cantidades de residuos generados por las industrias agroforestales como las del azúcar, la madera, el café, el arroz y otras fuentes como las leñas, el biogás y las plantaciones de oleaginosas no comestibles (Sotolongo, 2007).

La producción anual de electricidad en Cuba a partir del bagazo ha fluctuado de 994.2 GWh en el 2000 a 788.6 GWh, en el 2004 (AEN, 2005). En el 2007 se produjo alrededor de 550 GWh, para entregar a la red electroenergética nacional; pero una parte del mismo

queda inutilizado, estimándose que alrededor de un 8-10% generado en cada central del país no se aprovecha debidamente (Lage, 2007).

En la industria del azúcar, la melaza representa un tercio del peso del azúcar producido en el ingenio. Entre los usos que recibe la misma está la alimentación animal y la industria de bebidas y licores nacional. Este subproducto posee valiosas propiedades para la producción de etanol combustible, pues el 50% de su composición está constituido por azúcares, aunque no todos fermentables. Actualmente en Cuba, están funcionando dieciocho destilerías de alcohol con una capacidad de producción total de 100 millones de litros por año, usando la melaza como materia prima. Un programa de modernización de once plantas destiladoras está en marcha, donde se espera alcanzar una producción de 150 millones de litros por año (Grogg, 2007).

El serrín constituye uno de los residuos más comunes en regiones urbanas y montañosas de Cuba; el país produce alrededor de 700 toneladas equivalentes, anualmente (AEN, 2005). Entre los residuos de los aserraderos que podrían ser usados como combustible se encuentran los finos, las astillas y las costaneras. Sólo pequeñas cantidades de serrín compactado son usadas como combustible en la popular cocina rural (Fogón Nono); el resto es quemado o esparcido cerca de los sitios de producción.

Se estima que existen alrededor de 201 300 ha sembradas de arroz. Esto indica un potencial de cascarilla de arroz de 3000 t/año, siendo el 20% del peso del grano verde, cascarilla.

En la industria del café alrededor del 20% del peso del grano es un residuo denominado cascarilla, unas 5600 t de ellas son generadas lo cual representa unas 800 t equivalentes de petróleo al año. (AEN, 2005).

El aprovechamiento de las fuentes renovables de energía es de vital importancia para los países en vía de desarrollo y no petroleros, debido al ahorro que estos representan, siempre y cuando estos no compitan con los alimentos y el medio ambiente.

Los materiales lignocelulósicos.

La celulosa y las hemicelulosas son polisacáridos que encontramos en la pared celular de las plantas formando una matriz junto a la lignina, con vista a conferirle consistencia a la misma y permitir a través de la misma un paso selectivo de nutrientes y otras sustancias. La utilización económicamente factible de estos polisacáridos llevaría al mundo hacia un cambio de la era de los derivados de los combustibles fósiles a la era de la obtención de productos derivados de la biomasa lignocelulósica.

Es evidente que la biomasa lignocelulósica tiene un alto potencial para la producción de productos de valor agregado, se considera que la biomasa lignocelulósica comprende alrededor del 50% de la biomasa mundial y su producción anual se estima entre 10-50 billones de toneladas (Claassen et al., 2008).

Los materiales lignocelulósicos contienen principalmente una mezcla de carbohidratos en forma polimérica (celulosa y hemicelulosas), lignina, extractivos y cenizas. La celulosa es un polisacárido lineal, cuyo largo está determinado por el número de unidades de celobiosa,

(un dímero de glucosa), en el polímero referido como grado de polimerización. La hemicelulosa es un polisacárido ramificado y heterogéneo representando el 11-37 % del peso seco de los MLC, siendo hidrolizada fácilmente por ácidos, produciendo fundamentales azúcares monoméricos como la xilosa, manosa, glucosa, galactosa, arabinosa, y pequeñas cantidades de ácido glucurónico, metil-glucurónico y galacturónico (Sjöstrom, 1993).

La lignina es una molécula polimérica compleja constituida por unidades de fenilpropano formando una estructura tridimensional. Es el principal componente no carbohidrato de la madera y el polímero aromático más abundante en la naturaleza. Representa el 26-32% de la materia seca en las maderas blandas y 20-25% en las maderas duras. Algunas maderas duras tropicales pueden tener contenidos de lignina superiores al 30% (Sjöstrom, 1993).

A diferencia de los polisacáridos, la lignina no es una sustancia individual sino una mezcla de polímeros aromáticos. Además, no presenta una estructura regular y sus unidades estructurales están unidas por distintos tipos de enlaces, lo que la diferencia de otros biopolímeros como los polisacáridos y proteínas. Aunque muchos aspectos de su química aún no se conocen completamente, los principales elementos estructurales han sido clarificados como resultado de estudios detallados de preparaciones de misma aislada (Chum, et al., 1985).

