

**PRODUCCIÓN DE ETANOL COMBUSTIBLE
A PARTIR DE MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS.
LA CÁSCARA DE ARROZ COMO MATERIA PRIMA POTENCIAL**

MSc. Yoney López Hervis¹, DrC. Carlos Martín Medina², DrC. Jesús Luis Orozco¹

*1. Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”, Vía Blanca
Km.3.5, Matanzas, Cuba.*

2. Universidad de Umeå, 901 87 Umeå, Suecia

Resumen.

La explotación de los combustibles fósiles ha disminuido las reservas y amenaza con su agotamiento. Para garantizar el desarrollo sostenible de la humanidad, es necesario impulsar tecnologías basadas en fuentes renovables de energía. La energía de la biomasa depende de los residuos lignocelulósicos, y tiene considerables impactos económicos y sociales. En este trabajo se analiza las potencialidades de los materiales lignocelulósicos, especialmente cáscara de arroz, para la producción de bioetanol y se concluye que los estos constituyen una materia prima no alimenticia, con potencialidad para utilizarse en la producción de bioetanol y desempeñar un papel importante como base material de la industria química, pero se requiere de métodos novedosos para disminuir los costos de procesamientos actuales. Además, la cáscara de arroz tiene potencial para varias aplicaciones, y puede ser considerada, al igual que el bagazo de caña de azúcar, una materia prima para la producción de etanol celulósico en Cuba.

Palabras claves: Etanol celulósico; Cáscara de arroz; Pretratamiento; Hidrólisis ácida.

Introducción

La explotación intensiva de los combustibles fósiles ha llevado a la disminución de sus reservas y la amenaza de su agotamiento en plazos relativamente breves. Un estudio reciente revela que las reservas conocidas de petróleo constituyen el 90% del potencial global y las probabilidades de encontrar nuevos yacimientos son mínimas. Como consecuencia, la cotización del barril de crudo se ha incrementado en alrededor de 4 400% durante los últimos 40 años. Al mismo tiempo, el uso de los combustibles fósiles ha llevado al aumento de las emisiones de dióxido de carbono y otros gases tóxicos, lo que ha causado graves problemas ambientales relacionados con el efecto invernadero, el calentamiento global y las lluvias ácidas (International Energy Agency, 2011).

Para garantizar el desarrollo sostenible y el bienestar de la humanidad en el escenario actual, es necesario impulsar tecnologías basadas en fuentes renovables de energía, como la solar, la eólica, la hídrica, la geotérmica y la de la biomasa. La producción de energía empleando fuentes renovables ha aumentado progresivamente en los últimos años, y en 2011 representó el 16% del consumo global. El aprovechamiento energético de la biomasa incluye usos tradicionales como la cocción de alimentos y la calefacción, así como usos modernos relacionados con la producción de electricidad, vapor y biocombustibles. El potencial global de la bioenergía depende de las cosechas energéticas y de los residuos lignocelulósicos, y su aplicación representa considerables impactos económicos y sociales. La contribución de los biocombustibles líquidos (etanol y biodiesel) a la matriz energética mundial aumenta continuamente y llegó al 2,7% en 2010 (REN21, 2012).

Más del 80% de la producción mundial de etanol se origina en Estados Unidos y Brasil, utilizando como materia prima maíz y caña de azúcar, que también constituyen fuentes de alimento. Esto ha motivado un fuerte debate sobre la conveniencia de convertir alimentos en combustibles y el uso con fines energéticos de tierras aptas para la producción de

insumos alimenticios (Martín, A. y Martín, C., 2008). Para resolver este problema es preciso recurrir a materias primas alternativas, entre las cuales la biomasa lignocelulósica es muy prometedora. La cantidad de etanol que se puede producir a partir de materiales lignocelulósicos (491 mil millones de litros al año) es varias veces superior a la producción mundial actual, y es suficiente para reemplazar el 32% de la gasolina global (Balat, M. y Balat, H., 2009).

Durante los últimos años se ha trabajado intensamente en el desarrollo de tecnologías para la producción de etanol celulósico. Aunque varias de ellas ya se encuentran en estado de comercialización (Notietanol, 2012a, Notietanol, 2012b, Notietanol, 2012d; Notietanol, 2013a, Notietanol, 2013b), un obstáculo para su expansión es el alto costo de los procesos de sacarificación de los polisacáridos para la obtención de azúcares. La etapa más costosa dentro del proceso productivo es el pretratamiento, que es la operación encaminada a superar la resistencia natural de la biomasa a su procesamiento biotecnológico. Entre los factores que afectan esa etapa se encuentran las limitaciones en la concentración de sólidos en la corriente de alimentación, la necesidad de materiales especiales para la construcción del equipamiento, la separación del hidrolizado del sólido pretratado, y los costos de neutralización y de remoción de los inhibidores generados. Además, la etapa de pretratamiento condiciona el número de operaciones subsiguientes (Wyman, 2007; Yang y Wyman, 2008).

1. Los biocombustibles. Actualidad y visión estratégica

Los biocombustibles son combustibles derivados de la biomasa. Pueden usarse como carburantes, en la generación de calor y electricidad, y en usos domésticos. El empleo de los biocombustibles en el transporte automotor contribuye a incrementar la seguridad energética, reduce las emisiones de gases tóxicos a la atmósfera y potencia el desarrollo local (Demirbas, 2007b).

Entre los biocombustibles líquidos se encuentran algunos alcoholes (metanol, etanol, butanol), el biodiesel y el diesel de Fischer-Tropsch, mientras que entre los gaseosos se destacan el biometano y el biohidrógeno (Demirbas, 2008). Se clasifican en convencionales y avanzados, y los más usados son el biodiesel y el etanol o bioetanol (Hammond *et al.*, 2009).

El creciente interés por los biocombustibles se refleja en los programas a largo plazo emprendidos por muchos países para la reducción la emisión de gases de efecto invernadero y reducir la dependencia de los combustibles fósiles (Balat, 2007; Chen *et al.*, 2008; Demirbas y Dincer, 2008).

Brasil, con su programa *ProAlcool*, iniciado en 1975, fue el pionero en la producción y comercialización de los biocombustibles. El programa tuvo como objetivo sustituir la gasolina por etanol y contó con la intervención del gobierno para incrementar la demanda y el suministro. A partir de 1999, con el desarrollo de capacidades institucionales y tecnológicas, y la consolidación de la industria alcoholera/azucarera, se redujo la intervención del gobierno y se incentivó la inversión del sector privado (Kline, 2008). Actualmente en Brasil más del 80% de los automóviles tienen motores de combustible

flexible, lo que permite a los consumidores elegir entre gasolina y etanol hidratado. Además, toda la gasolina dispensada en las estaciones brasileñas contiene entre 22 y 25% de etanol anhidro (Coyle, 2007; REN21, 2012).

En Estados Unidos, en la década de 1980 se comenzó a promover la producción y uso de etanol de maíz, lo que revitalizó ampliamente el sector agrícola (Jull *et al.*, 2007). En ese país, el etanol se dispensa fundamentalmente en forma de una mezcla llamada E85, la cual contiene 85% de etanol y 15% de gasolina (Yacobucci y Schnepf, 2007). Para promover el desarrollo de las mezclas de E85 y otras alternativas de biocarburantes, el Congreso ha dictado varios decretos e incentivos, como el Acta de Política Energética de 2005 y el Acta de Seguridad Energética firmada en 2007. Esta última fijó la demanda de 34 mil millones de litros de biocombustibles para 2008, con sucesivos incrementos a 57,5 mil millones en 2012 y 136 mil millones para el 2022 (Hoekman, 2009).

La Unión Europea se ha propuesto que para el 2020 el 10% de la energía consumida por el transporte se genere a partir de fuentes renovables, lo que estimula el uso de biocombustibles y de vehículos movidos por paneles fotovoltaicos (Wiesenthal *et al.*, 2009). La Comisión Europea ha destacado el papel de la biomasa en el futuro energético de la región (Ericsson y Nielsson, 2004). El biodiesel es el biocombustible más consumido en la Unión Europea, y Alemania, con 2,9 mil millones de litros en 2010, es el primer productor mundial. También se incrementa el uso del biogás en el transporte, y en varios países, como Austria, Francia, Suiza y Suecia, funcionan flotas de ómnibus movidos por ese combustible (REN21, 2012).

La política instrumentada por China para la promoción de los biocombustibles incluye investigación, subsidios, impuestos, precios límites, cuotas y cambios establecidos por ley (Wang *et al.*, 2006). Recientemente se promulgaron nuevas leyes para ayudar al desarrollo de una industria de etanol económicamente autosuficiente. Se prevé para 2020 una producción de 13 millardos de litros de etanol y 2,3 millardos de litros de biodiesel, por lo que en ese año el 10% de la energía de la nación provendrá de recursos renovables (REN21, 2012).

1.1 El etanol combustible. Oportunidades y riesgos

El etanol es el biocombustible más usado en el mundo, y representa cerca del 4% del mercado mundial de carburantes (REN21, 2012). Tiene un alto número de octano, amplio rango en los límites de inflamabilidad, alta velocidad de llama y elevado calor de vaporización. Estas propiedades permiten una mayor relación de compresión y menor tiempo de combustión, lo cual es ventajoso desde el punto de vista de la eficiencia teórica en comparación con la gasolina en motores de combustión interna (Balat, 2008). No obstante, presenta algunas desventajas como son: inferior densidad energética y presión de vapor que la gasolina, acción corrosiva, baja luminosidad de llama y miscibilidad en agua (MacLean y Lave, 2003).

Como el costo del etanol es generalmente más alto que el de la gasolina, los gobiernos tienen que activar políticas especiales con el objetivo de estimular su producción y uso. La producción global de etanol se incrementa continuamente (Figura 1) y superó los 86 mil

millones de litros en 2010 (REN21, 2012). Se espera que, con los nuevos programas implementados en distintos países, la demanda supere los 125 mil millones de litros en 2020 (Demirbas, 2007a).