Las cantidades de carbohidratos dependen del tipo de material, las maderas duras contienen: 39-54% de celulosa, 14-37% de hemicelulosas, y 17-30% de lignina, las maderas blandas poseen, por otra parte 41-50% de celulosa, 11-27% de hemicelulosas y de 20 a 30 % de lignina. Los residuales agrícolas por ejemplo la paja de arroz contiene: 32-47 % de celulosa, 19-27% de hemicelulosas y un 5-24% de lignina. Otros ejemplos son mostrados en la siguiente tabla.

Tabla 1. Composición de algunos materiales lignocelulósicos (%).

Fuente	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina
Rastrojo de maíz	36-37	22-23	16-17
Olote de maíz	36	23	17
Fibra de maíz	14.28	16.8	8.4
Bagazo de caña	50	20	30
Cebada	40-44	28-30	20-22
Paja de trigo	33-38	21-25	23
Paja de arroz	34	25	23
Paja de Madera	40-50	20-26	17-30
Madera de pino	46.4	8.8	29.4
Pasto	31	20-24	17-18
Papel de oficina	68.6	12.4	11.3

Tomado de: Irmene, 2008.

Los extractivos son compuestos maderables solubles en solventes orgánicos neutrales o agua, representando una pequeña fracción entre 1-5 % de los MLC, estos contienen un gran número de constituyentes lipofílicos e hidrofílicos. Se pueden clasificar en cuatro grupos: 1- Terpenoides y esteroides, 2- Grasa y parafina, 3- Constituyentes fenólicos, y 4- Compuestos inorgánicos, (Sjöstrom, 1993; Taherzadeh, 2007b).

Algunos extractivos hidrosolubles se disuelven parcialmente en solventes orgánicos, por eso, el contenido de los grupos antes mencionados depende no sólo de la especie de material lignocelulósico sino también del solvente empleado y del procedimiento seguido para la extracción. Generalmente, la madera no contiene muchas sustancias hidrosolubles, aunque los taninos y el arabinogalactano están presentes en altas concentraciones en algunas especies; sin embargo, el arabinogalactano no es considerado extractivo sino hemicelulosas (Taherzadeh, 2007a).

La cáscara del fruto de la *Jatropha curcas* L. como material lignocelulósico.

La planta *Jatropha curcas* L. pertenece a la familia de las *Euphorbeaceae*. Es una oleaginosa de porte arbustivo que tiene más de 3500 especies agrupadas en 210 géneros; alcanza de 3 a 6 m de altura y tiene una longevidad mayor de cincuenta años; se destaca por su producción de biomasa, versatilidad de usos y adaptabilidad a condiciones marginales (Openshaw, 2000).

El cultivo de esta planta cada día se extiende con mayor fuerza en países como India, Brasil, China y algunos países africanos, siendo el biodiesel obtenido a partir de los triglicéridos contenidos en la almendra del fruto, el producto principal a ser obtenido con su explotación. En estos países se está trabajando para perfeccionar las técnicas del cultivo, mejoras de los procesos de producción de biodiesel y el procesamiento industrial de sus residuos.

En Cuba, el árbol de la *Jatropha curcas* o Piñón Botija ha recibido considerable atención como fuente alternativa de combustible en zonas rurales, muestra de ello es la puesta en marcha de una planta de producción de biodiesel en la provincia de Guantánamo.

El biodiesel es producido, principalmente mediante reacción de trans-esterificación del triglicérido extraído de la almendra de la semilla debido a que las mismas pueden producir un aceite no comestible con un rendimiento de extracción del mismo de hasta un 35%, Otra de las ventajas de la planta es que es capaz de crecer en tierras marginales de pobre calidad o suelos degradados, con niveles de lluvias por debajo de 300 mm por año, contribuyendo, además con la prevención de la erosión de los suelos y la desertificación (Berris, 2007).

Los frutos son cápsulas drupáceas de 2 cm de diámetro, de color café claro, encontrándose en su interior dos o tres semillas de tamaño, forma y apariencia de una almendra, aunque más blancuzca, rodeadas por un material en forma de pulpa.

La cáscara exterior del fruto de esta planta, no posee actualmente un uso, lo cual la convierten en un residual, sin embargo posee un contenido en carbohidratos significativo (30-40%), que lo clasifican como un sustrato promisorio para la obtención de azúcares y otros subproductos originados partiendo de estos monosacáridos (Rapado, 2011).

Posterior al proceso de extracción del aceite de la almendra contenida en la semilla, para la producción de biodiesel, volúmenes residuales de cáscaras son obtenidas, los cuales mediante pretratamiento e hidrólisis adecuadas, pudieran producir azúcares capaces de ser bioconvertidos en otros productos como etanol, xilitol, furfural, ácido furfurílico, entre otros productos.

Métodos de pretratamientos.