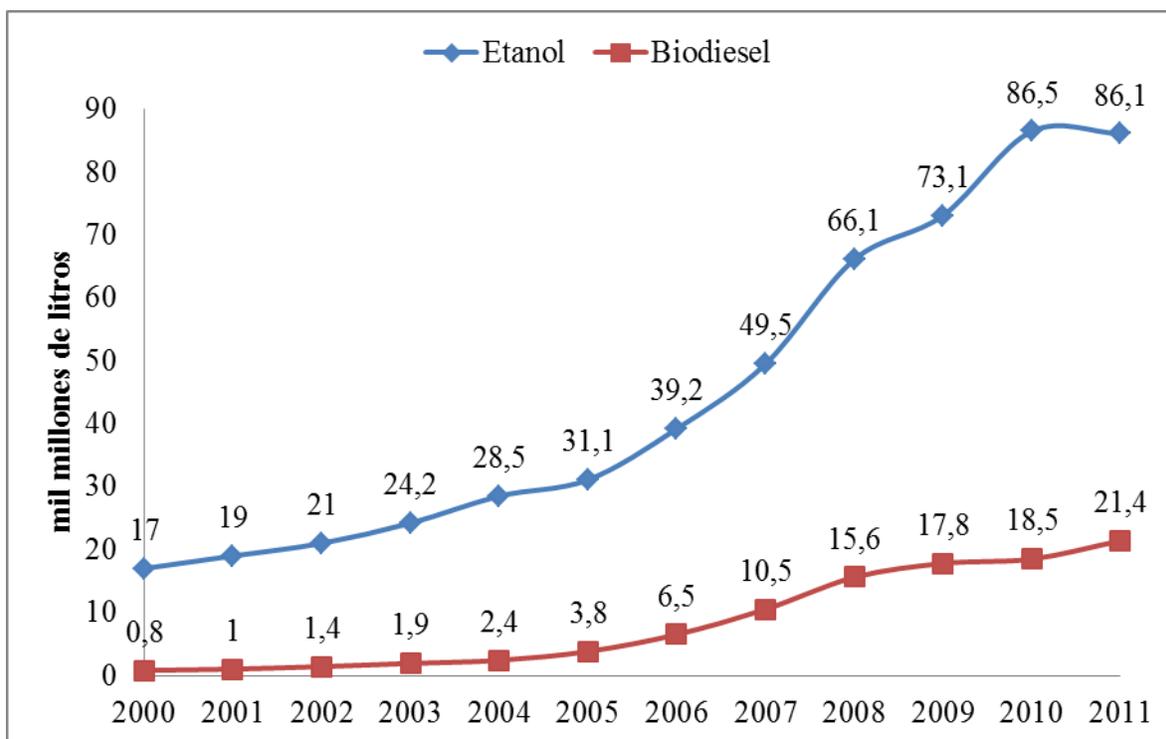


Figura 1. Producción mundial de etanol y biodiesel de 2000 a 2011 (Fuente: REN21, 2012)

Estados Unidos, con 51 mil millones de litros y Brasil, con 28 mil millones, son los dos primeros productores de etanol. Estados Unidos, que había sido un tradicional importador de etanol, se convirtió en exportador neto en 2010, y su producción continúa en ascenso. En cambio Brasil, que había liderado las exportaciones a nivel mundial, ha perdido mercado, debido al incremento de los precios como resultado de afectaciones en la zafra, provocadas por condiciones climáticas adversas. Un ambicioso proceso inversionista en marcha en Brasil permitirá garantizar la demanda nacional y triplicar las exportaciones de etanol. China, con dos mil millones de litros, es el tercer productor mundial y el primero de Asia, mientras que Francia y Alemania son los mayores productores europeos. Otros productores importantes a nivel internacional son India, Canadá, Tailandia, Colombia, Polonia y España (REN21, 2012).

En Cuba, entre los años 1960 y 1980, se investigó el uso de etanol mezclado con gasolina, pero los resultados no se llevaron a la práctica (Blanco y Herryman, 2001). En la actualidad el interés por el estudio de esa alternativa está renaciendo con el objetivo de sustituir importaciones de gasolina (Mora *et al.*, 2008).

El uso del etanol carburante en Cuba está directamente relacionado con el desarrollo de la industria azucarera y dependerá, en gran medida, del incremento de la disponibilidad de

caña y de la rehabilitación técnica de la industria alcoholera (Blanco y Herryman, 2001). En la actualidad se ha incrementado el interés por la investigación de la producción de etanol a partir de residuos lignocelulósicos, los cuales pueden constituir una alternativa del uso exclusivo de sustratos azucarados (Martín *et al.*, 2006; Medina *et al.*, 2008), al ser el bagazo de caña de azúcar el más estudiado y de mayor potencial para la producción de etanol celulósico (Mesa *et al.*, 2008; Zumalacárregui *et al.*, 2008; Mesa, 2010). El siguiente residuo en importancia por su composición química, abundancia y disponibilidad para este fin es la cáscara de arroz (López *et al.* 2010; López *et al.* 2011a; Karimi *et al.*, 2012).

1.2 Materias primas para la producción de etanol

Actualmente la producción de etanol se realiza a partir de materias primas amiláceas y azucaradas (Smith, 2008). Sin embargo, esos tipos de materias primas son costosas (representan hasta el 75% del costo total de producción de etanol) y constituyen fuentes de alimentos. Se ha discutido ampliamente sobre el uso de alimentos para producir etanol combustible, algo que por muchos es considerado éticamente inaceptable (Enguïdanos *et al.*, 2002; Martín, A. y Martín, C., 2008).

Para poder reducir el costo de las materias primas y minimizar el impacto de la producción del etanol combustible en el sector de los alimentos, es necesario recurrir a sustratos alternativos como la biomasa lignocelulósica, la cual, debido a su bajo costo y alta disponibilidad, debe jugar un papel importante como materia prima para la producción de etanol a mediano y largo plazos. El uso de ese tipo de materia prima contribuirá positivamente a la seguridad energética y alimentaria, y al fomento de la economía rural (Gnansounou *et al.*, 2005). Los materiales lignocelulósicos, fundamentalmente en forma de residuos agrícolas, forestales y de cultivos energéticos, son el recurso renovable más abundante del planeta (Bohlmann, 2006).

2. Base material de la industria química. Retos y perspectivas

La industria química juega un papel central en la economía mundial y en la vida diaria moderna, pues sus productos están estrechamente relacionados con las necesidades domésticas cotidianas y el quehacer social. El elevado número de productos químicos que se comercializan en la actualidad son el resultado del impetuoso desarrollo alcanzado por la industria durante la segunda mitad del siglo XX, y este es consecuencia de la disponibilidad de fuentes baratas de materias primas y portadores energéticos de origen fósil (Cheng y Zhu, 2008).

Hasta finales del siglo XIX, el desarrollo económico estaba sustentado por la biomasa y los minerales. Con el descubrimiento de grandes reservas de petróleo y el desarrollo de métodos de extracción eficientes se pudo disponer de una fuente barata de energía y de materias primas. Esto llevó a que desde inicios del siglo XX el petróleo desplazase a la biomasa como base material del crecimiento económico mundial. La industria química consume aproximadamente el 15% del petróleo comercializado en el mundo, 10% como materia prima y 5% como combustible (Ochoa *et al.*, 2007).

La industria química actual, como parte importante de la economía mundial, enfrenta serios retos que amenazan su desarrollo sostenible. La incertidumbre en el suministro y el alto

precio de los hidrocarburos constituyen una debilidad de la economía dependiente del petróleo. En consecuencia, la búsqueda de una base material no dependiente de los hidrocarburos es un objetivo estratégico para la industria química (Ochoa *et al.*, 2007). La biomasa, previamente desplazada por el petróleo, es hoy, por su carácter renovable y su abundancia, la mejor alternativa como base material para la industria química del futuro (Werpy y Petersen, 2004; Ochoa *et al.*, 2007; Hubbe, 2008).

En la actualidad, más de cuatro quintas partes de todos los productos químicos se producen a partir de apenas unos veinte productos químicos de base, también conocidos como *building blocks* o *platform chemicals*, de los cuales la mitad son de base petroquímica. Esos productos básicos son transformados en unos 300 compuestos intermedios, a partir de los cuales se obtienen más de 30 000 productos acabados. Varios de esos productos se obtenían en el pasado, cuando el desarrollo de la industria química basada en la biomasa se frenó por la llegada del petróleo (Ochoa *et al.*, 2007).

El cambio de la base material de la industria química hacia la biomasa supone el paso de una economía basada en hidrocarburos del petróleo (petroeconomía) a otra basada en carbohidratos de la biomasa (bioeconomía). Esto exige la transformación de los biorrecursos en productos químicos y materiales de interés comercial. En este contexto, y por similitud con la refinería, unidad industrial básica de la petroeconomía, surge el concepto de biorrefinería, instalación productiva en la que la biomasa se transforma en energía y bioproductos. Según Ochoa *et al.* (2007), la biorrefinería será el embrión de la bioeconomía y de la industria química del futuro.

La combinación de sistemas de biorrefinería para la obtención de productos industriales de origen biológico constituye un campo de trabajo reciente que todavía está en desarrollo. Una biorrefinería es una planta de procesamiento integrada y diversificada, donde se convierten las materias primas en un amplio rango de productos, tales como combustibles, productos químicos de alto valor añadido y otros materiales, con el objetivo de aprovechar al máximo los residuos (Carvalho *et al.* 2008).

Gracias a investigaciones recientes y al desarrollo de nuevos enfoques, métodos y procesos, se avizora una industria química moderna, con potencial para transformar la biomasa en diferentes productos químicos básicos, como etanol, glicerol, xilitol, sorbitol, y los ácidos succínico, 2,5-furandicarboxílico, fumárico, maleico, aspártico, glutámico, glucárico, láctico, itacónico y levulínico. Esos productos, a su vez, pueden transformarse en productos acabados de utilidad industrial, y establecer así las bases de una nueva industria química sostenible y amigable hacia el medio ambiente (Cheng y Zhu, 2008).

A partir del análisis realizado, es criterio del autor que entre los beneficios que brinda el surgimiento de la industria química basada en biorrecursos se encuentran el uso de capacidades productivas no explotadas en la agricultura, el desarrollo de materiales no disponibles a partir de fuentes petroquímicas, la revitalización de las economías rurales mediante el procesamiento local de biorrecursos, una mayor facilidad para lograr un desarrollo sostenible mediante el uso de materias primas renovables y la disminución de las emisiones netas de dióxido de carbono a la atmósfera y, por tanto, menor dependencia exterior y mayor seguridad económica.

2.1 Papel de la biomasa lignocelulósica en la industria química del futuro. Biorrefinerías lignocelulósicas

Las biorrefinerías pueden emplear como materia prima biomasa vegetal que abarca tanto productos y/o residuos agrícolas, materiales lignocelulósicos de origen forestal, así como distintos tipos de desechos industriales y urbanos. Las tecnologías pueden ser desde sencillas como la molienda, hasta más complejas, basadas en múltiples etapas de refinación, con integración de procesos modernos y tradicionales. El enfoque de biorrefinería prevé el aprovechamiento de todas las fracciones de la materia prima para obtener combustibles, coproductos básicos para la industria química y productos químicos de interés comercial.

A pesar de existir una amplia variedad de biorrecursos disponibles, algunos autores (Puls, 1993; Sjöström, 1993; Saha *et al.*, 2005a; Taherzadeh y Karimi, 2007a) consideran que solo cuatro estructuras químicas básicas presentes en la biomasa son de importancia para la producción de combustibles líquidos y de productos químicos: los carbohidratos, usados actualmente en la producción de etanol, papel y productos de la transformación química de las hexosas y pentosas, entre otros; la lignina, empleada como combustible y fuente de materiales de construcción; los lípidos, que se usan en la producción de pinturas, lubricantes, biodiesel y productos de higiene personal, y las proteínas que se utilizan en productos de cuero, colas y cosméticos.