Para la extracción de los polisacáridos contenidos en los MLC, se hace necesario someter a la materia prima a un proceso capaz de romper la matriz donde ellos se encuentran y liberarlos en forma de azúcares monoméricos u oligómeros. Durante este proceso se solubilizan parcialmente la lignina y las hemicelulosas, se incrementa el área superficial, disminuye el grado de cristalinidad de la celulosa, aumenta la porosidad del material, así como la fracción amorfa de la celulosa. El proceso antes descrito recibe el nombre de método de pretratamiento. Los mismos han sido clasificados en cuatro grupos principales: físicos, físico-químicos, químicos y biológicos, así como combinación de ellos. Entre los mismos tenemos: Físico, Explosión por Vapor, Explosión con Amoníaco, Explosión con dióxido de carbono, tratamiento con ácido minerales concentrados y diluidos, Hidrólisis Alcalina, Organosolv y pretratamientos Biológicos.

El tratamiento Físico reduce la cristalinidad de la celulosa hasta 0.2-2 mm mediante molida. Generalmente son usados molinos de bolas y vibratorio. Dependiendo el consumo de energía de las características del material y del tamaño de las partículas deseado (Jiang et al., 2007). Otra limitación de estos métodos mecánicos es que no elimina la lignina ni las hemicelulosas, y como consecuencia de esto se producen inhibidores para los procesos subsiguientes (Bak, *et al.* 2009). La Explosión por Vapor (SE) es el método más comúnmente usado en el tratamiento de MLC. En este método la biomasa triturada es tratada con vapor saturado a alta presión y entonces la presión es reducida rápidamente, lo cual hace que los materiales se sometan a una descompresión explosiva. La explosión del vapor es típicamente iniciada a temperaturas de 160-260⁰C (0.69-4.83 MPa), causando la degradación de las hemicelulosas y de la lignina debido a las altas temperaturas. Este método es uno de los más efectivos para maderas duras y residuales agrícolas, pero menos efectivos para maderas blandas ya que provoca la destrucción de la fracción de xilanos, el rompimiento incompleto de la matriz carbohidrato-lignina y la generación de compuestos inhibidores a microorganismos usados en procesos posteriores (Walsum, 1996). En la Explosión con amoníaco (AFEX), los MLC son expuestos al amoníaco líquido a altas temperatura y presión por un período de tiempo, a continuación, la presión es reducida rápidamente, ocurriendo una ruptura brusca del material pretratado. Este método es similar al de explosión por vapor. Estos pretratamientos aumentan la sacarificación de plantas herbáceas. Son usados para pretratar alfalfa, paja de trigo y cebada, maíz, residuos sólidos municipales, hierba de bermuda costera, virutas de álamo, entre otros. A diferencia, de la explosión por vapor, AFEX no produce inhibidores para los procesos biológicos, por lo que el agua de lavado no es necesaria y no requiere de tamaños de partículas pequeños para ser eficaz (Laser, 2002). Mes-Hartree y colaboradores (2000), compararon los pretratamientos SE y AFEX para la hidrólisis enzimática de madera de álamo y paja de trigo y encontraron que SE solubiliza las hemicelulosas, mientras que AFEX no los hace. Sin embargo, McMillan (1994) plantea que el método AFEX no es muy efectivo para el tratamiento de la

biomasa con alto contenido de lignina, tales como periódicos(18-30%) y virutas de álamo (25%) ya que el rendimiento de la hidrólisis de estos materiales fue solo de 40% y por debajo de 50%, respectivamente.

La Explosión con dióxido de carbono (CO_2) es similar a SE y AFEX, se usa para el pretratamiento de MLC como la Alfalfa. Según reportes este pretratamiento es más rentable que AFEX y no causa la formación de inhibidores que se obtienen en SE. Se ha encontrado que el ácido carbónico formado por la presencia de CO_2 aumenta la velocidad de la hidrólisis. En la Ozonólisis, el ozono es utilizado para degradar lignina y hemicelulosas en muchos MLC, tales como paja de trigo, bagazo, Heno verde, pino, paja de algodón, serrín de álamo entre otros. Al pretratar serrín con ozono el rendimiento de la hidrólisis se incrementa, cuando el porcentaje de lignina decrece de 29 a 8%, siendo efectivo para remover lignina; Este método tampoco produce residuos tóxicos que puedan afectar los procesos posteriores a los que serán sometidos los materiales. Pero, la mayor desventaja es que requiere una gran cantidad de ozono, debido a lo cual se encárese el proceso (García-Cubero, 2009).

La hidrólisis con ácidos diluidos actualmente se usa con condiciones menos severas para alcanzar altos rendimientos de conversión de xilanos a xilosa (Palmarola, 2004). Los ácidos clorhídrico y sulfúrico concentrados han sido usados con vistas a pretratar estos materiales. Aunque estos ácidos cumplen su función de forma correcta, tienen como aspecto negativo que son tóxicos, corrosivos y peligrosos; lo que hace imprescindible la utilización de reactores resistentes a la corrosión (Sánchez, 2004).