Las biorrefinerías pueden ser de materiales lignocelulósicos, de cultivo integral, verdes o de dos plataformas (Kamm, B. y Kamm, M., 2007). El sistema de biorrefinería lignocelulósica es uno de los que más ha atraído la atención de los sectores científico y tecnológico. Esto se debe al carácter asequible de las materias primas y a la amplia variedad de productos resultantes de este sistema. Entre sus productos se encuentran muchos que actualmente son producidos por la industria petroquímica, lo que facilita la transición de la industria actual a la basada en la biomasa (Figura 2).

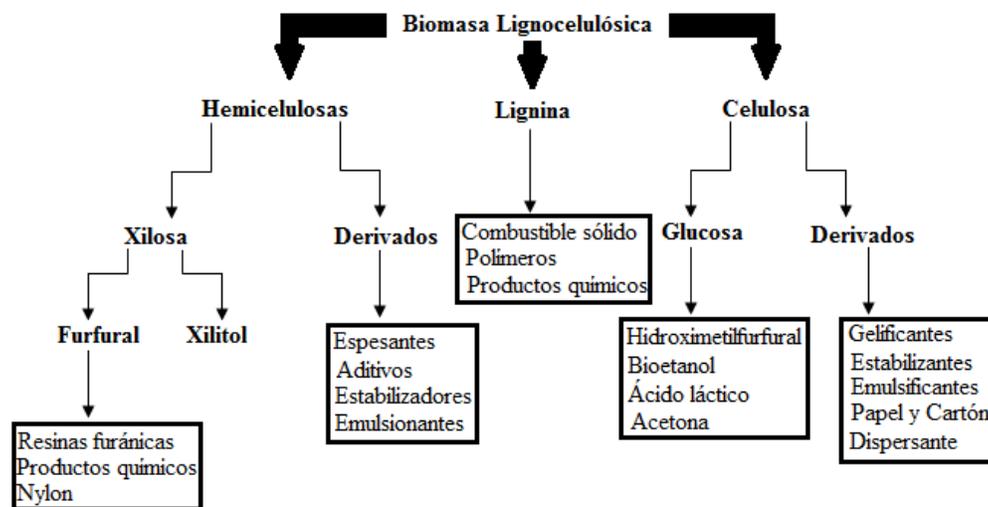


Figura 2. Principales productos que se podrían obtener en una biorrefinería lignocelulósica (Fuente: Romani, 2011)

Ese sistema también puede ser una vía para mitigar los efectos negativos de la influencia de la actividad del hombre en el medio ambiente, al maximizar la valorización de la biomasa y minimizar la generación de residuos. El desarrollo de las biorrefinerías representa la clave para el acceso a la producción integrada de alimentos, productos químicos y combustibles.

3. Características generales y composición química de los materiales lignocelulósicos

Los materiales lignocelulósicos son uno de los grupos de materias primas más abundantes en el mundo. Presentan una gran diversidad de fuentes, como madera y residuos agrícolas (Wyman, 1996; Purwadi *et al.*, 2006). Los componentes principales de la biomasa lignocelulósica son la celulosa, las hemicelulosas y la lignina, los cuales representan alrededor del 90% de su masa seca. También contienen cantidades menores de sustancias extractivas y componentes minerales (Fengel y Wegener, 1989; Sjöström, 1993).

La celulosa es el componente estructural primario de las plantas. Su contenido representa entre el 40 y el 50% de la madera seca, y varía según el tipo de especie. La celulosa es un homopolisacárido lineal, compuesto por unidades de β -D-glucopiranosas unidas entre sí por enlaces glicosídicos 1-4. Su grado de polimerización depende del tipo de planta y normalmente se encuentra entre 2 000 y 27 000 unidades de glucosa (Fengel y Wegener, 1989; Sjöström, 1993).

Las hemicelulosas son el segundo constituyente más abundante de la madera. Su contenido está usualmente entre el 11% y el 37% del peso seco del material. Presentan una estructura compleja y su masa molecular es menor que la de la celulosa. Son polisacáridos ramificados formados por pentosas (D-xilosa y L-arabinosa), hexosas (D-manosa, D-glucosa y D-galactosa), metilpentosas (L-ramnosa y L-fucosa) y ácidos urónicos (4-O-metilglucurónico y galacturónico). Los xilanos son los componentes más importantes de las hemicelulosas de la mayoría de las maderas duras y de plantas herbáceas, mientras que en las maderas blandas, los componentes dominantes son los glucomanos. Las hemicelulosas pueden ser fácilmente hidrolizables por la acción de ácidos (Fengel y Wegener, 1989; Sjöström, 1993).

La lignina es el tercer biopolímero más abundante en la naturaleza después de la celulosa y las hemicelulosas (Sarkanen y Ludwig, 1971). Es un polímero aromático complejo, ampliamente ramificado y sustituido, formado por unidades de fenilpropano unidas en una estructura tridimensional. Es un heteropolímero amorfo, insoluble en agua y ópticamente inactivo (Fengel y Wegener, 1989; Sjöström, 1993). El contenido de lignina en la madera varía entre 20 y 30%, y en los desechos agrícolas puede ser inferior. Generalmente las maderas blandas contienen más lignina que las maderas duras. La lignina es extremadamente resistente a la degradación química y enzimática (Sjöström, 1993).

Los compuestos extractivos son un diverso grupo de sustancias orgánicas con baja masa molecular. Se caracterizan por ser solubles en disolventes orgánicos o en agua. En esta fracción se incluyen lípidos, ácidos grasos, alcoholes superiores, fenoles, terpenos, esteroides, ácidos resínicos, ceras y otras sustancias orgánicas. Representan entre el 4 y

10% de los materiales lignocelulósicos. Su contenido es superior en las maderas blandas que en las duras y varía según la especie (Fengel y Wegener, 1989; Sjöström, 1993).

3.1. Producción de etanol a partir de materiales lignocelulósicos

La producción de etanol a partir de materiales lignocelulósicos requiere de varias etapas para garantizar la obtención de azúcares fermentables. La hidrólisis completa de la celulosa origina glucosa, mientras que la de las hemicelulosas da lugar a pentosas y hexosas (Puls, 1993; Sjöström, 1993). La hidrólisis de la celulosa puede ser catalizada por ácidos (Tahezadeh y Karimi, 2007a) o por enzimas (Tahezadeh y Karimi, 2007b). Otros métodos de hidrólisis como la irradiación con rayos *gamma* o microondas están aún distantes de la aplicación comercial (Tahezadeh *et al.*, 1999).

Como paso previo a la hidrólisis enzimática es necesaria una etapa de pretratamiento, durante la cual ocurre la activación de la celulosa y la hidrólisis de las hemicelulosas. Una vez concluida la hidrólisis, el hidrolizado se separa de la lignina, y se somete a fermentación alcohólica, y posteriormente el etanol se concentra por destilación (Lin y Tanaka, 2006; Tahezadeh y Karimi, 2007a). La lignina puede utilizarse como combustible sólido para satisfacer las necesidades energéticas del proceso (von Sivers y Zacchi, 1995), o puede ser convertida en diversos productos de alto valor agregado (Yoshida y Matsumura, 2001; Osada *et al.*, 2004).

Adicionalmente el proceso requiere de otras etapas auxiliares, como el acondicionamiento de la materia prima, lo que incluye la separación de los materiales no deseados y la reducción del tamaño de partícula. Si la hidrólisis se cataliza con un ácido, es necesario destoxificar el hidrolizado antes de la fermentación; mientras que si se utilizan enzimas como catalizador, es recomendable aplicar el esquema de sacarificación y fermentación simultáneas (SSF) para evitar la inhibición por producto final (Fernández, 2009). Después de la fermentación, el etanol se destila hasta 95% de pureza o a más del 99%, si su uso posterior fuera en mezclas con gasolina (Tahezadeh y Karimi, 2007a). La recuperación de coproductos, la generación de vapor y electricidad, el tratamiento de aguas residuales y, eventualmente, la producción de enzimas son otras etapas componentes del proceso (Tahezadeh y Karimi, 2007b).

3.1.1 Pretratamiento

La celulosa en las fibras vegetales presenta un alto grado de cristalinidad y está protegida por las hemicelulosas y la lignina, lo que dificulta el acceso de las enzimas. Para activar la celulosa se requiere pretratar la materia prima antes de la hidrólisis enzimática. El pretratamiento libera las hemicelulosas, reduce la cristalinidad de la celulosa y aumenta la porosidad del material, lo que facilita el acceso de las enzimas (Galbe y Zacchi, 2002; Sun y Cheng, 2002). El pretratamiento debe evitar la degradación de carbohidratos (Laser *et al.*, 2002; Balat, 2008), debe realizarse con un mínimo de reactivos químicos y usando equipamiento y procedimientos sencillos para garantizar la economía del proceso (Sun y Cheng, 2002).

Los análisis técnico-económicos han demostrado que el pretratamiento es la etapa determinante para el éxito de la tecnología de producción de etanol celulósico, pues

determina el costo de la sacarificación de los polisacáridos y el rendimiento de etanol (Mosier *et al.*, 2005a; Wyman, 2008).

Existen métodos físicos, biológicos, químicos y físico-químicos de pretratamiento (Mosier *et al.*, 2005b; Hu *et al.*, 2008). Los métodos físicos son costosos y poco efectivos. Los métodos biológicos son muy lentos, mientras que los métodos químicos y físico-químicos son menos costosos y más efectivos.

Los pretratamientos químicos emplean diferentes tipos de reactivos como ácidos, álcalis, agentes oxidantes y solventes orgánicos. Entre los pretratamientos físico – químicos resultan de mucho interés aquellos que combinan un tratamiento químico con una descompresión explosiva. La explosión con vapor y la prehidrólisis ácida son los métodos de pretratamiento más estudiados. La explosión con vapor es un método físico-químico que da buenos rendimientos en un corto tiempo y con poco uso de reactivos químicos (Gregg y Saddler, 1996). Consiste en un calentamiento del material con vapor saturado seguido de una descompresión explosiva. Durante el calentamiento, la hidrólisis de las hemicelulosas es autocatalizada por el ácido acético resultante de la hidrólisis de los grupos acetilo. En la descompresión del reactor, el agua sobrecalentada atrapada en el interior de las células se evapora instantáneamente y provoca la ruptura de la estructura celular y el ablandamiento del material fibroso (Puri y Pearce, 1985). Es un método muy efectivo, aunque genera productos colaterales que inhiben la fermentación (Martín *et al.*, 2001; Martín *et al.*, 2002).