La Hidrólisis Alcalina por su parte, saponifica los enlaces ésteres intermoleculares entre las hemicelulosas y entre estas con la lignina. Usa bases como el hidróxido de sodio (NaOH) diluido provocando hinchamiento y a su vez, aumento del área superficial, decrecimiento del grado de polimerización, decrecimiento en cristalinidad y la separación de los enlaces lignina-carbohidratos. Este tratamiento es muy dependiente del contenido de lignina ya que la digestibilidad de las maderas duras tratadas con NaOH se incrementa desde 14 a 55% al decrecer la lignina hasta un 20 %. Sin embargo, no fue observado efecto del pretratamiento con NaOH diluido sobre maderas blandas con contenidos de lignina mayores de del 26% (Klinke et al., 2002). En el pretratamiento organosolv un solvente orgánico ó una mezcla de solvente orgánico-acuoso y un catalizador ácido inorgánico (HCl ó H_2SO_4), son usados para romper los enlaces internos lignina-hemicelulosas. Los solventes que más se han estudiado son aquellos que presentan los puntos de ebullición más bajos (el metanol y etanol), así como, una variedad de alcoholes con puntos de ebullición más altos, como el glicerol, y otras clases de compuestos orgánicos, donde se encuentran algunos éteres (Chum et al., 1985). Xu et al., (2006) estudiaron el tratamiento de los MLC con glicerol usando ácido clorhídrico como catalizador.

Los pretratamientos biológicos usan microorganismos para degradar lignina y hemicelulosas existentes en los MLC. Las ventajas de estos pretratamientos son que requieren de poca energía y el medio es ambientalmente amigable, sin embargo, la separación de la lignina y de las hemicelulosas se lleva a cabo a baja velocidad en la mayoría de los procesos. Este método necesita ser perfeccionado para ser eficaz.

Para que un proceso de pretratamiento sea efectivo tiene que producir fibra reactiva, preservar la utilidad de la fracción de hemicelulosas y limitar la formación de inhibidores en los procesos de bioconversión; además, para ser económicamente realizable, el proceso debe minimizar la demanda de energía, reducir los costos asociados a molienda y reducción de tamaño de la biomasa inicial, de acuerdo con lo planteado por Jiang et al., (2007) y Walsum et al., (1996).

Hidrólisis

Posterior al pretratamiento, la fracción sólida obtenida es sometida a la acción de las enzimas, en un segundo proceso llamado Hidrólisis Enzimática, el cual puede ser ácido o enzimático, dependiendo de la complejidad del material a hidrolizar.

La hidrólisis de los polisacáridos es la reacción mediante la cual se rompen los enlaces glicosídicos por acción de ácidos o enzimas en medio acuoso, produciendo oligómeros y monosacáridos (Pereira, 2003).

La hidrólisis ácida puede ser general, si es catalizada por la molécula del ácido sin disociar y específica si la catálisis la realiza el ión hidronio. Generalmente se usan ácidos minerales como el clorhídrico, fosfórico y sulfúrico (Palmarola, 2004).

Cuando se utiliza la hidrólisis con ácido diluido, una parte considerable de la celulosa permanece sin hidrolizarse, mientras que las hemicelulosas son hidrolizadas completamente a sus monosacáridos componentes (Sun et al., 2002).

En condiciones más drásticas, los monosacáridos se deshidratan con formación de furfural en el caso de las pentosas y de hidroximetilfurfural (HMF) en el caso de las hexosas. El furfural y el HMF a continuación reaccionan para formar los ácidos fórmicos y levulínico (Tahezadeh, 2007a).

El residuo sólido que queda luego de la hidrólisis o la extracción de la madera está compuesto fundamentalmente por lignina, la cual está más o menos condensada en dependencia de las condiciones durante el tratamiento ácido. La lignina puede ser usada como combustible o ser sometida a tratamientos para obtener distintos productos.

El uso de la hidrólisis enzimática ha sido impulsada debido a los inconvenientes de la hidrólisis ácida, dándole durante los últimos años especial atención (Martín, 2002). Las enzimas celulolíticas son usadas en lugar de ácidos para catalizar la ruptura de los enlaces glicosídicos. Estas enzimas celulolíticas son obtenidas de hongos del género *Trichoderma* (Martín et al., 2008).

Entre las celulasas se identifican dos grupos de enzimas: las endogluconasas, que cortan las cadenas de celulosa en fragmentos más cortos y las celobiohidrolasas, que separan unidades de celobiosa de los extremos de las cadenas de celulosa (Martín et al., 2008).

Destilación y procesos de deshidratación.