La prehidrólisis ácida permite la recuperación de las hemicelulosas en forma de monosacáridos y de la lignina después de la hidrólisis (Lynd, 1996). El principal inconveniente es el alto costo de los materiales requeridos para la construcción de los reactores (Mosier *et al.*, 2005b).

El pretratamiento con agua caliente en estado líquido, o LHW (*Liquid hot water*), es un método que no requiere del uso de reactivos, y en el cual las hemicelulosas se solubilizan en forma de oligosacáridos, y la fracción celulósica es fácilmente hidrolizable (Mosier *et al.*, 2005a). Se ha reportado que este método da mejor rendimiento de azúcares y menor formación de inhibidores que la explosión con vapor (Schuman *et al.*, 1999; Laser *et al.*, 2002).

La explosión con amoníaco, o pretratamiento AFEX (*Ammonia freeze explosion*), es un pretratamiento físico-químico, en el cual el material se expone a amoníaco líquido a 90 – 100°C durante unos 30 minutos y luego la presión se reduce bruscamente. La AFEX mejora la hidrólisis enzimática y minimiza la formación de inhibidores de la fermentación (Chundawat *et al.*, 2007), pero es poco efectivo en materiales con alto contenido de lignina y se requiere de la recirculación del amoníaco (Sun y Cheng, 2002; Eggeman y Elander, 2005). Otro método parecido es la explosión con dióxido de carbono, que también opera a bajas temperaturas, por lo que se evita la degradación de los azúcares (Dale y Moreira, 1982). Este método es menos costoso que la explosión con amoníaco (Zheng *et al.*, 1998).

Los pretratamientos alcalinos también son efectivos para mejorar la digestibilidad enzimática (Aiello *et al.*, 1996; Álvarez *et al.*, 2008), especialmente cuando el pretratamiento es seguido por la extracción de la lignina (Schell *et al.*, 1998). Una variante

es la combinación del pretratamiento alcalino con la oxidación de la lignina con ácido peracético (Linden *et al.*, 2000).

Los pretratamientos *organosolv* emplean disolventes orgánicos que solubilizan la lignina y parte de las hemicelulosas (Itoh *et al.*, 2003; Pan *et al.*, 2006), mejoran la convertibilidad enzimática de la celulosa y permiten obtener una lignina relativamente pura como subproducto (Sun y Cheng 2002).

Estos métodos consisten en el calentamiento de la lignocelulosa con sistemas acuosos de disolventes orgánicos a temperaturas entre 150 y 200°C. Entre los disolventes utilizados están los de baja temperatura de ebullición (etanol y metanol) y los de alta temperatura de ebullición (etilenglicol, alcohol tetrahidrofurfurílico), así como otras clases de compuestos orgánicos como ácido acético, dimetilsulfóxido o fenoles (Chum *et al.*, 1985). Los disolventes empleados deben ser reciclados para reducir el costo operacional y para evitar la inhibición de la hidrólisis enzimática y de la fermentación. La oxidación húmeda es el pretratamiento de los materiales lignocelulósicos con agua y aire u oxígeno a temperaturas por encima de 120°C (Schmidt y Thomsen, 1998). El oxígeno participa en las reacciones de degradación lo que incrementa la liberación de ácidos orgánicos y permite la operación a temperaturas relativamente más bajas. La oxidación húmeda es un proceso simple en términos de equipamiento, energía y reactivos químicos requeridos (Chum *et al.*, 1985). Es un método apropiado para materiales con bajo contenido de lignina. Una ventaja de la oxidación húmeda es la baja formación de aldehídos furánicos (Bjerre *et al.*, 1996) y fenólicos (Klinke *et al.*, 2002), lo que fue confirmado en experimentos con bagazo y otros residuos agrícolas y agroindustriales (Martín *et al.*, 2007b; Martín y Thomsen, 2007).

Los métodos que presentan mayores perspectivas para la aplicación industrial son la prehidrólisis ácida, la explosión con vapor asistida por catalizadores ácidos y el pretratamiento LHW (Ogier *et al.*, 1999; Hamelinck *et al.*, 2005).

Sun y Cheng (2002) reportan que los costos del pretratamiento con ácido diluido son mayores que los correspondientes a los procesos que utilizan la explosión con vapor, mientras que Eggeman y Elander (2005) reportan una ligera diferenciación entre la economía de estas opciones de pretratamiento a favor de la prehidrólisis ácida diluida, usando como medida del funcionamiento del proceso el precio mínimo de venta del etanol. Si se tiene en cuenta lo anteriormente expuesto y los favorables resultados alcanzados en las tecnologías de pretratamiento ácido desarrolladas (Wooley *et al.*, 1999 y Aden *et al.*, 2002), el autor de la presente tesis considera que la combinación de prehidrólisis ácida y de hidrólisis enzimática es una variante ventajosa para la producción de etanol celulósico.

3.1.2 Hidrólisis ácida de los polisacáridos de los materiales lignocelulósicos

El uso de ácidos es un método conocido para la hidrólisis de la celulosa y las hemicelulosas (Faith, 1945). Este método generalmente contempla el uso de ácido sulfúrico (Taherzadeh y Karimi, 2007a), aunque también se pueden utilizar otros compuestos, como dióxido de azufre, y los ácidos clorhídrico, fosfórico, nítrico, acético y sulfuroso (Gámez *et al.*, 2006). Los ácidos pueden ser utilizados tanto concentrados como diluidos.

Los procesos con ácidos concentrados se realizan a bajas temperaturas y dan rendimientos altos en la hidrólisis de la celulosa, pero las altas concentraciones crean problemas con la corrosión del equipamiento y la recuperación de los ácidos es costosa. Si se trabaja con ácido sulfúrico, la neutralización de los hidrolizados con hidróxido de calcio forma grandes cantidades de yeso, lo que provoca incrustaciones en tuberías y equipamiento y el vertimiento de un residual sólido de difícil disposición (Palmqvist y Hahn-Hägerdal, 2000a). Además, se requiere del secado de la materia prima, lo que representa un alto consumo energético (von Sivers y Zacchi, 1995; Taherzadeh y Karimi, 2007a). No obstante, el proceso continúa generando interés gracias al desarrollo de nuevos métodos de separación del ácido sulfúrico (Abril, 2008).

Los procesos catalizados por ácidos diluidos pueden utilizarse para la hidrólisis de todos los polisacáridos contenidos en los materiales lignocelulósicos, y también como pretratamiento antes de la hidrólisis enzimática de la celulosa (Taherzadeh y Karimi, 2007a). Las concentraciones de ácido sulfúrico suelen ser de hasta 1,5%, y las temperaturas alrededor de 200°C. La degradación de los azúcares a aldehídos furánicos es inevitable bajo estas condiciones (Hamelinck *et al.*, 2005). Uno de los primeros métodos establecidos con el uso del ácido diluido es el proceso *Scholler* (Faith, 1945), en el cual el material se mantiene en ácido sulfúrico al 0,5% y entre 1,1 y 1,2 MPa durante 45 minutos aproximadamente. Aunque tradicionalmente la hidrólisis con ácido diluido se realiza en modo discontinuo, en la actualidad los procesos se modifican con la introducción de novedosos reactores que permiten configuraciones más eficientes desde los puntos de vista técnico y económico (Taherzadeh y Karimi, 2007a). El autor de la presente tesis opina que el uso de ácidos es más conveniente en la hidrólisis de las hemicelulosas, o sea como método de pretratamiento, mientras que para la hidrólisis de la celulosa resulta más adecuado asumir estrategias de hidrólisis enzimática.

3.1.3 Hidrólisis enzimática

La hidrólisis enzimática resulta mucho más atractiva que la ácida debido a su selectividad y mayor rendimiento, menor consumo de energía y no formación de inhibidores de la fermentación (Wyman, 1996; Taherzadeh y Karimi, 2007b). Sus principales limitaciones son el alto costo de las enzimas (Saddler *et al.*, 1993; Sheehan y Himmel, 2001), el requerimiento de grandes reactores debido a la lentitud de la reacción y la inhibición de la reacción por los azúcares liberados (Kádár *et al.*, 2004; Linde *et al.*, 2007). Las enzimas de mayor interés comercial para la producción de etanol celulósico son celulasas de origen fúngico, producidas fundamentalmente por *Trichoderma reesei* y por *Aspergillus niger*. La *Trichoderma reesei* libera una mezcla de celulasas, al menos dos celobiohidrolasas, cinco endoglucanasas, β -glucosidasas y hemicelulasas (Zhang y Lynd, 2004).

Una ventaja de la hidrólisis enzimática es la posibilidad de integración con la fermentación alcohólica en los procesos de sacarificación y fermentación simultáneas (SSF), en los cuales la glucosa formada en la hidrólisis es inmediatamente fermentada a etanol; lo que minimiza la retroinhibición de las celulasas por la glucosa. En comparación con los procesos clásicos de hidrólisis y fermentación por separado, los procesos SSF muestran mayor rendimiento de etanol y menor consumo de energía. Sin embargo, la necesidad de emplear diluciones altas para alcanzar propiedades reológicas adecuadas hace que la

concentración final del producto sea baja. Además, este proceso opera en condiciones no óptimas para la hidrólisis, por lo que requiere de altas dosis de enzimas, lo cual influye negativamente en el costo de la operación (Taherzadeh y Karimi, 2007b). Considerando la cantidad de enzimas como una parte importante de los costos de producción, es necesario reducir la dosis de celulasas, lo que se puede alcanzar con la adición de surfactantes como el *Tween-20* (Alkasrawi *et al.* 2003). No obstante, según Saha *et al.* (2005a), el uso de 2,5 g/L de *Tween-20* en la sacarificación de cáscara de arroz apenas permitió un incremento marginal en la conversión.

4. Situación actual y perspectivas de la producción de etanol celulósico

Durante los últimos años, el aumento del uso del etanol combustible en el mundo y la preocupación por desvincular su producción de materias primas que compitan con la alimentación humana, ha elevado considerablemente el interés científico y empresarial en el etanol celulósico. Esto ha llevado a la propuesta de diversos procesos tecnológicos, los cuales son evaluados en plantas piloto y demostrativas. Las más importantes están en Suecia, Estados Unidos, España, Canadá, Dinamarca, Japón y China (Bueno, 2008). Varias de esas tecnologías ya se encuentran en etapas iniciales de comercialización y para el futuro inmediato se vislumbra una considerable expansión de la producción industrial (REN21, 2012).

Desde 2006 en Salamanca, España, opera una planta de etanol celulósico, utilizando paja de trigo, a escala semicomercial, que fue construida por *Abengoa Bioenergy* y tiene una capacidad de cinco millones de litros al año. La planta está diseñada con el fin de demostrar comercialmente la tecnología, optimizar el proceso, y servir de inicio al desarrollo de la industria del etanol celulósico (Abril, 2008).

Entre las compañías que comercializan nuevas tecnologías basadas en la hidrólisis ácida se encuentran Verinium (Estados Unidos) y SEKAB (Suecia), las cuales han desarrollado procesos basados en los más recientes avances en la hidrólisis ácida en dos etapas. Emplean temperaturas de 170 – 190°C en la primera etapa y 200 – 230°C en la segunda. SEKAB tiene una planta piloto en el norte de Suecia, con capacidad de 500 L/d de etanol, que opera con gran flexibilidad y puede alternar entre la hidrólisis ácida en dos etapas y la hidrólisis enzimática (Taherzadeh y Karimi, 2007a, b). Por su parte, la compañía *BlueFire* construye en California una planta con capacidad de 67 millones de litros de etanol al año a partir de los residuos forestales usando la tecnología Arkenol (Estados Unidos), basada en la hidrólisis con ácido sulfúrico concentrado (Abril, 2008; Bueno, 2008).

La hidrólisis enzimática se ha desarrollado por varias compañías. La compañía Iogen (Canadá) construyó una gran planta piloto, con una capacidad de 3 millones de litros de etanol por año, encaminada a estudiar la factibilidad del proceso antes de pasar a escalas mayores de producción. Otra importante planta piloto está localizada en el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL), en Estados Unidos. Esa planta procesa 900 kg/d de biomasa y desde 1994 ha sido utilizada en numerosos proyectos, muchos de ellos están en transición hacia la producción comercial (Taherzadeh y Karimi, 2007b). Por otra parte, la tecnología SunOpta, que emplea hidrólisis enzimática con pretratamiento por explosión con vapor (Abril, 2008), se utiliza en varios proyectos por las compañías *China Resources*

Alcohol Corporation (CRAC); Abengoa, España; Celunol en Louisiana y *GreenField Ethanol Inc.*, Canadá (Taherzadeh y Karimi, 2007b).

En los próximos años se espera que en Norteamérica entren en operación varias plantas de etanol celulósico. El Departamento de Energía de Estados Unidos está subvencionando varios proyectos para acelerar la comercialización del proceso (Taherzadeh y Karimi, 2007b; Bueno, 2008). Entre las compañías involucradas en esos proyectos se encuentran *BlueFire Ethanol*, ALICO, *Abengoa Bioenergy*, *Iogen Biorefinery* y *Range Fuels*, que utilizan como materias primas residuos agrícolas y forestales, así como cultivos energéticos (Waltz, 2008).

A pesar de que el costo de la biomasa celulósica es mucho más bajo que el de los materiales azucarados y amiláceos, la obtención de azúcares a partir de los materiales lignocelulósicos es muy costosa y este ha sido el principal obstáculo en la implementación de la industria del etanol celulósico. En dependencia de las estimaciones realizadas por diferentes investigadores, las proyecciones de costos de producción de etanol celulósico varían ampliamente entre 0,13 y 1,00 dólares por litro (von Sivers y Zacchi, 1995; Lynd, 1996; Aden *et al.*, 2002; Wyman, 2007; Otero, 2008). No obstante, la mayoría de las estimaciones están basadas en datos obtenidos a escala de laboratorio y, en algunos casos, a escala piloto para etapas independientes del proceso, por lo que deben ser tratadas con precaución.

El costo de la materia prima varía entre 22 y 61 dólares por tonelada métrica y es uno de los componentes que más contribuye al costo total de producción. Su contribución representa entre el 25 y el 40% del costo total, aunque varía en diferentes estudios debido a la diversidad en los precios locales de las materias primas disponibles en distintos sitios (Galbe y Zacchi, 2002).

Si se tiene en cuenta la equivalencia energética entre la biomasa lignocelulósica y el petróleo, un costo de la materia prima igual a 40 dólares por tonelada, valor promedio del rango antes mencionado, corresponde aproximadamente a un precio de 82 dólares por metro cúbico de petróleo (Wyman, 2007). Debe considerarse que los materiales lignocelulósicos son menos costosos que las materias primas azucaradas y amiláceas (Pimentel, 2001). Por eso, los mayores esfuerzos en la reducción del costo del etanol celulósico deben hacerse en las distintas etapas de procesamiento, cuyos costos ascienden hasta valores entre el 60 y el 75% del costo total de producción (Galbe y Zacchi, 2002; Wyman, 2007).

Según Wyman (2007), si se lograra abaratar el procesamiento, de modo que el costo de la materia prima representase más de dos tercios del costo final del producto, como es típico para tecnologías maduras, el costo del etanol celulósico sería de unos 0,14 dólares por litro. Para poder abaratar el procesamiento es necesario identificar las etapas más costosas y las operaciones susceptibles a intensificación y abaratamiento dentro de cada etapa. En la actualidad el costo de producción de etanol celulósico es todavía alto en comparación con el costo del etanol de jugo de caña de azúcar e incluso con el etanol de maíz. La etapa de pretratamiento, con un costo de hasta 0,08 dólares por litro, es la de mayor impacto en el costo total de producción de etanol (International Energy Agency, 2011). En un futuro cercano, la introducción de nuevas tecnologías debe contribuir a reducir los costos.

La industrialización del etanol celulósico depende en gran medida del desarrollo de nuevos métodos de pretratamiento, que garanticen una alta reactividad de la celulosa de modo que se pueda minimizar el consumo de enzimas en la hidrólisis y la producción de inhibidores de fermentación.

Los precios actuales de las enzimas tienen un impacto negativo en la producción de etanol celulósico (González *et al.*, 2008). Durante los últimos años, las compañías Genencor y Novozymes, subvencionadas por el Departamento de Energía de los Estados Unidos, han logrado reducir significativamente el costo de las celulasas hasta cerca de 0,04-0,05 dólares por litro de etanol (Eggman y Elander, 2005). No obstante, esos costos continúan siendo elevados en comparación con los de las amilasas utilizadas en la producción de etanol a partir de maíz (Schubert, 2006 citado por Taherzadeh y Karimi, 2007b). Además, la efectividad de las nuevas enzimas no ha sido universalmente aceptada (Zhang y Lynd, 2004).

La cogeneración de energía, la producción de xilanasas y celulasas, así como el aprovechamiento de las pentosas son alternativas reales para añadir valor al etanol producido.

Las tendencias futuras incluyen también la producción de plantas genéticamente modificadas con alto contenido de carbohidratos y susceptibles a pretratamiento en condiciones suaves o usando hemicelulasas (Cardona *et al.*, 2010; Soccol *et al.*, 2010).

Aunque la producción de etanol ha sido mejorada por nuevas tecnologías, todavía existen retos que necesitan de investigaciones futuras para desarrollar métodos de pretratamiento más eficientes para la biomasa lignocelulósica e integrar óptimamente sus componentes en un sistema económicamente factible de producción de etanol y otros productos. El autor de esta investigación coincide con lo planteado por Cardona y Sánchez (2008), en que las tendencias y prioridades en las investigaciones futuras en la producción de etanol celulósico son la optimización de la explosión con vapor y la prehidrólisis ácida, la reducción de la formación de inhibidores y la recirculación de los ácidos; así como el incremento de la actividad específica y la estabilidad térmica de las celulasas, la reducción de su costo de producción y la recirculación de las mismas.

5. Generalidades, composición y utilización de la cáscara de arroz

El arroz (*Oryza sativa*) provee el 20% de la energía nutricional mundial y su producción global anual es alrededor de 650 millones de toneladas, el 90% del cual se cultiva en Asia. Alrededor del 88% del arroz cosechado se utiliza para alimentación humana. Una parte del arroz no apto como alimento se utiliza en la producción de etanol (Notietanol, 2012c). Teniendo en cuenta la producción mundial de arroz (FAO Food Outlook, 2009), el potencial global de cáscara de arroz es cerca de 139 millones de toneladas al año, que podrían utilizarse como materia prima alternativa para la obtención de etanol en los países productores de ese cereal.

La cáscara de arroz es un residuo lignocelulósico, disponible en grandes cantidades en los sitios donde se procesa el cereal. Es el principal subproducto de la producción de arroz y representa el 20% de la cosecha. Contiene alrededor de un 36% de celulosa, 12% de

hemicelulosas, 16% de lignina y 20% de componentes minerales (Kim y Dale, 2004). Aunque la cáscara de arroz tiene potencial para diversas aplicaciones (Govindarao, 1980), su utilización es mínima, y generalmente se quema o se entierra (Koopmans y Koppejan, 1997). Por esto y, de acuerdo con los lineamientos 212, 246 y 247 de la política económica y social de la República de Cuba, podría ser considerada para la producción de etanol, alimento animal, cogeneración y otros coproductos.

Entre los posibles usos de la cáscara de arroz se encuentran la formulación de raciones para alimentación animal, producción de fertilizantes, fuente de sílice y procesamiento termoquímico mediante combustión o gasificación. Algunos de esos usos presentan serias limitaciones. Por ejemplo, su uso como alimento animal se restringe debido a su baja digestibilidad, forma peculiar y características abrasivas. Su baja relación carbono – nitrógeno, su alto contenido de celulosa y lignina y su superficie encerada limitan su uso como fertilizante. Mucho más prometedor es su uso como fuente de sílice (Prabir *et al.*, 1973; Souza *et al.*, 2000; Chaudhary *et al.*, 2002; Chaudhary *et al.*, 2003; Moonjung *et al.*, 2008) y silicato de sodio (Soest, 2006). En los molinos de arroz modernos, la cáscara se utiliza como combustible para el secado del grano (Yonemura, 2007). En Tailandia, la mayor parte de la cáscara producida se utiliza para la generación de potencia en los molinos (Koopmans y Koppejan, 1997). Valentino *et al.* (2006) plantea que la producción de gas de síntesis a partir de la cáscara de arroz para su uso en hornos y generadores de vapor es más eficiente que la combustión directa.

5.1. La cáscara de arroz como materia prima para la producción de etanol

El bagazo de caña de azúcar es la materia prima que ha recibido mayor atención como posible fuente de etanol celulósico en Cuba (Martín, 2002; Mesa, 2010). Sin embargo, la cáscara de arroz, al igual que el bagazo tiene un alto contenido de carbohidratos y se recolecta con facilidad en grandes cantidades en los sitios de procesamiento, por lo que presenta suficiente atractivo para ser considerada una materia prima de interés para la producción de etanol (Moniruzzaman e Ingram 1998; Saha *et al.*, 2005a; Martín *et al.*, 2006; Martín *et al.*, 2007a). Con vistas a la conversión de la cáscara de arroz en etanol se han realizado investigaciones sobre su pretratamiento por prehidrólisis ácida (Saha *et al.*, 2005a; Martín *et al.*, 2007b; Wei *et al.*, 2009). Las investigaciones incluyen pretratamiento en una y dos etapas (Saha *et al.*, 2005a, b; Karimi *et al.*, 2006). En el pretratamiento en dos etapas inicialmente la materia prima se trata a 140°C durante 15 min para garantizar la despolimerización de las hemicelulosas, y posteriormente el sólido pretratado es tratado nuevamente a 190°C y 10 min con el objetivo de aumentar la accesibilidad de la celulosa a hidrólisis enzimática. Ese método minimiza la formación de aldehídos furánicos y ácidos carboxílicos (Saha *et al.*, 2005a).