El etanol producido por fermentación resulta en una solución de etanol en una solución de la cual hay que extraerlo si se quiere utilizar. La destilación fraccionada es utilizada para

obtener etanol al 96% en su punto azeotrópico. El 4% de agua remanente debe ser eliminada si queremos mezclarlo con gasolina, donde la pureza que se necesita asciende a 99.5-99.9%. Para llevar a cabo lo anterior la mezcla hidroalcohólica al 96 % en etanol, se destila con benceno o se hace pasar por tamiz. La destilación con benceno, no es amigable con el ambiente, además que representa un peligro para la salud humana debido a las propiedades dañinas para la salud conocidas del benceno. El Tamiz Molecular, por su parte, un método físico de absorción, es el actualmente usado (Vona et al., 2004).

Producción de etanol celulósico.

El etanol puede ser producido mediante dos vías, una de ellas es la síntesis a partir del eteno proveniente del craqueo catalítico del petróleo. Esta vía solo representa el 4% de la producción mundial, siendo el 96% restante, obtenido a partir de procesos fermentativos, utilizando para ello, dos grupos principales de materias primas: las sustancias azucaradas y los materiales que posean almidón en su composición.

Al comienzo del año 2000, el etanol proveniente de materias primas azucaradas representaba el 60% de la producción. A principios del año 2006, esta cantidad se redujo a un 47%, aumentando la utilización de los materiales que contienen almidón hasta un 53%. En la actualidad el etanol como producto, ha ido incrementando su presencia en el mercado, desde menos de 1 billón de litros en 1973 hasta más de 39 billones en el 2006 y se espera que alcance los 100 billones de litros para el 2015 (Kim, 2004).

Además del incremento de la demanda de combustible y reservas de petróleo limitadas, el diesel y otros derivados del petróleo están siempre bajo la amenaza de la inestabilidad del suministro y subida de los precios. La lluvia ácida, el calentamiento global y el daño a la salud humana son el resultado, entre otras cosas, de la contaminación de la atmósfera con gases como SO_x, NO_x, CO y materias suspendidas provenientes de la quema de los combustibles fósiles.

Este aspecto realmente es preocupante, siendo la búsqueda de soluciones como es el aprovechamiento de los residuales de cosechas una alternativa sustentable en la producción de combustibles como el bioetanol.

De acuerdo con la agencia ambiental europea (EEA), el uso de la biomasa para la generación de energía más limpia en el mundo podría ser significativamente incrementado en las próximas décadas sin afectación a la biodiversidad, suelos y recursos acuíferos (Martín, y Martín, 2008).

La biomasa celulolítica que se considera, tiene en cuenta residuos agrícolas, incluyendo aquellos de la producción convencional de etanol, residuos forestales, residuos sólidos municipales, residuos de los procesos de la pulpa y el papel y plantas energéticas. Los residuos agrícolas celulolíticos para la producción de etanol incluyen residuos de plantas tales como: paja de trigo, hojas, tallos cáscaras y otros (Martín et al., 2006).

Los pasos principales para la obtención de bioetanol, serían: 1-molienda de la materia prima, 2-tamizado, 3-pretratamiento, 4-fermentación de la fracción líquida con un microorganismo que posea el camino metabólico que le permita fermentar xilosa, 5-

hidrólisis enzimática de la fracción sólida 6-fermentación de los azúcares mediante un microorganismo fermentador de glucosa, como la *Saccharomyce cerevisiae* , 7-destilación 8-deshidratación del alcohol obtenido.

En estos momentos el etanol a partir de biomasa lignocelulósica no es comercializado, pero existe mucha investigación sobre el tema y sobradas razones y beneficios para desarrollar una tecnología fiable y comercial, entre las que tenemos: 1- Acceso a una amplia disponibilidad de materias primas, incluyendo materiales celulósicos residuales, abriendo la puerta a una producción mayor de etanol. 2- Evitar los conflictos debido a la utilización de tierras para sembrar alimentos. 3- Un desplazamiento de la energía fósil por litro de combustible. 4- Mucho menor producción de gases de efecto invernadero que con los obtenidos por los procesos de producción de etanol a partir de granos (OECD/IEA 2004).

Propiedades del bioetanol que favorecen su uso como combustible.

El etanol posee propiedades que lo convierten en un combustible alternativo. Por ejemplo, su número de octano es mayor que el del petróleo convencional. El número de octano influye en las propiedades antidetonantes de los combustibles. El número antidetonante (AKI) y el número de octano investigado (RON) del etanol puro es 116 y 129 comparado con el petróleo ordinario, 86 y 92 respectivamente (Vona et al., 2004).

Tabla 1.2: Parámetros de comparación del bioetanol y el petróleo.

	Densidad (kg/L)	Viscosidad (mm²/s)	Punto de inflamación (°C)	Valor calórico a 20 °C (MJ/L)	Valor calórico (MJ/L)	Número de octano (RON)	Equivalente en combustible(L)
Petróleo	0.76	0.6	< 21	42.7	32.45	92	1
Bioetanol	0.79	1.5	< 21	26.8	21.17	>100	0.65

Tomado de: Paul y Kemnitz, (2006).

Por otra parte, el rendimiento energético del etanol es aproximadamente un tercio menor que el petróleo. Un litro de etanol sustituye solamente 0.65 litros de petróleo. Esto es debido a las diferencias en valores calóricos del petróleo y el etanol, 32.5 MJ/L y 21.2 MJ/L respectivamente.

El etanol posee bajo presión de vapor. Cuando se almacena como un combustible puro (o aún como mezcla E-85), este tiene menor presión de vapor que la gasolina, siendo la evaporación en la mezcla menor.

Tecnologías de aplicación del bioetanol.

En los motores de combustión interna, las mezclas de aire combustible son inflamadas con la chispa que se produce. Generalmente estos motores pueden funcionar también con bioetanol. Si mezclamos de un 10-25 % del etanol con gasolina, no es necesario realizar ninguna modificación. Muchos autos modernos pueden funcionar con estas mezclas con seguridad.

Está demostrado que en general las mezclas de E10 no requieren modificaciones a los vehículos, este tipo de mezcla es compatible con los materiales utilizados en la fabricación de los motores. En Brasil todas las marcas de autos de gasolina contienen etanol anhidro en el rango de 20-25% (E20-E25). Vehículos importados hacia Brasil, han sido adaptados con materiales en los motores compatibles con el etanol, así como modificaciones en las máquinas. En Brasil algunos vehículos corren exclusivamente con etanol puro.

Para mezclas mayores (E20-E100), las máquinas convencionales han sido modificadas debido a las características del etanol de disolver el caucho y ciertos materiales plásticos y el alto octanaje del mismo comparado con el petróleo ordinario.

Dependiendo de los requerimientos de fabricación, los costos de reajuste van de unos pocos euros en sustituir líneas de combustible, hasta más de 500, si el sistema de suministros de combustible es enteramente cambiado (líneas de combustibles, tanques, bombas, filtros, etc.)

Producción de biodiesel.

La investigación en torno al biodiesel comenzó desde inicios del pasado siglo, desde entonces han sido muchos los estudios para producir esta opción de combustible biodegradable, especialmente derivado de fuentes renovables. Sin embargo, en el 2005 fue que el mercado del biodiesel comenzó a ser estructurado en Brasil, después del lanzamiento del Programa Nacional y uso del Biodiesel. Por ese motivo, algunos procesos están todavía en fase de adaptación y pruebas, ya sea en lo relacionado con el abastecimiento del vehículo o hasta con el mismo know-how de producción, como la utilización y el aumento de la demanda de los filtros para obtener el producto final puro y con calidad (Bala, 2005).

El biodiesel sustituye total o parcialmente al diesel de petróleo en motores de camiones, tractores, automóviles, entre otros, o estacionarios, tales como generadores de electricidad, calor, etc. Puede usarse puro o mezclado con el diesel en diferentes proporciones. Por

ejemplo, si la mezcla fuera del 2% la solución pasa a ser denominada B2, y así sucesivamente, hasta llegar al biodiesel puro conocido como B100 (Demirbas, 2002).

Según la Agencia Nacional de petróleo, gas natural y biocombustibles, desde el primero de enero del 2008, el combustible que fuera comercializado en los 35 mil revendedores de combustible de todo Brasil, debería contener obligatoriamente 2% de biodiesel. La nueva regla fue establecida por la resolución No. 5 del Consejo Nacional de Política Energética (CNPE) del 8 de octubre del 2007, en base al artículo 2o, de la ley no 11.097/2005.

Plantas que produzcan semillas oleaginosas no comestibles como la *Jatropha curcas*, y que tengan la cualidad de crecer en tierras marginales, están siendo de vital importancia para la producción de biodiesel, así como de beneficio para la comunidad rural, produciendo empleos y reduciendo los gastos por compra de petróleo importado y contaminación del aire. El aceite resultante del procesamiento de las semillas del fruto de *Jatropha curcas* o Piñón Botija ha recibido considerable atención como fuente alternativa de biodiesel, siendo necesario el procesamiento del mismo.

La producción de biodiesel se realiza básicamente a partir de tres tipos diferentes de procesos: craqueo, esterificación, hidro-esterificación y trans-esterificación, siendo este último el más aplicado.

La producción se inicia con la usina de biodiesel recibiendo la materia prima en forma bruta o refinada. En forma bruta, la materia prima pasa por un sistema de pre-tratamiento para adecuar la calidad en términos de acidez, humedad, gomas, entre otros parámetros, para entonces ser encaminada al sistema de trans-esterificación, donde el aceite vegetal o el sebo bovino son transformados en biodiesel, a través de la reacción catalítica con metanol. Como coproductos se obtienen: glicerina, ácidos grasos, gomas, entre otros. La separación de la glicerina del biodiesel se realiza, por ejemplo, a través de decantadores. La materia prima ya refinada sigue directo para el sistema de transesterificación, una vez que ya está adecuada para la producción de biodiesel (Lufenberg et al., 2003).