Los reportes que se encuentran en la literatura tratan generalmente sobre la cáscara de arroz proveniente de molinos industriales. Sin embargo, en Cuba existe una gran cantidad de pequeños molinos artesanales de arroz, los cuales presentan muy baja eficiencia, y generan un tipo de cáscara que es cualitativamente diferente a la producida en los molinos industriales. La literatura consultada subestima ese tipo de cáscara de arroz, y se limita a la producida en molinos industriales. La presencia de almidón en la cáscara de arroz proveniente de los molinos artesanales resulta una dificultad adicional en el procesamiento

hidrolítico de este biorrecurso. Debido a la diferencia en la facilidad de hidrolizarse de los polisacáridos contenidos en la materia prima, la glucosa resultante de la hidrólisis del almidón, un polisacárido fácilmente hidrolizable, es sensible a ser destruida bajo las condiciones de pretratamiento del material para la hidrólisis enzimática de la celulosa. Esto obliga a adoptar una estrategia de procesamiento que permita desfazar la hidrólisis del almidón del pretratamiento de la celulosa. Basado en lo anterior, el autor opina que una estrategia prometedora para producir etanol a partir de cáscara de arroz debe incluir etapas de hidrólisis ácida para la recuperación de los polisacáridos fácilmente hidrolizables y una etapa de hidrólisis enzimática para la sacarificación de la celulosa.

La producción de arroz en Cuba en 2012 fue de 320 792 toneladas, de ellas el 15% fue producido en Matanzas. En esta provincia más del 90% del arroz cosechado se procesa en molinos artesanales. Se espera que para 2015, la producción de arroz en Matanzas llegue a las 70 000 toneladas, lo que permitirá el autoabastecimiento de este grano en la provincia (MINAGRI, 2012).

Aunque se ha demostrado la potencialidad de la prehidrólisis ácida como método de pretratamiento de cáscara de arroz (Saha *et al.*, 2005; Saha y Cotta, 2006; Wei *et al.*, 2009), la mayoría de los resultados reportados corresponden a cáscara producida en molinos industriales. La aplicabilidad directa de ese método a la cáscara de arroz generada en Cuba es cuestionable debido a la heterogeneidad de la materia prima. El arroz que se produce en Cuba se procesa tanto en molinos industriales como en instalaciones artesanales, y se ha demostrado que existen considerables diferencias en la composición de la cáscara procedente de ambas fuentes (Martín *et al.*, 2006). Las diferencias en la composición entre distintos tipos de cáscara de arroz conllevan a diferente susceptibilidad de la materia prima a los procesos de sacarificación o hidrólisis necesarios para la producción de etanol. Esto exige que sean adoptados diferentes enfoques en el procesamiento.

6. Conclusiones

1. Los materiales lignocelulósicos constituyen una materia prima no alimenticia, rica en carbohidratos, con potencialidad para utilizarse en la producción de etanol y desempeñar un papel importante como base material de la industria química del futuro, pero se requiere de métodos novedosos para disminuir los costos de procesamientos actuales.
2. La cáscara de arroz es un subproducto con potencial para varias aplicaciones, y debido a su disponibilidad, alto contenido de carbohidratos y bajo costo, puede ser considerada, al igual que el bagazo de caña de azúcar, una materia prima para la producción de etanol celulósico en Cuba.
3. La prehidrólisis ácida es uno de los métodos de pretratamiento de mayor perspectiva para su aplicación en la producción de etanol a escala industrial.
4. La combinación de hidrólisis ácida diluida e hidrólisis enzimática es una variante prometedora para la sacarificación de la cáscara de arroz con vistas a la obtención de etanol celulósico y otros productos.

Bibliografía

1. Abril, A. 2008. Etanol a partir de biomasa lignocelulósica. *Memorias del I Taller Nacional de Etanol Celulósico*. 231-311.
2. Aden, A. *et al.* 2002. Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid pre-hydrolysis and enzymatic hydrolysis for corn stover. National Renewable Energy Laboratory. 143 p
3. Afzalnia, A. *et al.* 2002. Comparison of different rice milling methods. Presentation at the 2002 ASAE/CSAE North-Central Intersectional Meeting. Saskatoon, Saskatchewan, Canada. September 27-28.
4. Aiello, C. *et al.* 1996. Effect of alkaline pretreatment at various temperatures on cellulase and biomass production using submerged sugarcane bagasse fermentation with *Trichoderma reesei* QM-9414. *Bioresource Technology*. 57, 13-18.
5. Alkasrawi, M. *et al.* 2003. The effect of Tween-20 on simultaneous saccharification and fermentation of softwood to ethanol. *Enzyme and Microbial Tech.* 33, 71-78.
6. Álvarez, A. *et al.* 2008. Estudios en la obtención de azúcares a partir de bagazo de caña. *Memorias del I Taller Nacional de Etanol Celulósico*. 45-54.
7. Balat, M. 2007. Global bio-fuel processing and production trends. *Energy Exploration Exploit.* 25, 195-218.
8. Balat, M. 2008. Global trends on the processing of bio-fuels. *International Journal of Green Energy*. 5, 212-38.
9. Balat, M, Balat, H. 2009. Recent trends in global production and utilization of bioethanol fuel. *Applied Energy*. 86, 2273-2282.
10. Bjerre, A.B. *et al.* 1996. Pretreatment of wheat straw using combined and wet oxidation alkaline hydrolysis resulting in convertible cellulose and hemicelluloses. *Biotechnology Bioengineering*. 49, 568-577.
11. Blanco, G., Herryman, M. 2001. El alcohol carburante: su uso en el mundo, actualidad y tendencias. *Memorias del III Taller Internacional de Producción de Alcohol*. Varadero, Cuba.
12. Bohlmann, G.M. 2006. Process economic considerations for production of ethanol from biomass feedstocks. *Industrial Biotechnology*. 2,14-20.
13. Bueno, G. 2008. Situación mundial sobre tecnologías de etanol celulósico. *Memorias del I Taller Nacional de Etanol Celulósico*. 29-44.
14. Burton, R. A., Fincher, G. B. 2009. (1,3;1,4)- β -D-Glucans in cell walls of the *poaceae*, lower plants, and fungi: A tale of two linkages, *Molecular Plant*. 2, 873-882.

15. Cardona, C.A. *et al.* 2010. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives. *Bioresource Technology*. 101, 4754-4766.
16. Cardona, C.A., Sánchez, O.J. 2008. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. Review. *Bioresource Technology*. 99, 5270–5295.
17. Carvalheiro, F. *et al.* 2008. Hemicellulose biorefineries: A review on biomass pretreatments. *Journal of Scientific and Industrial Research*. 67, 849-864.
18. Chaudhary, D. S., Jollands, M. C. 2003. Characterization of Rice Hull Ash. Consultado: junio de 2012. Disponible: www.interscience.wiley.com
19. Chaudhary, D.S. *et al.* 2002. Understanding rice hull ash as fillers in polymers: A review. *Silicon Chemistry*. 1, 281–289
20. Chen, C.S. *et al.* 2008. Partitioning of aromatic and oxygenate constituents into water from regular and ethanol-blended gasolines. *Environment Pollution*. 156, 1233-1241.
21. Cheng, S., Zhu, S. 2008. Use of lignocellulosic materials for a sustainable chemical industry. *BioResources*. 3, 295-296.
22. Chum, H. L. *et al.* 1985. Evaluation of pretreatments of biomass for enzymatic hydrolysis of cellulose. *Report*. Solar Energy Research Institute, Golden, Colorado.
23. Chundawat, S. P. *et al.* 2007. Effect of particle size based separation of milled corn stover on AFEX pretreatment and enzymatic digestibility. *Biotechnology Bioengineering*. 96, 219-231.
24. Coyle W. 2007. The future of biofuels: a global perspective. *Amber Waves*. 5, 24–9.
25. Dale, B.E., Moreira, M.J.A. 1982. A freeze-explosion technique for increasing cellulose hydrolysis. *Biotechnology Bioengineering Symposium*. 12, 31-43.
26. Demirbas, A. 2006. Global biofuel strategies. *Energy Education Science and Technology*. 17, 33-63.
27. Demirbas, A. 2007a. Producing and using bioethanol as an automotive fuel. *Energy Sources Part B*. 2, 391–401.
28. Demirbas, A. 2007b. Progress and recent trends in biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science*. 33, 1-18.
29. Demirbas, A. 2008. Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines. *Chemistry and Materials Science*. London: Springer.
30. Demirbas, A., Dincer, K. 2008. Sustainable green diesel: a futuristic view. *Energy Sources*. 30, 1233-1241

31. Eggeman, T., Elander, R. 2005. Process and economic analysis of pretreatment technologies. *Bioresources Technology*. 96, 2019 – 2025.
32. Ehrman, T. 1996. Determination of starch in biomass sample by chemical solubilisation and enzymatic digestion. Laboratory Analytical Procedure (LAP 16). Colorado: National Renewable Energy Laboratory.
33. Enguádanos, M. *et al.* 2002. Techno-economic analysis of bioalcohol production in the EU: a short summary for decision-makers. Sevilla. Reporte.
34. Ericsson K., Nilsson L.J. 2004. International biofuel trade—a study of the Swedish import. *Biomass Bioenergy*. 26, 205–20.
35. Faith, W. 1945. Development of the Scholler process in the United States, *Industrial Engineering and Chemistry*. 37, 9-11.
36. FAO Food Outlook. 2009. Global Market Analysis, *June issue*, 22-26.
37. Fengel, D., Wegener, G. 1989. Wood chemistry, ultrastructure, reactions. Berlín: Walter de Gruyter. 274–276.
38. Fernández, T. 2009. Evaluación de la capacidad fermentativa de diferentes organismos para la producción de etanol celulósico. Tesis en opción al título de Doctor en Ciencias Técnicas. Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”, Cuba.
39. Galbe, M. 1994. Ethanol from Wood. An Experimental Study of Pretreatment and Hydrolysis Process Simulation. Tesis en opción al título de Doctor en Ciencias Técnicas. Universidad de Lund, Suecia.
40. Galbe, M., Zacchi, G. 2002. A review of the production of ethanol from softwood. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 59, 618-628.
41. Gámez, S. *et al.* 2006. Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid. *Journal of Food Engineering*. 74, 78-88.
42. García, J.L. *et al.* 2000. Alcohol. En Manual de los derivados de la caña de azúcar 3^{ra} Ed. La Habana: Ed. L.O. Gálvez. Cuba. 197-206
43. Gnansounou, E. *et al.* 2005. Promoting bioethanol production through clean development mechanism: findings and lessons learnt from ASIATIC project. In: Proceedings of the 7th IAEE European energy conference, Bergen, Norway.
44. González, E. *et al.* 2008. La caña de azúcar y su utilización completa en la producción de etanol. *Memorias del I Taller Nacional de Etanol Celulósico*. 55-68.
45. Govindarao, V.M.H. 1980. Utilization of rice husk – a preliminary analysis. *J. Sci. Ind. Res.* 39, 395–415.