Según Demirbas., (2002), la trans-esterificación es el proceso más utilizado actualmente para la producción de biodiesel. El proceso consiste en una reacción química de los aceites vegetales o las grasas de animales, con el etanol o metanol, estimulada por un catalizador ácido o básico, como resultado se obtiene el biodiesel y glicerina, subproducto con aplicaciones diversas en la industria química. Se ha calculado que un kilo de aceite vegetal produce cerca de un litro de biodiesel (sotolongo, 2007).

Los aceites utilizados en la base del biodiesel son higroscópicos por naturaleza, o sea, que fácilmente absorben y retienen humedad. Por eso, debe realizarse un control riguroso de la calidad del agua presente. Se conoce que el biodiesel es mucho más higroscópico que el propio diesel. La presencia de agua en el combustible traerá, además de la pérdida de potencia, el poder calórico se afectará, hasta daños al sistema de inyección, por eso el filtro separador de agua, ya presente en todos los camiones en Brasil, pasa a tener un papel fundamental (Bala, 2005).

Algunas materias primas contienen ceras y otros componentes insaponificables que deben ser retirados del aceite vegetal, para lo que se utiliza un proceso de enfriamiento del aceite,

cristalización de las ceras y posterior filtrado en filtros horizontales refrigerantes presurizados (Bala, 2005).

En la etapa de purificación de los ésteres, algunos procesos utilizan el lavado en seco, que se realiza con la adición de productos adsorbentes al biodiesel, para la remoción de contaminantes tales como sales, metales, glicerina residual, jabones provenientes de la reacción del proceso de trans-esterificación. Por su parte, los productos adsorbentes se remueven por medio de filtros bolsa a pequeña escala y filtros presurizados o filtro de tambor rotatorio al vacío a gran escala. Los filtros bolsa filtran los aceites vegetales, la glicerina y ácidos grasos (Lufenberg, 2003).

El biodiesel sería utilizado por un gran número de vehículos automotores comenzando por los camiones de carga y la aviación civil. Especialistas dicen que las emisiones de la aviación mundial pueden llegar a un total de 2.4 mil MM de toneladas en el 2015, lo que sería un aumento de casi cuatro veces de los niveles actuales. A largo plazo, se espera que el uso de biocombustible salve las finanzas de las compañías aéreas.

Conclusiones.

Los materiales lignocelulósicos constituyen una materia prima no alimenticia, rica en carbohidratos con potencialidades para ser utilizados en la producción de etanol, entre los cuales, el fruto de la *Jatropha curcas*, por sus características, puede ser considerada como una materia prima para la producción de Bioetanol, Biodiesel y otros productos de alto valor agregado, cumpliendo con el concepto de Biorrefinerías. La combinación de la prehidrólisis ácida diluida con la hidrólisis enzimática es una variante de interés para el fraccionamiento completo de la cáscara del fruto de esta planta con vistas a la obtención de etanol celulósico y otros subproductos.

Bibliografía.

AEN. (2005). *Anuario Estadístico de Cuba*. ISBN: 959-7119-39-0. Editado por la Oficina Nacional de Estadísticas. 159-172 p.

Bak, J; Ko, J; Han, H; Lee, C; Choi, I; Kim, H. (2009). Improved enzymatic hydrolysis yield of rice straw using electron beam irradiation pretreatment. *Bioresource Technology*. vol 100, 1285-1290 p.

Bala, B. (2005). Studies on biodiesels from transformation of vegetable oils for diesel engines. *Energy Edu Sci Tech*. vol. 1. 1-43 p.

Berris, L. (2005). Familia de secadores solares SecSol. *Energía y tú.*, vol 30. Editorial Cubasolar.

Berris, L. (2007). Perspectivas de los aceites de oleaginosas no comestibles en Cuba. Segundo Taller Nacional de Cultivo de Plantas Oleaginosas y Producción de Biocombustibles. Bartolomé Massó. Abril 15.

Claassen, P; van, J; López, A; van, E; Sijtsma, L; Stams, A; de Vries, S; Weusthuis, R. (2008). Utilisation of biomass for the supply of energy carriers. *Applied Microbiology and Biotechnology* vol. 52. 741-755 p.

Irmene, O. (2008). Pretratamiento de la biomasa lignocelulósica para la producción de biocombustibles: Aspectos Técnicos y Económicos. México D.F. p.54.

Jiang, Z; Yang, Z; So, C; Hse, C. (2007) Rapid prediction of wood crystallinity in *Pinus elliptii* plantation wood by near-infrared spectroscopy. *The Japan wood research society* 53, 449-453 p.