46. Gregg, D., Saddler, J. N. 1996. A techno-economic assessment of the pretreatment and fractionation steps of a biomass-to-ethanol process. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 57/58, 711-727.
47. Hamelinck, C.N. *et al.* 2005. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle-and long-term. *Biomass and Bioenergy* 28, 384–410.
48. Hammond, G.M. *et al.* 2009. Development of biofuels for the UK automotive market. *Applied Energy*. 86, 506 – 515.
49. Hoekman, S.K. 2009. Biofuels in the US – challenges and opportunities. *Renewable Energy*. 34, 14–22.
50. Hoseinpour, H. *et al.* 2010. Simultaneous pretreatment of lignocellulose and hydrolysis of starch in mixtures to sugar. *BioResources*. 5, 2457-2469
51. Hu, G. *et al.* 2008. Feedstock pretreatment strategies for producing ethanol from wood, bark, and forest residues. *BioResources*. 3, 270-294.
52. Hubbe, M.A. 2008. Are lignocellulosics too valuable to be burnt? *BioResources*. 3, 295-296.
53. International Energy Agency. International Energy Outlook Report. 2011
54. Itoh, H. *et al.* 2003 Bio-organosolv pretreatments for simultaneous saccharification and fermentation of beech wood by ethanolysis and white rot fungi. *Journal of Biotechnology*. 103.
55. Johansson, L. *et al.* 2004 Structural analysis of water-soluble and -insoluble b-glucans of whole-grain oats and barley. *Carbohydrate Polymers*. 58, 267–274.
56. Jull, C. *et al.* 2007. Recent trends in the law and policy of bioenergy production, promotion and use. Legislative Study 95, Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO, Rome.
57. Kádár, Z. *et al.* 2004. Simultaneous saccharification and fermentation of industrial wastes for the production of ethanol. *Industrial Crops Production*. 20, 103-110.
58. Kamm, B., Kamm, M. 2007. Biorefineries-Multi Products Processes. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. 105, 175-204.
59. Karimi, K. *et al.* 2012. Progress on physical and chemical pretreatment of lignocellulosic biomass, in *Biofuels and Biorefineries: Recent Development*. Germany: Springer Science Publishers.
60. Karimi, K. *et al.* 2006. Conversion of rice straw to sugars by dilute-acid hydrolysis. *Biomass and Bioenergy*. 30, 247–253.

61. Kim, S., Dale, B.E., 2004. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. *Biomass and Bioenergy*. 26, 361–375.
62. Kline, K.L. *et al.* 2008. Biofuel feedstock assessment for selected countries. Oak Ridge National Laboratory Report, Tennessee.
63. Klinke, H.B. *et al.* 2002. Characterization of degradation products from alkaline wet oxidation of wheat straw. *Bioresource Technology*. 82, 15-26.
64. Koopmans A., Koppejan J. 1997. Proceedings of Regional Consultation on Modern Applications of Biomass Energy. Malaysia.
65. Laser, M. *et al.* 2002. A comparison of liquid hot water and steam pretreatment of sugarcane bagasse for bioconversion to ethanol. *Bioresource Technology*. 81, 33-44.
66. Lin, Y., Tanaka, S. 2006. Ethanol fermentation from biomass resources: Current state and prospects. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 69, 627-642.
67. Linde, M. *et al.* 2007. Simultaneous saccharification and fermentation of steam-pretreated barley straw at low enzyme loadings and low yeast concentration. *Enzyme Microbiology and Technology*. 40, 1100-1107.
68. Linden, J.C. *et al.* 2000. Simultaneous saccharification and cofermentation of peracetic acid-pretreated biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 84-86, 11-127.
69. López, Y. *et al.* 2011b. Processing of artisan rice hulls by combining dilute-acid hydrolysis, alkaline delignification, NMMO treatment and enzymatic hydrolysis. Proceedings of the 6th Italian Symposium on Lignocellulosic Chemistry. *Science & Technology of Biomasses: Advances and Challenges*. Exorma Edizioni. 373-376.
70. López, Y. *et al.* 2010. Chemical characterization and dilute-acid hydrolysis of Rice Hulls from an artisan mill. *BioResources*. 5, 2268-2277.
71. López, Y. *et al.* 2011a. Dilute-acid pretreatment of starch-containing rice hulls for ethanol production. *Holzforschung*. 65, 467-473.
72. Lynd, L.R., 1996. Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: technology, Economics, the Environment, and Policy. *Annual Review of Energy and the Environment*. 21, 403–465.
73. MacLean, H.L., Lave, L.B. 2003. Evaluating automobile fuel/propulsion system technologies. *Progress in Energy Combustion Science*. 29, 1–69.
74. Martín, A., Martín, C. 2008. Un enfoque ético a la polémica sobre los biocombustibles. *Memorias del X Congreso Internacional sobre Azúcar y Derivados de la Caña de azúcar. Diversificación '2008*.
75. Martin, C. 2002. Estudio de la inhibición de la fermentación de hidrolizados de bagazo

de caña de azúcar para la producción de etanol. Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas. Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”, Cuba.

76. Martín, C. *et al.* 2001. Preparation of sugarcane bagasse hydrolyzates for alcoholic fermentation by yeast. *Proceedings of the 6th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components*. 7, 361-367.
77. Martín, C. *et al.* 2002. Comparison of the fermentability of enzymatic hydrolysates of sugarcane bagasse pretreated by steam explosion using different impregnating agents. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 98/100, 699-716.
78. Martín, C. *et al.* 2006. Characterisation of agricultural and agro-industrial residues as raw materials for ethanol production. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*. 20, 443-446.
79. Martín, C. *et al.* 2007a. Dilute-sulfuric acid pretreatment of agricultural and agro-industrial residues for ethanol production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 136/140, 339-352.
80. Martín, C. *et al.* 2007b. Acid prehydrolysis, alkaline delignification and enzymatic hydrolysis of rice hulls. *Cellulose Chemistry and Technology*. 41, 129-135.
81. Martín, C., Thomsen, A.B. 2007. Wet oxidation pretreatment of lignocellulosic residues of sugarcane, rice, cassava and peanuts for ethanol production. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 82, 174-181.
82. Medina, M. *et al.* 2008. Estudio de la etapa de prehidrólisis del bagazo de la caña de azúcar para la obtención de etanol. *Memorias del X Congreso Internacional sobre Azúcar y Derivados de la Caña*. 322-335. La Habana, Cuba.
83. Mesa, L. 2010. Estrategia investigativa para la tecnología de obtención de etanol y coproductos del bagazo de la caña de azúcar. Tesis en opción al título de Doctor en Ciencias Técnicas. Universidad Central de Las Villas “Marta Abreu”, Cuba.
84. Mesa, L. *et al.* 2008. Evaluación de alternativas de esquemas (etapas) de pretratamiento para la obtención de etanol a partir del bagazo de la caña de azúcar. *Memorias del X Congreso Internacional sobre Azúcar y Derivados (Diversificación 2008)*. La Habana.
85. MINAGRI, 2012. Entrevista personal del autor con el subdelegado de cultivos varios de la Delegación Territorial de la Agricultura en Matanzas. Junio, 2012.
86. Moniruzzaman, M., Ingram, L. O. 1998. Ethanol production from dilute acid hydrolyzate of rice hulls using genetically engineered *Escherichia coli*. *Biotechnol. Lett.* 20, 943-947.

87. Moonjung K. *et al.* 2008. Comparison of the adsorbent performance between rice hull ash and rice hull silica gel according to their structural differences. *LWT* 41, 701–706
88. Mora, N. *et al.* 2008. Sustitución de importaciones y creación de fondos exportables de gasolina, mediante el uso de alcohol etílico anhidro. *Memorias del X Congreso Internacional sobre Azúcar y Derivados de la Caña*. 164-174. La Habana, Cuba.
89. Mosier, N. *et al.* 2005a. Industrial scale-up of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn fiber for fuel ethanol production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 125, 77-97.
90. Mosier, N. *et al.* 2005b. Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover. *Bioresource technology*. 96, 1986-1993.
91. Mussatto, S. *et al.* 2008. Hydrogen peroxide bleaching of cellulose pulps obtained from brewer's spent grain. *Cellulose* 15, 339-345.
92. Nauman, E.B. 2008. *Chemical Reactor Design, Optimization and Scale up*. 2nd Ed. New Jersey: John Wiley and Sons.
93. Notietanol, 2012a ICIDCA. Año 8. No. 3. Febrero 2012.
94. Notietanol, 2012b ICIDCA. Año 8. No. 5. Marzo 2012.
95. Notietanol, 2012c ICIDCA. Año 8. No. 7. Abril 2012.
96. Notietanol, 2012d ICIDCA. Año 8. No. 9. Mayo 2012.
97. Notietanol, 2013a ICIDCA. Año 9. No. 2. Enero 2013.
98. Notietanol, 2013b ICIDCA. Año 9. No. 4. Febrero 2013.
99. Ochoa, J.R. *et al.* 2007. *Industria Química basada en biomasa. Implicaciones tecnológicas*. Reporte. Fundación LEIA CDT. Madrid
100. Oficina Nacional de Estadísticas de la República de Cuba (ONE), 2012. Producción agrícola por cultivos seleccionados de la agricultura no cañera. Consultado: diciembre de 2012. Disponible: www.one.cu
101. Ogier, J.C. *et al.* 1999. Production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique. *Oil & Gas Science and Technology – Revue de l'IFP* 54, 67–94.
102. Osada, M. *et al.* 2004. Low-temperature catalytic gasification of lignin and cellulose with a ruthenium catalyst in supercritical water. *Energy Fuel*. 18, 327-333.
103. Otero, M.A. 2008. Producción de etanol a partir de sustratos alternativos. *Memorias del I Taller Nacional de Etanol Celulósico*. 215-219.

104. Palmqvist, E., Hahn-Hägerdal, B. 2000a. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. I: inhibition and detoxification. *Bioresource Technology*. 74, 17-24.
105. Palmqvist, E., Hahn-Hägerdal, B., 2000b. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition. *Bioresource Technology*. 74, 25–33.
106. Pan, X. *et al.* 2006. Bioconversion of hybrid poplar to ethanol and co-products using an organosolv fractionation process: Optimization of process yields. *Biotechnology and Bioengineering*. 94, 851-861.
107. Parajó, J.C. *et al.* 2004. Production of xylooligosaccharides by autohydrolysis of lignocellulosic materials. *Trends in Food Science & Technology*. 15, 115-120.
108. Petersen, M. O. *et al.* 2009. Optimization of hydrothermal pretreatment of wheat straw for production of bioethanol at low water consumption without addition of chemicals. *Biomass and Bioenergy*. 33. 834-840. *cal prospects*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 70/72, 115-125.
109. Pimentel, D. 2001. Ethanol fuels: Energy, economics and environmental impact. *Int. Sugar J.* 103, 491-494.
110. Prabir K. *et al.* 1973. Manufacture of Silicon Tetrachloride from Rice hulls. Department of Chemical Engineering. University of California
111. Proctor, A., McDaniel, J. 2008. AgriTecSorbents: An Innovative Green Industrial Approach to Convert Rice Hull Waste to Silicate and Activated Carbon. University of Arkansas. Consultado: junio de 2012. Disponible: www.agricarb.com
112. Puls, J. 1993. Substrate analysis of forest and agricultural wastes, in *Bioconversion of forest and agricultural residues*. CAB International: Wallingford, 13-32.
113. Puri, V.P., Pearce, G.R. 1985. Alkali-explosion pretreatment of straw and bagasse for enzymic hydrolysis. *Biotechnology and Bioengineering*. 28, 480-485.
114. Purwadi, R. *et al.* 2007. A possible industrial solution to ferment lignocellulosic hydrolyzate to ethanol: continuous cultivation with flocculating yeast. *International Journal of Molecular Science*. 8, 920-932.
115. Qi, W. *et al.* 2008. Degradation kinetics of xylose and glucose in hydrolysate containing dilute sulfuric acid. *The Chinese Journal of Process Engineering*. 8, 1132-1137.
116. REN21 2012. Renewable Energy Network for the 21st Century. Global Status Report. Paris: REN21 Secretariat and Washington, DC: Worldwatch Institute.
117. Romani, A. 2011. Contribución al estudio de procesos para la obtención de bioetanol de segunda generación. Tesis en opción al título de Doctor en Ciencias Técnicas. Universidad de Vigo, Galicia, España.

- 118.Saddler, J.N. *et al.* 1993. Steam pretreatment of lignocellulosic residues. In: *Bioconversion of forest and agricultural residues*. (J. N. Saddler, ed.), CAB International, Wallingford, 1-11.
- 119.Saha, B. C. *et al.* 1998. Fuel ethanol production from corn fiber: current status and technical prospect. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 70/72, 115-125.
- 120.Saha, B.C. *et al.* 2005a. Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification, and fermentation of rice hulls to ethanol. *Biotechnology Progress*. 21, 816–822.
- 121.Saha, B.C. *et al.* 2005b. Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol. *Process Biochemistry*. 40, 3693–3700.
- 122.Saha, B.C., Cotta, M.A., 2006. Ethanol production from alkaline peroxide pretreated enzymatically saccharified wheat straw. *Biotechnology Progress*. 22, 449–453.
- 123.Saha, B.C., Cotta, M.A., 2008. Lime pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of rice hulls to ethanol. *Biomass and Bioenergy*. 32. 971-977.
- 124.Sarkanen, K.V., Ludwig, C.H. 1971. Lignin: Occurrence, Formation, Structure and Reactions. New York: Wiley-Interscience. 433–485.
- 125.Sassner, P. *et al.* 2008. Techno-economic evaluation of bioethanol production from three different lignocellulosic materials. *Biomass and Bioenergy*. 32. 422 – 430.
- 126.Schell, D. *et al.* 1998. Pretreatment of softwood by acid-catalyzed steam explosion followed by alkali extraction. *Applied Biochemistry Biotechnology*. 70/72, 17-24.
- 127.Schmidt, A.S., Thomsen, A.B. 1998. Optimization of wet oxidation pretreatment of wheat straw. *Bioresource Technology*. 64, 139-151.
- 128.Schuman, D.E. *et al.* 1999. Comparison of steam and hot liquid water pretreatments for the bioconversion of lignocellulosics to ethanol. *Symposium of American Chemistry Society. Division of Fuel Chemistry*. 44, 219-223.
- 129.Seader, J.D., Henley, E.J. 1999. Separation Process Principles. New York: John Wiley and Sons.
- 130.Seider, W.D. *et al.* 1999. Process Design Principles. Synthesis, Analysis and Evaluation. New York: John Wiley and Sons.
- 131.Sheehan, J.S., Himmel, M.E. 2001. Outlook for bioethanol production from lignocellulosic feedstocks: Technology hurdles. *Agro Food Industrial Hi-Tech*. 12, 54-57.
- 132.Sivers, M. von, Zacchi, G. 1995. A techno-economical comparison of three processes for the production of ethanol from pine. *Bioresource Technology*. 51, 43-52.

133. Sjöström, E. 1993. *Wood Chemistry. Fundamentals and applications*. San Diego: Academic Press.
134. Skrifvars, B.J. *et al.* 2005. The fouling behavior of rice husk ash in fluidized-bed combustion. *Energy Fuels*. 19, 1503-1511.
135. Sluiter, A. *et al.* 2008a. Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples. *Technical Report NREL/TP- 510-42621*. Colorado: National Renewable Energy Laboratory.
136. Sluiter, A. *et al.* 2008b. Determination of ash in biomass. *Technical Report NREL/TP- 510-42622*. Colorado: National Renewable Energy Laboratory.
137. Sluiter, A. *et al.* 2008c. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. *Technical Report NREL/TP-510-42618*. Colorado: National Renewable Energy Laboratory.
138. Sluiter, A. *et al.* 2008d. Determination of extractives in biomass. *Technical Report NREL/TP-510-42619*. Colorado: National Renewable Energy Laboratory.
139. Smith, A.M. 2008. Prospects for increasing starch and sucrose yields for bioethanol production. *Plant Journal*. 54, 546–58.
140. Smith, R. 2005. *Chemical Process Design and Integration*. West Sussex: John Wiley and Sons.
141. Soccol, C.R. *et al.* 2010. Bioethanol from lignocelluloses: Status and perspectives in Brazil. *Bioresource Technology*. 101, 4820–4825.
142. Soest, P.J., van. 2006. Rice straw, the role of silica and treatments to improve quality. *Animal Feed Science and Technology*. 130, 137–171
143. Souza, M.F. de, *et al.* 2000. Rice Hull-Derived Silica: Applications in Portland Cement and Mullite Whiskers. *Materials Research*, 3. 25-30.
144. Sun, Y., Cheng, J., 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*. 83, 1–11.
145. Taherzadeh, M.J. *et al.* 1999. Conversion of dilute-acid hydrolyzates of spruce and birch to ethanol by fed-batch fermentation. *Bioresource Technology*. 69, 59-66.
146. Taherzadeh, M.J., Karimi, K. 2007a. Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. *BioResources*. 2, 472-499.
147. Taherzadeh, M.J., Karimi, K. 2007b. Enzyme-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. *BioResources*. 2, 707-738.
148. Thomsen, M. H. *et al.* 2008. Pretreatment of whole-crop harvested, ensiled maize for ethanol production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 148, 23-33.

149. Valentino, M. *et al.* 1996. Optimum specific gasification rate for static bed rice hull gasifiers. *Biomass and Bioenergy*. 11, 51-62
150. Vila, C. *et al.* 2002. Hydrolytic processing of rice husk in aqueous media: a kinetic assessment. *Collection of Czech Chemistry Community*. 67, 509 – 530.
151. Waltz, E. 2008. Cellulosic ethanol booms despite unproven business models. *Nature Biotechnology*. 26, 8-9.
152. Wang G. *et al.* 2006. Liquid biofuels for transportation: Chinese potential and implications for sustainable agriculture and energy in the 21st century. Assessment Study, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing.
153. Watanabe, T. *et al.* 1984. Xyloglucans in cell walls of rice hull. *Carbohydrate Resources*. 129, 229–242.
154. Wei G.Y. *et al.* 2009. Pretreatment and Saccharification of Rice Hulls for the Production of Fermentable Sugars. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. 14, 828-834.
155. Werpy, T., Petersen, G. 2004. Top value added chemicals from biomass, Vol. I-Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. U.S. Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information. DOE/GO-102004-1992
156. Wiesenthal, T. *et al.* 2009. Biofuel support policies in Europe: lessons learnt for the long way ahead. *Renewable and Sustainable Energy Review*. 13, 789–800.
157. Wooley, R. *et al.* 1999. Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis. Current and futuristic scenarios. Technical Report, NREL/ TP-580-26157. Golden, Colorado (USA), National Renewable Energy Laboratory. 123 p.
158. Wyman, C. 2007. What is (and is not) vital to advancing cellulosic ethanol. *Trends Biotechnology*. 25, 153-157.
159. Wyman, C. 2008. Cellulosic ethanol: a unique sustainable liquid transportation fuel. *MRS Bulletin*. 33, 381-383.
160. Wyman, C. *et al.* 2005. Comparative sugar recovery data from laboratory scale application of leading pretreatment technologies to corn stover. *Bioresource Technology*. 96, 2026-2032.
161. Wyman, C.E. 1996. Ethanol production from lignocellulosic biomass: Overview. En *Handbook on bioethanol: production and utilization*. Bristol: (C.H. Wyman, ed.), Taylor & Francis Inc, Bristol, PA, 1-18.

162. Yacobucci, B.D, Schnepf R. 2007. Ethanol and biofuels: agriculture, infrastructure, and market constraints related to expanded production. CRS Report, Washington, DC: Congressional Research Service, RL33928, March 16.
163. Yang, B., Wyman, C.E. 2008. Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. *Biofuels, Bioproducts and Biorefinery*. 2, 26-40.
164. Yonemura, S., S. Kawashima. 2007. Concentrations of carbon gases and oxygen and their emission ratios from the combustion of rice hulls in a wind tunnel. *Atmospheric Environment*. 41, 1407–1416
165. Yoshida, T., Matsumura, Y. 2001. Gasification of cellulose, xylan, and lignin mixtures in supercritical water. *Industrial Engineering and Chemistry Resources*. 40, 5469-5474.
166. Zhang, Y., Lynd, L.R., 2004. Toward an aggregated of enzymatic hydrolysis of cellulose: non-complexed cellulose. *Biotechnology and Bioengineering* 8, 797–824.
167. Zheng, Y. *et al.* 1998. Pretreatment for cellulose hydrolysis by carbon dioxide explosion. *Biotechnology Progress*. 14, 890-896.
168. Zumalacárregui, L. *et al.* 2008. Balance de energía en la producción de etanol a partir de bagazo. *Memorias del X Congreso Internacional sobre Azúcar y Derivados de la Caña (Diversificación '2008)*. 931-937.