Chum, L.H; Douglas, J.L; Fernberg, A. D. (1985). Evaluation of Pretreatments of Biomass for Enzymatic Hydrolysis of Cellulose. *Solar Energy Research Institute. Colorado State University*. 77 p.

García-Cubero, T; González-Benito, G; Indacochea, I; Coca, M; Bolado, S. (2009) Effect of ozonolysis pretreatment on enzymatic digestibility of wheat and rye straw. *Bioresources Technology*. Vol 100. 1608-1613 p.

Grogg, P. (2007). Caña de azúcar: la primera fuente renovable, *Inter Press Service News Agency*, Septiembre 8, Cuba.

Kim, S. y Bruch, E. (2004). Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. *Biomass and Bioenergy*. Vol 26. 361-375 p.

Lage, C. (2007). Crece capacidad de generación eléctrica de Cuba. *Granma*. La Habana. Junio 7, pág. 3.

Laser, M. (2002). A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. *Bioresource Technol.* vol 81. 33-44 p.

Lufenberg G; Kunz, B; Nystroem, M. (2003). Transformation of vegetable waste into value added products: (A)-the upgrading concept; (B)-practical implementations. *Bioresource Technol* vol 87.167-198 p.

Martín, C; Galbe, M; Nilvebrant, N; and Jönsson, J. (2002). Comparison of the fermentability of enzymatic hydrolysates of sugarcane bagasse pretreated by steam explosion using different impregnating agents. *Appl Biochem Biotechnol* 98/100. 699-716 p.

Martín, C; López, Y; Plasencia, Y; Hernández, E. (2006). Characterisation of agricultural and agro-industrial residues as raw materials for ethanol production. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*. vol 20. 443-446 p.

Martín, C; Marcet, M; Thomsen, A. (2008). Comparison of wet oxidation and steam explosion as pretreatment methods for bioethanol production from sugarcane bagasse. *BioResources*. vol 3. 670-683 p.

Martín, A. y Martín, C. (2008). Un enfoque ético a la polémica sobre los biocombustibles. *Memorias del X Congreso Internacional sobre Azúcar y Derivados de la Caña-Diversificación '2008*. ISBN 97 8-959-7 165-16-3.

McMillan, J. (1994). Pretreatment of lignocellulosic biomass. In: Himmel, M.; Beaker, J. and Overend, R. (Eds). *Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production*. ACS Symposium Series, vol.566.ACS. Washington. DC. 292-324 p.

Openshaw, K. (2000). A review of *Jatropha curcas*: an oil plant of unfulfilled promise». *Biomass and Bioenergy*. vol 19. Issue 1. 1-15 p.

Palmarola, A. (2004). Hydrolysis of by-products from cereal kernels for improved ethanol production. Tesis PhD. Dpto. de Ingeniería Química. Universidad de Lund. Suecia.

Pereira, L. (2003). The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. Sociedade Brasileira de química [\[online\]](#). Consultado febrero 2011. Disponible en [http:// www.scielo.br/scielo.php](http://www.scielo.br/scielo.php).

Rapado, J. (2011). Fraccionamiento de las cáscaras de *Jatropha curcas* L. mediante pretratamiento ácido diluido e hidrólisis enzimática para la producción de etanol celulósico. Tesis de Grado. Dpto. Química. Facultad de Ingeniería. Universidad de Matanzas. Cuba.

Sánchez, G y Pilcher, L. (2004) Dilute-acid hydrolysis for fermentation of the Bolivian straw material Paja Brava. *Bioresources Technology*. vol 93. 249-256 p.

Sotolongo, J. (2007). Potencialidades energéticas y medioambientales del árbol *Jatropha curcas* L. en las condiciones edafoclimáticas de la región semiárida de la provincia de Guantánamo. *Tecnología Química*. vol. XXVII. No. 2. 76-82 p.

Sun, Y. *et al.* (2002) Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*. Vol 83. 1-11 p.

Sjöström, E. (1993). Wood Chemistry: Fundamentals and applications. *2nd edition*. Academic Press. San Diego.

Taherzadeh, M. and Karimi (2007a). Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. *Bioresources Technology*. Vol. 2. 472-499 p.

Taherzadeh, M. y Karimi, K. (2007b). Enzyme-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. *Bioresources Technology*. 2. 707-738 p.

Vona C; Kiuru L; Dixon S. (2004). Setting a Fuel Quality Standard for Fuel Ethanol Tender 18/2004.-*International Fuel Quality Center; Houston/ USA*; 53 p.

Walsum, P. (1996) Conversion of lignocellulosics pretreated with hot compressed liquid water to ethanol. *Appl Microbiol Biotechnol.* vol 57/58. 157-170 p.

Xu, F; Sun, J; Sun, R; Fowler, P; Baird, M. (2006). Comparative study of organosolv lignins from wheat straw. *Industrial Crops and Products.* vol 23. 180–193 p.